



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# Análise Computacional da Síntese de Membranas de Carbono

*Autor: Augusto Mohr Christmann*

*Orientador: André Rodrigues Muniz*

Porto Alegre, julho de 2016

## Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Membranas	2
2.2 Membranas de carbono	3
2.3 Poliacrilonitrila (PAN)	5
2.3.1 Membranas de carbono de PAN	6
2.4 Simulações de dinâmica molecular	8
2.4.1 Potenciais de interação	10
2.4.2 Cálculo de propriedades do sistema:	12
3 Metodologia Computacional	14
4 Resultados e estudo de caso	16
4.1 Pirólise de cadeia polimérica de PAN	16
4.1.1 Reações observadas e mecanismos	18
4.2 Pirólise de PAN pré-estabilizada	20
4.2.1 Reações observadas e mecanismos	23
4.2.2 Propriedades dos poros da membrana	31
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	33
6 Referências	34

## **Agradecimentos**

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Departamento de Engenharia química pela formação de alto nível e pela estrutura fornecido durante o curso de Engenharia química. Aos professores pelo empenho em transmitir o conhecimento aos alunos.

Ao professor André Rodrigues Muniz por ter aceito a orientação deste Trabalho de Conclusão, ao conhecimento transmitido durante este trabalho e durante os dois anos de iniciação científica e a sua amizade.

À minha irmã Camila Mohr Christmann e á minha avó Norma Olinda Mohr (In memorian) pelos seus conselhos, apoio e cuidados constantes. À minha namorada Cláudia Kuhn pelo companheirismo e amor de todas as horas.

## Resumo

Membranas de carbono (MC) possuem grande potencial de aplicação, pois apresentam elevada permeabilidade e seletividade, devido ao tamanho de seus poros que são próximos a diâmetros moleculares. Graças a sua composição gráfica estas são estáveis quimicamente e mecanicamente podendo ser usadas em separações de misturas em condições severas, como em alta temperatura e produtos corrosivos. Neste trabalho simulações de dinâmica molecular com o potencial reativo Reaxff foram empregadas para estudar o processo de pirólise do polímero Poliacrilonitrila (PAN) para a formação de membranas de carbono. O objetivo é obter um melhor entendimento dos processos físico-químicos envolvidos na transformação polímero→MC visando fornecer informações relevantes para uma melhoria do controle das propriedades do produto final. Foram analisadas duas configurações iniciais: uma do polímero com a sua cadeia original e outra da configuração deste submetido a um processo de pré-estabilização para aumentar a sua estabilidade á altas temperaturas, utilizado comumente. Durante a exposição do PAN em altas temperaturas foi verificada a geração de moléculas gasosas de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> e a transformação das cadeias poliméricas em uma estrutura plana, com poros nanométricos, e com a presença de anéis de carbono que caracterizam estrutura gráfica, que aumentam a resistência da membrana. O aumento da temperatura de processo aumentou a formação de produtos gasosos e do número de estruturas cíclicas de carbono. Verificou-se a formação de poros de 3 até 7 Å de abertura. Os principais mecanismos das transformações puderam ser identificados através da observação dos resultados das trajetórias atômicas fornecidas pela simulação.

## Lista de Figuras

Figura 2.1 - Esquema representativo de um processo de membrana onde uma alimentação é dividida em retido e permeado. ....	2
Figura 2.2 - Representação esquemática de três possíveis mecanismos de difusão de gases em membranas. Adaptado de Ismail, Khulbe e Matsuura (2015). ....	2
Figura 2.3 - Etapas para a produção de uma membrana de carbono. ....	4
Figura 2.4 - Molécula de Acrilonitrila á esquerda e seu homopolimero PAN á direita. ....	5
Figura 2.5 - Representação esquemática da produção de fibras acrílicas com o uso de PAN. Adaptado de Kadolph <i>et al.</i> (1993). ....	5
Figura 2.6 - Membranas de fibra oca com coloides de pratas depositados em sua superfície. ....	6
Figura 2.7 - Imagens de microscópio eletrônico de varredura (SEM) para membranas de fibra oca de PAN: (a) poros do interior da fibra. (b) seção transversal. (c) poros exteriores. ....	6
Figura 2.8 - Mecanismo proposto por Fitzer, Frohs e Heine (1986) para a estabilização química de fibras de carbono baseadas em PAN, tendo como resultado uma estrutura cíclica, com menos hidrogênios e com algumas oxidações. ....	7
Figura 2.9 - Processos de carbonização entre as cadeias poliméricas que acontecem durante a pirólise da estrutura estabilizada de PAN (SAHA; SCHATZ, 2012). ....	8
Figura 2.10 - Comparação entre membrana polimérica (à esquerda) e membrana de carbono de PAN (à direita) (SAUFI; ISMAIL, 2002). ....	8
Figura 2.11 - Forma do Potencial Lennard-Jones com os parâmetros da equação. ....	11
Figura 2.12 - Exemplos de propriedades de moléculas que são consideradas em potenciais de muitos corpos. a) estiramento de ligação química. b) Deformações angulares. c) Ângulos de torção. d) Ângulos impróprios. ....	11
Figura 3.1 - Construção das configurações iniciais para as simulações neste caso a configuração polimérica de PAN, partindo do monômero até uma aglomerado de cadeias poliméricas. Átomos de carbono, nitrogênio e hidrogênio são representados por esferas cinzas azuis e brancas respectivamente. ....	14
Figura 4.1 - Gráfico da evolução da formação das espécies H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> em função da temperatura (de 1 a 2500 K) e do tempo de simulação durante o aquecimento da estrutura polimérica de PAN. ....	17
Figura 4.2 - Gráfico da evolução da formação das espécies H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> em função do tempo de simulação com temperatura constante de 2500 K. ....	17
Figura 4.3 - Gráfico da evolução da formação das espécies H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> em função do tempo de simulação com temperatura constante de 3000 K. ....	18
Figura 4.4 - (a) Resultado de duas reações de ciclização e ligação entre átomos de nitrogênio. (b) Outras estruturas cíclicas que surgem durante o aquecimento da estrutura. ....	19
Figura 4.5 - Exemplos de reações ocorrendo em 1500 K, com as setas 1, 2 e 3 mostrando o percurso dos átomos de hidrogênio no processo, a seta 4 exemplificando o ataque feito	

