



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAFAEL VASCONCELOS GONÇALVES

**OBTENÇÃO DE MODELOS ESTRUTURAIS DE CARBONOS ATIVADOS
UTILIZANDO DINÂMICA MOLECULAR REATIVA**

FORTALEZA

2019

RAFAEL VASCONCELOS GONÇALVES

OBTENÇÃO DE MODELOS ESTRUTURAIS DE CARBONOS ATIVADOS
UTILIZANDO DINÂMICA MOLECULAR REATIVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Simulação Molecular.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena

Coorientador: Dr. José Carlos Alexandre de Oliveira

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- G628o Gonçalves, Rafael Vasconcelos.
Obtenção de modelos estruturais de carbonos ativados utilizando dinâmica molecular reativa / Rafael Vasconcelos Gonçalves. – 2019.
81 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.
Coorientação: Prof. Dr. José Carlos Alexandre de Oliveira.
1. Dinâmica molecular reativa. 2. Carbono ativado. 3. Simulação molecular. 4. Processo oxidativo. 5. Caracterização. I. Título.

CDD 660

RAFAEL VASCONCELOS GONÇALVES

OBTENÇÃO DE MODELOS ESTRUTURAIS DE CARBONOS ATIVADOS
UTILIZANDO DINÂMICA MOLECULAR REATIVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Simulação Molecular.

Aprovada em 18/02/2019

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena (orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Pedro Felipe Gadelha Silvino
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Moisés Bastos Neto
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Renato e Anne.

Ao meu irmão, Daniel.

À minha namorada, Tereza.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre me iluminar.

Aos meus pais Renato e Anne, e ao meu irmão, Daniel, pelo grande amor e total apoio durante minha vida.

À minha namorada, Tereza, pelo carinho, apoio e compreensão em todos os momentos.

Aos meus familiares, por sempre acreditarem no meu sucesso.

Ao professor Mardônio, pela oportunidade, paciência, dedicação e ensinamentos que tanto contribuíram para minha formação.

Aos meus amigos Pedro Ítalo, Ulysses Falcão, Paulo Vitor, Fellipe Saraiva, Eudes Filho, Yago Barros e Eduardo Abreu pela amizade duradoura e suporte sempre que necessário.

Aos meus amigos Leon Torres, Natália Aragão e Mayara Azin pela amizade construída ao longo do caminho e todo o apoio nas horas mais difíceis

A todos os professores, que compartilharam seus conhecimentos e experiências com os quais tanto aprendi.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte desta caminhada.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“O sucesso é ir de fracasso em fracasso sem
perder entusiasmo. ”

Winston Churchill

RESUMO

Carbonos são materiais nanoporosos versáteis que são úteis em processos de separação por adsorção e catálises. A natureza amorfa acoplada à falta de visualização de alto nível dos elementos estruturais através de técnicas microscópicas torna a análise estrutural desses materiais uma tarefa desafiadora. Com o objetivo de obter um modelo estrutural livre de aspectos empíricos, realizou-se simulações moleculares utilizando a dinâmica molecular reativa para recriar reação de oxidação de placas de carbono durante o processo de ativação. Obteve-se estruturas 10% e 25% atacadas, calculadas com base no número de átomos removidos, em dois sistemas distintos, basal e vertical. Após serem atacadas, tais estruturas passam por um processo de annealing para reorganizar sua estrutura de maneira estável. As simulações mostram como se dá o processo de remoção de átomos de carbono, bem como as características importantes dos modelos resultantes. Os resultados obtidos são condizentes com imagens de microscopia da literatura. Além disso, as propriedades adsorptivas desses modelos retornaram resultados mais próximos de carbonos reais do que outros modelos já propostos.

Palavras-chave: dinâmica molecular reativa, carbono ativado, simulação molecular, processo oxidativo, caracterização.

ABSTRACT

Carbons are versatile nanoporous materials that are useful in adsorption separation processes and catalysis. Its amorphous nature combined with the lack of high level visualization of structural elements by microscopy techniques makes the structural analysis of these materials a challenging task. In order to obtain a structural model free of any empirical aspects, molecular simulations were performed using reactive molecular dynamics to recreate the oxidative etching of carbon sheets during the activation process. In these simulation it was possible to obtain structures that are 10% and 25% etched, which is related to the number of atoms removed, on two diferent systems: basal and vertical. After being etched, such structures go through an annealing process to reorganize the atoms in a stable way. The simulations shows the evolution of the carbon atom removal process and the characteristics of the resulting models. The results obtained are consistent with microscopy images from the literature. Furthermore, the adsorptive properties of these models showed a better fitting to real carbon materials than other implicit models.

Keywords: reactive molecular dynamics, activated carbon, molecular simulation, oxidative process, characterization

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Ligação entre simulação computacional, experimentos e teoria	19
Figura 2 –	Modelo atômico da molécula de O ₂	20
Figura 3 –	Exemplo de célula unitária cúbica de modelo de placas perfeitas de um poro de 22,7 Å. Visão lateral (esquerda) e visão superior (direita)	21
Figura 4 –	Modelo de caixa de simulação 2D replicada	22
Figura 5 –	Algoritmo básico da dinâmica molecular	23
Figura 6 –	Efeito do tratamento sobre a estrutura molecular do carbono ativado	26
Figura 7 –	Porosidade de um material antes (esquerda) e depois (direita) de um processo de ativação	26
Figura 8 –	Modelo proposto por Franklin (1951) para materiais grafitizáveis (esquerda) e não grafitizáveis (direita)	28
Figura 9 –	Modelos carbônicos polihexagonais propostos por Kaneko et al. (1992)	29
Figura 10 –	Modelo de carbono ativado proposto por Segarra e Glandt (1994)	29
Figura 11 –	Modelo de carbono ativado proposto por Oberlin (1989). Estrutura básica (esquerda), estruturas intermediárias (centro) e estrutura final (direita)	30
Figura 12 –	Modelo de carbono ativado proposto por Tan e Gubbins (1992). Placa perfeita (esquerda) e dois empilhamentos formando um poro (direita)	30
Figura 13 –	Modelo de carbono ativado proposto por Seaton et al. (1997). Placas atacadas (esquerda) e vista lateral (direita)	32
Figura 14 –	Modelos de carbono ativado propostos por Do e Do (2006). Da esquerda para a direita, estruturas 0%, 10%, 20% e 30% atacadas com raio efetivo de 2,84 Å	32
Figura 15 –	Resultados obtidos por Do e Do (2006) com o modelo de placas atacadas. Isotermas de adsorção de argônio a 87,3 K em vários graus de ataque (esquerda) e efeito do ataque na forma de empacotamento (direita)	33
Figura 16 –	Sistema do ataque oxidativo basal	34
Figura 17 –	Gráfico do número átomos de carbono removidos ao longo do tempo nas simulações teste	35
Figura 18 –	Sistema utilizado (esquerda) e gráfico do número de átomos de carbono removidos ao longo do tempo obtido (direita) por Zandiatashbar et al. (2014)	36
Figura 19 –	Sistema do ataque oxidativo vertical. Visão frontal (esquerda) e lateral	

	(direita)	37
Figura 20 –	Gráfico da temperatura do sistema ao longo do tempo em uma simulação de annealing	39
Figura 21 –	Exemplo de sistema do annealing basal. Visão superior (acima) e lateral (abaixo)	39
Figura 22 –	Exemplo de sistema do annealing vertical. Visão superior (acima) e lateral (abaixo)	40
Figura 23 –	Gráfico do número de átomos de carbono removidos ao longo do tempo na simulação de ataque basal	41
Figura 24 –	Formas de ligação entre oxigênio e carbono da placa. Carbonila (esquerda), epóxido (centro) e grupo O-C=O (direita)	42
Figura 25 –	Formação de CO a partir de carbonila	42
Figura 26 –	Formação de CO ₂ a partir de um grupo O-C=O	43
Figura 27 –	Tipos de ligações C-O durante a simulação em estruturas 0% (esquerda), 5% (centro) e 10% atacadas (direita)	43
Figura 28 –	Gráfico do número de moléculas de CO e CO ₂ formadas ao longo do tempo na simulação de ataque basal	43
Figura 29 –	Visão superior (acima) e lateral (abaixo) do sistema da simulação extra no início (esquerda) e no final (direita)	45
Figura 30 –	Visão superior (esquerda), lateral (centro) e diagonal (direita) de parte do sistema final da simulação teste	45
Figura 31 –	Gráfico da velocidade em função da porcentagem de ataque da placa na simulação de ataque basal	46
Figura 32 –	Gráfico do número de oxigênios ligados à placa dividido pelo número de átomos da placa ao longo do tempo na simulação de ataque basal	47
Figura 33 –	Gráfico da temperatura do sistema ao longo do tempo na simulação de ataque basal	48
Figura 34 –	Vista superior (acima) e lateral (abaixo) de estrutura de placa 10% atacada antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	48
Figura 35 –	Vista superior (acima) e lateral (abaixo) de estrutura de placa 25% atacada antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	49
Figura 36 –	Evolução dos defeitos durante o annealing em duas regiões de uma placa atacada	49

Figura 37 – Estruturas basais 10% atacada (esquerda) e 25% atacada (direita) após o annealing	50
Figura 38 – Microscopia eletrônica de transmissão de um defeito SW (55-77) (esquerda) e placa 25% atacada com destaque para o mesmo defeito (direita)	51
Figura 39 – Microscopia eletrônica de transmissão de um defeito V1 (5-9) (esquerda) e placa 10% atacada com destaque para um defeito similar (direita)	51
Figura 40 – Microscopia eletrônica de transmissão de um defeito V2 (5-8-5) (esquerda) e placa 25% atacada com destaque para um defeito similar (direita)	52
Figura 41 – Microscopia eletrônica de transmissão de um defeito V2 (777-555) (esquerda) e placa 10% atacada com destaque para um defeito similar (direita)	52
Figura 42 – Gráfico do número de carbonos removidos ao longo do tempo na simulação de ataque vertical	53
Figura 43 – Tipos de ligações C-O durante a simulação de ataque vertical	54
Figura 44 – Gráfico do número de moléculas de CO e CO ₂ formadas ao longo do tempo na simulação de ataque vertical	54
Figura 45 – Gráfico da velocidade em função da porcentagem de ataque da placa na simulação de ataque vertical	55
Figura 46 – Vista superior (acima) e lateral (abaixo) de estrutura de placa 10% atacada antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	56
Figura 47 – Micrografia eletrônica de transmissão das bordas de material carbonoso. Estrutura intocada (esquerda), estrutura tratada termicamente a 1500° C (centro) e a 2800° C (direita)	57
Figura 48 – Análise da estrutura cíclica de uma estrutura vertical regenerada	57
Figura 49 – Gráficos do calor de adsorção experimental e simulado de argônio a 77 K em amostras de Spheron 6 tratados a 1000°C (esquerda) e 2700 °C (direita)	58
Figura 50 – Isotermas de adsorção experimental e simulada de N ₂ a 77 K em BP280 (esquerda) e LMA10 (direita)	58
Figura 51 – Gráfico do calor de adsorção experimental e simulado de N ₂ a 77 K em Sterling 1500	59
Figura 52 – Gráfico do calor de adsorção experimental e simulado de argônio a 77 K em Spheron 6 não tratado	60

Figura 53 –	Estrutura basal 10% A. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	67
Figura 54 –	Estrutura basal 10% B. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	67
Figura 55 –	Estrutura basal 10% C. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	68
Figura 56 –	Estrutura basal 10% D. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	68
Figura 57 –	Estrutura basal 10% E. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	69
Figura 58 –	Estrutura basal 10% F. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	69
Figura 59 –	Estrutura basal 10% G. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	70
Figura 60 –	Estrutura basal 10% H. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	70
Figura 61 –	Estrutura basal 10% I. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	71
Figura 62 –	Estrutura basal 10% J. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	71
Figura 63 –	Estrutura basal 25% A. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	72
Figura 64 –	Estrutura basal 25% B. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	72
Figura 65 –	Estrutura basal 25% C. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	73
Figura 66 –	Estrutura basal 25% D. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	73
Figura 67 –	Estrutura basal 25% E. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	74
Figura 68 –	Estrutura basal 25% F. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	74
Figura 69 –	Estrutura basal 25% G. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes	

	(esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	75
Figura 70 –	Estrutura basal 25% H. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	75
Figura 71 –	Estrutura basal 25% I. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	76
Figura 72 –	Estrutura basal 25% J. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	76
Figura 73 –	Estrutura vertical 10% A. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	77
Figura 74 –	Estrutura vertical 10% B. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	77
Figura 75 –	Estrutura vertical 10% C. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	78
Figura 76 –	Estrutura vertical 10% D. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	78
Figura 77 –	Estrutura vertical 10% E. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	79
Figura 78 –	Estrutura vertical 10% F. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	79
Figura 79 –	Estrutura vertical 10% G. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	80
Figura 80 –	Estrutura vertical 10% H. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	80
Figura 81 –	Estrutura vertical 10% I. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	81
Figura 82 –	Estrutura vertical 10% J. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing	81

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Objetivo	18
1.1.1	<i>Objetivos específicos</i>	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Simulações Moleculares	19
2.1.1	<i>Modelos de simulação</i>	20
2.1.1.1	<i>Moléculas</i>	20
2.1.1.2	<i>Estruturas</i>	20
2.1.2	<i>Dinâmica Molecular</i>	22
2.1.3	<i>Campo de força reativo</i>	24
2.2	Carbonos ativados	25
2.3.1	<i>Caracterização</i>	26
2.3.2	<i>Modelos</i>	27
2.3.2.1	<i>Modelos heterogêneos</i>	31
3	METODOLOGIA	34
3.1	Ataque oxidativo basal	34
3.2	Ataque oxidativo vertical	37
3.3	Annealing	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	Ataque oxidativo basal	41
4.2	Annealing basal	48
4.3	Ataque oxidativo vertical	52
4.4	Annealing vertical	56
4.5	Propriedades adsortivas	57
5	CONCLUSÃO	61
	REFERÊNCIAS	62
	APÊNDICE A – ESTRUTURAS BASAIS 10% ATACADAS	67

APÊNDICE B – ESTRUTURAS BASAIS 25% ATACADAS.....	72
APÊNDICE C – ESTRUTURAS VERTICAIS 10% ATACADAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

A expansão contínua das aplicações de carbonos nanoporosos na última década é prova da versatilidade dessa classe de materiais (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Isso é resultado da capacidade que o carbono tem de diferenciar moléculas de acordo com suas afinidades adsorptivas, fazendo com que tenham uma alta seletividade, característica essa que pode ser utilizada em vários processos de separação e catálise (DĄBROWSKI, 2001). Assim, vê-se a importância do estudo desses materiais para as operações industriais supracitadas. No entanto, a estrutura amorfa dos carbonos dificulta sua análise aprofundada, resultando no fato de que ainda não há consenso sobre sua microestrutura real.

Carbonos ativados podem ser definidos como uma porosidade cercada por átomos de carbono (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). São feitos a partir da ativação de materiais como madeira, casca de coco e carvões. Tal ativação consiste na maximização da capacidade adsorptiva por uma via térmica ou química e torna o material apto a realizar operações de purificação de água e ar e separação de misturas gasosas. Esses fenômenos podem ser estudados utilizando simulações moleculares.

Simulações moleculares são de grande utilidade na análise de fenômenos físicos e químicos. Isso se deve ao fato de permitirem a obtenção de informações sem que seja necessária a realização de experimentos. Em geral, tais experimentos demandam mais tempo e dinheiro do que as simulações moleculares que os representam. Além disso, as simulações são menos suscetíveis a erros comuns da parte experimental. No entanto, os parâmetros e modelos utilizados tendem a mostrar um comportamento ideal do sistema, algo que não pode ser aplicado diretamente à realidade. Dessa forma, é importante a comparação de dados simulados com dados experimentais para verificar a representatividade do sistema simulado.

Apesar de possuir diversas vantagens, as simulações são limitadas pela necessidade de modelos microscópicos para representar as estruturas. Tais modelos nem sempre são de fácil obtenção. Esse é o caso dos carbonos ativados, os quais não possuem uma estrutura microscópica bem definida. Assim, é necessário que modelos teóricos sejam utilizados para representar a estrutura real e fazer com que seja possível a realização de simulações moleculares para predição de propriedades de difícil obtenção experimental.

Vários modelos já foram propostos, mas todos se utilizam de metodologias empíricas, ajustando determinados parâmetros para que o modelo se adeque a realidade. Assim, apesar de serem representativos em determinados aspectos, principalmente quanto às propriedades

adsorptivas, tais modelos falham em caracterizar a estrutura física real desses materiais, bem como em mostrar outros fenômenos que são intrínsecos da reação de oxidação. Dessa forma, uma simulação de tal reação pode, além de retornar estruturas representativas de carbonos comerciais, mostrar novos efeitos inerentes ao ataque oxidativo.

1.1 Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de modelos estruturais carbonosos através da simulação da oxidação de placas de grafeno. As simulações visam evitar a abordagem empírica dos modelos existentes e analisar uma possível estrutura real de tais materiais.

1.1.1 Objetivos específicos

- Obtenção de estruturas basais com 10% e 25% dos átomos da superfície removidos
- Obtenção de estruturas verticais com 10% dos átomos totais da estrutura removidos
- Comparação das estruturas obtidas com os resultados de microscopia da literatura

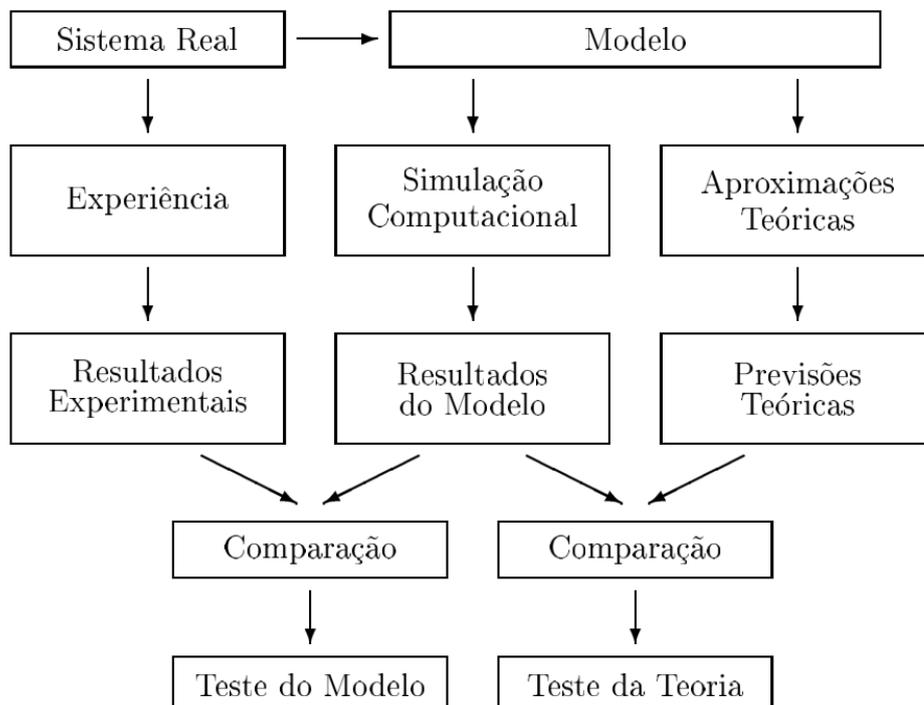
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Simulações Moleculares

As características macroscópicas de um sistema podem ser previstas a partir de uma representação microscópica do sistema utilizando a Mecânica Estatística. O desenvolvimento rigoroso da Mecânica Estatística nos permite encontrar com exatidão as relações entre macroscópico e microscópico, mas tal desenvolvimento é praticamente impossível de ser resolvido sem simplificações que podem comprometer a fidelidade do modelo. A simulação molecular consiste na resolução numérica da Mecânica Estatística sem simplificações e pode retornar uma solução adequada quando utilizada corretamente (MAGINN, 1997).

A menos de um erro estatístico, causado por limitações computacionais e que pode ser controlado para ser desprezível, as simulações moleculares retornam soluções exatas e que descrevem bem o modelo real. Adicionalmente, elas ligam os resultados teóricos com os experimentais, tornando-a uma ferramenta importante na análise de fenômenos físicos e químicos, como mostra a figura 1.

Figura 1 - Ligação entre simulação computacional, experimentos e teoria



Fonte: Coutinho (2000).

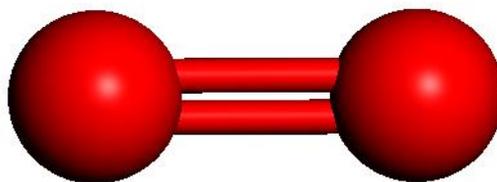
2.1.1 Modelos de simulação

2.1.1.1 Moléculas

Moléculas são agrupamentos de átomos que estão unidos por ligações químicas e cujas interações, entre si ou com a estrutura, são a base da simulação molecular. O modo pelo qual ocorrem tais interações depende do tipo de simulação realizada (dinâmica ou método de Monte Carlo, por exemplo) e do campo de força utilizado, sendo fundamental que ambos sejam adequados para uma representação fidedigna da realidade.

Assim como as estruturas, as moléculas também podem ser representadas de várias maneiras a depender do objetivo da simulação. Dada a importância dos efeitos geométricos no presente trabalho e com o objetivo de ser mais realístico, optou-se por utilizar o modelo átomo-átomo, o qual representa cada átomo separadamente, bem como distâncias, ângulos e cargas. Tais parâmetros são definidos no campo de força e regem o comportamento dos átomos ao longo da simulação. A figura abaixo mostra a representação utilizada para a molécula de oxigênio.

Figura 2 - Modelo atômico da molécula de O₂



Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: oxigênio em vermelho.

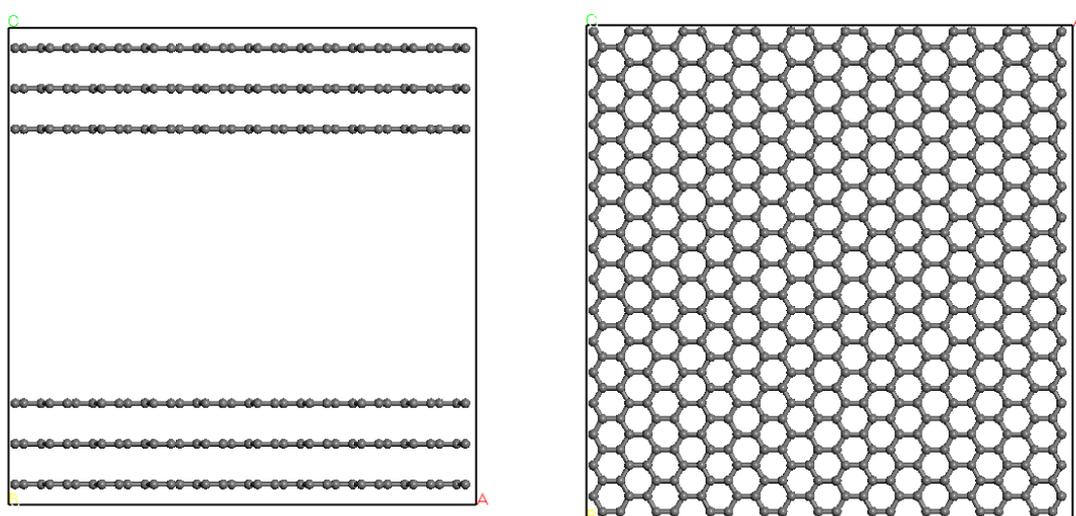
2.1.1.2 Estruturas

A estrutura é o conjunto de átomos que irá interagir com as moléculas descritas anteriormente. Essas estruturas são, por exemplo, os adsorventes em uma simulação de adsorção. São normalmente muito maiores do que as moléculas o que torna impossível uma representação unitária. Além disso, o aspecto geométrico é bastante relevante, já que é importante saber aonde e como as moléculas estão se organizando. Assim, a estrutura tem um papel fundamental na simulação, de forma que precisa ser representativa do material macroscópico em questão. Muitas vezes as células unitárias são construídas com base em dados cristalográficos da literatura. No entanto, isso nem sempre é possível devido à natureza do material. O carbono ativado é um exemplo. Não há uma estrutura molecular definida para o carbono ativado, até porque existem vários carbonos distintos, provenientes de materiais distintos e submetidos a diversos processos de ativação. Para utilização de tais estruturas nas

simulações moleculares faz-se necessário o uso de representações que são modelos sugeridos para dado carbono. Um estudo mais aprofundado sobre as representações dos carbonos ativados será feito na seção 2.2.

A célula unitária é a menor representação periódica da estrutura e que possui capacidade de reproduzir todas suas características relevantes. A geometria da célula depende do material em questão, podendo ser cúbica, monoclínica, triclínica, ortorrômbica, romboédrica, tetragonal ou hexagonal.

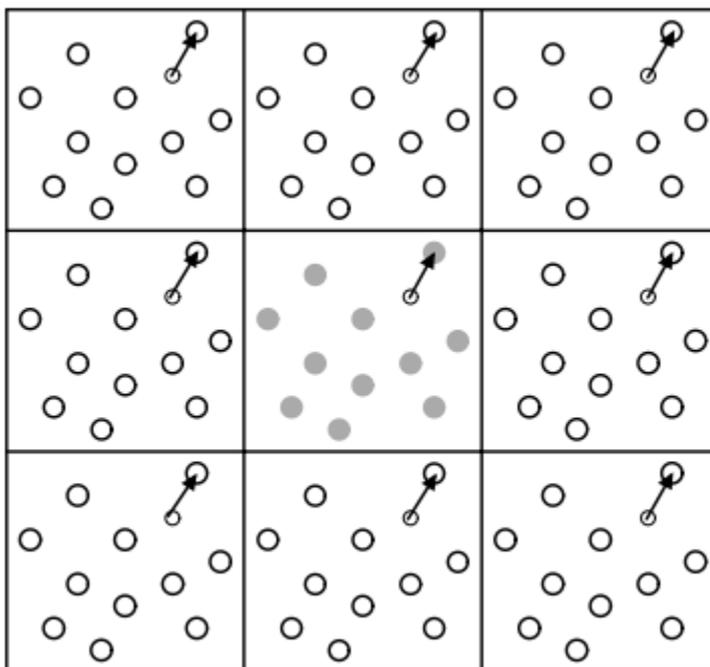
Figura 3 - Exemplo de célula unitária cúbica de modelo de placas perfeitas de um poro de 22,7 Å. Visão lateral (esquerda) e visão superior (direita)



Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbono em cinza.