pela nitrila e a seta 5 mostrando a ligação que foi quebrada devido á ligação com o nitrogênio. ....	19
Figura 4.6 - Exemplo de estrutura resultante de pirólise de PAN à 3000 K, apresentando a formação de estruturas de grafite, caracterizada pela rede hexagonal de átomos de carbono.....	20
Figura 4.7 - Configuração inicial da simulação com PAN estabilizada. ....	21
Figura 4.8 - Gráfico da evolução da formação das espécies H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> em função da temperatura e do tempo de simulação durante o aquecimento da estrutura polimérica de PAN estabilizada. ....	22
Figura 4.9 - Gráfico da evolução da formação das espécies H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> em função do tempo de simulação com a temperatura constante em 2500 K.....	23
Figura 4.10 - Gráfico da evolução da formação das espécies H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> em função do tempo de simulação com a temperatura constante em 3000 K.....	23
Figura 4.11 - Átomos de nitrogênio formando ligações com as cadeias vizinhas, formando lâminas na estrutura, com as setas na direita apresentando o caminho de formação.....	24
Figura 4.12 - Lâminas formadas devido ás ligações entre as cadeias poliméricas, com uma distância média de 3,1 Angstroms entre cada camada.....	24
Figura 4.13 - Mudança na ligação do átomo de hidrogênio que foi atacado pelo nitrogênio. ....	25
Figura 4.14 - Formação da molécula de H <sub>2</sub> a partir de um hidrogênio ligado a um nitrogênio e de outro hidrogênio ligado a um carbono.....	25
Figura 4.15 - Formação de uma molécula de H <sub>2</sub> através da ligação de dois hidrogênio ligados à nitrogênio. ....	26
Figura 4.16 - Formação de molécula de NH <sub>3</sub> com a saída de um nitrogênio da estrutura e formação de um anel de 8 carbonos.....	27
Figura 4.17 - Saída do átomo de nitrogênio da estrutura para se ligar à cadeia vizinha, deixando os carbonos ligados à hidrogênios. ....	27
Figura 4.18 - Formação de anéis de 6 carbonos através da ligação entre as cadeias poliméricas planares.....	28
Figura 4.19 - Formação de anéis de 5 e 7 átomos formados respectivamente por 4 e 6 carbonos e 1 nitrogênio.....	29
Figura 4.20 - Formação de um anel de 7 carbonos, com as setas indicando a direção de formação das novas ligações e os traços indicando as quebras de ligações. ....	29
Figura 4.21 - Formação de um anel de 5 carbonos através da ligação do Nitrogênio com outra cadeia (esquerda) e posterior quebra de uma ligação C-N (meio). ....	30
Figura 4.22 - Formação de 2 anéis de 5 carbonos com quebra de uma ligação C-N.....	30
Figura 4.23 - Anéis de 8 carbonos ocorrendo em 2500 K com a possibilidade de gerar 2 anéis de 5 carbonos seguindo o mecanismos proposto na Figura 4.22. ....	31
Figura 4.24 - Formação de anel de 5 carbonos em 3000 K através da quebra da ligação C-N (esquerda) e hidrogenação e posterior criação da ligação C-C.....	31
Figura 4.25 - Poro gerado por defeito da estrutura apresentando dimensões de 5,15 x 4,24 Å de abertura.....	32

## **Lista de Tabelas**

Tabela 4.1 - Número de anéis de carbono no final de cada simulação .....	28
--	----

**Lista de Símbolos**

a	Aceleração de um corpo
Å	Angstroms
A	Área de filtração
C	Átomo de Carbono
H	Átomo de Hidrogênio
N	Átomo de Nitrogênio
O	Átomo de oxigênio
L	Comprimento de separação
K <sub>b</sub>	Constante de Boltzmann
$\Delta p$	Diferença de pressão efetiva
$\sigma$	Distância que energia potencial igual a zero
E <sub>cin</sub>	Energia cinética média
U	Energia potencial
fs	Femtosegundos
F	Força de interação
m <sub>i</sub>	Massa de um corpo i
$\mu\text{m}$	Micrometro
nm	Nanômetro
ns	Nanosegundos
N	Número de Átomos
$\Delta t$	Passo de tempo
P/L	Permeabilidade
r	Posição de um corpo
p	Pressão
$\varepsilon$	Profundidade do potencial
$\alpha$	Seletividade
T	Temperatura
t	Tempo
Q	Vazão de Alimentação
v	Velocidade de um corpo
V	Volume



---

## Lista de Abreviaturas e Siglas

*LAMMPS – Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*

MD – Molecular Dynamics

NVE – Número de átomos, Volume e Energia

NVP - Número de átomos, Volume e Pressão

NVT - Número de átomos, Volume e Temperatura

PAN – Poliacrilonitrila

ReaxFF - Reactive Force Field

SEM – Scanning Electron Microscopy



## 1 Introdução

Em busca de alta eficiência operacional a tecnologia de separação por membranas tem se mostrado uma alternativa para processos de separação devido à sua capacidade de separação e baixo consumo energético quando comparado à outras tecnologias. Membranas construídas a partir de materiais poliméricos possuem aplicações diversas, porém apresentam limitações quando expostas a solventes orgânicos ou a correntes em alta temperatura que causam a decomposição destas. Membranas de carbono surgem como uma alternativa para estas limitações, sendo obtidas através do tratamento térmico com atmosfera inerte de algum precursor polimérico.

Simulações computacionais tem se tornado uma ferramenta importante para análise e predição em várias áreas do conhecimento, em especial na área de ciência de materiais, devido ao fato de prever as propriedades físicas que estes apresentam, a relação destas com sua estrutura, e apresentar menor custo (tempo e recursos) quando comparados a testes experimentais. Na área de desenvolvimento de novos materiais, por exemplo, há a possibilidade da análise de propriedades de materiais que ainda não foram sequer sintetizados. Graças às simulações em nível atômico é possível observar informação em nível microscópico, como mecanismos de reação, transformações estruturais, que seriam muito difíceis e custosos de se obter experimentalmente.

Este trabalho tem como objetivo estudar o processo de formação de uma membrana de carbono através do tratamento de pirólise aplicado ao polímero Poliacrilonitrila. Utilizando simulações de dinâmica molecular com o uso do potencial reativo Reaxff espera-se observar os mecanismos mais importantes responsáveis pela mudança da estrutura e obter a relação entre as condições de processo com a estrutura final do processo de pirólise.

Primeiramente será apresentada uma revisão bibliográfica a respeito de separação por membranas, membranas de carbono e o método de simulação de dinâmica molecular. A metodologia empregada nos cálculos é descrita na seção seguinte. Por fim, são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Conclusões e trabalhos futuros são mostrados ao final do documento.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Membranas

A tecnologia de separação por membranas baseia-se na separação de misturas através da sua passagem por uma membrana permeável (um filme sólido ou fluido), normalmente paralela ao fluxo, de onde são obtidas duas correntes, o permeado, que são os produtos que passam pela membrana, e o retido, que segue na corrente sem passar pela membrana, conforme representadas na Figura 2.1. Há classificações para os processos de membrana em função do tamanho dos poros da estrutura, como a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa tendo respectivamente 0,1-1  $\mu\text{m}$ , 0,01-0,1  $\mu\text{m}$ , 1 nm – 10 nm e 0,1 nm – 1 nm de faixa de tamanho de poros.

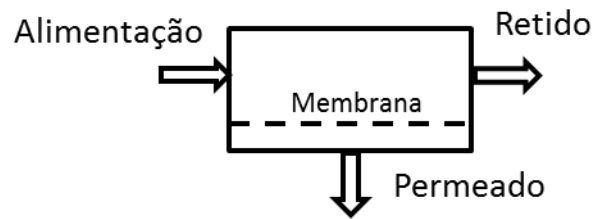


Figura 2.1 - Esquema representativo de um processo de membrana onde uma alimentação é dividida em retido e permeado.

A separação ocorre através dos poros de tamanhos moleculares da membrana que separam seletivamente alguns compostos de outros. Há vários mecanismos propostos para isto. Na Figura 2.12 são apresentados três mecanismos: (a) a Difusão de Knudsen, que ocorre em poros de diâmetro entre 2-50 nm, tal que o percurso livre médio das moléculas é menor do que o comprimento do poro, causando uma frequente colisão das moléculas com as paredes; (b) o mecanismo de peneira molecular, que ocorre quando há poros uniformes e pequenos suficientes que bloqueiam moléculas pelo seu diâmetro cinético e apenas as moléculas pequenas atravessam a membrana; (c) o mecanismo de difusão em superfícies, que ocorre quando o permeado apresenta afinidade pela superfície da membrana, sendo que este é absorvido e migra pela superfície (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

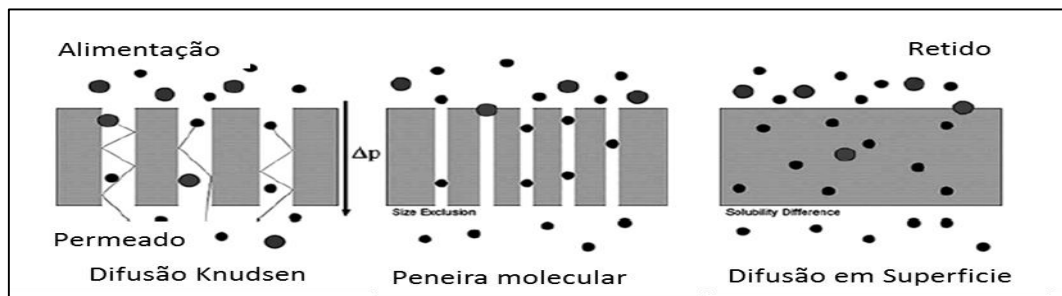


Figura 2.2 - Representação esquemática de três possíveis mecanismos de difusão de gases em membranas. Adaptado de Ismail, Khulbe e Matsuura (2015).

Esta tecnologia de separação tem se mostrado muito útil para a separação de gases e líquidos e oferece grandes vantagens quando comparado aos métodos tradicionais, devido ao seu menor custo de operação e facilidade de integração nos processos. Entre

as aplicações em fase gasosa destacam-se a separação de ar (para geração de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, ou enriquecimento de O<sub>2</sub>), de H<sub>2</sub> (de correntes com CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e hidrocarbonetos) e de CO<sub>2</sub> (de misturas com CH<sub>4</sub> no gás natural). Para aplicações envolvendo líquidos pode-se citar a dessalinização de água, tratamento de efluentes e separação de correntes industriais quando apresentam azeótropos (SALLEH; ISMAIL, 2015).

O desempenho de membranas é caracterizado por dois parâmetros. Uma delas é a permeabilidade definida na Equação 2.1, que determina o fluxo de permeado por comprimento de membrana sob dadas condições de vazão de alimentação (Q), Área de filtração (A) e uma diferença de pressão efetiva entre cada lado da membrana ( $\Delta P$ ), que por sua vez é função da pressão hidrostática e da pressão osmótica causada pela diferença de concentração. A outra característica é a seletividade da membrana, definida como a razão entre as permeabilidades de dois compostos (Equação 2.2), determinando o nível de separação que pode ser obtido entre os compostos A e B.

$$\frac{P}{L} = \frac{Q}{A\Delta P} \quad (2.1)$$

$$\alpha_{(A/B)} = \frac{(P/L)_A}{(P/L)_B} \quad (2.2)$$

Na construção de membranas são usados materiais poliméricos, como poliamidas e resinas fenólicas, e compostos inorgânicos, dos quais são usados comercialmente o vidro, metais, alumina, zircônia, zeólitas e carbono. Dependendo das correntes a serem separadas e das condições envolvidas, seleciona-se o material de construção, levando-se em conta também o custo da matéria prima e do processo de produção. As membranas poliméricas apresentam as vantagens de sua matéria prima ser barata e produzidas em larga escala e o seu processo de produção ser simplificado, já as membranas inorgânicas apresentam custo de produção mais elevado, porém são mais estáveis perante as condições de operação e correntes a serem separadas (DRIOLI; BARBIERI, 2011).