Caso apenas uma célula seja utilizada em simulações, átomos que estão próximos a qualquer uma das extremidades da célula são influenciados por outros átomos apenas de um lado, o que é conhecido como efeito de borda. Tal efeito gera erros nos resultados e devem ser evitados. Para isso, a célula unitária é duplicada em todas as direções, como mostra a figura 4. Os cálculos são realizados apenas na célula central, mas levam em consideração todas as réplicas criadas.

Figura 4 - Modelo de caixa de simulação 2D replicada

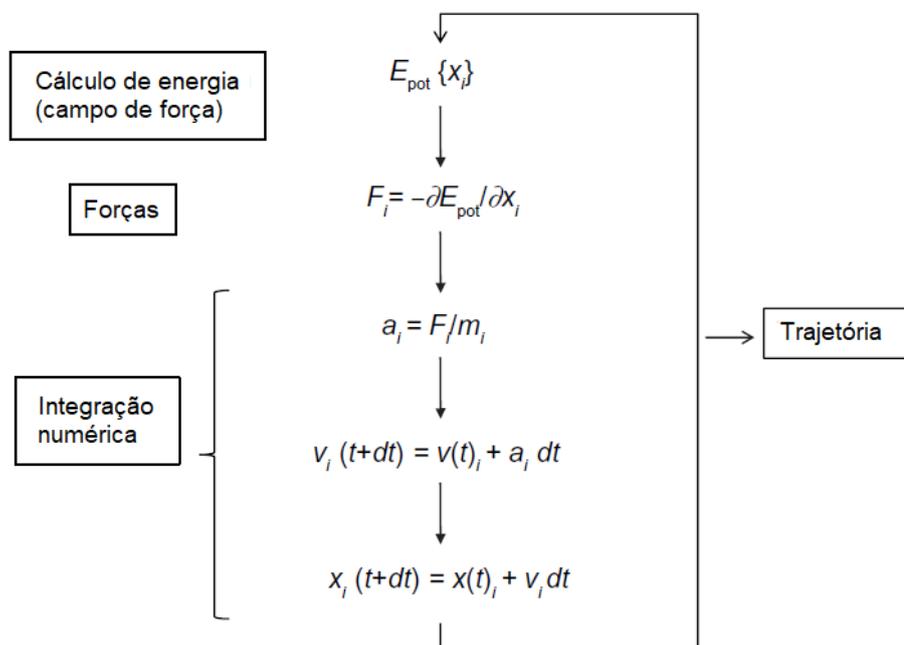


Fonte: Coutinho (2000).

2.1.2 Dinâmica Molecular

Uma vez que o sistema esteja montado, as forças que agem sobre todos os átomos podem ser obtidas através de um conjunto de equações que rege as interações, chamado de campo de força. A combinação dessas forças com as leis de Newton permite o cálculo das acelerações e velocidades dos átomos, bem como a atualização de suas posições no sistema (FIGURA 5). Como a integração do movimento é feita numericamente, deve-se utilizar um passo pequeno o suficiente capaz de captar as menores movimentações sem que haja instabilidades. Tal passo normalmente fica na casa do femtossegundo (10^{-15} s), limitando o tempo que pode efetivamente ser simulado, já que para durações muito grandes, o custo computacional e de tempo seria bastante alto.

Figura 5 - Algoritmo básico da dinâmica molecular



Fonte: adaptada de Hospital et al. (2015).

Como alternativa para o uso de passos muito curtos, pode-se utilizar sistemas mais simples, com menos átomos e utilizando o modelo átomo-unitário. No entanto, tal técnica, apesar de permitir simulações mais longas, carece da precisão e exatidão dos sistemas mais complexos.

A posição inicial dos átomos do sistema deve ser especificada antes da simulação, afinal o algoritmo parte de uma condição pré-determinada para iniciar seus cálculos. No entanto, o posicionamento pode apresentar alguns defeitos, como sobreposição de átomos ou distâncias muito pequenas ou grandes. Assim, para encontrar as condições ideais para que a simulação comece, deve-se realizar a otimização da geometria, a qual visa encontrar as coordenadas que minimizam a energia potencial do sistema. Depois de minimizado, quando as forças que agem sobre cada átomo são pequenas é que o sistema se encontra nas condições adequadas de iniciar a simulação propriamente dita

De posse do campo de força, do sistema minimizado e das condições de integração, resta escolher o ensemble que será utilizado. O ensemble é o conjunto de configurações e propriedades mantidas constantes durante a integração das equações de Newton e que representam o estado do sistema. Os dois ensembles que são utilizados no presente trabalho são o microcanônico ou NVE, no qual o número de átomos, o volume da caixa de simulação e

a energia total são mantidas constantes, e o canônico ou NVT, no qual o número de átomos, o volume da caixa e a temperatura do sistema são constantes.

2.1.3 Campo de força reativo

O campo de força é o conjunto de parâmetros que rege a simulação. Ele é o responsável por calcular as forças dentro do sistema, bem como suas propriedades dinâmicas. Campos de força genéricos como DREIDING (MAYO; OLAFSON; GODDARD, 1990) e UFF (RAPPÉ et al., 1992) permitem a predição das propriedades de muitos compostos, mas não descrevem reações químicas. Outros, como o potencial de Brenner (BRENNER, 1990) e o método BEBO (JOHNSTON; PARR, 1963), integram novos parâmetros para descrever sistemas mais sofisticados. Estes, no entanto, falham em perceber a necessidade de um estudo detalhado da química da formação e quebra de ligações e não descrevem o equilíbrio de moléculas mais complexas de maneira apropriada (VAN DUIN et al., 2001).

Com o objetivo de facilitar as simulações de dinâmica molecular para grandes sistemas reacionais, Van Duin et al. (2001) propôs um campo de força reativo que leva em conta as relações entre comprimento de ligação e ordem de ligação, e ordem de ligação e energia de ligação, de forma que todos são suavemente zerados no quebrar de uma ligação. Adicionalmente, os potenciais de Coulomb e Van der Waals são também utilizados para melhor representação das interações que não incluem ligações químicas. Tal conjunto de parâmetros, cujos valores são obtidos a partir de cálculos quânticos, permitiu a descrição de sistemas de hidrocarbonetos de forma precisa e sem que haja muito dispêndio computacional, mostrando que os campos de força reativos são uma poderosa ferramenta no estudo de sistemas reativos. Isso pode ser visto pela grande quantidade de campos de força criados sob a forma de campos de força reativos para representação de diversos elementos e sistemas, como por exemplo os estudos de Keith et al. (2010), Aryanpour et al. (2010) e Abolfath, Van Duin e Brabec (2011).

Quanto aos sistemas carbonosos, alvo desse estudo, destacam-se os campos de força CHO (CHENOWETH; VAN DUIN; GODDARD, 2008) e C-2013 (GOVERAPET SRINIVASAN; VAN DUIN; GANESH, 2015). O primeiro se propõe a representar a oxidação de hidrocarbonetos, tendo sido utilizado e validados por vários pesquisadores (BAGRI et al., 2010; POOVATHINGAL et al., 2013; SRINIVASAN; DUIN, 2011; ZANDIATASHBAR et al., 2014). Já o segundo descreve os potenciais da fase de carbonos condensados, os quais tornaram possível a predição de defeitos estruturais derivados da irradiação de íons de gases nobres (YOON et al., 2016).

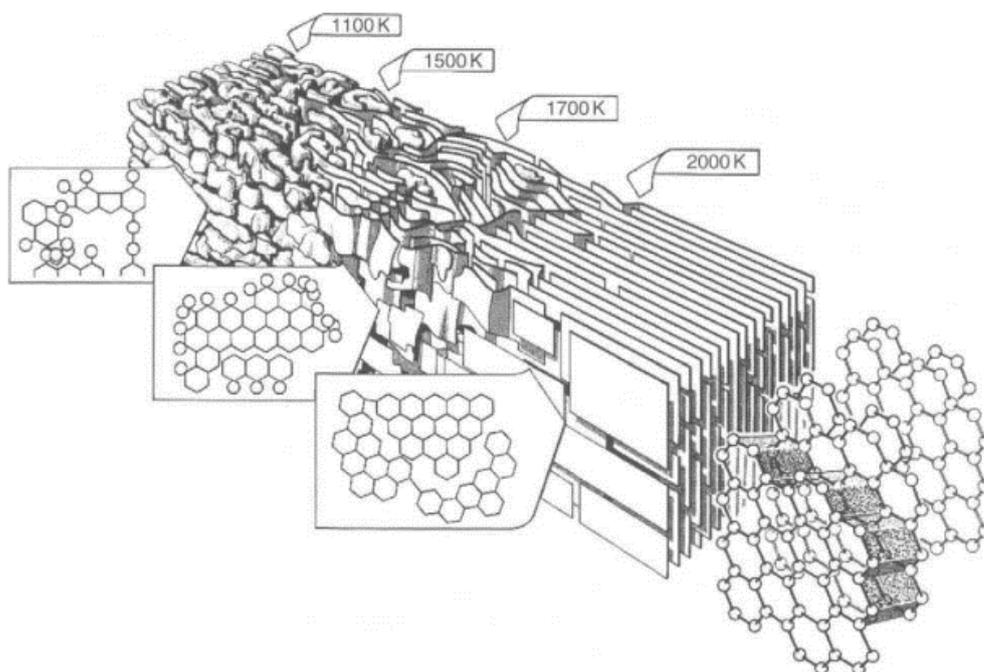
Visando prever a microestrutura resultante de um ataque oxidativo, ambos campos de força (CHO e C-2013) podem ser aplicados sobre modelos baseados em grafenos. As estruturas obtidas desse processo são isentas de arbitrariedade ou empirismo, tornando os modelos heterogêneos mais realísticos.

2.2 Carbonos ativados

Carbonos ativados devem ser sintetizados, visto que não ocorrem naturalmente. Tal síntese é composta basicamente por duas etapas: carbonização e ativação. A primeira etapa consiste em carbonizar a matéria-prima pré-condicionada na presença de uma atmosfera inerte. Essa matéria-prima deve apresentar uma composição química rica em carbono, porosidade natural e resistência mecânica adequada. Estas características estão presentes diversos materiais de origem vegetal, como madeiras, sementes e cascas de frutos. Além disso, outros materiais podem ser usados com precursores, como resíduos industriais, coque do petróleo e até mesmo ossos de animais. Essa versatilidade de matérias-primas é uma das responsáveis pela grande variação nas características do carbono ativado. Considerando isso juntamente com o fato de que tais matérias-primas são de custo relativamente baixo e de grande abundância, chega-se à conclusão de que este material é tecnicamente e economicamente viável. (DĄBROWSKI, 2001; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; YANG, 2003)

A carbonização da matéria-prima visa a remoção da maior parte dos heteroátomos (átomos que não são carbono) e a reestruturação dos átomos de carbono presentes no material (FIGURA 6). Já a etapa de ativação se caracteriza pelo aumento da porosidade do material e pode ser realizada por uma via física ou química. A principal distinção entre os métodos é que a via física utiliza uma atmosfera oxidante combinada com altas temperaturas enquanto a ativação química utiliza reagentes para alcançar esse objetivo. A figura 7 exemplifica o efeito da ativação em um material carbonoso.

Figura 6 - Efeito do tratamento sobre a estrutura molecular do carbono ativado



Fonte: Marsh e Rodríguez-Reinoso (2006).

Figura 7 – Porosidade de um material antes (esquerda) e depois (direita) de um processo de ativação



Fonte: Marsh e Rodríguez-Reinoso (2006).

2.3.1 Caracterização

Isotermas de adsorção são capazes de mostrar muita informação sobre o adsorvente, inclusive características estruturais. Para análise dessas características utiliza-se parâmetros como área superficial específica [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$], volume total de poros [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$], volume de microporos [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$] e a distribuição de tamanho de poros (PSD, do inglês, *Pore Size Distribution*) (ROQUE-MALHERBE, 2007). A PSD é uma representação gráfica da derivada

do volume de poros pelo tamanho de poro (dV/dH) [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{\AA}$] para cada tamanho de poro (H) [\AA].

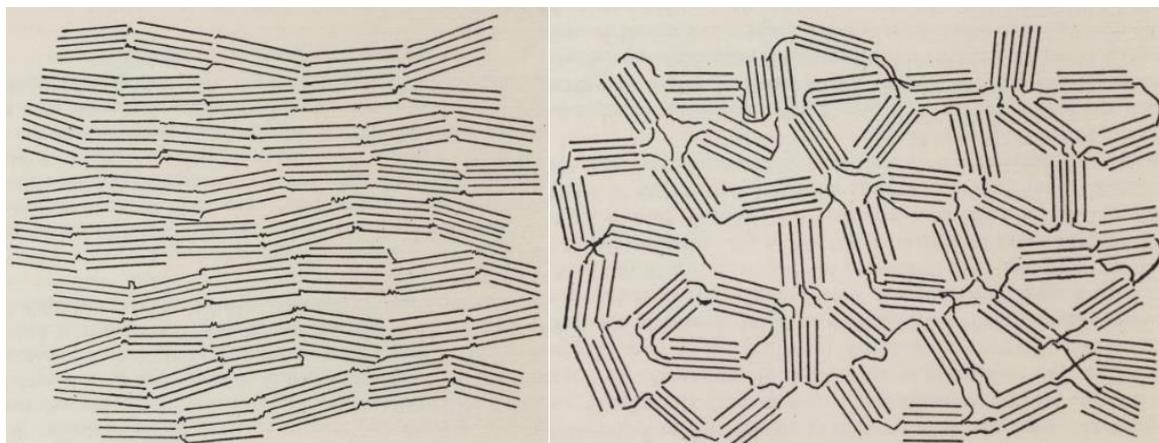
A fim de obter informações detalhadas do material, é comum a utilização de modelos fenomenológicos que se baseiam em correlações empíricas para a energia de adsorção e a distribuição de tamanhos de poro. No entanto, esses modelos possuem erros inerentes a incertezas fenomenológicas. Tais erros podem ser evitados ao se utilizar técnicas de modelagem molecular. Baseado na comparação de isotermas experimentais de adsorção com uma coleção de isotermas simuladas, sendo cada isoterma deste conjunto referente a um tamanho de poro distinto, é possível obter a PSD do material analisado (RAVIKOVITCH et al., 2000). A coleção de isotermas simuladas é chamada de Kernel e pode compreender uma grande quantidade de poros. Contudo, o alto gasto computacional dificulta a utilização de um Kernel muito grande quando se pretende estudar sistemas mais complexos, como misturas. Assim, o ideal é que o Kernel seja composto por poucas isotermas, contendo apenas os poros mais representativos da amostra.

2.3.2 Modelos

Devido à sua natureza amorfa, a representação dos materiais carbonosos não é uma tarefa simples. Além disso, a definição de um modelo molecular capaz de reproduzir o comportamento adsorptivo de uma amostra é um procedimento essencial para caracterizá-la e tornar a simulação molecular possível.

Franklin (1951) propôs uma estrutura conceitual para carbonos ativados que consiste no empilhamento de camadas similares a grafite juntamente como elementos desordenados. Esse modelo serviu como base para a utilização do modelo de placas paralelas perfeitas, como os propostos por Kaneko et al. (1992) e Tan e Gubbins (1992). No entanto, apesar de amplamente utilizados para simular materiais carbonosos, os modelos homogêneos são incapazes de reproduzir certas características de amostras mais heterogêneas. Dessa forma, tornou-se cada vez mais evidente a necessidade de incorporar heterogeneidades aos modelos utilizados.

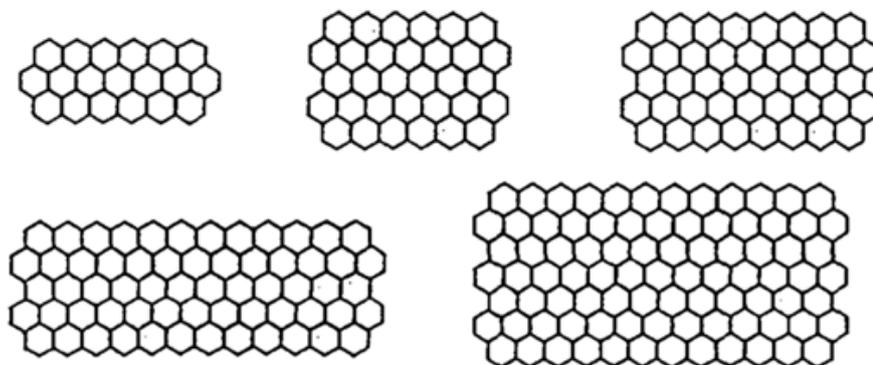
Figura 8 - Modelo proposto por Franklin (1951) para materiais grafitizáveis (esquerda) e não grafitizáveis (direita)



Fonte: Franklin (1951).

O modelo proposto por Kaneko *et al.* (1992) parte do princípio de que a estrutura do carbono ativado consiste em aglomerados de microcristais formados por folhas de grafite com diferentes átomos de carbono (FIGURA 9). O foco deste modelo é explicar a alta área superficial de alguns materiais carbonosos, obtida pelo método BET. Segundo Kaneko e seus colaboradores, as bordas dos microcristais também são locais propícios à adsorção, de forma que estas regiões também devem ser consideradas no cálculo da área superficial. Uma placa infinita de grafeno tem área superficial total de 2630 m²/g, sendo assim um limite máximo teórico para a área superficial de um material carbonoso. No entanto, algumas amostras apresentam área superficial superior a esse valor, o que mostra que realmente as bordas devem ser contabilizadas para que o material real seja representado. Isso pode ser comprovado em um modelo formado por microcristais de 56 átomos de carbono, o qual possui área superficial de 5800 m²/g. No entanto, por levar em consideração algumas estruturas que não existem em carbonos reais, esse modelo falha ao tentar descrever os efeitos de uma rede de poros.

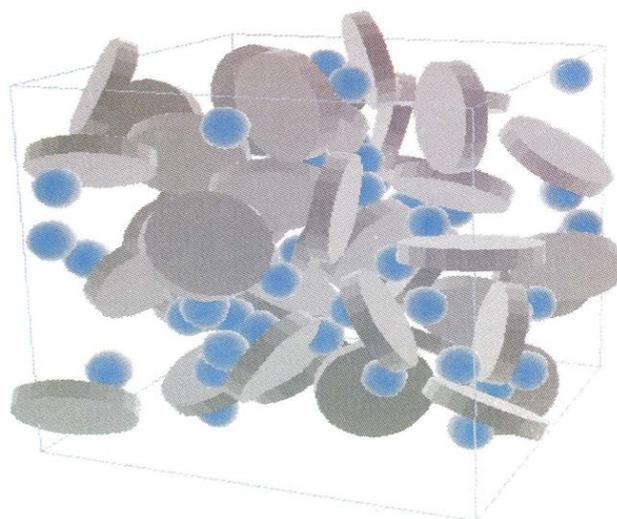
Figura 9 - Modelos carbônicos polihexagonais propostos por Kaneko et al. (1992)



Fonte: adaptada de Kaneko et al. (1992).

Utilizando simulações computacionais para interpretar dados analíticos estruturais, em um método chamado Monte Carlo reverso, Segarra e Glandt (1994) construíram estruturas baseadas em pilhas de folhas de grafeno em formato de discos cilíndricos com diferentes números de folhas (FIGURA 10). Nesta construção, os diâmetros e espessuras dos discos, a polaridade das arestas, bem como a densidade do arranjo são levados em conta na aplicação de uma metodologia de Monte Carlo que visa minimizar a célula alterando as posições dos discos.

Figura 10 - Modelo de carbono ativado proposto por Segarra e Glandt (1994)

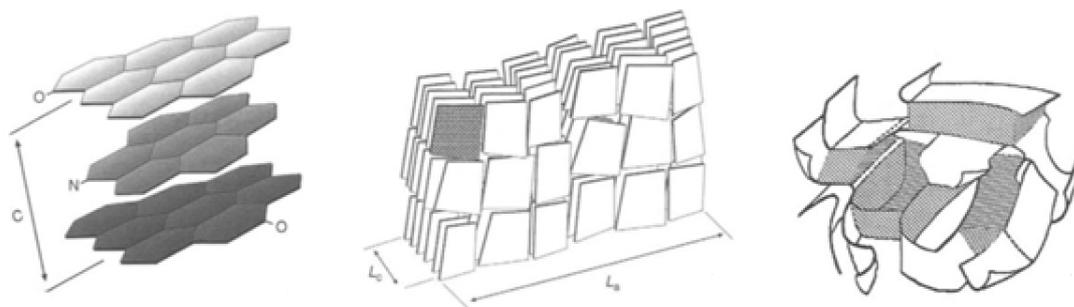


Fonte: Segarra e Glandt (1994).

O modelo de Oberlin (1989) é derivado de estudos que utilizam técnicas de microscopia eletrônica em três níveis estruturais, partindo do conceito básico de placas de grafeno para descrever aglomerados mais complexos. A combinação de tais aglomerados, dispostos de forma aleatória, gera a forma final do modelo. As três fases estão dispostas na

figura 11 a seguir. Embora represente a porosidade melhor do que o modelo proposto por Kaneko (KANEKO et al., 1992), este modelo gera aglomerados microcristalinos com espessuras que não condizem com observações experimentais.

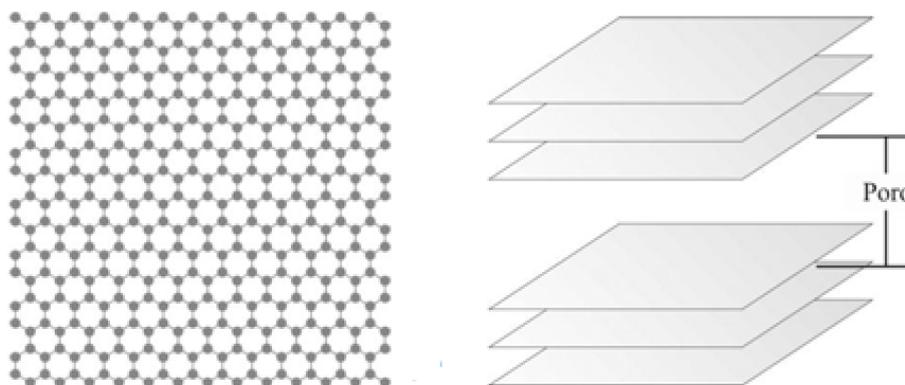
Figura 11 - Modelo de carbono ativado proposto por Oberlin (1989). Estrutura básica (esquerda), estruturas intermediárias (centro) e estrutura final (direita)



Fonte: adaptada de Oberlin (1989).

Outro modelo bem difundido é o de Tan e Gubbins (1992), o qual descreve um material carbonoso como um empilhamento de placas paralelas e perfeitas de grafeno. Dessa forma, o poro é a região entre dois grupos distintos, de modo que a placa mais externa representa a camada superficial do poro e as demais representam a porção interna da estrutura do carbono ativado. Normalmente se utilizam duas ou três placas de grafeno em cada extremidade do poro, visto que se apenas uma fosse usada a informação referente à influência da região interna da estrutura é perdida e a utilização de uma quarta placa apresenta efeito desprezível, causando um simples aumento no gasto computacional. Abaixo estão mostrados uma placa perfeita de grafeno e um par de empilhamentos constituindo um poro.

Figura 12 - Modelo de carbono ativado proposto por Tan e Gubbins (1992). Placa perfeita (esquerda) e dois empilhamentos formando um poro (direita)



Fonte: Silvino (2014).

O Carbono Ativado é então considerado como sendo uma combinação de vários desses poros de tamanhos distintos. Este modelo possui bom desempenho em diversas aplicações, mas não consegue prever certos comportamentos de amostras reais. A introdução de heterogeneidades geométricas, topológicas e químicas, como furos e distorções das placas, tendem a criar modelos mais realistas.

2.3.2.1 Modelos heterogêneos

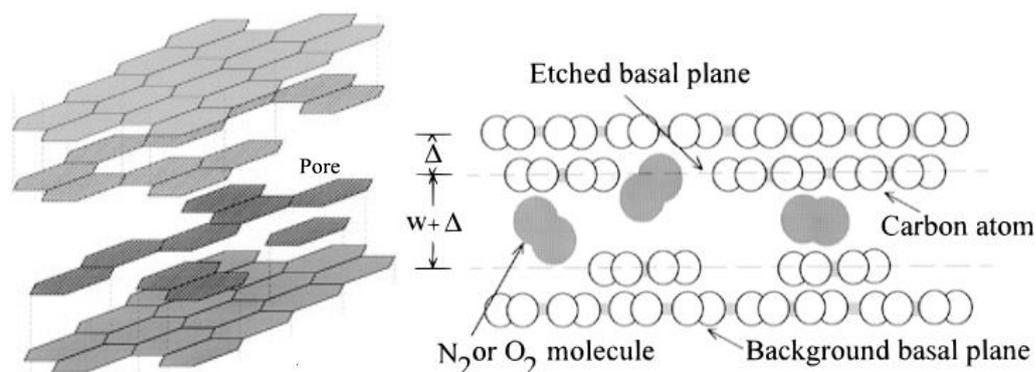
Os modelos heterogêneos visam corrigir as discrepâncias entre os modelos homogêneos e os resultados reais, o que pode ser realizado de duas maneiras distintas: implicitamente ou explicitamente.

Os modelos implícitos objetivam reproduzir os materiais reais através de certos fenômenos, e não através de uma estrutura proposta. Exemplos disso são o QSDFT (NEIMARK et al., 2009), o qual se baseia em parâmetros de rugosidade em uma dimensão, e o 2D NLDFT (JAGIELLO; OLIVIER, 2013), que propõe que a energia na superfície do material varia de acordo com um padrão.