## 2.2 Membranas de carbono

Membranas de carbono derivadas de membranas poliméricas oferecem melhores permeabilidades seletivas do que membranas de polímeros e ainda podem ser usadas em ambientes severos onde estas não podem ser aplicadas, como em altas temperaturas ou em processos envolvendo fluidos corrosivos. Porém, devido à alta concentração de carbono, sua fragilidade dificulta o manuseio e limita suas aplicações. Estas apresentam como mecanismo de separação predominante a peneira molecular. Um diferencial é a possibilidade de obter tamanhos de poros diversos a partir de um mesmo precursor de acordo com o processo de produção (CENTENO; FUERTES, 1999).

Membranas de carbono podem ser suportadas, sendo do tipo tubular ou plana e fazem o uso de algum suporte onde é depositada a membrana, tipicamente metal ou cerâmico, proporcionando uma maior estabilidade mecânica. Podem também ser não suportadas, como as do tipo fibra oca, plana e tubo capilar, as quais são mais fracas mecanicamente por serem seu próprio suporte e devido a fragilidade da estrutura

carbônica. Entres estas, as de fibra oca são preferidas devido ao seu custo baixo, alta densidade de empacotamento e alto desempenho de separação (SALLEH; ISMAIL, 2015).

A preparação de membranas de carbono é explicada por Drioli e Giorno (2010) e envolve etapas que devem ser cuidadosamente controladas e otimizadas. Pode-se dividir em cinco etapas sequenciais a preparação de membranas de carbono: seleção do material precursor, preparação da membrana polimérica, pré-tratamento do precursor, processo de pirólise e pós tratamento da membrana pirolisada, conforme esquematizadas na Figura 2.3, e serão melhor explicadas abaixo.



Figura 2.3 - Etapas para a produção de uma membrana de carbono.

Deve-se usar precursores livres de defeitos, visto que a qualidade das membranas poliméricas estão diretamente ligadas à qualidade das membranas de carbono. Duas características são importantes: a termoresistência, que garante que não haverá quebras durante o aquecimento, e a distribuição polimérica pois a membrana de carbono irá manter a estrutura de seu precedente. Inúmeros precursores têm sido utilizados, como celulose, fenol formaldeído, poliamidas, com destaque para as poliimidaz aromáticas que se apresentam como as melhores em termos de propriedades de separação e mecânicas. Contudo estas são comercialmente caras e obtidas apenas em escala laboratorial. Portanto outras alternativas poliméricas devem ser consideradas para reduzir custos e tempo na fabricação de membranas, sendo que menos de 10 materiais poliméricos termoestáveis tem sido aplicados na fabricação de membranas, um número pequeno comparado com milhares de polímeros que foram sintetizados e estudados (LI; ZHENG; CHUNG, 2013).

Os pré-tratamentos (químicos ou físicos) são aplicados em membranas poliméricas para garantir a estabilidade e preservação do precursor durante o processo de pirólise. Nos processos químicos a oxidação é importante e usada para vários precursores, em todos os casos o tratamento contribui para a estabilização de estruturas assimétricas. Outros processos são aplicados, empregando tratamentos químicos com hidrazina e dimetilformamida, por exemplo, onde as membranas são submergidas em soluções apropriadas e depois são lavadas e secadas, com a finalidade de limpar os poros da estrutura. Nos processos físicos podem ser feitos alongamentos da estrutura que removem defeitos da superfície, atenuam variações de diâmetro e elevam a orientação molecular.

O processo de pirólise ocorre na faixa de temperaturas de 500 a 1000 °C sob vácuo ou atmosfera inerte. Este processo remove muitos dos heteroátomos presentes originalmente e há a formação de carbono amorfo que exibe uma distribuição de microporos que apresentam uma ordem específica de tamanho. As propriedades de transporte de uma membrana de carbono são dependentes de estrutura e do tamanho dos poros, sendo que a temperatura de pirólise tem grande influência nestas características. Tipicamente, um aumento na temperatura leva a membranas mais compactas, cristalinas e geralmente a um aumento na seletividade e uma diminuição na permeabilidade de gases.

Pós tratamentos são feitos para ajustar a estrutura dos poros e as propriedades de separação que são desejadas. A pós oxidação é aplicada para aumentar o volume dos poro, mas a distribuição destes não é alterada. A seletividade pode ser alterada através da inserção de espécies orgânicas no sistema poroso através de deposição química em fase vapor.

### 2.3 Poliacrilonitrila (PAN)

PAN é um polímero produzido a partir do monômero acrilonitrila com a fórmula  $(C_3H_3N)_n$ , cuja estrutura é apresentada na Figura 2.4. É uma fibra rígida com temperatura de transição vítrea de 120 °C, praticamente insolúvel em vários solventes, porém solúvel em dimetilformamida (DMF) com saturação com 25% em massa, com baixa plasticidade térmica e alto ponto de decomposição (317 °C). Devido a estas propriedades e à sua alta composição de carbono (67,9% em massa) é o um dos precursores mais adequado para fibras de carbono de alta performance, sendo usado com grande frequência na produção destas.

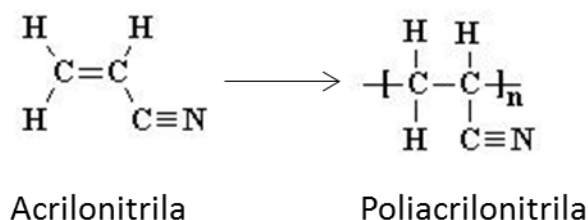


Figura 2.4 - Molécula de Acrilonitrila á esquerda e seu homopolímero PAN á direita.