Já os modelos explícitos explicam a heterogeneidade através de defeitos específicos nas estruturas que propõem, geralmente na forma de buracos, bordas ou heteroátomos. A maioria dos modelos propostos se encaixa nessa classe, sendo motivados por estudos que evidenciam sua existência (JOHÁNEK et al., 2016).

Utilizando técnicas de dinâmica molecular para estudar a difusividade de oxigênio e nitrogênio em peneiras moleculares, Seaton *et al.* (1997) observou que os valores encontrados foram muito maiores do que os esperados. A diferença foi explicada pela presença de furos na superfície real que dificultam a passagem das moléculas fluidas. Tais furos não estão presentes nos modelos até então. Para resolver isso, um novo modelo foi proposto, o qual considera a corrosão aleatória das placas superficiais do empilhamento (FIGURA 13).

Figura 13 - Modelo de carbono ativado proposto por Seaton et al. (1997). Placas atacadas (esquerda) e vista lateral (direita)

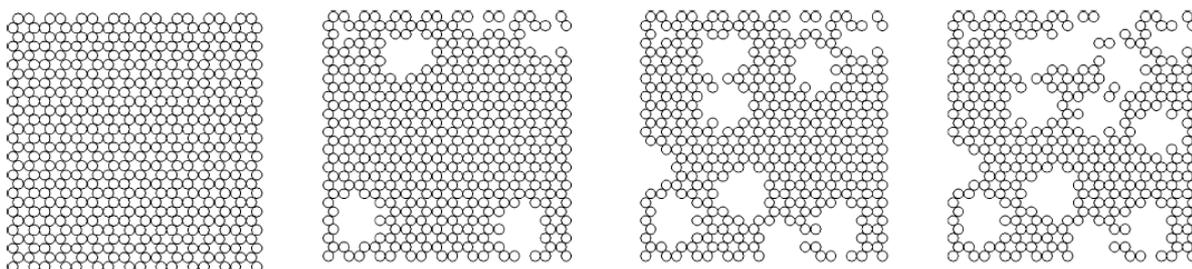


Fonte: Seaton et al. (1997).

Essas imperfeições contidas no modelo dificultam a difusão no sentido paralelo ao plano das placas de grafeno, oferecendo uma maior resistência do que o modelo de placas perfeitas. Isso causou uma redução nos valores de difusividade encontrados e melhorou a reprodução de dados experimentais.

Os estudos de Do e Do (2006) utilizaram o método de Monte Carlo no ensemble Grande Canônico para simular a adsorção de argônio em materiais carbonosos não grafitizados. Tal modelo não grafitizado foi gerado pela remoção aleatória de regiões de átomos. Cada região corresponde a um furo circular cujo raio é denominado raio efetivo. Isso é feito porque a remoção de um átomo da superfície torna os seus adjacentes mais vulneráveis ao ataque, tornando-os mais propensos a serem removidos em seguida. Assim, o modelo visa representar esse comportamento, fazendo com que os átomos ao redor do átomo atacado também sejam removidos. Devido à necessidade de definição de um parâmetro adicional, o raio efetivo, esse modelo acrescenta complicações à modelagem.

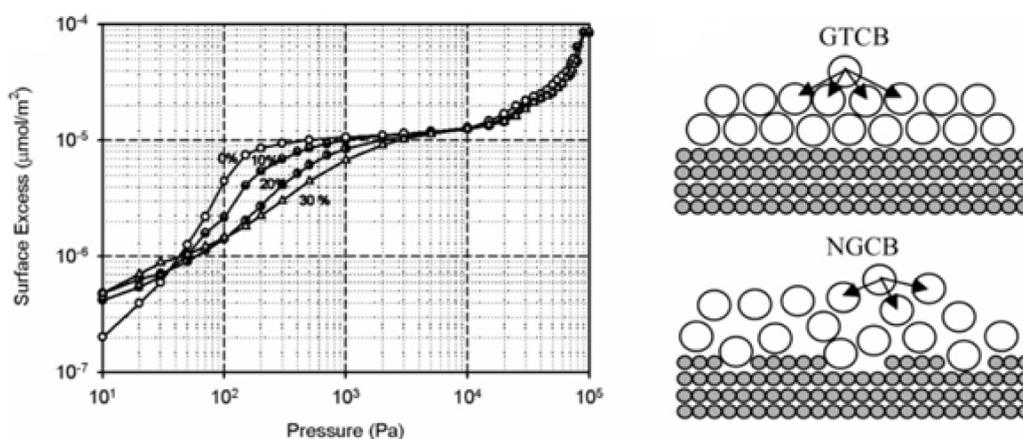
Figura 14 - Modelos de carbono ativado propostos por Do e Do (2006). Da esquerda para a direita, estruturas 0%, 10%, 20% e 30% atacadas com raio efetivo de 2,84 Å



Fonte: Do e Do (2006).

Os resultados obtidos com o modelo de placas atacadas foram mais próximos de dados experimentais do que aqueles obtidos com modelos de placas perfeitas, o que mostra a validade de modelos de placas atacadas. A mudança na forma das isotermas está relacionada com a nova forma de empacotamento causada pelas imperfeições superficiais.

Figura 15 - Resultados obtidos por Do e Do (2006) com o modelo de placas atacadas. Isotermas de adsorção de argônio a 87,3 K em vários graus de ataque (esquerda) e efeito do ataque na forma de empacotamento (direita)



Fonte: Do e Do (2006).

Lucena *et al.* (2010) também realizou estudos com modelos de placas atacadas, avaliando a PSD gerada com tais modelos. O resultado foi uma melhoria nos ajustes de isotermas experimentais, reforçando ainda mais a representatividade de modelos atacados.

Todos esses modelos heterogêneos mostrados apresentam uma característica em comum: são obtidos utilizando critérios subjetivos e validados através de comparações com resultados experimentais. No entanto, para alcançar resultados mais realísticos, não apenas matematicamente, mas também fisicamente, faz-se necessário um novo método de obtenção de modelos que não sejam fundamentalmente empíricos. Isso porque por mais que os modelos empíricos funcionem, eles estão atrelados a materiais e situações específicas, de forma que uma abordagem *ab initio* torna possível a criação de modelos mais abrangentes.

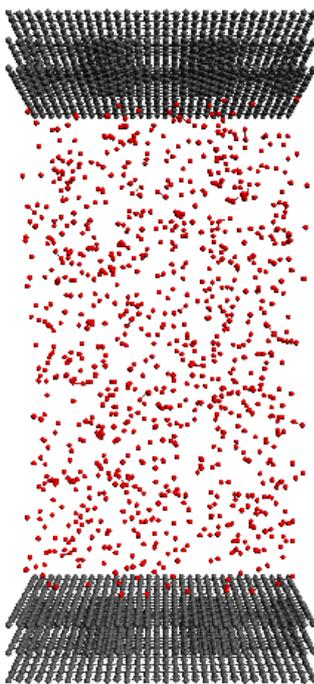
3 METODOLOGIA

3.1 Ataque oxidativo basal

As simulações de ataque oxidativo visaram recriar a oxidação de superfícies carbonosas quando expostas ao oxigênio. Essas simulações foram feitas no software ADF Modelling Suite 2017, o qual possibilita a utilização de campos de força reativos em simulações de dinâmica molecular.

O sistema consistiu em dois conjuntos de placas de grafeno, separados por 70 Å, com 1000 átomos de oxigênio no centro. Cada conjunto é composto de 3 placas de grafeno com distâncias interplanares de 3,35 Å, dimensões de 38,367 Å x 39,38 Å e contendo 576 átomos de carbono.

Figura 16 - Sistema do ataque oxidativo basal

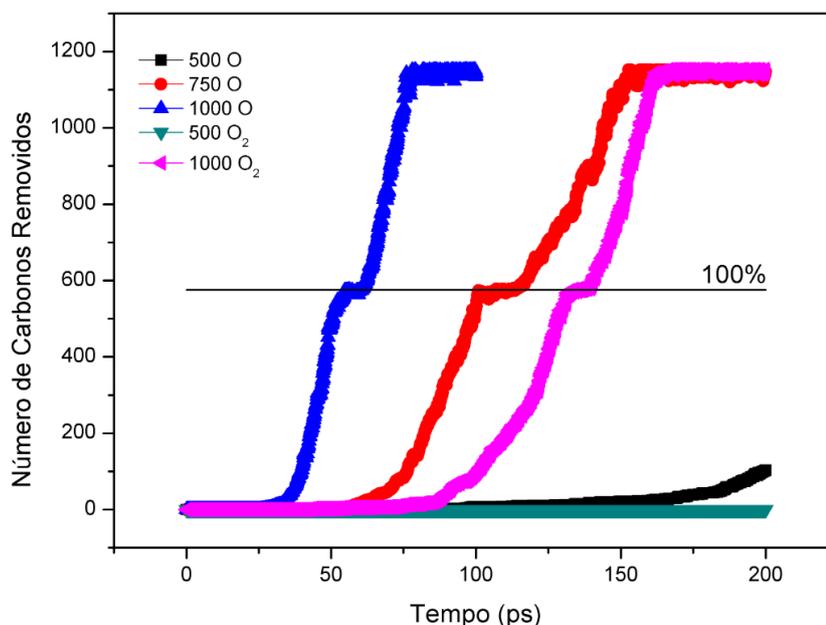


Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza e oxigênios em vermelho.

A influência da quantidade de placas do modelo já foi estudada por Lucena et al. (2012), o qual mostra que placas extras pouco contribuem para o modelo, de forma que um modelo de três placas consegue representar bem os efeitos superficiais e internos. Já a distância entre as placas corresponde a uma aproximação mínima do valor utilizado por Matranga, Myers e Glandt (1992), sendo também um valor utilizado em outros modelos, como os propostos por Do e Do (2006) e Ravikovitch et al. (2000). Quanto ao número de átomos de oxigênio, Zandiatashbar et al. (2014) mostra que a velocidade do ataque depende

do número de átomos de oxigênio utilizados. Assim, para encontrar o valor ideal a ser utilizados, simulações teste foram realizadas com diferentes números de átomos de oxigênio, bem como com oxigênios em sua forma molecular. Os resultados estão dispostos no gráfico abaixo.

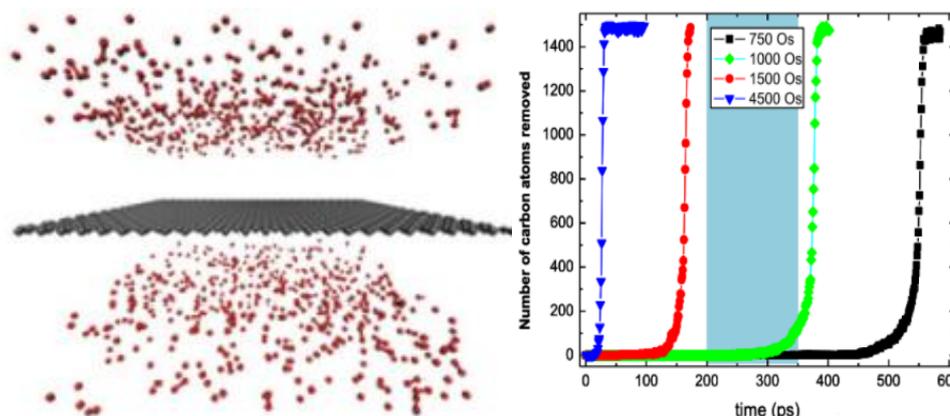
Figura 17 - Gráfico do número átomos de carbono removidos ao longo do tempo nas simulações teste



Fonte: elaborada pelo autor.

O comportamento mostrado pelo referido autor (FIGURA 18) também foi obtido nos testes, mostrando que mesmo que os sistemas sejam diferentes, o efeito da quantidade de oxigênios é similar, com uma diminuição no tempo necessário para atacar completamente uma placa à medida que a quantidade de oxigênios do sistema aumenta. Além disso, os testes revelaram que a forma molecular do oxigênio oxida a superfície de carbono muito mais lentamente do que sua forma atômica. Os resultados também mostraram que o número de átomos de oxigênio não influencia na estrutura final, mas tão somente no tempo necessário para obtê-la. Tal comportamento é condizente com outros trabalhos (ERMAKOV et al., 2015; SRINIVASAN; DUIN, 2011; ZANDIATASHBAR et al., 2014). Assim, considerando a relação do tempo de simulação com o gasto computacional, optou-se por utilizar 1000 átomos de oxigênio.

Figura 18 - Sistema utilizado (esquerda) e gráfico do número de átomos de carbono removidos ao longo do tempo obtido (direita) por Zandiatashbar et al. (2014)



Fonte: Zandiatashbar et al. (2014). Legenda: carbonos em cinza e oxigênios em vermelho.

O conjunto superior do sistema (FIGURA 16) foi completamente fixado, ou seja, seus átomos não se movem e nem reagem com o oxigênio durante a simulação. O objetivo da inclusão de tal conjunto é simplesmente o bloqueio geométrico dos átomos de oxigênio, já que se deixados livres eles também iriam interagir com a placa inferior do conjunto inferior devido às condições de contorno periódicas. Já o conjunto inferior representa a superfície que será efetivamente atacada, não contendo nenhuma restrição em suas duas placas superiores (podem se mover e reagir livremente). A placa inferior, no entanto, também foi mantida fixa, mas dessa vez por motivos de estabilização do sistema. Esse sistema é similar ao proposto por Srinivasan e Van Duin (2011), o qual foi validado através de experimentos e cálculos quânticos (JOHÁNEK et al., 2016)

Depois de ser energeticamente minimizado, o sistema foi simulado no ensemble NVE com uma temperatura inicial de 1000 K utilizando o campo de força CHO (CHENOWETH; VAN DUIN; GODDARD, 2008). O ensemble NVE é o recomendado por conseguir calcular bem as variações de temperatura causadas pelos impactos sucessivos dos átomos de oxigênio sobre a placa de carbono. Já a temperatura foi escolhida por ser o valor médio usado no processo de ativação experimental (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

O sistema foi simulado separadamente 10 vezes por 100 ps com um passo de 0.1 fs. As espécies químicas formadas foram contabilizadas durante a simulação, de forma que foi possível analisar a porcentagem de ataque sobre as placas de grafeno. As estruturas 10% e 25% atacadas foram separadas para posterior annealing. A porcentagem de ataque é calculada com base no número de átomos removidos de uma placa. Vale ressaltar que por causa do número de átomos existentes na placa ser 576, não é possível obter exatamente 10% de

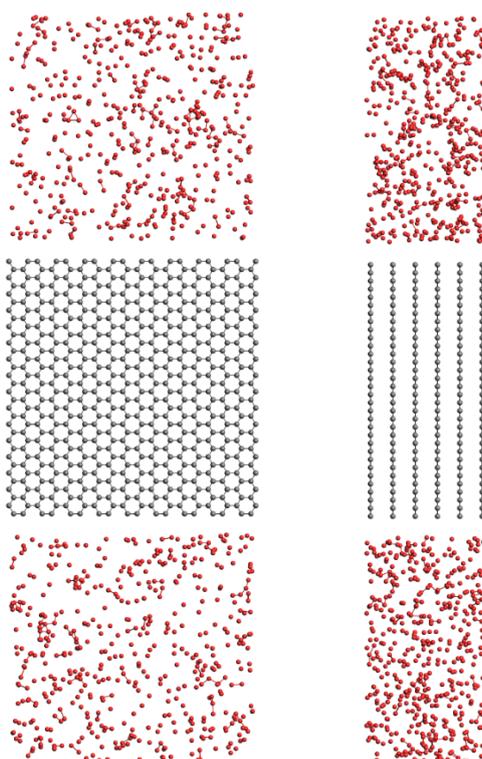
átomos removidos, já que isso seria equivalente a 57,6 átomos. Além disso, nem sempre cada átomo é removido separadamente (um de cada vez), o que torna mais difícil a captura do frame correto equivalente às quantidades de átomos removidos mais próximo das porcentagens desejadas. Assim, as porcentagens reais das estruturas obtidas não são 10% e 25%, mas sim valores próximos aos mesmos.

$$\% \text{ Ataque} = \frac{\text{número de carbonos removidos}}{\text{número de carbonos da placa perfeita}} \quad (1)$$

3.2 Ataque oxidativo vertical

Adicionalmente ao ataque basal, que foca na remoção de átomos da superfície das placas de grafeno, foi simulada a oxidação das placas de grafeno através de suas bordas. Para isso, um único empilhamento de 6 placas de grafeno foi disposto verticalmente em uma caixa de simulação, com átomos de oxigênio em duas de suas extremidades. O conjunto possui características similares aos conjuntos usados no ataque basal, com 576 átomos de carbono por placa e distância interplanar de 3,35 Å. No entanto, diferentemente das simulações anteriores, nenhum átomo foi fixado e também não há bloqueio geométrico. Isso permite que todos os átomos possam se mover livremente e que o ataque ocorra em mais de um lado do conjunto.

Figura 19 - Sistema do ataque oxidativo vertical. Visão frontal (esquerda) e lateral (direita)



Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza e oxigênios em vermelho.

A caixa de simulação tem dimensões de 38,367 Å x 20,1 Å x 115 Å, permitindo que apenas o eixo z das placas seja oxidado. As características da simulação foram similares às do ataque basal: inicialmente minimizou-se energeticamente o sistema e então o mesmo foi submetido ao campo de força CHO (CHENOWETH; VAN DUIN; GODDARD, 2008) utilizando o ensemble NVE por 100 ps, com passo de 0,1 fs, temperatura inicial de 1000 K e 1000 átomos de oxigênio.

Novamente foram realizadas 10 simulações separadas, mas neste caso apenas para a obtenção de estruturas 10% atacadas. A porcentagem de ataque nessas simulações foi calculada de modo distinto das placas oxidadas anteriormente. Já que todas as placas são atacadas ao mesmo tempo e como não há a definição clara de uma superfície única que seja alvo do ataque, as porcentagens foram calculadas com base no número total de átomos de carbono do sistema, ou seja, das 6 placas do conjunto.

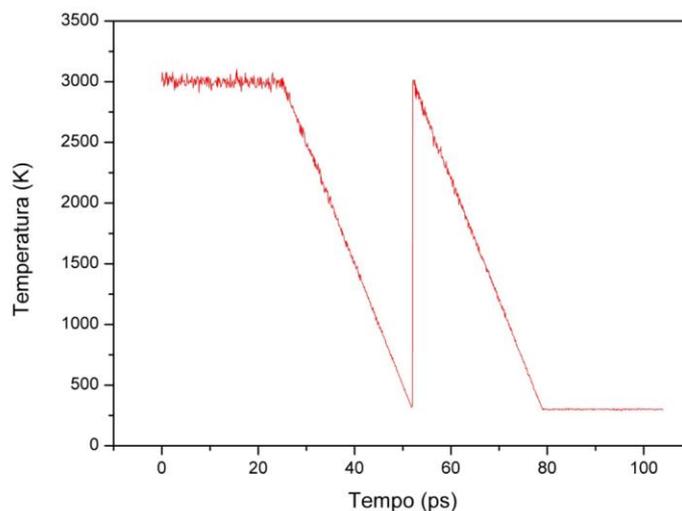
$$\% \text{ Ataque} = \frac{\text{número de carbonos removidos}}{\text{número de carbonos das 6 placas}} \quad (2)$$

3.3 Annealing

As simulações de annealing visaram reorganizar as estruturas obtidas nas simulações de ataque oxidativo para uma conformação mais realística, já que as mesmas são obtidas da interrupção da simulação em frames específicos, o que retorna estruturas que existem apenas momentaneamente. Para isso, utilizou-se o campo de força C-2013 (GOVERAPET SRINIVASAN; VAN DUIN; GANESH, 2015) no ensemble NVT, onde a temperatura do sistema foi controlada para simular um annealing, ou seja, um aumento brusco na temperatura seguido de um lento resfriamento. Tal método já se mostrou eficiente na reestruturação de placas de carbono (YOON et al., 2016). O campo de força C-2013 é uma reparametrização do campo de força CHO que utiliza cálculos de DFT (*Density Functional Theory*) para descrever a química e a dinâmica de materiais derivados de carbono. O controle da temperatura foi feito utilizando um termostato de Berendsen (BERENDSEN et al., 1984).

A temperatura do sistema variou com o tempo da seguinte forma: inicialmente o sistema foi submetido a 3000 K durante 25 ps, seguido de um resfriamento lento à taxa de 100 K/ps por 27 ps. Após isso a temperatura é elevada bruscamente de volta a 3000 K para ser novamente resfriada à mesma taxa e duração do resfriamento anterior. Finalmente, o sistema é mantido a 300 K por mais 25 ps para uma estabilização final. A figura a seguir mostra graficamente a temperatura ao longo de uma simulação de annealing.

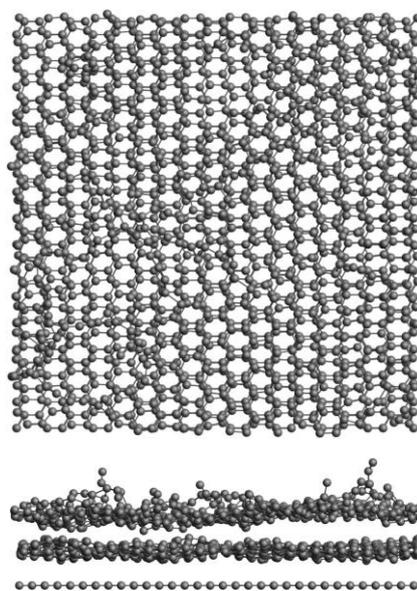
Figura 20 - Gráfico da temperatura do sistema ao longo do tempo em uma simulação de annealing



Fonte: elaborada pelo autor.

No caso das estruturas provenientes do ataque oxidativo basal, o sistema consistiu apenas no conjunto inferior de placas de grafeno, sendo retirados todos os átomos de oxigênio (gaseificados ou ligados à placa), átomos de carbono gaseificados (principalmente na forma de CO e CO₂) e todo o conjunto superior de placas (que servia apenas como um bloqueio geométrico). Além disso, a placa inferior, que antes estava fixa, foi deixada livre para permitir a melhor estabilização do sistema.

Figura 21 - Exemplo de sistema do annealing basal. Visão superior (acima) e lateral (abaixo).

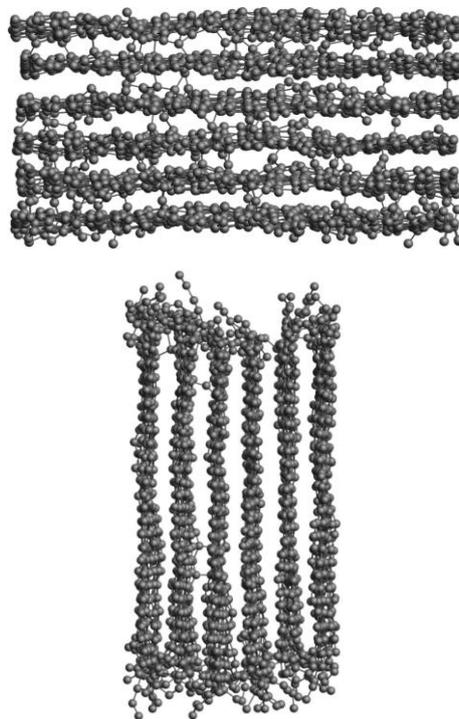


Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

A remoção dos átomos de oxigênio ligados à placa pode aparentar ser uma arbitrariedade, mas Rodriguez-Reinoso, Molina-Sabio e Muñecas (1992) mostram que a presença de ligantes com oxigênio na superfície da placa não influenciam na adsorção de N_2 , mesmo em concentrações superiores a 10% em massa. Assim, visto que o número de oxigênios retirados nas simulações de annealing é da ordem de 5% em massa, espera-se que sua remoção não ocasione diferenças significativas das propriedades adsorptivas da estrutura final, de forma que apenas tornará possível a simulação de annealing. Logo, a remoção de tais átomos permite a reorganização da estrutura ao mesmo tempo que mantém as propriedades adsorptivas da estrutura final caso tais átomos estivessem presentes.

Já no caso das estruturas atacadas pelas bordas, foi necessário apenas retirar os átomos de oxigênio, visto que nesse caso não há bloqueio geométrico e nem placas que estavam previamente fixas.

Figura 22 - Exemplo de sistema do annealing vertical. Visão superior (acima) e lateral (abaixo)



Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

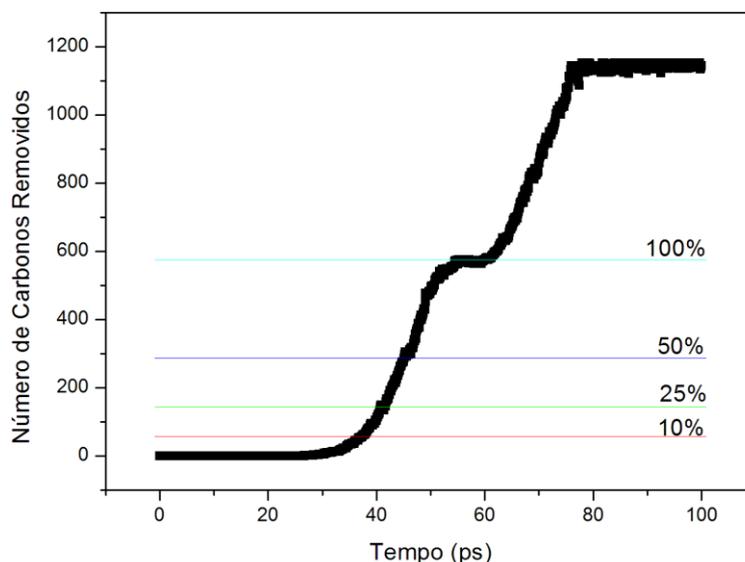
4.1 Ataque oxidativo basal

No processo de ativação de um carbono, feito através da combustão incompleta do mesmo, a presença de um agente oxidante como O_2 , CO_2 ou H_2O a altas temperaturas tende a gerar radicais que removem átomos de carbono da superfície do material, resultando na sua microestrutura característica (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

As 10 simulações de ataque oxidativo resultaram em estruturas atacadas que foram nomeadas de A a J. Tais estruturas estão dispostas nos Apêndice A e B, com uma visão superior e uma lateral da placa. O método utilizado mostrou-se replicável, de forma que as diversas simulações, mesmo resultando em estruturas distintas, seguem o mesmo comportamento e nos permitem chegar a uma mesma conclusão. Assim, com o objetivo de analisar mais profundamente o processo oxidativo, tomaremos como base uma das simulações.

O gráfico abaixo mostra a quantidade de carbonos removidos ao longo da simulação, o que permite o acompanhamento do momento em que a placa está nas porcentagens desejadas (10% e 25%, equivalentes a 58 e 144 átomos removidos respectivamente) e a identificação de regiões de interesse (patamares e subidas).

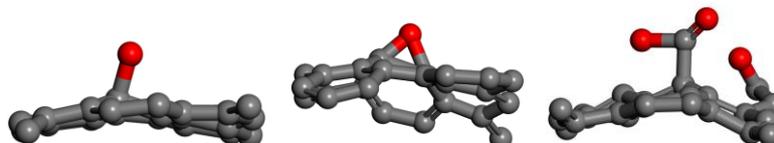
Figura 23 - Gráfico do número de átomos de carbono removidos ao longo do tempo na simulação de ataque basal



Fonte: elaborada pelo autor.

Os primeiros 25 picossegundos são marcados pelos choques constantes dos átomos de oxigênio contra a superfície, o que eleva a temperatura e deixa o grafeno mais suscetível ao ataque. Esses choques também fazem com que alguns oxigênios fiquem ligados à placa, o que pode ocorrer basicamente de 3 maneiras: carbonila, epóxido ou grupo O-C=O (Figura 24).

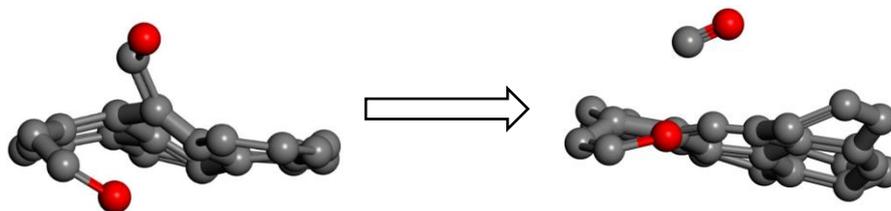
Figura 24 - Formas de ligação entre oxigênio e carbono da placa. Carbonila (esquerda), epóxido (centro) e grupo O-C=O (direita)



Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza e oxigênios em vermelho.

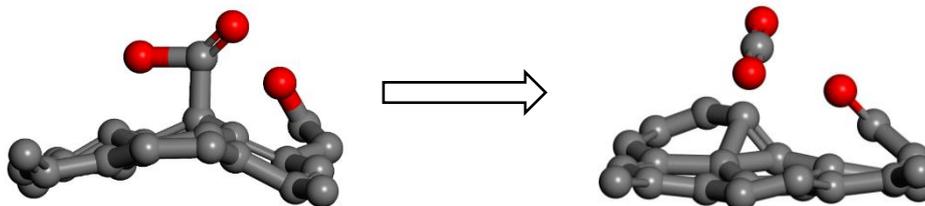
Os dois primeiros tipos são responsáveis pelo ataque na forma de monóxido de carbono, enquanto apenas o terceiro gera moléculas de CO₂ (FIGURAS 25 e 26). A frequência dos dois primeiros tipos (carbonila e epóxido) é muito superior à frequência do terceiro tipo (FIGURA 27), o que resultou em um número de moléculas de monóxido de carbono gerados bem acima do número de moléculas de dióxido (FIGURA 28). Tal resultado é harmônico com o fato de a temperatura ser muito alta, o que favorece a formação de moléculas de monóxido. Vale ressaltar que outras moléculas também são formadas durante a simulação, mas suas quantidades são desprezíveis. Ainda assim, tais moléculas foram contabilizadas no cálculo dos átomos de carbono removidos, de forma que compostos como C₃O e C₃O₂ explicam como 1000 átomos de oxigênio conseguem atacar as duas placas (indicado pelos dois patamares na figura 23).

Figura 25 - Formação de CO a partir de carbonila



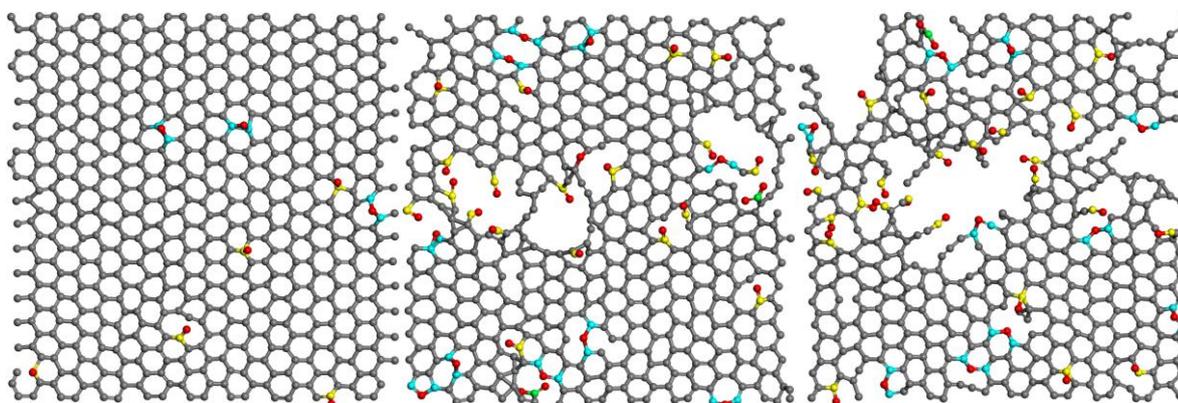
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza e oxigênios em vermelho.

Figura 26 - Formação de CO_2 a partir de um grupo O-C=O



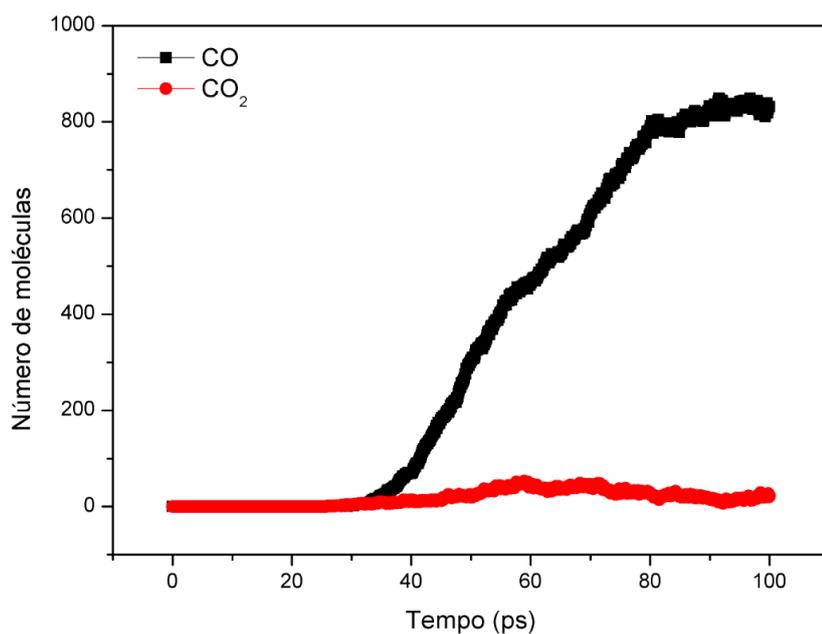
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza e oxigênios em vermelho.

Figura 27 - Tipos de ligações C-O durante a simulação em estruturas 0% (esquerda), 5% (centro) e 10% atacadas (direita)



Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: oxigênios em vermelho, carbonos sem ligações com oxigênio em cinza, carbonos de carbonila em amarelo, carbonos de epóxido em azul e carbonos de grupos O-C=O em verde.

Figura 28 - Gráfico do número de moléculas de CO e CO_2 formadas ao longo do tempo na simulação de ataque basal

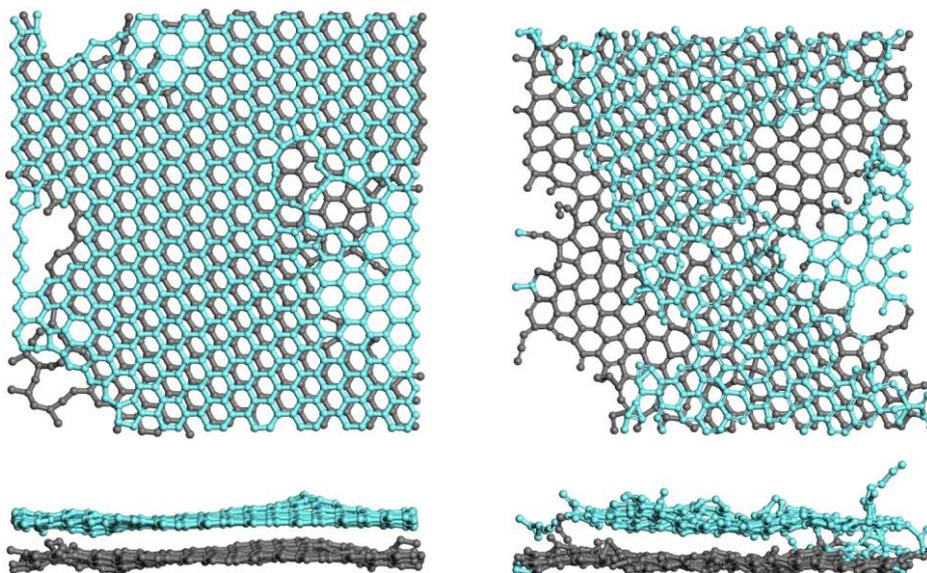


Fonte: elaborada pelo autor.

O intervalo entre 25 e 55 picossegundos é quando efetivamente ocorre o ataque (FIGURA 23). Isso ocorre porque é a partir desse ponto que sistema se encontra a altas temperaturas (acima de 4000 K) e com grande número de oxigênios já ligados à placa. Tal temperatura, apesar de não ser condizente com a realidade, é necessária para que a reação seja vista no curto espaço de tempo da simulação. Caso a temperatura fosse mantida no valor constante de 1000 K, as placas ainda seriam atacadas, mas muito mais lentamente, o que impossibilitaria sua simulação, já que os custos computacional e de tempo seriam muito elevados.

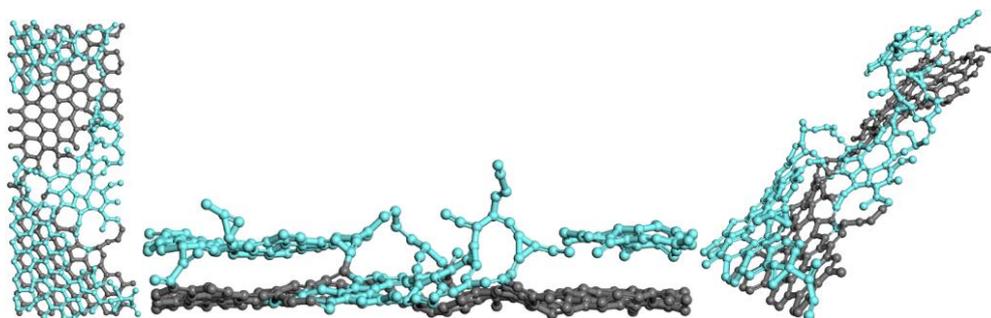
O gráfico do número de átomos de carbono removidos (FIGURA 23) mostra ainda valores maiores do que 576 átomos retirados, o que significa que a segunda placa também foi atacada no período de 100 ps. Além disso, o patamar no intervalo de 55 a 60 ps equivale a 100% de ataque, o que indica que toda a primeira placa é consumida e apenas após certo tempo é que o ataque na segunda começa. Isso revela que mesmo que os átomos de oxigênio tenham acesso à segunda placa, caso a primeira esteja acima de 50% de atacada por exemplo, a preferência de ataque é pela placa já parcialmente consumida, a qual é mais vulnerável. Esse resultado está em consonância com o trabalho de Ermakov et al. (2015) e mostra que a heterogeneidade pode ser descrita por defeitos apenas na primeira camada. Como confirmação, uma simulação de ataque sobre uma estrutura que já estava com a segunda placa parcialmente atacada foi realizada (FIGURA 29). Durante essa simulação, simultaneamente ao ataque, átomos de carbono da placa superior se deslocaram para restaurar a placa inferior à sua forma original (FIGURAS 29 e 30). Esse efeito já havia sido visualizado por Watt e Franklin (1957), os quais mostram que a reação não ocorre gradualmente no sentido da borda para o centro, mas sim de maneira completa, de forma que ou a placa permanece intacta ou é inteiramente consumida. Tal pensamento condiz com os resultados obtidos.

Figura 29 - Visão superior (acima) e lateral (abaixo) do sistema da simulação extra no início (esquerda) e no final (direita)



Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos da placa inferior em cinza e carbonos da placa superior em azul.

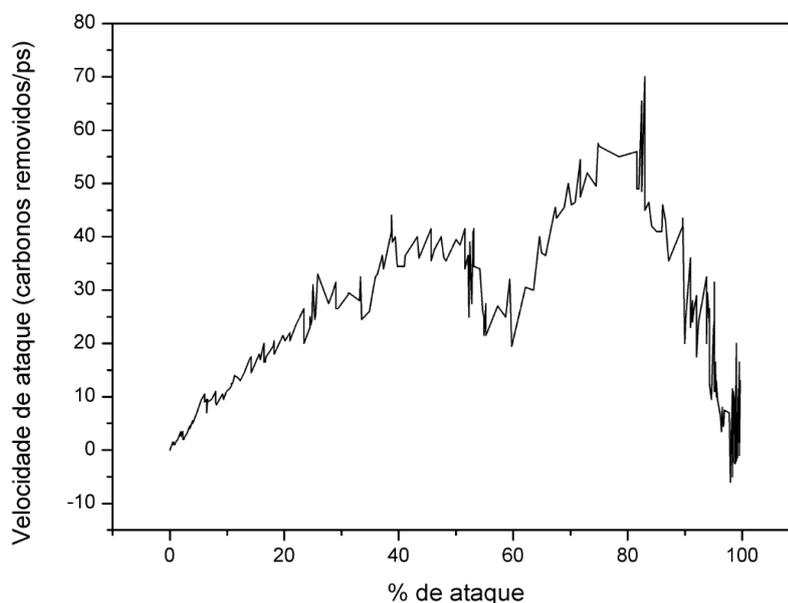
Figura 30 - Visão superior (esquerda), lateral (centro) e diagonal (direita) de parte do sistema final da simulação extra



Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos da placa inferior em cinza e carbonos da placa superior em azul.

Adicionalmente, nota-se que durante o ataque na primeira placa, entre 25 e 55 ps, a velocidade aumenta a uma taxa aparentemente constante. Isso leva a crer que a remoção de átomos ocorre de maneira estável durante toda a reação. No entanto, analisando o gráfico da velocidade versus a porcentagem de ataque (FIGURA 31), percebemos que este não é o caso.

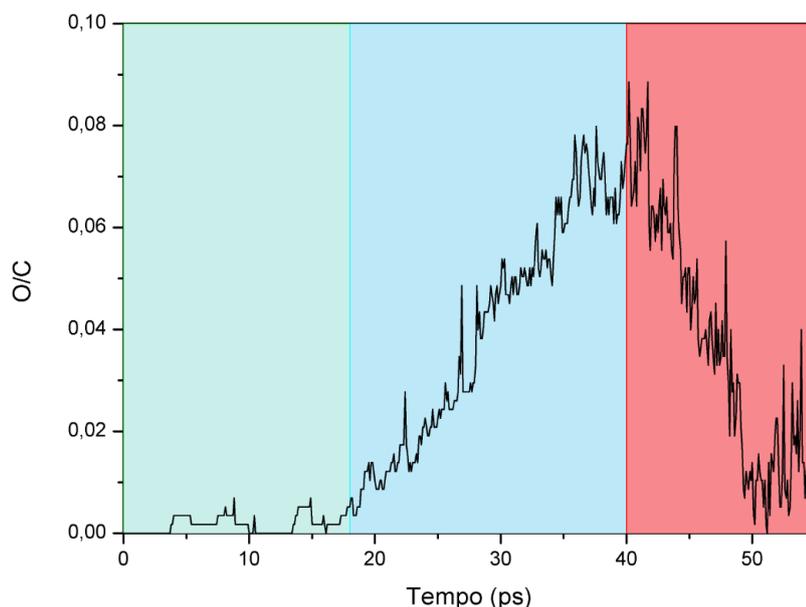
Figura 31 - Gráfico da velocidade em função da porcentagem de ataque da placa na simulação de ataque basal



Fonte: elaborada pelo autor.

Inicialmente a velocidade de remoção aumenta linearmente com a evolução do ataque, o que representa que quanto mais átomos são removidos, mais suscetível ao ataque fica a placa. Entretanto, a partir de 30% a velocidade começa a se comportar de forma errônea, aumentando cerca de 25% em menos de 10% de ataque de diferença. Além disso, os altos valores obtidos, principalmente quando a placa já está com altos valores de ataque, levam a crer que esses 30% representam um ponto de irreversibilidade da reação, já que a partir daí a placa torna-se muito instável. Se essa porcentagem for ultrapassada a reação em cadeia não pode mais ser interrompida e toda a placa será consumida. Estudo similar pode ser feito em cima do gráfico do número de oxigênios ligados à placa dividido pelo número de átomos da placa versus tempo (FIGURA 32).

Figura 32 - Gráfico do número de oxigênios ligados à placa dividido pelo número de átomos da placa ao longo do tempo na simulação de ataque basal



Fonte: elaborada pelo autor.

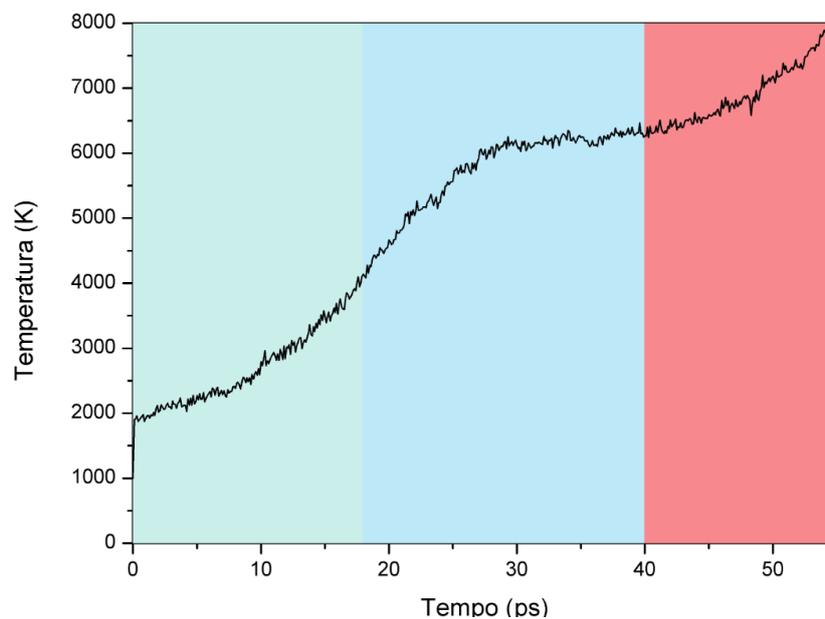
É possível notar 3 regiões distintas no gráfico, cada uma equiparada a uma das fases do processo real de ativação: indução, autoaceleração e terminal. Na fase de indução (verde no gráfico), que dura aproximadamente 18 ps, múltiplas colisões levam ao aquecimento da placa, mas poucos dos oxigênios que colidem efetivamente se ligam a ela. Na fase de autoaceleração (azul no gráfico) há um rápido aumento nas ligações entre carbono e oxigênio ao mesmo tempo em que a temperatura continua a subir o suficiente para vencer a barreira energética da reação de gaseificação. Já na fase terminal (vermelho no gráfico), ocorre uma rápida quebra das ligações C-C, causando o consumo total da folha de grafeno.

Uma análise conjunta desse gráfico (FIGURA 32) com o gráfico do número de carbonos removidos pelo tempo (FIGURA 23) mostra que não há átomos de carbono removidos durante a indução e que a fase de autoaceleração termina em aproximadamente 25% da placa consumida. Dessa forma, a fase terminal reafirma a conclusão anterior de que após 30% da placa ser atacada não há mais como suspender a reação.

Adicionalmente, observando-se o gráfico da temperatura (FIGURA 33) paralelamente às regiões definidas anteriormente (indução, autoaceleração e terminal), percebe-se que o ponto de transição das fases encontra-se muito próximo dos pontos de inflexão da curva de temperatura, indicando que a reação se dá de maneira distinta em cada uma das fases. Além

disso, o aumento da temperatura ao iniciar a fase terminal evidencia novamente a irreversibilidade da reação a partir deste ponto.

Figura 33 - Gráfico da temperatura do sistema ao longo do tempo na simulação de ataque basal

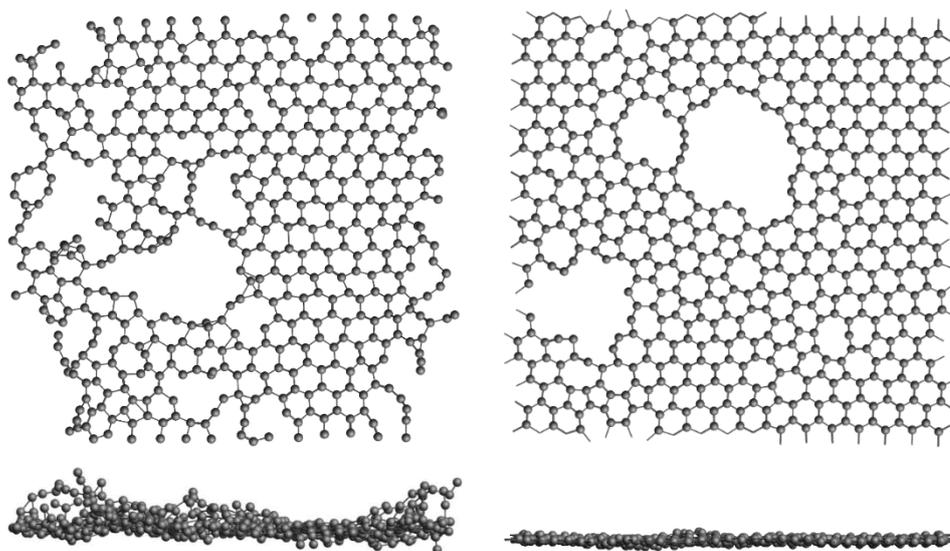


Fonte: elaborada pelo autor.

4.2 Annealing basal

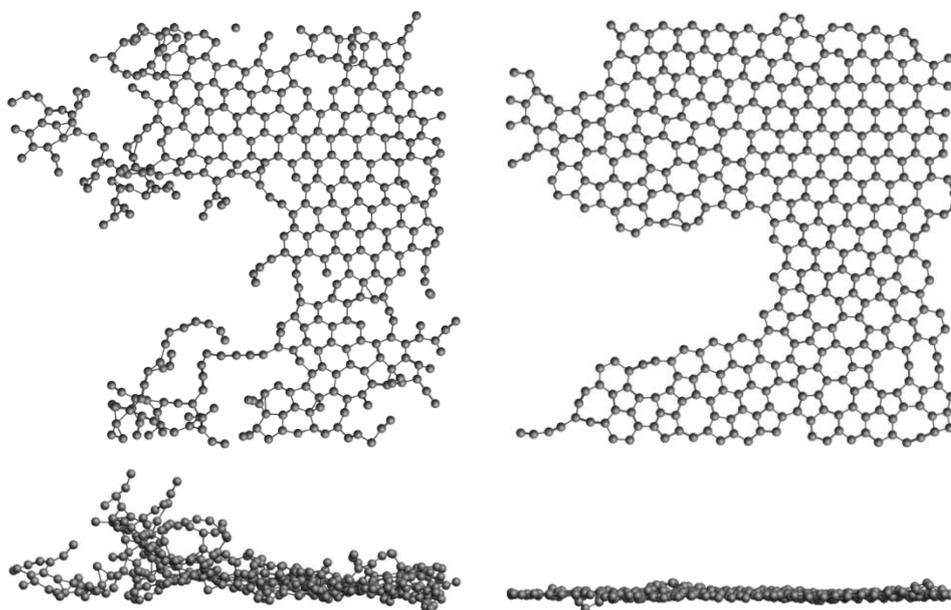
As figuras abaixo mostram a configuração antes e depois da simulação de annealing.

Figura 34 - Vista superior (acima) e lateral (abaixo) de estrutura de placa 10% atacada antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

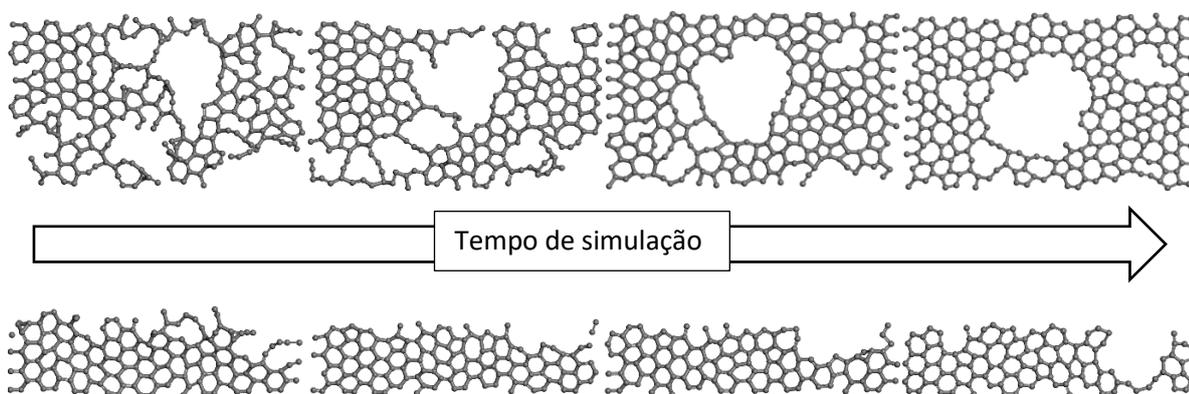
Figura 35 – Vista superior (acima) e lateral (abaixo) de estrutura de placa 25% atacada antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Nota-se que a simulação de annealing consegue replicar a capacidade de regeneração do grafeno, sendo capaz de minimizar as ondulações da placa, bem como reorganizar os átomos de forma que os buracos fiquem juntos. Uma análise mais detalhada do processo está disposta na figura a seguir, a qual mostra a tendência de as imperfeições retornarem à uma estrutura cíclica de carbonos causando o agrupamento das regiões atacadas.