O PAN é largamente utilizado como precursor para a manufatura de materiais a base de carbono com propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas interessantes e com alta resistência térmica e química, possibilitando aplicações em filtração, sistemas de reserva de energia e tecidos. É usado também como copolímero, como por exemplo na borracha ABS, sendo misturado com estireno e butadieno. Uma fibra acrílica deve ter na sua composição no mínimo 85% de PAN com a adição de co-monômeros, como metacrilato de metila e acetato de vinila, que dão flexibilidade e afinidade com corantes artificiais; O processo de produção de fibras acrílicas é esquematizado na Figura 2.5.

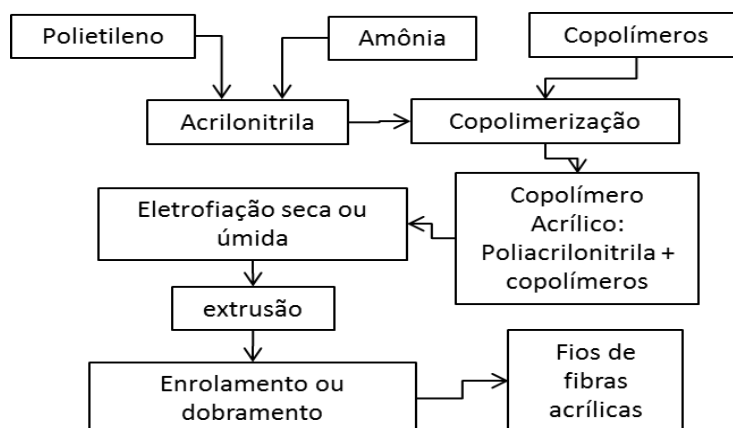


Figura 2.5 - Representação esquemática da produção de fibras acrílicas com o uso de PAN. Adaptado de Kadolph *et al.* (1993).

PAN tem sido usada para a construção de membranas poliméricas de fibra oca, Anka e Balkus (2013) através da técnica de eletrofiação, mostraram que pode-se obter

membranas com diâmetros internos de 100 a 1200 nm e externos de 500 a 1400 nm, com as quais foram filtradas correntes do corante índico carmin e de cloreto de sódio obtendo respectivamente 100% e 97% de purificação. Diversos estudos mostram variantes destas membranas poliméricas. Por exemplo, é apresentado na Figura 2.6 um exemplo de compósito feito por Gunawan *et al.* (2011), onde uma camada externa de colóides de prata foi aplicada para atuar como uma barreira desinfetante. Esta foi testada em uma mistura contendo o micro-organismo *E. Coli* e obteve-se uma melhora nas atividades antimicrobianas da membrana. Para testar separações gasosas Li *et al.* (2013) utilizaram as membranas ilustradas na Figura 2.7 e obtiveram uma seletividade de 2.2 para a mistura O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e de 11.8 para a mistura CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

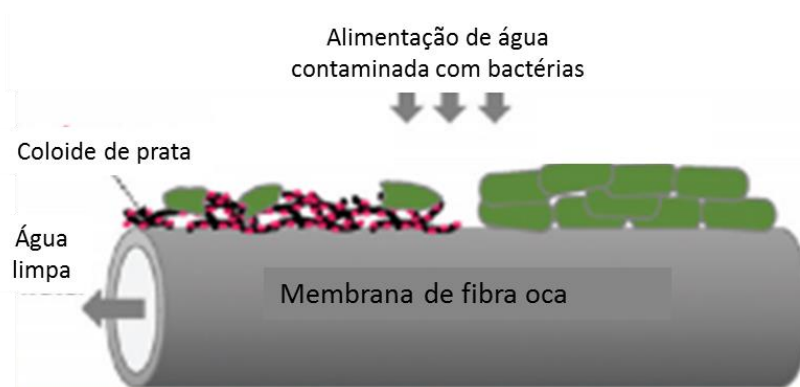


Figura 2.6 - Membranas de fibra oca com colóides de pratas depositados em sua superfície.

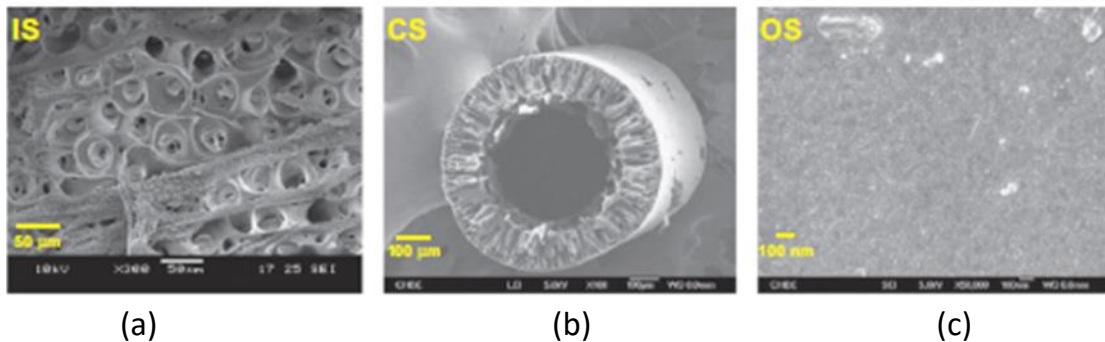


Figura 2.7 - Imagens de microscópio eletrônico de varredura (SEM) para membranas de fibra oca de PAN: (a) poros do interior da fibra. (b) seção transversal. (c) poros exteriores.

### 2.3.1 Membranas de carbono de PAN

Devido a sua propriedade termofixa e seu baixo custo de produção as membranas poliméricas de PAN mostram-se propícias para produção de membranas de carbono. Saufi e Ismail (2002) desenvolveram membranas de carbono não suportadas do tipo fibra oca usando uma membrana deste polímero, esta produzida através da técnica de fiação úmida, então estas membranas passaram pela etapa de estabilização com uma oxidação previamente à pirólise.



O processo de oxidação foi estudado por David e Ismail (2003) e é feito entre 200 e 300 °C, com uma significativa perda de massa em temperaturas superiores a 300 °C, sob uma atmosfera de gás O<sub>2</sub> por cerca de 30 minutos. Nesta etapa ocorre a ciclização e desidrogenação das cadeias poliméricas, cujo mecanismo é ilustrado na Figura 2.8. O resultado deste processo é uma fibra termicamente estável e altamente orientada. É possível fazer uma estabilização do material sob atmosfera inerte tal que se obtenha apenas a ciclização das cadeias.

O processo de pirólise foi conduzido em atmosfera inerte em temperaturas variadas, desde 400 °C até temperaturas de 800 °C ou superiores. Com a mudança da temperatura há mudanças na morfologia e na estrutura da membrana obtida. Mais especificamente, com o aumento da temperatura há um aumento do número de poros no lado exterior, devido à geração de gases que permeiam pela matriz polimérica, e uma diminuição do diâmetro interior passando do inicial de 300 µm para 249 µm e 219 µm com temperatura de pirólise de 500 °C e 600 °C. Com o aumento da temperatura de pirólise há um aumento do diâmetro médio dos poros de 11,19 Å em 500 °C para 13,13 Å em 800 °C. O tamanho destes é muito menor do que o tamanho de poro observado em membranas poliméricas de PAN, segundo Scharnagl e Buschatz (2001) o tamanho médio dos poros destas é definido de acordo com o processo de produção e varia entre 67 a 377 Å.

Durante a pirólise há a quebra de cadeias, formação de subprodutos e ligações entre cadeias dependendo da evolução do processo. A principal reação esperada é apresentada na Figura 2.9 com os principais subprodutos da pirólise sendo HCN, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, com formações de pequenas quantidades de H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Na Figura 2.10 é apresentada uma fotografia de microscopia eletrônica de varredura (SEM) comparando as membranas antes e após o processo de pirólise, na qual pode-se ver uma separação da região entre o diâmetro inferior e exterior nas membranas de carbono que não havia no seu precursor, este apresentava a região cheia e era a responsável por dar uma alta seletividade e uma baixa permeabilidade, esta separação vazia das membranas de carbono dá a característica de permeabilidade e a as restrições físicas feitas pelos poros dão a alta seletividade.

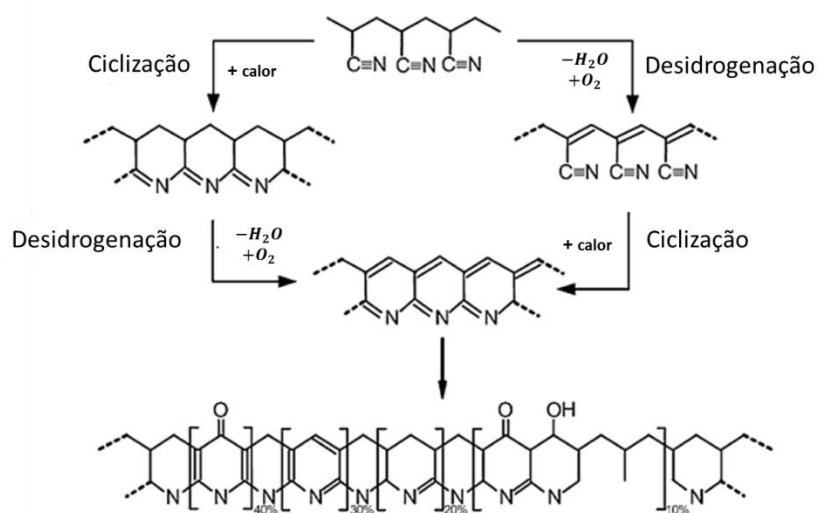


Figura 2.8 - Mecanismo proposto por Fitzer, Frohs e Heine (1986) para a estabilização química de fibras de carbono baseadas em PAN, tendo como resultado uma estrutura cíclica, com menos hidrogênios e com algumas oxidações.

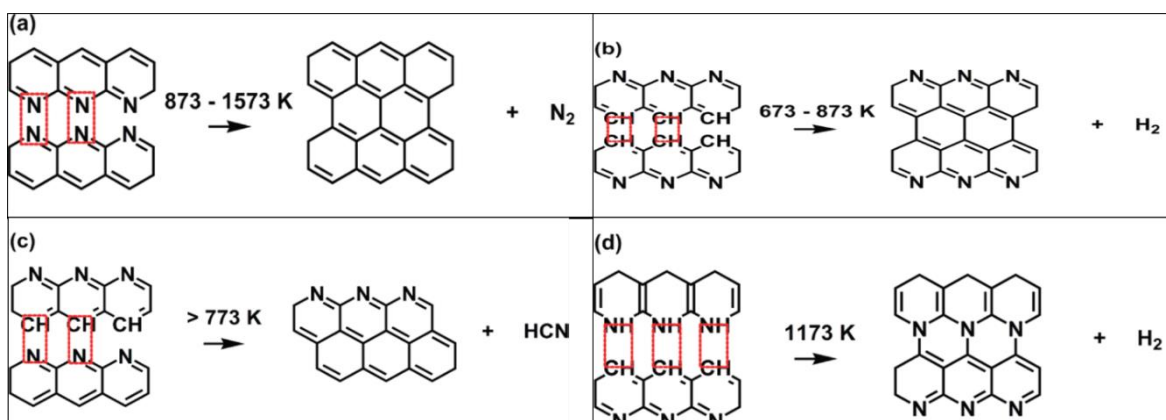


Figura 2.9 - Processos de carbonização entre as cadeias poliméricas que acontecem durante a pirólise da estrutura estabilizada de PAN (SAHA; SCHATZ, 2012).