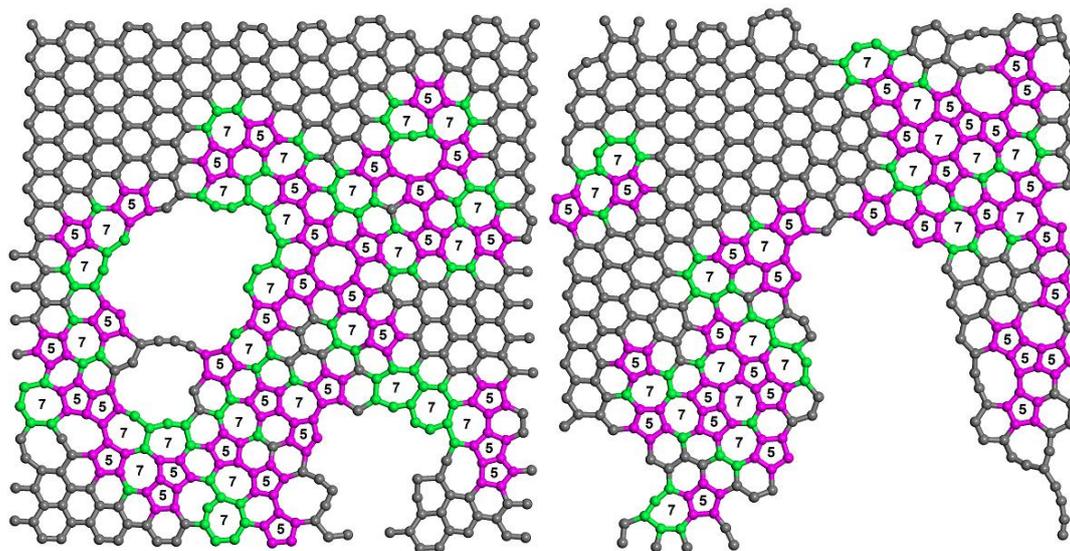
Figura 36 - Evolução dos defeitos durante o annealing em duas regiões de uma placa atacada



Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Apesar de regressar a uma estrutura cíclica, a regeneração nem sempre recria a estrutura hexagonal original da placa, mas inclui também outros ciclos, principalmente de 5 e 7 átomos (FIGURA 37).

Figura 37 - Estruturas basais 10% atacada (esquerda) e 25% atacada (direita) após o annealing

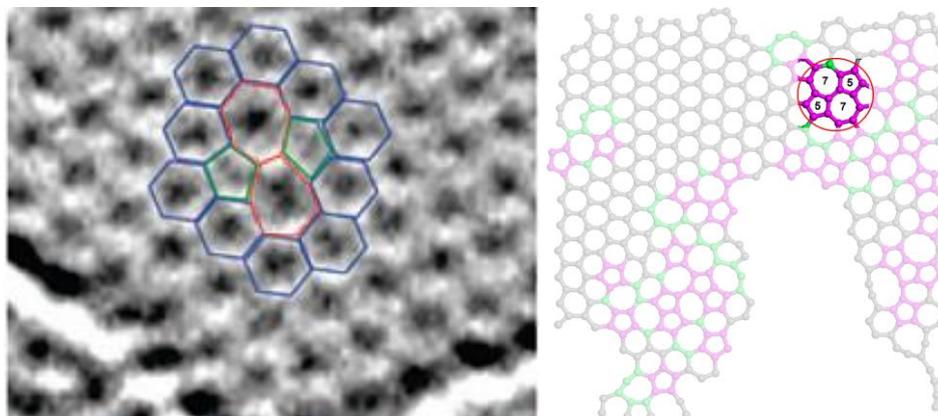


Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em anéis de 5 átomos em roxo, carbonos em anéis de 7 átomos em verde e demais carbonos em cinza.

Alguns estudos da literatura já mostraram alguns defeitos que podem ocorrer nas placas de carbono e sua comparação será realizada a seguir. No entanto, vale notar que tais trabalhos, em geral, consideram os defeitos isoladamente, sendo estes causados por poucas ou até nenhuma vacância. Isso dificulta a comparação com as estruturas propostas, que apresentam dezenas ou centenas de vacâncias, fazendo com que os defeitos se reagrupem de diversas maneiras. Ainda assim, muitas das tendências da literatura podem ser observadas.

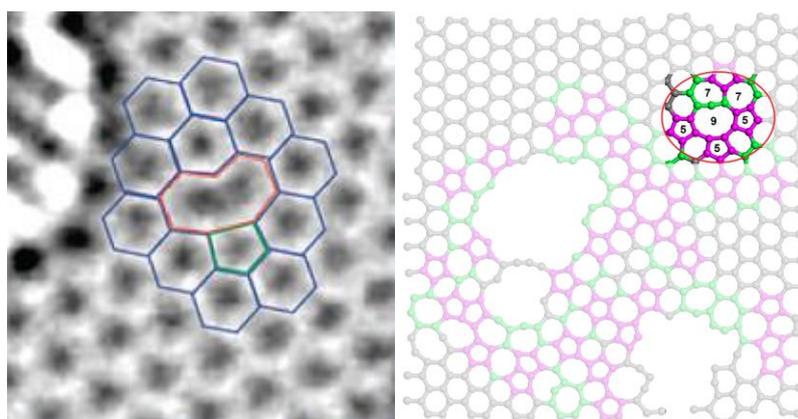
Como dito anteriormente, os defeitos podem ou não ser resultantes da remoção de um carbono. O defeito Stone-Wales (STONE; WALES, 1986), por exemplo, não envolve nenhum átomo adicionado ou removido, mas sim uma simples rotação de uma das ligações C-C fazendo com que quatro hexágonos se tornem dois pentágonos e dois heptágonos, gerando o defeito chamado SW (55-77) (FIGURA 38). No entanto, os defeitos mais expressivos são ocasionados pelas vacâncias geradas pelos átomos de carbono removidos. Defeitos de uma vacância já foram observados por microscopias eletrônicas de transmissão (MEYER et al., 2008) e tunelamento (GIRIT et al., 2009), mas como os ataques deste trabalho são de múltiplas vacâncias, são de difícil observação nas estruturas obtidas. Ainda assim, certos padrões podem ser vistos que representam uma evolução de um ataque de vacância única (FIGURA 39). Vale ressaltar que as identificações dos defeitos nas microscopias (imagem da esquerda das figuras 38 a 41) foram realizadas pelos próprios autores e, portanto, representam a análise de especialistas no assunto.

Figura 38 - Microscopia eletrônica de transmissão de um defeito SW (55-77) (esquerda) e placa 25% atacada com destaque para o mesmo defeito (direita)



Fonte: Meyer et al. (2008) (esquerda) e elaborada pelo autor (direita).

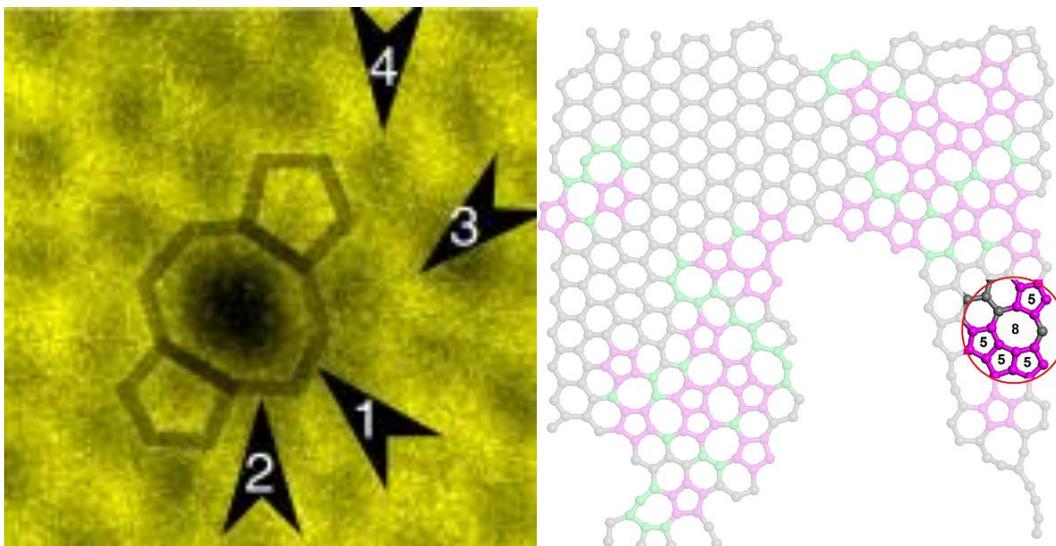
Figura 39 - Microscopia eletrônica de transmissão de um defeito V1 (5-9) (esquerda) e placa 10% atacada com destaque para um defeito similar (direita)



Fonte: Meyer et al. (2008) (esquerda) e elaborada pelo autor (direita).

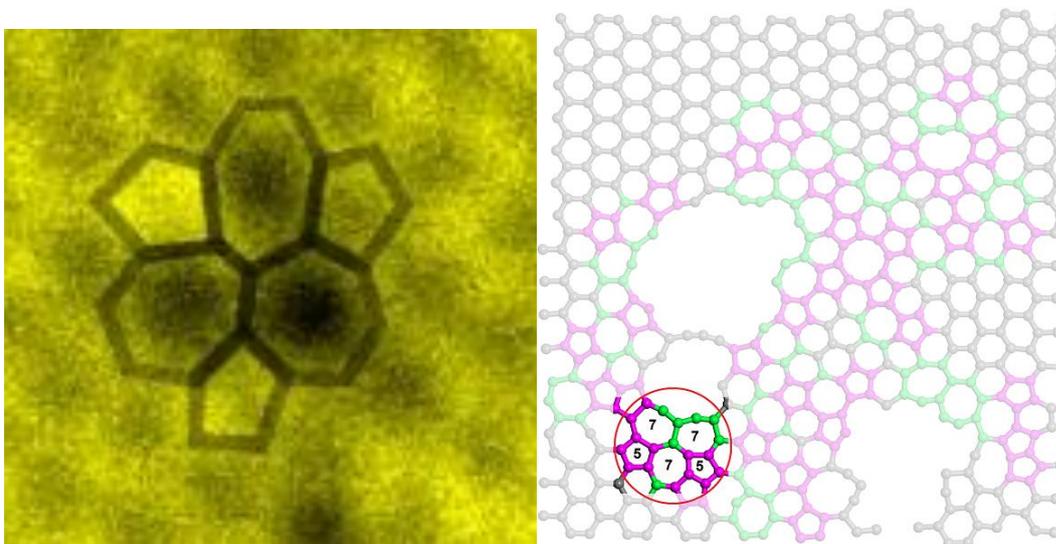
Vacâncias múltiplas ocorrem tanto pela remoção de mais de um átomo quanto pela junção de vacâncias simples (FIGURAS 40 e 41). Cada defeito possui uma energia de ativação associada que representa a facilidade com que o defeito pode migrar ou se reconstruir. Tal energia de ativação é muito menor nos defeitos de uma vacância do que em defeitos de múltiplas vacâncias (BANHART; KOTAKOSKI; KRASHENINNIKOV, 2011). Assim, já que o número de átomos removidos nas simulações é elevado, apenas a altas temperaturas é que a placa consegue se reorganizar, sendo esse outro motivo para escolha da temperatura de annealing.

Figura 40 - Microscopia eletrônica de transmissão de um defeito V2 (5-8-5) (esquerda) e placa 25% atacada com destaque para um defeito similar (direita)



Fonte: Kotakoski, Mangler e Meyer (2014) (esquerda) e elaborada pelo autor (direita).

Figura 41 - Microscopia eletrônica de transmissão de um defeito V2 (777-555) (esquerda) e placa 10% atacada com destaque para um defeito similar (direita)

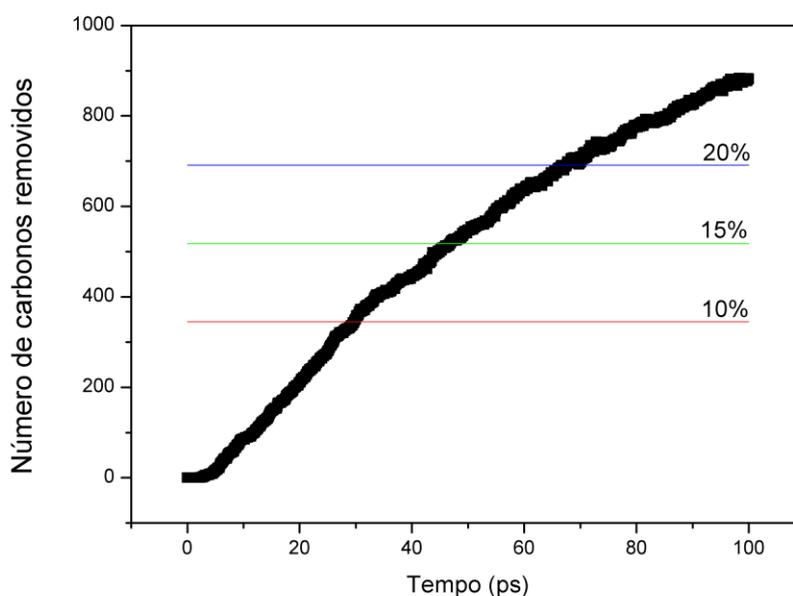


Fonte: Kotakoski, Mangler e Meyer (2014) (esquerda) e elaborada pelo autor (direita).

4.3 Ataque oxidativo vertical

De maneira similar às simulações de ataque basal, também foi possível obter 10 estruturas com 10% de ataque em suas bordas. Tais estruturas também foram nomeadas de A a J e encontram-se dispostas no apêndice. Novamente, para um estudo mais aprofundado, tomaremos por base uma das simulações.

Figura 42 - Gráfico do número de carbonos removidos ao longo do tempo na simulação de ataque vertical

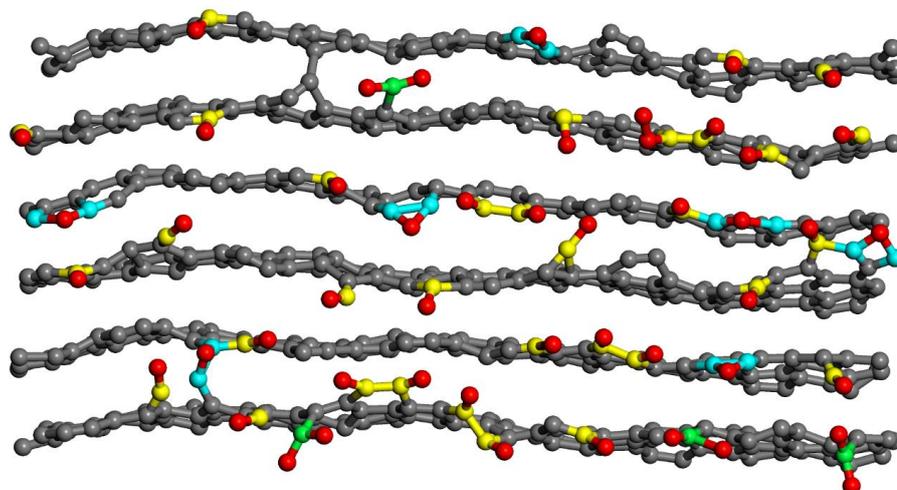


Fonte: elaborada pelo autor.

O gráfico do número de carbonos removidos ao longo da simulação de ataque vertical (FIGURA 42) é bem distinto do visto nas simulações de ataque basal (FIGURA 23). Os dois pontos de destaque são o formato da curva e o tempo necessário para que o ataque inicie.

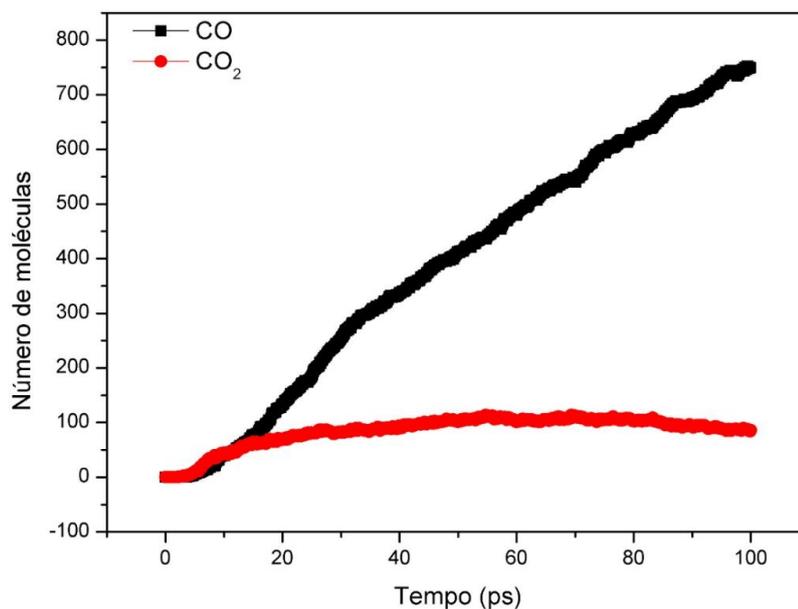
Quanto ao tempo de ataque, nota-se que nas simulações verticais o tempo necessário para a primeira molécula de CO ou CO₂ ser gerada é dez vezes menor do que aquele visto anteriormente. Isso ocorre porque as moléculas que serão efetivamente removidas estão mais vulneráveis ao oxigênio, já que nas bordas o carbono não está com todas suas ligações completas. Tal fato também propicia um aumento no número de ligações na forma de grupos O-C=O e a consequente formação de CO₂ (FIGURA 43). Ainda assim, o número de monóxidos formados é muito superior ao de dióxidos (FIGURA 44), já que a frequência das carbonilas e epóxidos ainda continua maior do que o de grupos O-C=O.

Figura 43 - Tipos de ligações C-O durante a simulação de ataque vertical



Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: oxigênios em vermelho, carbonos sem ligações com oxigênio em cinza, carbonos de carbonila em amarelo, carbonos de epóxido em azul e carbonos de grupo O-C=O em verde.

Figura 44 - Gráfico do número de moléculas de CO e CO₂ formadas ao longo do tempo na simulação de ataque vertical



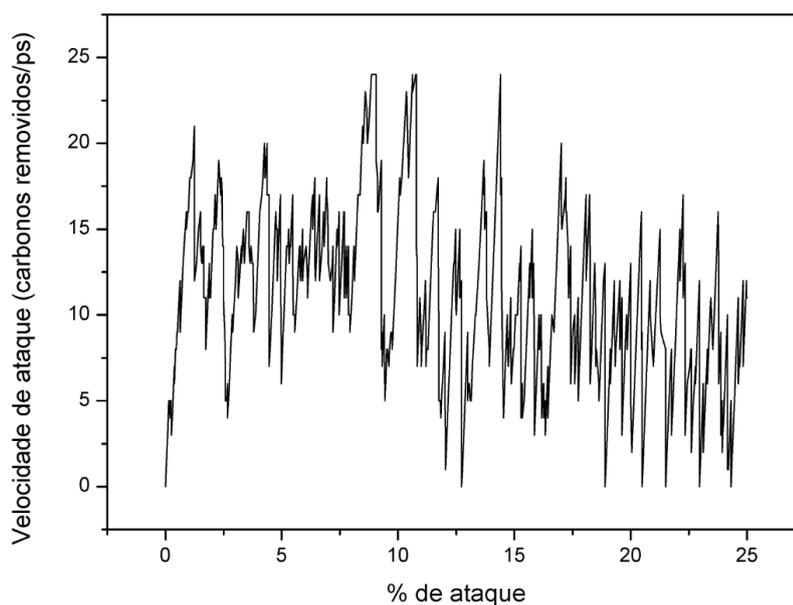
Fonte: elaborada pelo autor.

Já quanto ao formato, a ausência do patamar mostra que não houve uma interrupção no ataque, o qual ocorre de forma praticamente contínua ao longo de toda a simulação. Vale lembrar que a porcentagem nessas simulações é calculada de modo distinto da do ataque basal, sendo usada a totalidade de átomos de carbono do sistema no lugar dos átomos de uma placa (Equação 2)

$$\% \text{ Ataque} = \frac{\text{número de carbonos removidos}}{\text{número de carbonos das 6 placas}} \quad (2)$$

Dessa forma, a inexistência da constância no número de carbonos removidos em um certo período mostra tanto que o ataque não chegou ao fim, ou seja, há mais átomos de carbono a serem retirados, quanto que não há uma ordem preferencial na remoção dos átomos, não existindo a figura da remoção por camadas vista anteriormente. Isso ocorre porque qualquer átomo retirado deixa exposto em seu lugar outro átomo igualmente vulnerável, não existindo assim propensão ao ataque de átomos específicos como ocorria na primeira placa do ataque basal. Tal fato também pode ser visto através do gráfico da velocidade em função da porcentagem de ataque (FIGURA 45), o qual revela que a velocidade oscila em torno de 10,5 carbonos removidos por picossegundo durante toda a simulação, não sendo tão influenciada pela porcentagem de ataque.

Figura 45 - Gráfico da velocidade em função da porcentagem de ataque da placa na simulação de ataque vertical

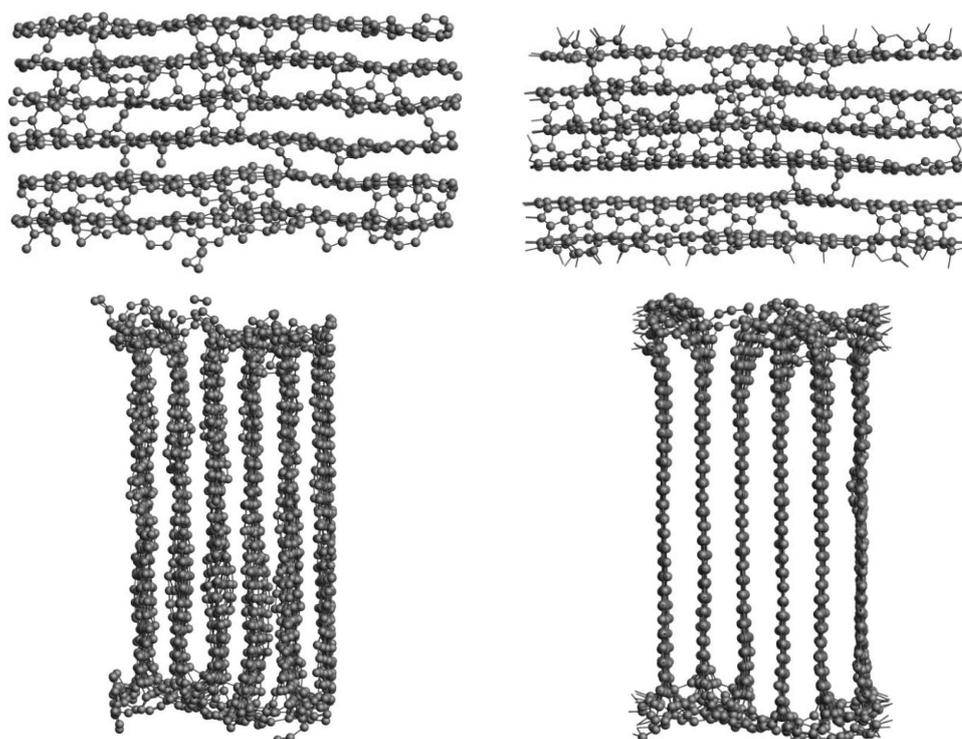


Fonte: elaborada pelo autor.

4.4 Annealing vertical

A figura abaixo mostra a configuração antes e depois da simulação de annealing de estruturas atacadas verticalmente.

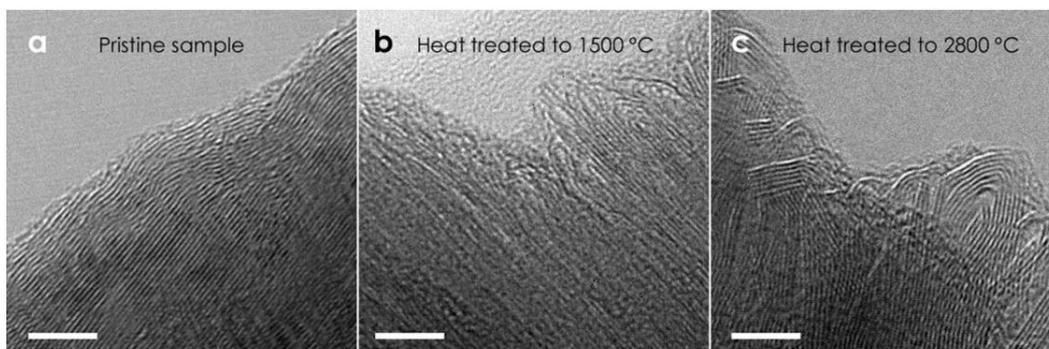
Figura 46 - Vista superior (acima) e lateral (abaixo) de estrutura de placa 10% atacada antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Inicialmente percebe-se a presença de ligações interplanares, algo que não acontece no ataque basal. Tais ligações visam estabilizar os carbonos das bordas, os quais não estavam com todas suas ligações feitas anteriormente. Além disso, elas estabilizam o conjunto de forma que as placas não têm total liberdade para se mover, fazendo com o ataque não cause uma completa desplanificação das placas, o que foi observado nas simulações anteriores (Figuras 34 e 35). A presença de bordas curvadas já foi alvo de estudos e há evidências experimentais de sua existência, tanto em grafenos (JIA et al., 2009) quanto em carbonos ativados (HARRIS, 1997).

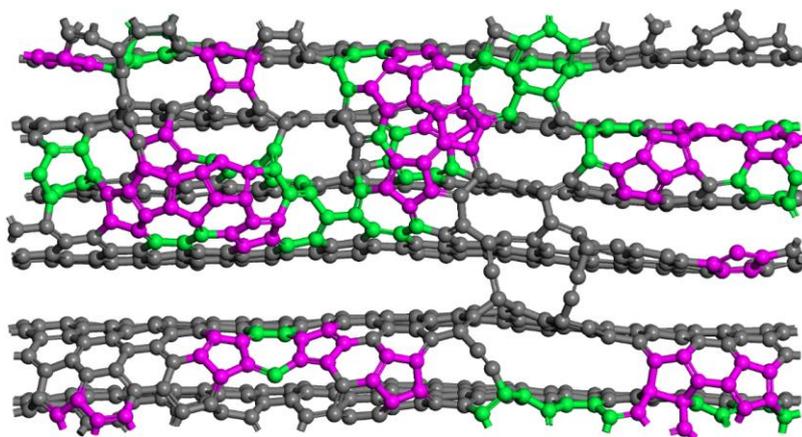
Figura 47 - Micrografia eletrônica de transmissão das bordas de material carbonoso. Estrutura intocada (esquerda), estrutura tratada termicamente a 1500° C (centro) e a 2800° C (direita)



Fonte: Jia et al. (2009)

Além disso, a simulação de annealing vertical também ocasionou a geração de ciclos de 5 e 7 átomos, os quais ficaram localizados na região interplanar do conjunto.

Figura 48 - Análise da estrutura cíclica de uma estrutura vertical regenerada

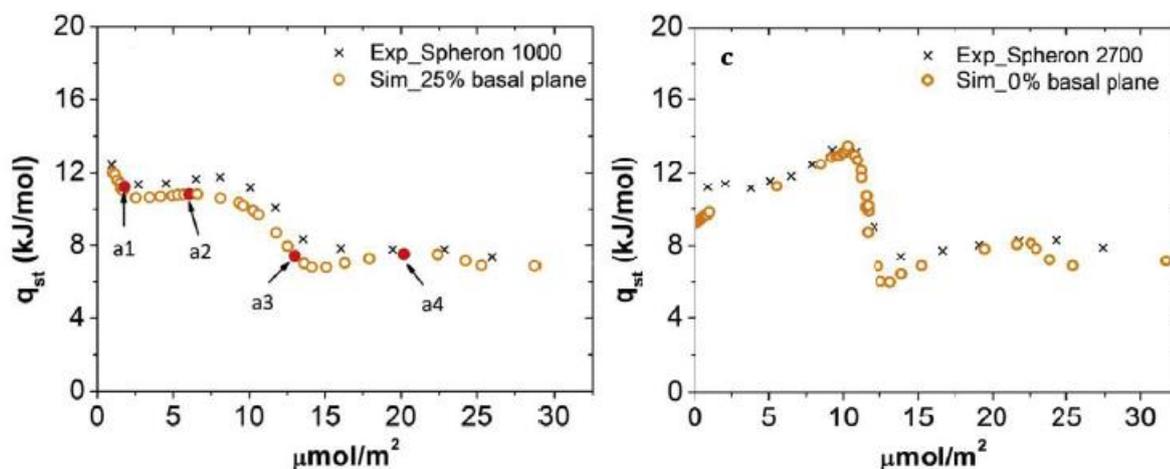


Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em anéis de 5 átomos em roxo, carbonos em anéis de 7 átomos em verde e demais carbonos em cinza.

4.5 Propriedades adsortivas

As estruturas obtidas neste trabalho tiveram suas propriedades adsortivas analisadas por Lucena et al. (2018). O referido autor selecionou uma série de dados experimentais de adsorção de argônio a 77 K em amostras de Spheron 6, que é um *carbon black* de baixa área superficial feito a partir da combustão incompleta de gás natural, tratado termicamente a diversas temperaturas e os comparou com os obtidos com as estruturas deste trabalho. Os resultados estão dispostos na figura abaixo.

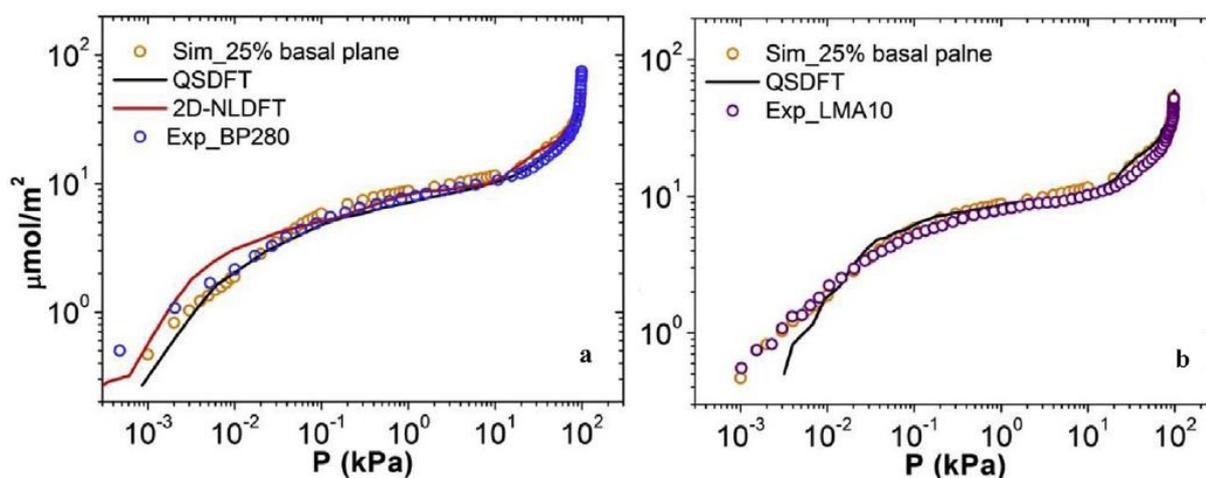
Figura 49 – Gráficos do calor de adsorção experimental e simulado de argônio a 77 K em amostras de Spheron 6 tratados a 1000°C (esquerda) e 2700 °C (direita)



Fonte: Lucena et al. (2018).

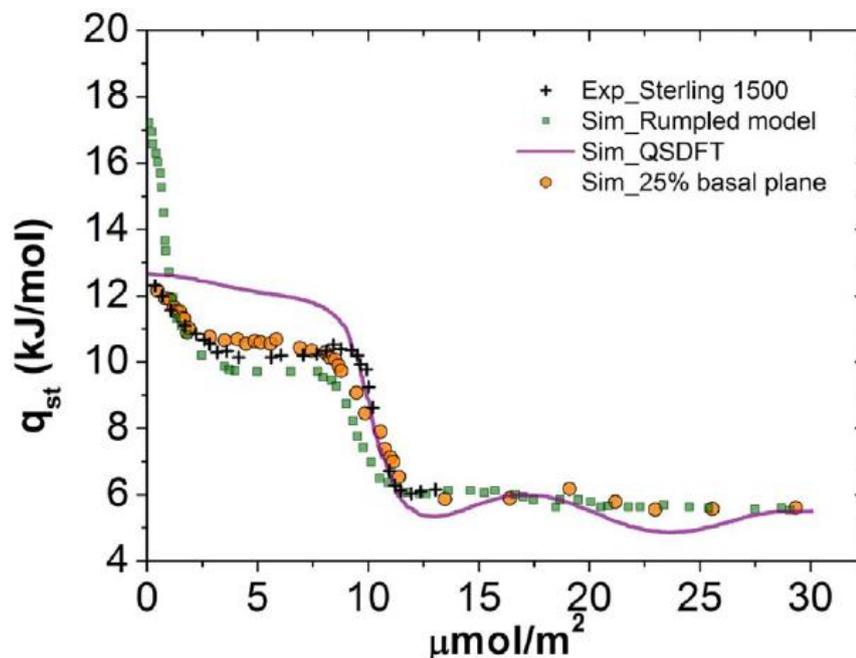
A superfície 25% atacada conseguiu reproduzir o mesmo comportamento da curva do calor de adsorção do Spheron 6, retornando valores bem próximos dos experimentais. Além disso, essa superfície também reproduziu isotermas de adsorção (FIGURA 50) e calor de adsorção (FIGURA 51) de outros materiais carbonosos, com representatividade superior a de modelos como o QSDFT (NEIMARK et al., 2009) e o 2D NLDFT (JAGIELLO; OLIVIER, 2013).

Figura 50 - Isotermas de adsorção experimental e simulada de N₂ a 77 K em BP280 (esquerda) e LMA10(direita)



Fonte: Lucena et al. (2018).

Figura 51 – Gráfico do calor de adsorção experimental e simulado de N₂ a 77 K em Sterling 1500

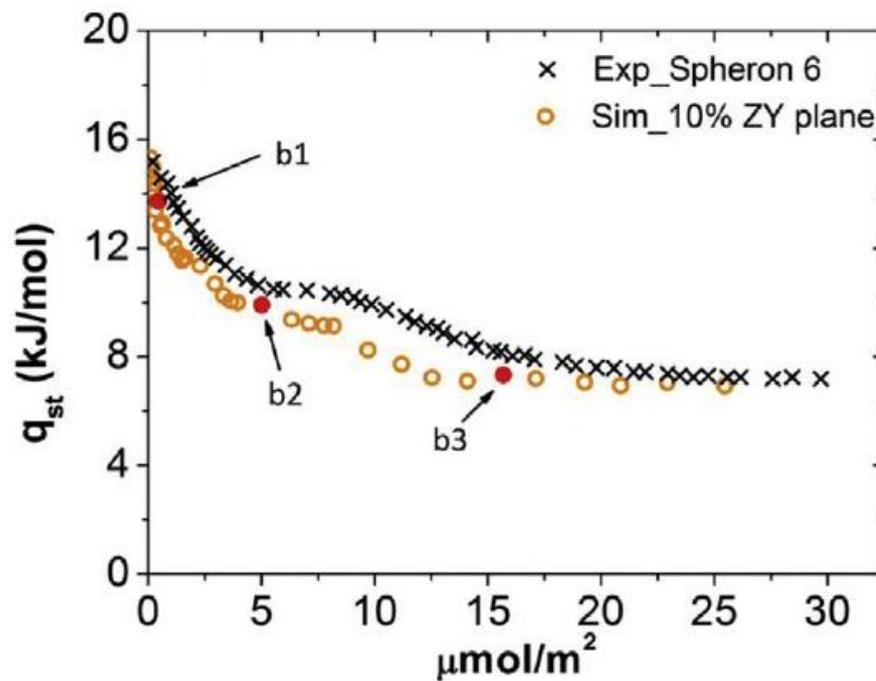


Fonte: Lucena et al. (2018).

Quanto às isotermas (FIGURA 50), os modelos QSDFT e 2D NLDFT retornam valores próximos dos experimentais a altas pressões, mas falham na região de baixa pressão, enquanto o modelo obtido deste trabalho mostra uma boa aproximação mesmo nessa região. Já a análise do calor de adsorção (FIGURA 51) mostra que o modelo QSDFT consegue recriar a região da queda do calor, mas erra bastante nas demais regiões, enquanto o modelo MDSP (KOWALCZYK et al., 2017) consegue reproduzir quase todo formato da curva, porém falha na região de baixa quantidade adsorvida. Novamente, o modelo deste trabalho foi capaz de acompanhar toda a curva com boa aproximação, reforçando sua representatividade.

Apesar de representar bem uma série de materiais, não foi possível reproduzir a curva calorimétrica do Spheron 6 não tratado apenas com o modelo basal, mostrando que há outros defeitos significativos em sua estrutura. Assim, fez-se necessária uma nova abordagem que consiga representar esses novos defeitos, o que pode ser feito através do modelo vertical proposto. A figura 52 mostra que o modelo vertical se aproxima do real, comportando-se de maneira similar à curva experimental.

Figura 52 – Gráfico do calor de adsorção experimental e simulado de argônio a 77 K em Spheron 6 não tratado



Fonte: Lucena et al. (2018).

5 CONCLUSÃO

Simulações moleculares foram realizadas utilizando o campo de força reativo para recriar o ataque oxidativo sobre placas de grafeno durante a fase de ativação de um carbono ativado. Um total de 30 estruturas foram obtidas, sendo 20 relativas a um ataque basal, onde as moléculas de oxigênio incidem sobre a folha de grafeno de forma perpendicular ao plano do empilhamento, e 10 relativas a um ataque vertical, onde o oxigênio reage com as moléculas das bordas do empilhamento, ou seja, no sentido paralelo ao empilhamento das placas.

Essas estruturas foram selecionadas a partir de frames específicos da simulação de ataque para que possuíssem as porcentagens de ataque desejadas. No caso das estruturas basais, as porcentagens foram de 10% e 25%, calculados com base no número de átomos da placa exposta ao oxigênio. Já para os modelos verticais, a porcentagem escolhida foi de 10%, sendo calculada com base no número total de átomos do sistema.

As simulações permitiram a análise da evolução do ataque no carbono ativado, revelando efeitos como a produção acentuada de monóxido de carbono, consequência das altas temperaturas do sistema, e a identificação de um limite de ataque possível em torno de 30%, limite esse que se ultrapassado causa uma reação em cadeia que faz com que toda a placa se consuma.

Os resultados mostraram também que o método utilizado possui reprodutibilidade, já que, apesar de serem distintos, os modelos apresentaram características estruturais semelhantes, como a junção dos defeitos em uma área única e a reorganização da forma cíclica de 6 carbonos para uma mistura de ciclos de 5 e 7 carbonos. Tais características também são condizentes com dados experimentais da literatura, o que reforça a confiabilidade dos modelos obtidos.

Adicionalmente, a análise das propriedades adsorptivas das estruturas deste trabalho mostrou que as mesmas possuem performance superior ao de outros modelos propostos quanto à representatividade de alguns carbonos. Assim, as estruturas obtidas neste trabalho podem ser utilizadas para montar um kernel que seja capaz de caracterizar outros carbonos, através, por exemplo, da obtenção de suas PSDs.

Percebe-se então a alta representatividade dos campos de força reativos, que foi capaz de replicar com fidelidade as estruturas carbonosas atacadas, tanto estruturalmente quanto adsorptivamente. Tal resultado mostra o seu grande potencial em simulações moleculares que possuam reações químicas em seu processo.

REFERÊNCIAS

- ABOLFATH, R. M.; VAN DUIN, A. C. T.; BRABEC, T. Reactive molecular dynamics study on the first steps of DNA damage by free hydroxyl radicals. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 40, p. 11045–11049, 2011.
- ARYANPOUR, M. et al. Development of a reactive force field for iron-oxyhydroxide systems. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 21, p. 6298–6307, 2010.
- BAGRI, A. et al. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. **Nature Chemistry**, v. 2, n. 7, p. 581–587, 2010.
- BANHART, F.; KOTAKOSKI, J.; KRASHENINNIKOV, A. V. Structural defects in graphene. **ACS Nano**, v. 5, n. 1, p. 26–41, 2011.
- BERENDSEN, H. J. C. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. **The Journal of Chemical Physics**, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984.
- BRENNER, D. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. **Physical Review B**, v. 42, n. 15, p. 9458–9471, 1990.
- CHENOWETH, K.; VAN DUIN, A. C. T.; GODDARD, W. A. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 5, p. 1040–1053, 2008.
- COUTINHO, K. Metodo Monte Carlo Aplicado à Simulação de Líquidos. **VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica**, p. 48–73, 2000.
- DĄBROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.
- DO, D. D.; DO, H. D. Modeling of adsorption on nongraphitized carbon surface: GCMC simulation studies and comparison with experimental data. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 35, p. 17531–17538, 2006.
- ERMAKOV, V. A. et al. Burning graphene layer-by-layer. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1–9, 2015.
- FRANKLIN, R. E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 209, n. 1097, p. 196–218, 1951.

GIRIT, Ç. Ö. et al. Graphene at the edge : stability and dynamics. **Science**, v. 323, n. 5922, p. 1705–1708, 2009.

GOVERAPET SRINIVASAN, S.; VAN DUIN, A. C. T.; GANESH, P. Development of a ReaxFF potential for carbon condensed phases and its application to the thermal fragmentation of a large fullerene. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 4, p. 571–580, 2015.

HARRIS, P. J. F. Structure of non-graphitising carbons. **International Materials Reviews**, v. 42, n. 5, p. 206–218, 18 set. 1997.

HOSPITAL, A. et al. Molecular dynamics simulations: advances and applications. **Advances and Applications in Bioinformatics and Chemistry**, v. 8, p. 37–47, 2015.

JAGIELLO, J.; OLIVIER, J. P. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. **Carbon**, v. 55, n. 2, p. 70–80, 2013.

JIA, X. et al. Loop formation in graphitic nanoribbon edges using furnace heating or Joule heating. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 27, n. 4, p. 1996, 2009.

JOHÁNEK, V. et al. Real-time observation of graphene oxidation on Pt(111) by low-energy electron microscopy. **Surface Science**, v. 644, p. 165–169, 2016.

JOHNSTON, H. S.; PARR, C. Activation Energies from Bond Energies. I. Hydrogen Transfer Reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 17, p. 2544–2551, 1963.

KANEKO, K. et al. Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons. **Carbon**, v. 30, n. 7, p. 1075–1088, 1992.

KEITH, J. A. et al. Reactive forcefield for simulating gold surfaces and nanoparticles. **Physical Review B**, v. 81, n. 23, p. 1–8, 2010.

KOTAKOSKI, J.; MANGLER, C.; MEYER, J. C. Imaging atomic-level random walk of a point defect in graphene. **Nature Communications**, v. 5, n. May, p. 1–5, 2014.

KOWALCZYK, P. et al. Morphologically disordered pore model for characterization of micro-mesoporous carbons. **Carbon**, v. 111, p. 358–370, 2017.

- LUCENA, S. M. P. et al. The effect of heterogeneity in the randomly etched graphite model for carbon pore size characterization. **Carbon**, v. 48, n. 9, p. 2554–2565, 2010.
- LUCENA, S. M. P. et al. Pore wall thickness and interpore influence on adsorption of alkanes in carbons using explicit pore models. **Adsorption**, v. 18, n. 2, p. 113–119, 3 out. 2012.
- LUCENA, S. M. P. et al. Fingerprints of heterogeneities from carbon oxidative process: A reactive molecular dynamics study. **Microporous and Mesoporous Materials**, n. July, p. 0–1, 2018.
- MAGINN, E. J. **Molecular Theory and Modeling Chemical Engineering**. Notre Dame, USA: University of Notre Dame, 1997.
- MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon**. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, 2006.
- MATRANGA, K. R.; MYERS, A. L.; GLANDT, E. D. Storage of natural gas by adsorption on activated carbon. **Chemical Engineering Science**, v. 47, n. 7, p. 1569–1579, 1992.
- MAYO, S. L.; OLAFSON, B. D.; GODDARD, W. A. DREIDING: A generic force field for molecular simulations. **Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 26, p. 8897–8909, 1990.
- MEYER, J. C. et al. Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes. **Nano Letters**, v. 8, n. 11, p. 3582–3586, 2008.
- NEIMARK, A. V. et al. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. **Carbon**, v. 47, n. 7, p. 1617–1628, 2009.
- OBERLIN, A. High-resolution TEM studies of carbonization and graphitization. **Chemistry and Physics of Carbon**, v. 22, p. 1-143, 1989.
- POOVATHINGAL, S. et al. Large scale computational chemistry modeling of the oxidation of highly oriented pyrolytic graphite. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, n. 13, p. 2692–2703, 2013.
- RAPPÉ, A. K. et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 25, p. 10024–10035, dez. 1992.
- RAVIKOVITCH, P. I. et al. Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar, and CO₂ adsorption isotherms. **Langmuir**, v. 16, n. 5,

p. 2311–2320, 2000.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M.; MUÑECAS, M. A. Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of molecules of different polarity. **Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 6, p. 2707–2713, 1992.

ROQUE-MALHERBE, R. M. A. **Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials**. Las Piedras, Puerto Rico, USA: CRC Press, 2007.

SEATON, N. A. et al. The molecular sieving mechanism in carbon molecular sieves: a molecular dynamics and critical path analysis. **Langmuir**, v. 13, n. 5, p. 1199–1204, 1997.

SEGARRA, E. I.; GLANDT, E. D. Model microporous carbons: microstructure, surface polarity and gas adsorption. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 17, p. 2953–2965, 1994.

SILVINO, P. F. G. **Uso de modelos virtuais para caracterização de carbono ativado**. Universidade Federal do Ceará, 2014.

SRINIVASAN, S. G.; DUIN, A. C. T. VAN. Molecular-dynamics-based study of the collisions of hyperthermal atomic oxygen with graphene using the reaxff reactive force field. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 46, p. 13269–13280, 2011.

STONE, A. J.; WALES, D. J. Theoretical studies of icosahedral c₆₀ and some related species. **Chemical Physics Letters**, v. 128, n. 5, p. 501–503, 1986.

TAN, Z.; GUBBINS, K. E. Selective adsorption of simple mixtures in slit pores: a model of methane-ethane mixtures in carbon. **Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 2, p. 845–854, 1992.

VAN DUIN, A. C. T. et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, 2001.

WATT, J. D.; FRANKLIN, R. E. Changes in the structure of carbon during oxidation. **Nature**, v. 180, p. 1190–1191, 1957.

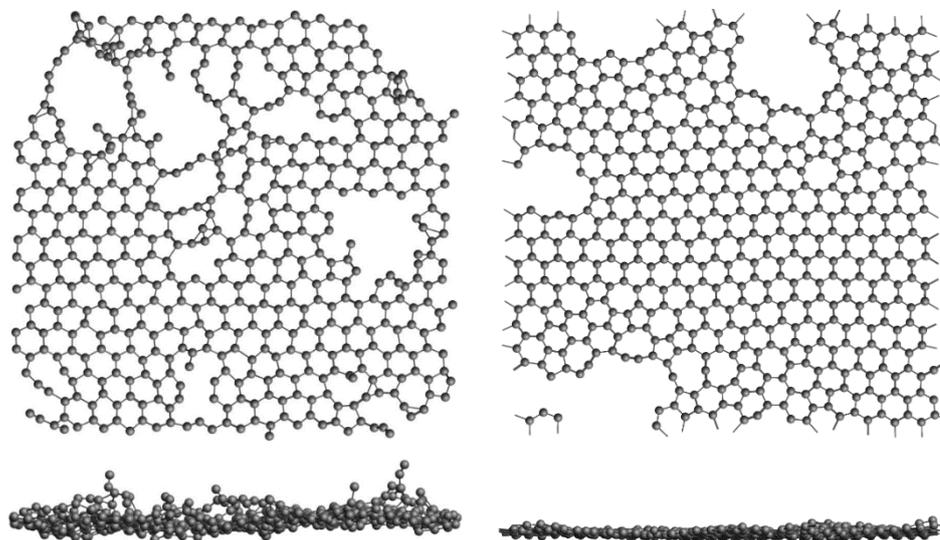
YANG, R. T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2003. v. 8

YOON, K. et al. Atomistic-scale simulations of defect formation in graphene under noble gas ion irradiation. **ACS Nano**, v. 10, n. 9, p. 8376–8384, 2016.

ZANDIATASHBAR, A. et al. Effect of defects on the intrinsic strength and stiffness of graphene. **Nature Communications**, v. 5, p. 1–9, 2014.