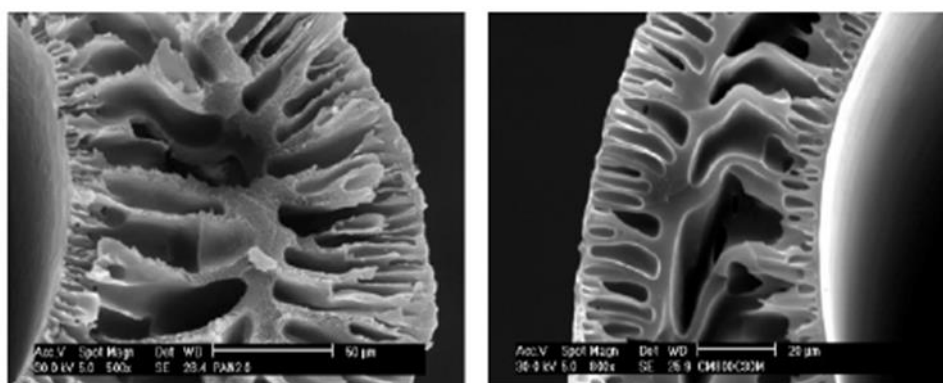


Figura 2.10 - Comparação entre membrana polimérica (à esquerda) e membrana de carbono de PAN (à direita) (SAUFI; ISMAIL, 2002).

## 2.4 Simulações de dinâmica molecular

Dinâmica Molecular (MD) é um método de simulações em nível atômico, considerando átomos de uma fase sólida ou fluida como um sistema de muitos corpos que interagem entre si, seguindo as leis da mecânica clássica (FRENKEL; SMIT, 2004). Esta ferramenta de simulação tem evoluído muito nos últimos 50 anos, sendo a primeira vez reportado por Alder e Wainwright (1957) para modelar um fluido de esferas rígidas com 32 partículas. Entretanto, atualmente é capaz não apenas de simular diversos sistemas, mas também de prever estruturas complexas, como, por exemplo, mostram os estudos de Park, Lee e Shin (2015) sobre a formação de bionanoestruturas artificiais.

Ao simular um sistema é possível observar as configurações de equilíbrio para cada condição como também observar a trajetória transiente entre os pontos de equilíbrio, podendo ser aplicados a sistemas na ausência ou presença de reações. Por exemplo quando é estudada uma reação química, além de verificar quais os produtos formados a

partir dos reagentes, é possível estudar todo o mecanismo de reação que ocorreu antes da formação dos produtos. Outro exemplo são os estudos de propriedades mecânicas, além de determinar a deformação e a tensão de ruptura (onde é necessária a predição de quebra de ligações) é possível verificar como cada estrutura se comporta quando tensionada ou verificar pontos que deixam o material mais fraco ou mais resistente.

Devido à proliferação de computadores com multiprocessadores e a eficientes códigos de paralelização é possível atualmente conduzir simulações contendo na ordem de milhões de átomos, em estruturas da ordem de micrometros e calcular trajetórias que chegam a 100 ns por dia (KLEIN; SHINOBA, 2008).

Para obter as informações da dinâmica em nível molecular é feita a integração numérica das equações do movimento para um sistema de muitos corpos, seguindo as equações abaixo:

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N F_{ij} \quad (2.3)$$

$$F_{ij} = \frac{-\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \quad (2.4)$$

$$v_i = \frac{dr_i}{dt} \quad (2.5)$$

sendo  $r_i$  sendo o vetor das posições,  $v_i$  o vetor das velocidades,  $m_i$  a massa da espécie  $i$ ,  $r_{ij}$  a distância entre as espécies  $i$  e  $j$ ,  $F_{ij}$  a força de interação entre as espécies  $i$  e  $j$  e  $U(r_{ij})$  sendo o potencial de interação entre as espécies  $i$  e  $j$ .

Para se obter as soluções do sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) é necessário um algoritmo de integração numérica. Uma grande variedade está disponível na literatura e em pacotes computacionais livres e comerciais. Uma importante característica de métodos de integração em simulações MD é a reversibilidade no tempo e as condições de conservação de propriedades como momentum e energia total do sistema (RAPAPORT, 2004).

O métodos de integração de sistemas das EDOs em simulações MD mais usados são conhecidos como métodos de Verlet, que foi o primeiro a aplicar tais métodos para simulações moleculares em 1967. Porém estes já eram conhecidos a um longo tempo sendo usado em 1907 por Stormer, para descrever a trajetória de partículas elétricas em um campo magnético, e sua primeira utilização foi em 1791 por Delambre. A seguir as equações para o método de Verlet (*velocityVerlet*) são apresentadas (FRENKEL; SMIT, 2002).

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{a(t)\Delta t^2}{2} + O(\Delta t^4) \quad (2.6)$$

$$v(t + \Delta) = v(t) + \frac{\Delta t}{2}(a(t) + a(t + \Delta t)) \quad (2.7)$$

Estas equações podem ser obtidas através da expansão em séries de Taylor e das posições  $(r(t))$  e suas derivadas  $(v(t)$  e  $a(t))$  no instante  $t$  em termos do passo de tempo  $(\Delta t)$ . Na resolução destas equações o termo  $a(t)$  (aceleração) é substituído por  $F(t)M^{-1}$  obtido das equações do movimento mostradas acima (Equações 2.3, 2.4 e 2.5). Outra

variação dos métodos de Verlet bastante utilizada é o método *LeapFrog*, este possui equações semelhantes às apresentadas, porém o cálculo das posições é feito usando um passo de tempo inteiro ( $\Delta t$ ) e as velocidades são calculadas usando meio passo de tempo ( $\frac{\Delta t}{2}$ ). O passo de tempo utilizado deve ser o maior possível para diminuir o custo computacional, porém deve ser menor do que a dinâmica dos movimentos moleculares, que são da ordem de femtosegundos ( $10^{-15}$  s) (FRENKEL; SMIT, 2002).