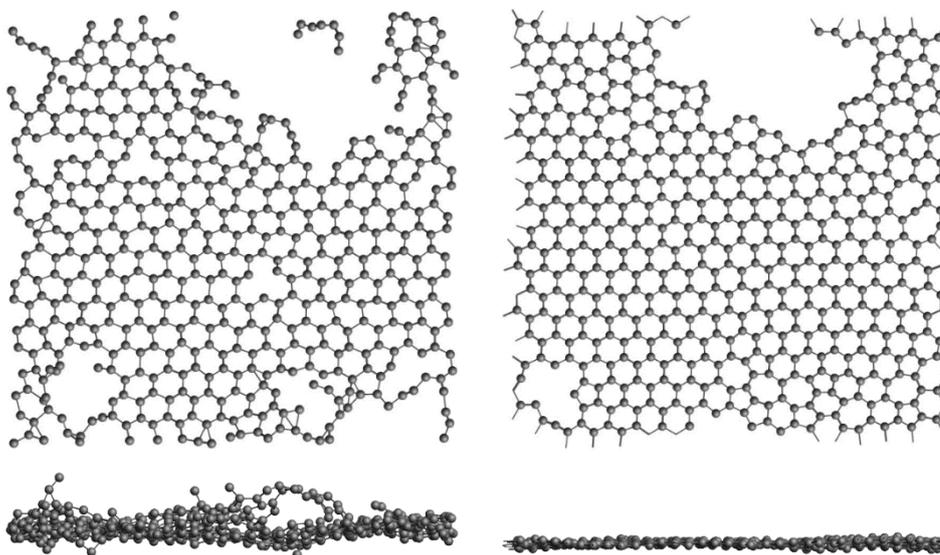
APÊNDICE A – ESTRUTURAS BASAIS 10% ATACADAS

Figura 53 - Estrutura basal 10% A. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



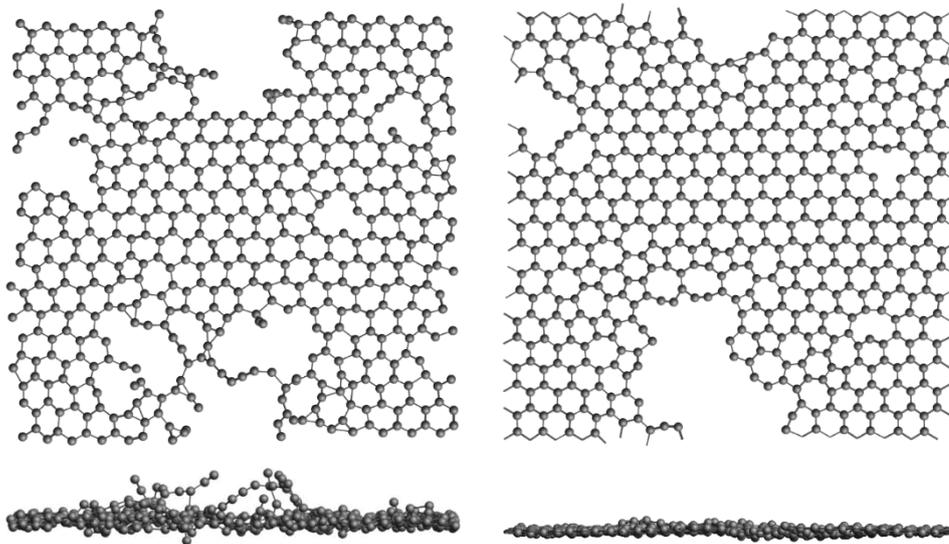
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 54 - Estrutura basal 10% B. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



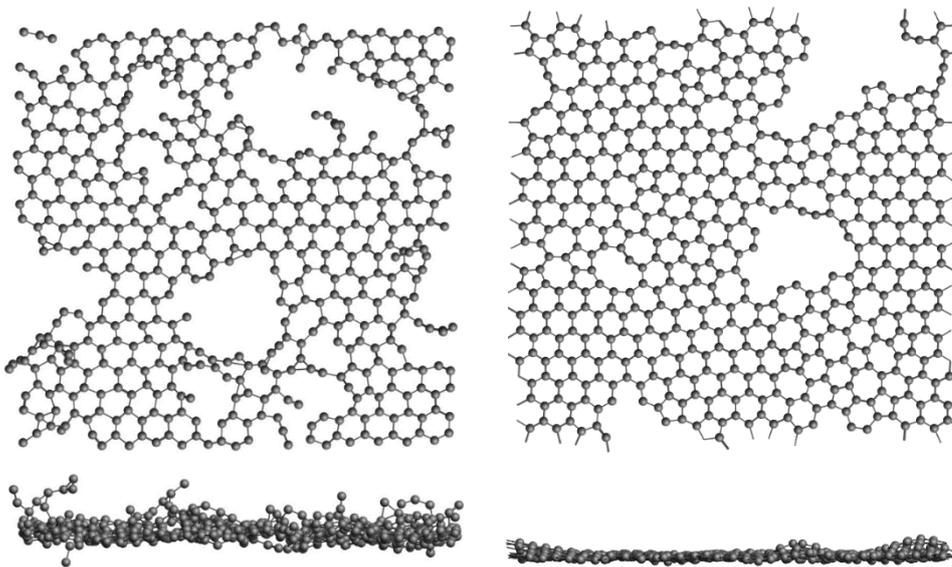
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 55 - Estrutura basal 10% C. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



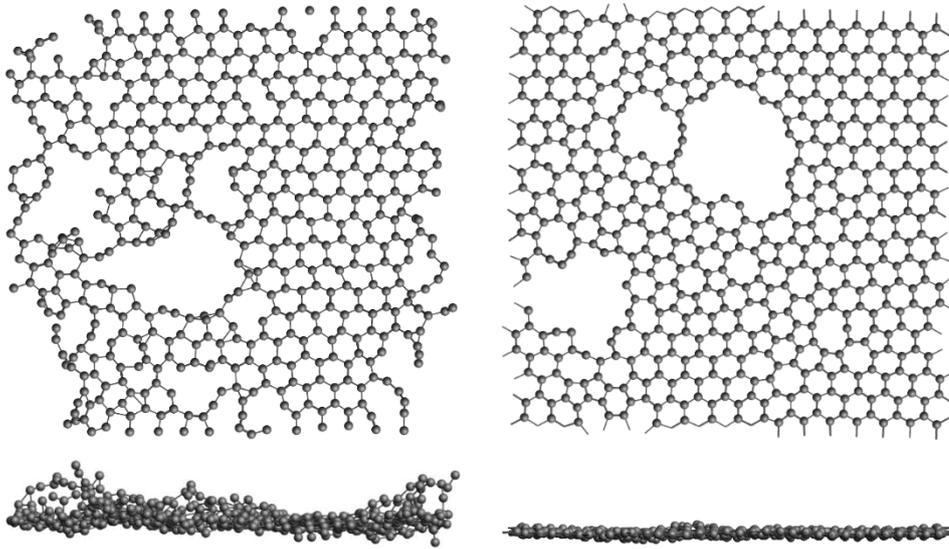
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 56 - Estrutura basal 10% D. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



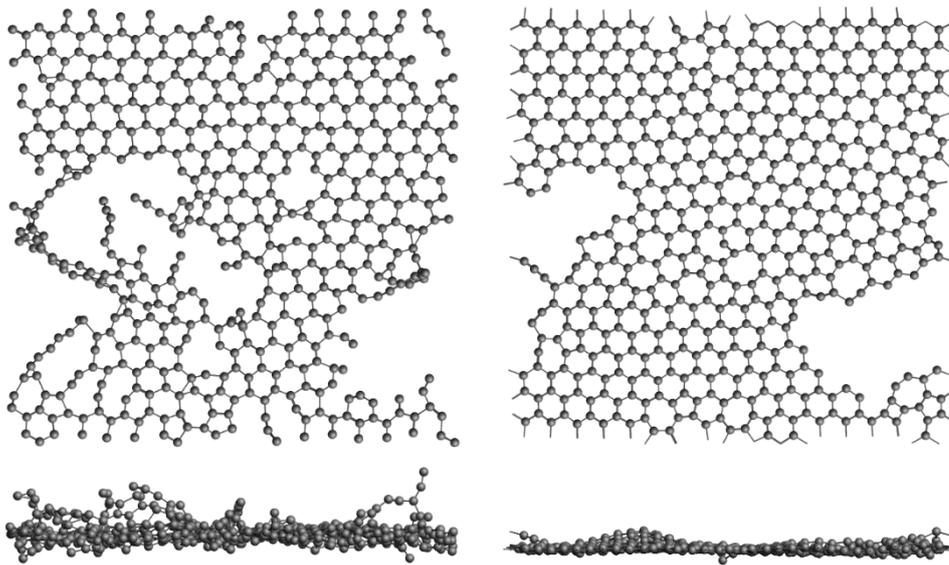
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 57 - Estrutura basal 10% E. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



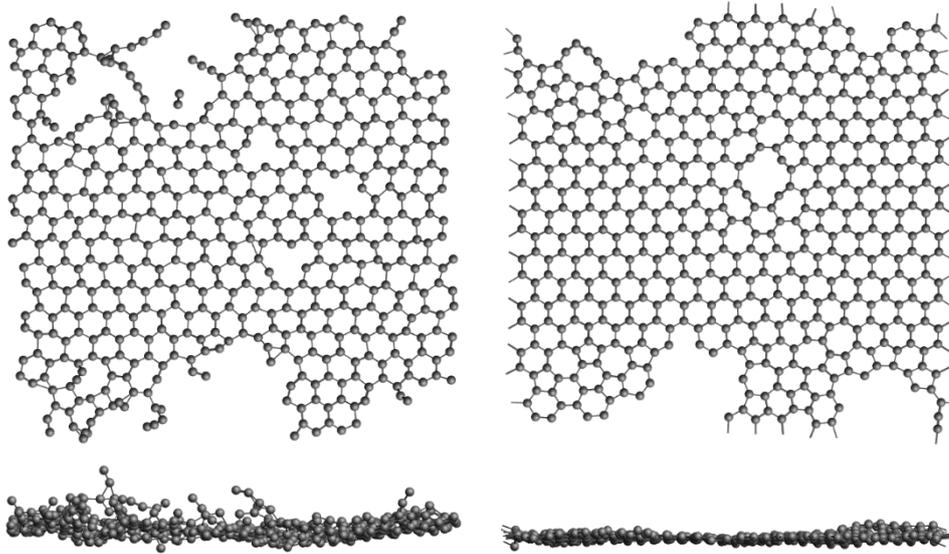
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 58 - Estrutura basal 10% F. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



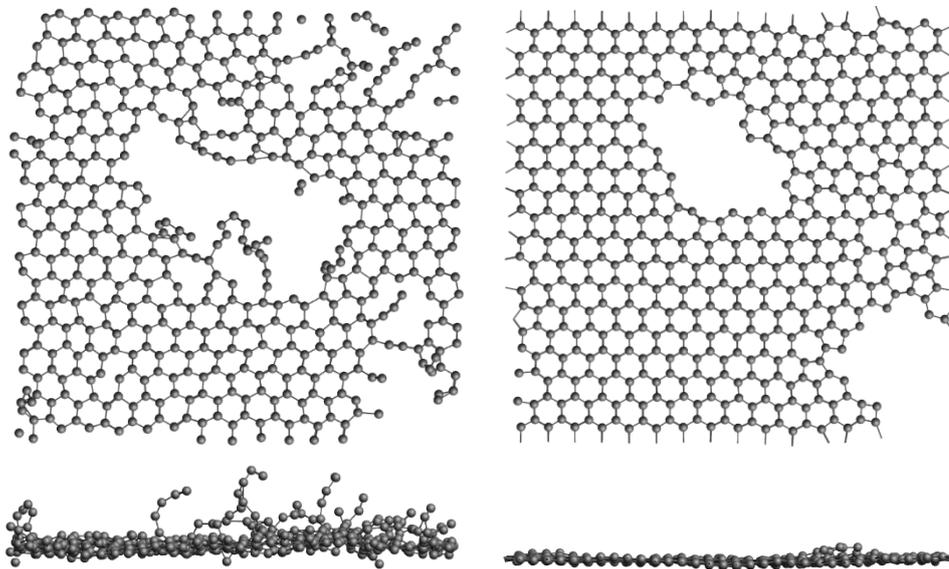
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 59 - Estrutura basal 10% G. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



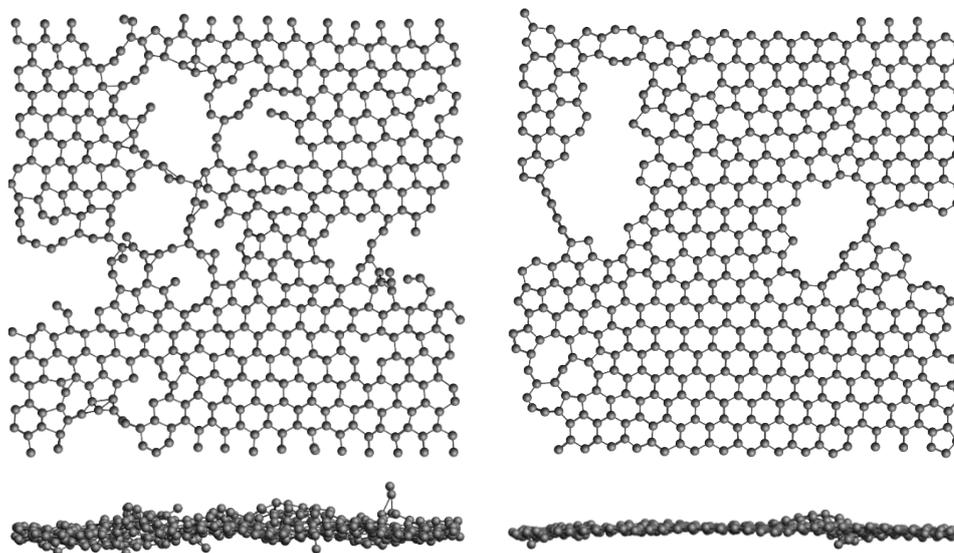
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 60 - Estrutura basal 10% H. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



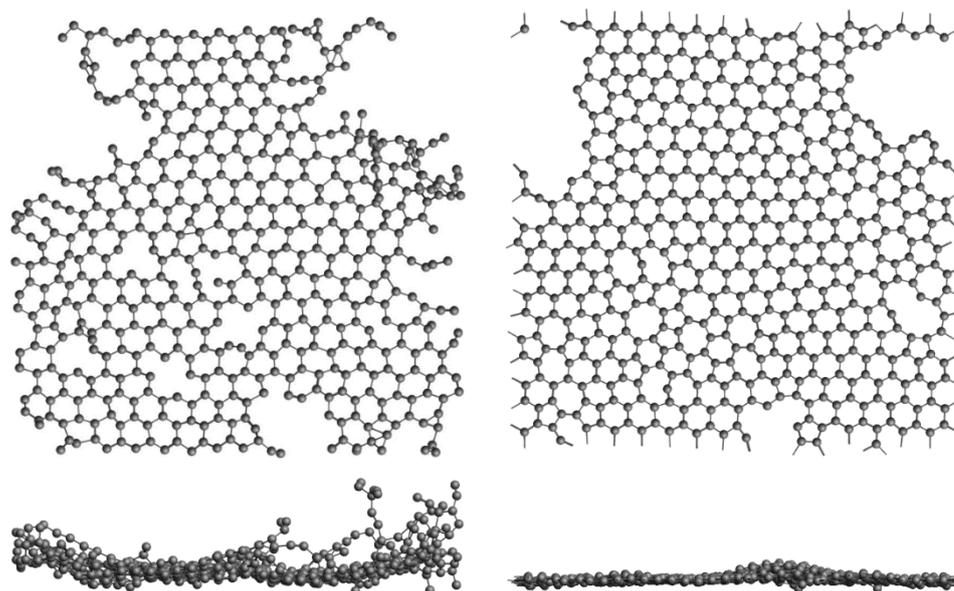
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 61 - Estrutura basal 10% I. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

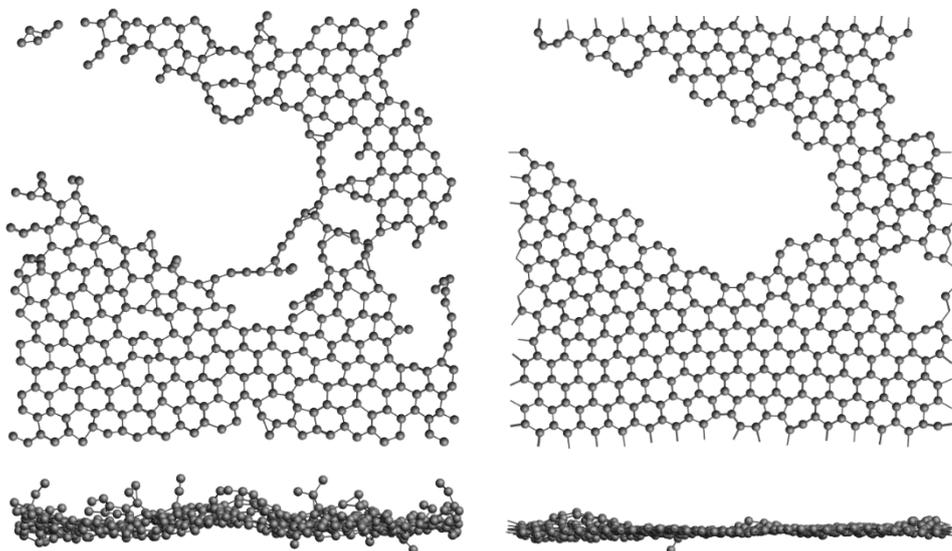
Figura 62 - Estrutura basal 10% J. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

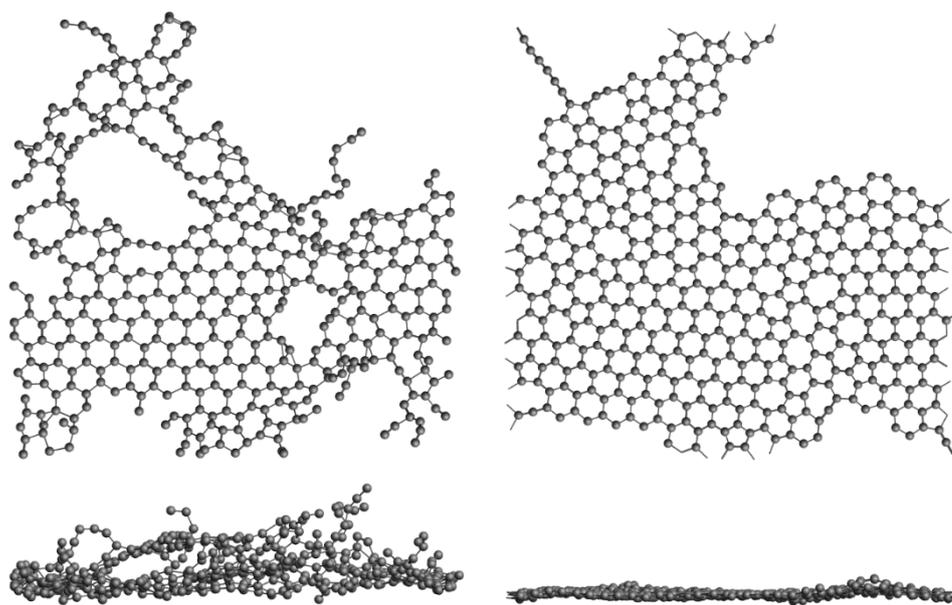
APÊNDICE B – ESTRUTURAS BASAIS 25% ATACADAS

Figura 63 - Estrutura basal 25% A. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



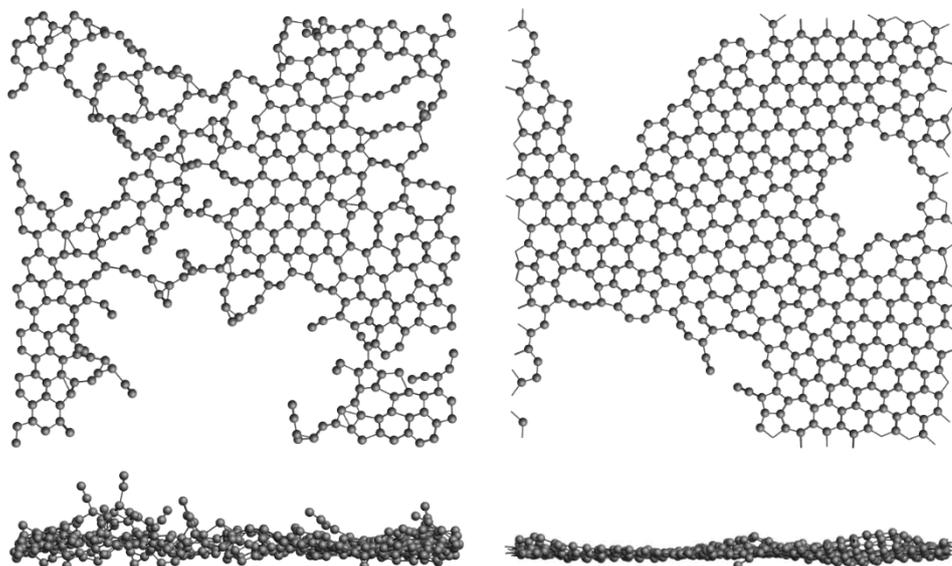
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 64 - Estrutura basal 25% B. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



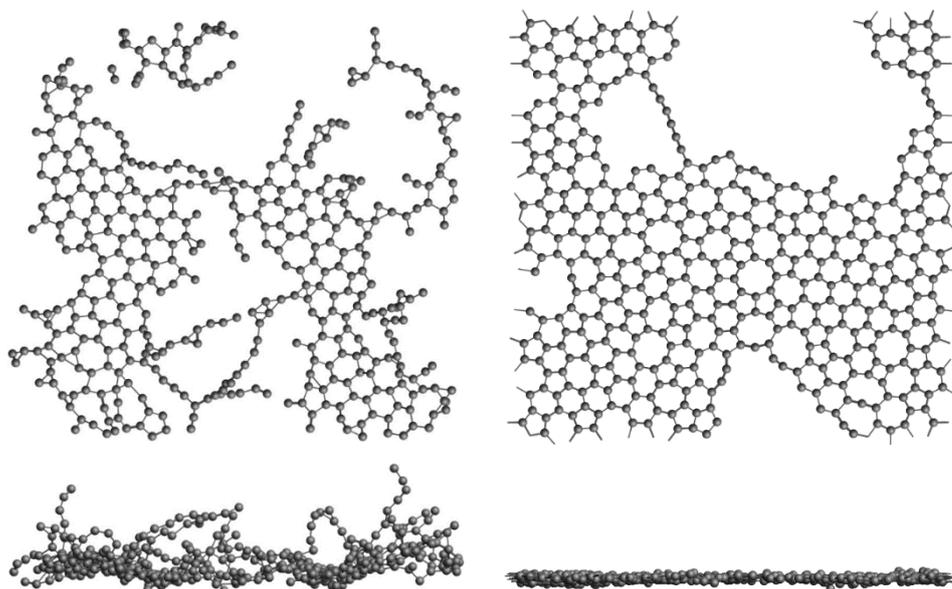
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 65 - Estrutura basal 25% C. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



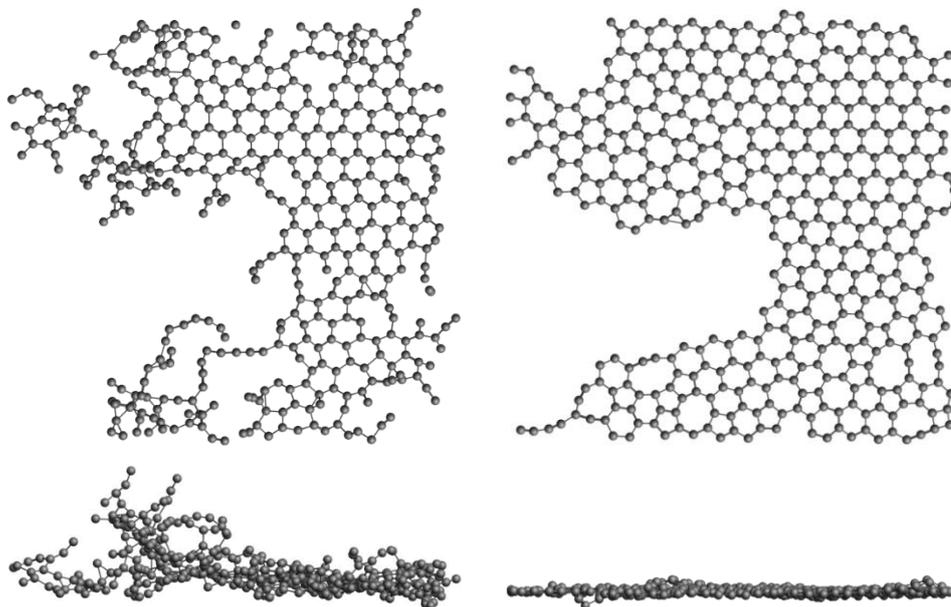
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 66 - Estrutura basal 25% D. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



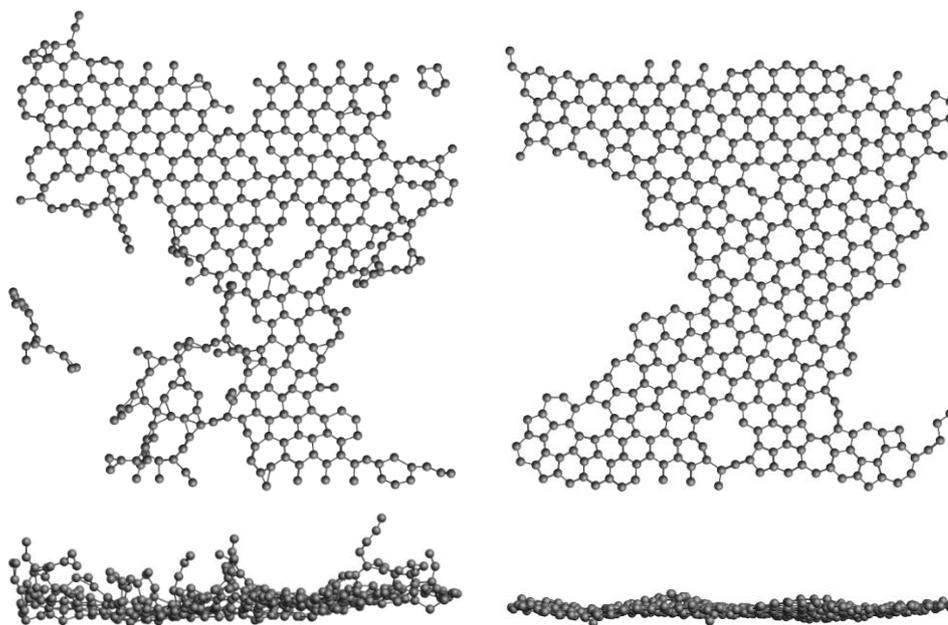
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 67 - Estrutura basal 25% E. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



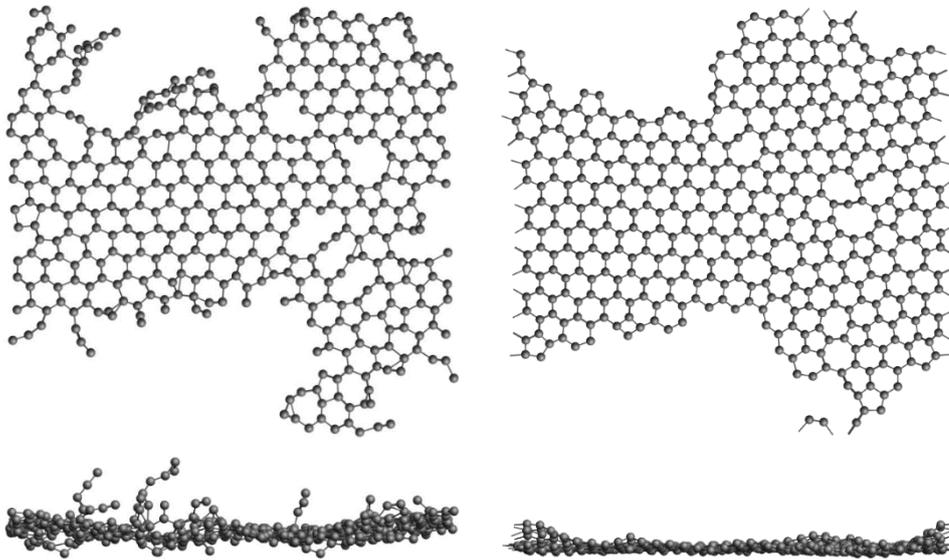
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 68 - Estrutura basal 25% F. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



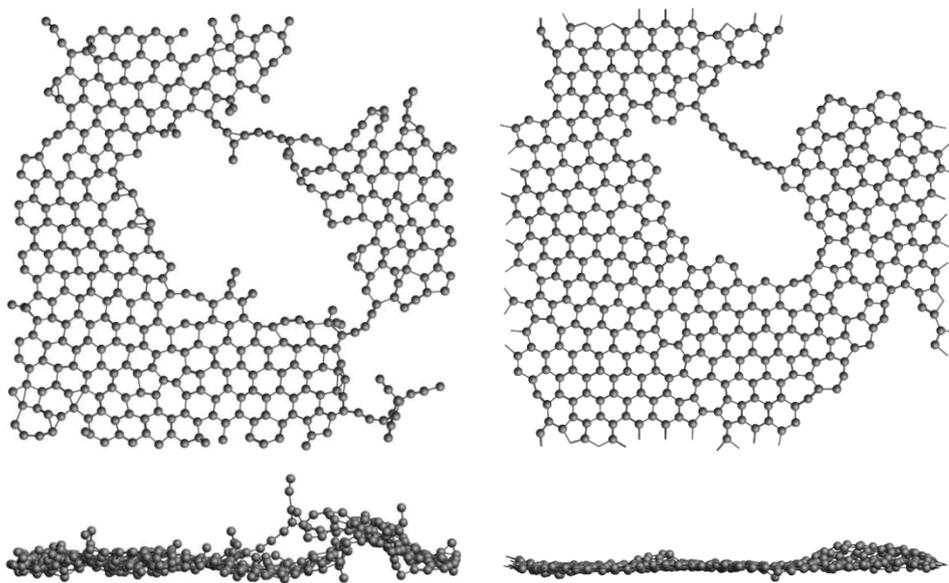
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 69 - Estrutura basal 25% G. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



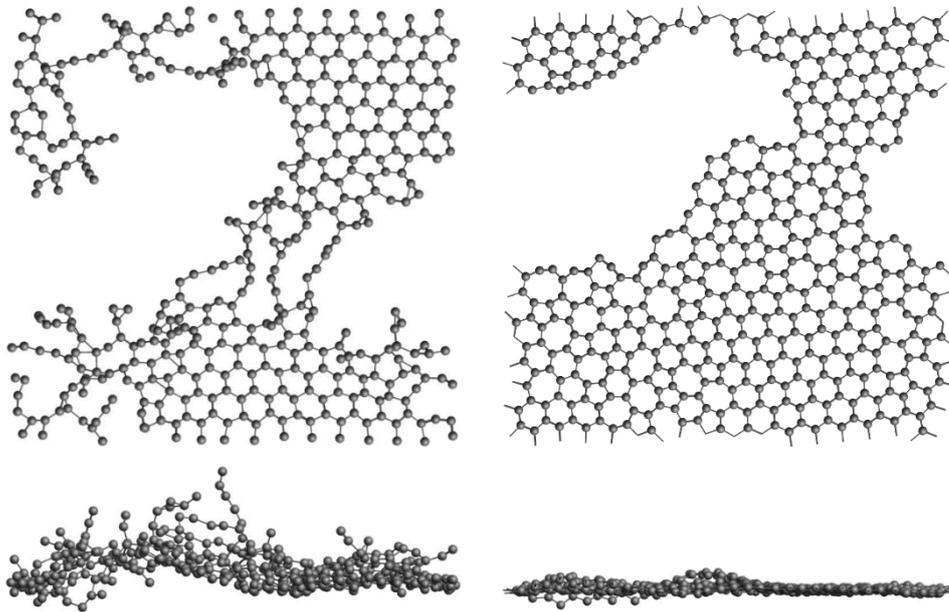
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 70 - Estrutura basal 25% H. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



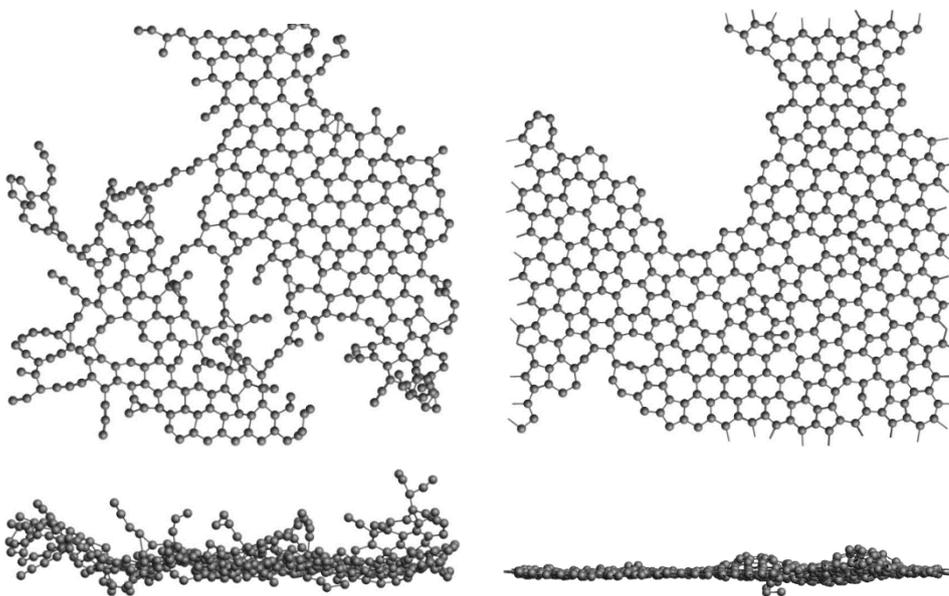
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 71 - Estrutura basal 25% I. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

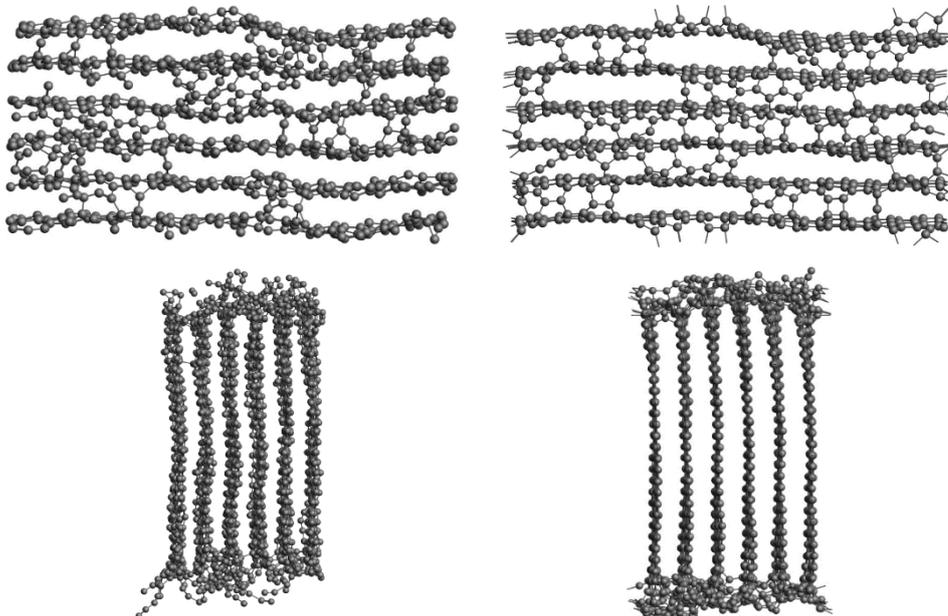
Figura 72 - Estrutura basal 25% J. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

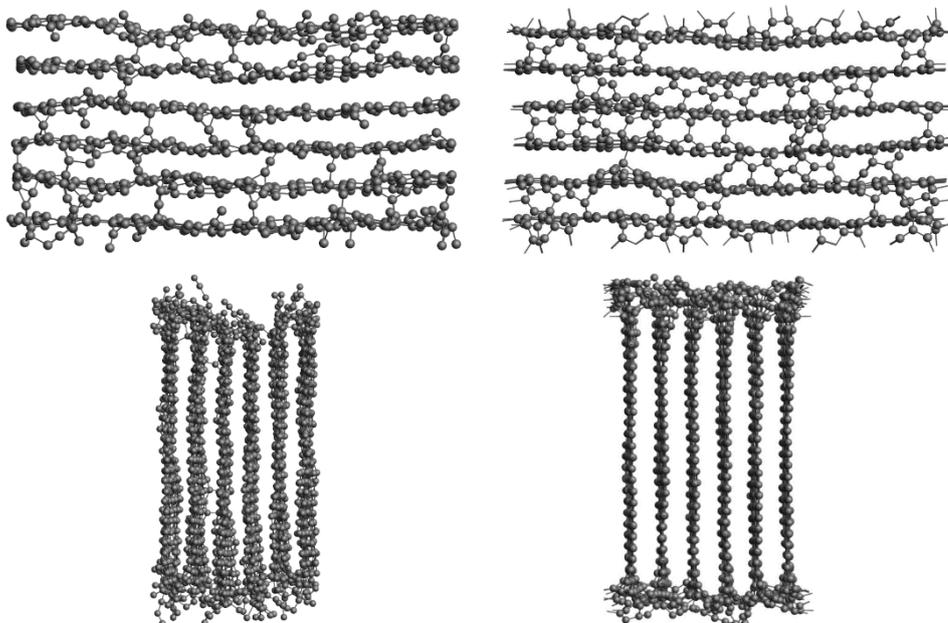
APÊNDICE C – ESTRUTURAS VERTICAIS 10% ATACADAS

Figura 73 - Estrutura vertical 10% A. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



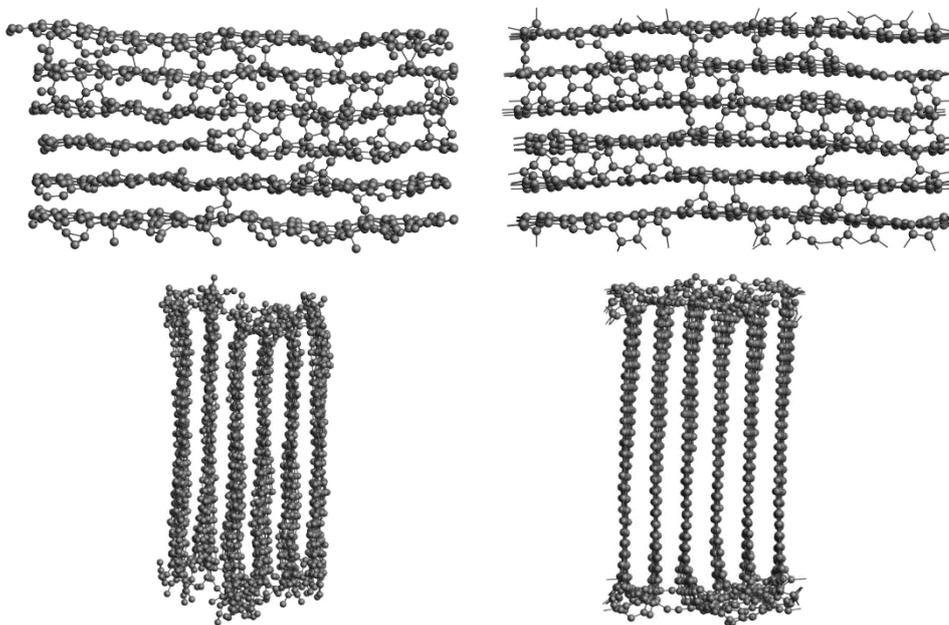
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 74 - Estrutura vertical 10% B. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



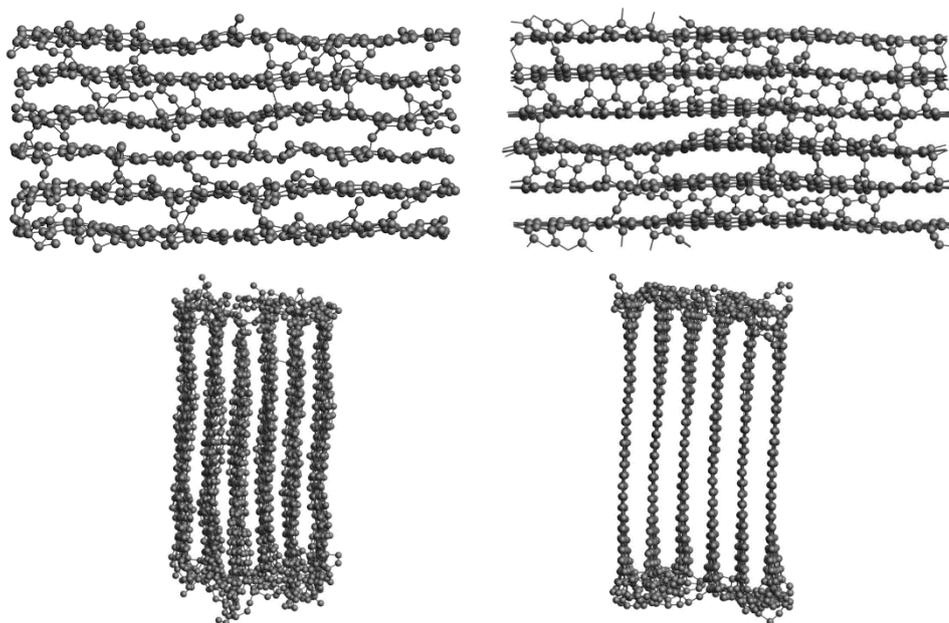
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 75 - Estrutura vertical 10% C. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



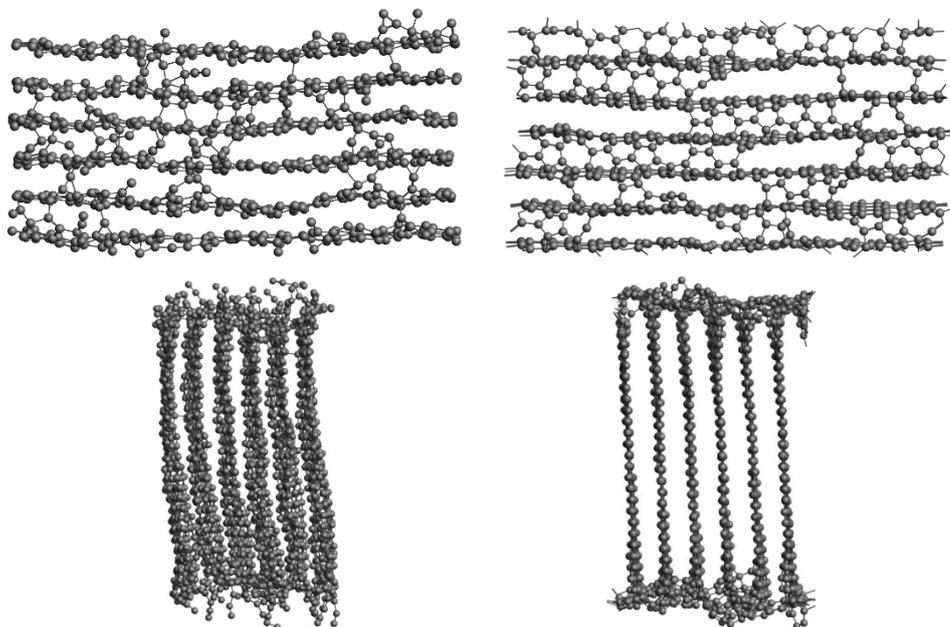
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 76 - Estrutura vertical 10% D. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



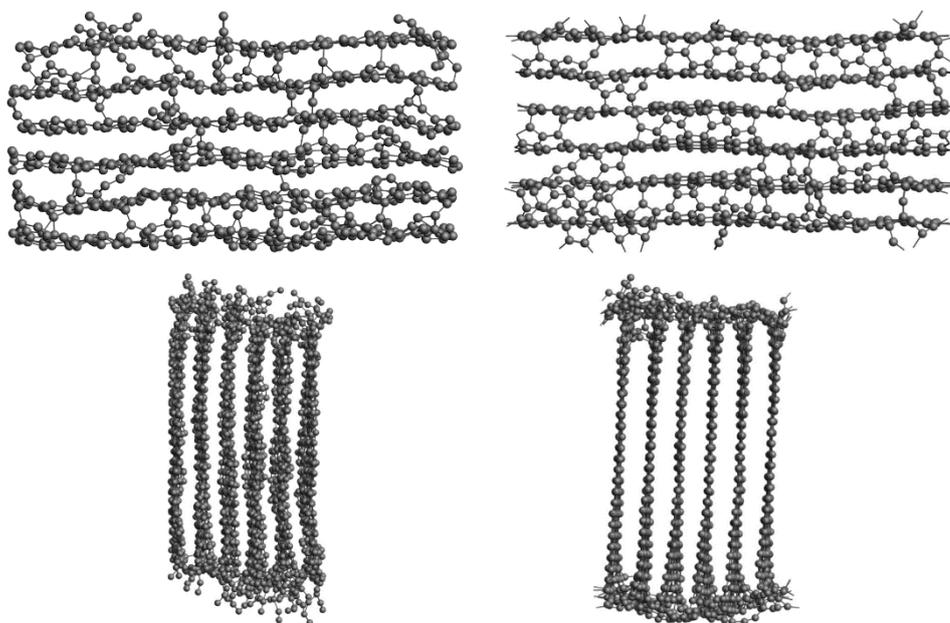
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 77 - Estrutura vertical 10% E. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



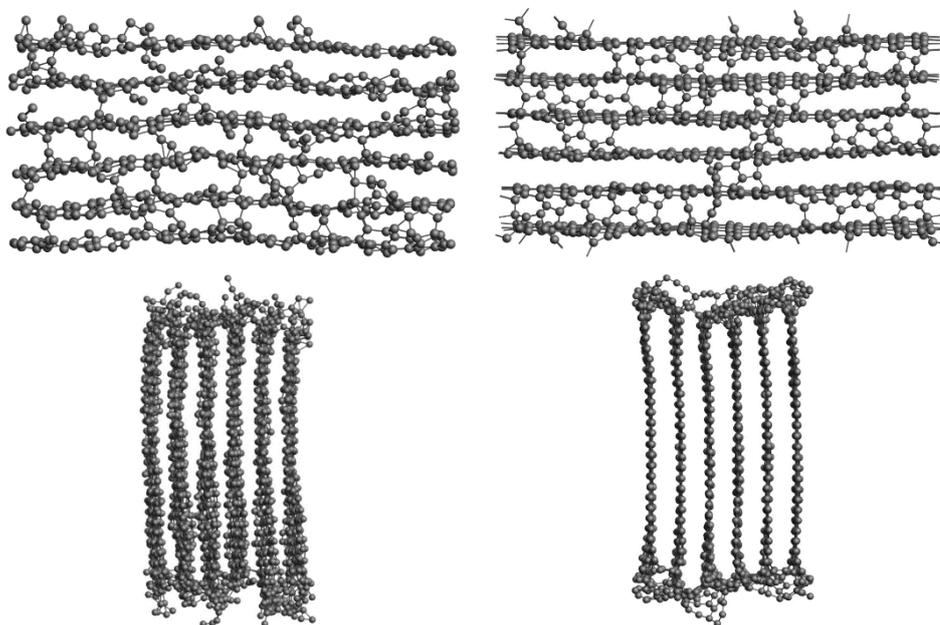
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 78 - Estrutura vertical 10% F. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



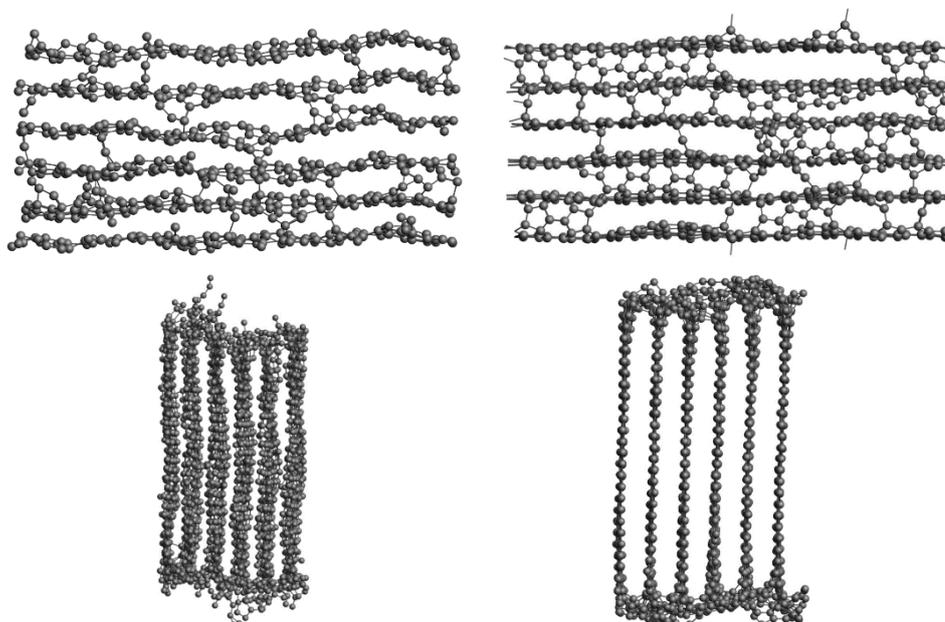
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 79 - Estrutura vertical 10% G. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



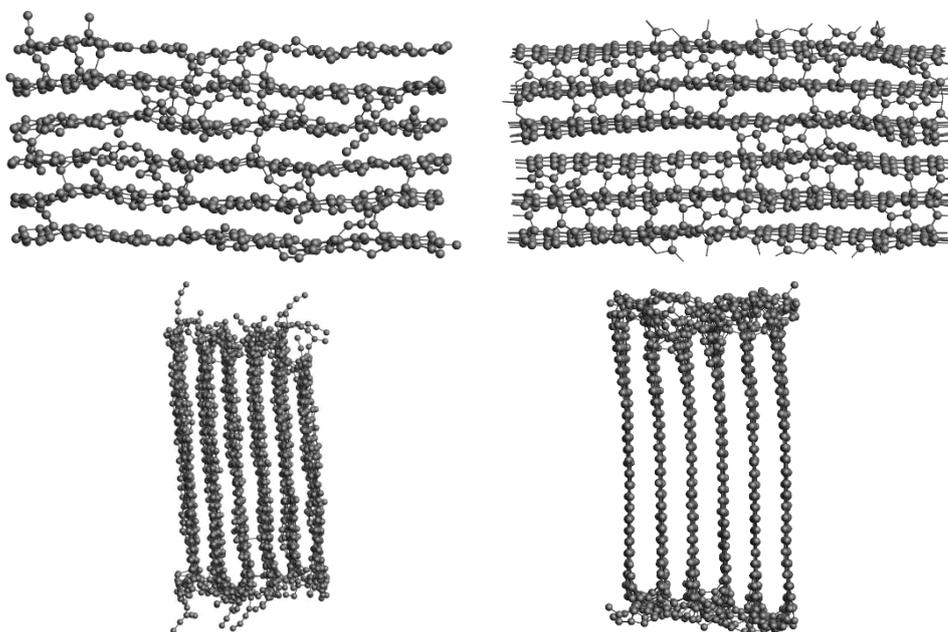
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 80 - Estrutura vertical 10% H. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



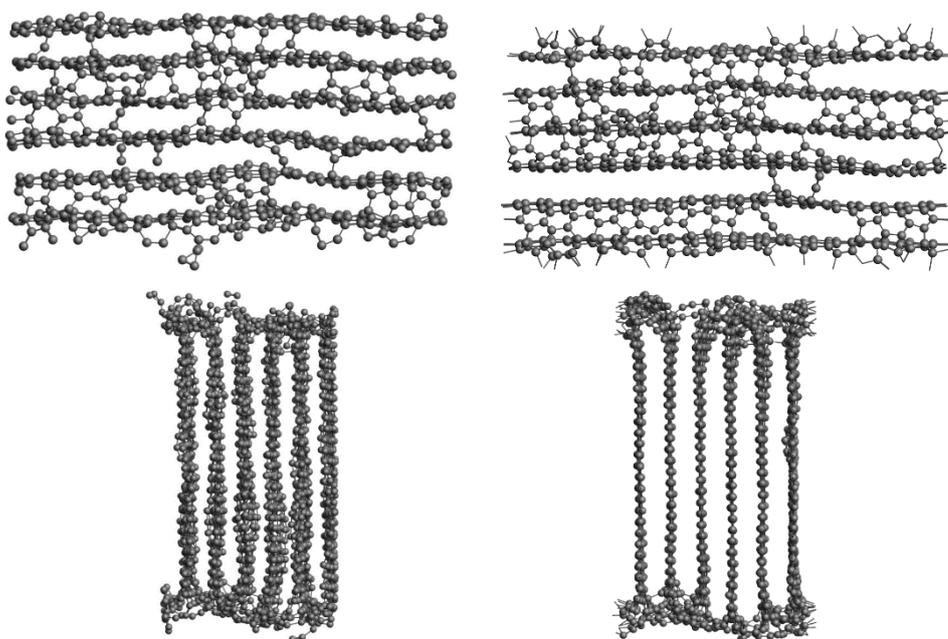
Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 81 - Estrutura vertical 10% I. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.

Figura 82 - Estrutura vertical 10% J. Vista superior (acima) e vista lateral (abaixo), antes (esquerda) e depois (direita) da simulação de annealing



Fonte: elaborada pelo autor. Legenda: carbonos em cinza.