#### 2.4.1 Potenciais de interação

A escolha do potencial de interação entre os átomos envolvidos para calcular as forças interatômicas (Equação 2.4) é baseada nas espécies químicas envolvidas e dos fenômenos a serem observados. Do ponto de vista geral, há duas classes de potenciais: os potenciais de pares (*pair potentials*) e os potenciais de muitos corpos (*many-body potentials*).

Os potenciais de pares consideram as interações apenas entre pares de átomos ou moléculas, sendo a força de interação dada em função apenas da distância entre os átomos. Estes potenciais possuem custo computacional inferior comparado aos de muitos corpos.

Dentre os potenciais de pares, o potencial de Lennard-Jones é o mais utilizado (RAPAPORT, 2004), sendo equacionado por

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.8)$$

onde  $r_{ij}$  é a distância entre dois átomos  $i$  e  $j$ . Este potencial apresenta dois parâmetros específicos para cada espécie química: o parâmetro  $\sigma$  corresponde à distância  $r$  em que a energia potencial é zero (associado ao tamanho da espécie), e o parâmetro  $\varepsilon$  é o tamanho do poço de energia (associado à força de interação), conforme ilustrado na Figura 2.11. No ponto de mínima energia, a força exercida no átomo é zero (distância de equilíbrio) sendo a distancia interatômica igual a  $2^{1/6}\sigma$ . Como é apresentado na Equação 2.8 e na Figura 2.11 ele possui um termo para representar as forças atrativas, representado pelo termo  $-r_{ij}^{-6}$  que predominam quando  $r_{ij} > 2^{1/6}\sigma$ , e outro para as forças repulsivas, representada pelo termo  $r_{ij}^{-12}$  que predominam quando  $r_{ij} < 2^{1/6}\sigma$  (ATKINS; DE PAULA, 2010). Este potencial representa apenas as forças interatômicas devido às interações de van der Waals e não representa as energias devido as ligações químicas.

Apesar deste potencial possuir uma forma simples, é utilizado para calcular várias propriedades onde as interações interatômicas de curto alcance são importantes, como coeficientes de difusão (LEE, 2008) e viscosidade (HOOVER *et al.*, 1980). Além de servirem para descrição de forças de van der Waals em potenciais interatômicos mais complexos. Existem outros potenciais de pares que calculam as forças de interação associadas a ligações químicas, simulando estas interações com funções harmônicas.

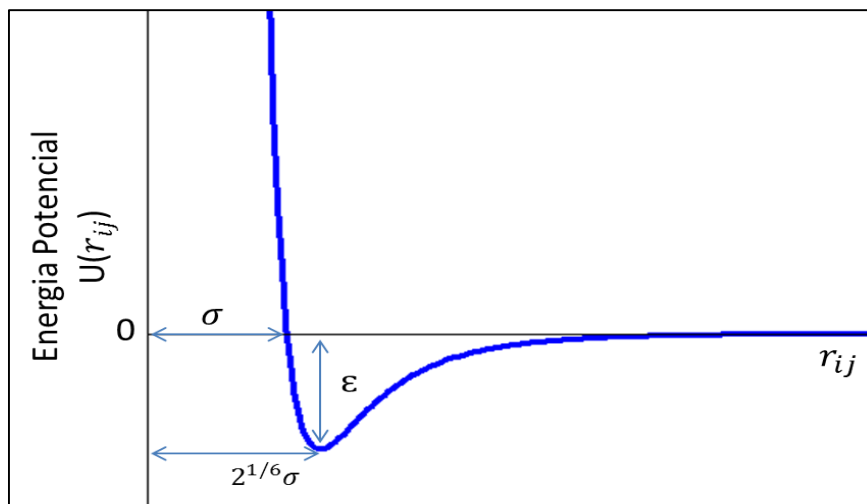


Figura 2.11 - Forma do Potencial Lennard-Jones com os parâmetros da equação.

Os potenciais de muitos corpos calculam a energia potencial não só em função de cada par de elementos, mas também em relação aos vizinhos destes (três ou mais átomos). Na Equação (2.9) é apresentada uma forma geral destes potenciais com contribuições de várias interações entre os átomos, sendo que em potenciais de pares utiliza-se apenas o primeiro termo desta equação.

$$U_N = \sum_i \sum_{<j} U_{ij} + \sum_i \sum_{<j} \sum_{<k} U_{ijk} + \dots + U_{123\dots N} \quad (2.9)$$

Com estas contribuições é possível levar em conta fenômenos que afetam a geometria de cada molécula, como estiramentos e deformações angulares no plano e fora do plano, conforme ilustradas na Figura 2.12. Nota-se que apenas o estiramento de ligações poderia ser representada por um potencial de pares, porém de forma diferente visto que em potenciais de muitos corpos pode-se introduzir o conceito de tipos de ligações, sendo que dois átomos do mesmo elemento podem possuir ligações diferentes, como ligações sigma e pi (MELKER, 2009).

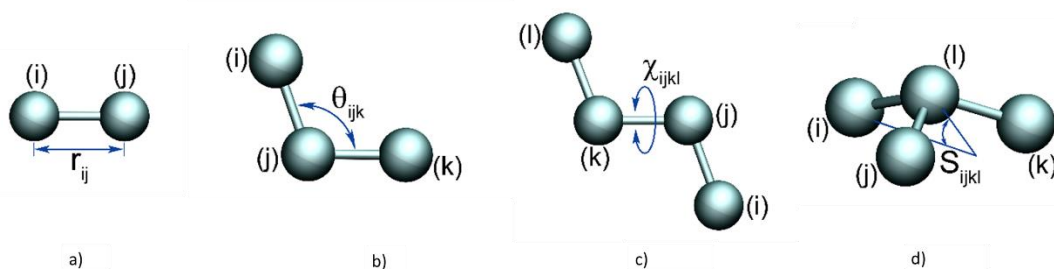


Figura 2.12 - Exemplos de propriedades de moléculas que são consideradas em potenciais de muitos corpos. a) estiramento de ligação química. b) Deformações angulares. c) Ângulos de torção. d) Ângulos impróprios.

Na sua forma convencional, potenciais de muitos corpos são adequados para descrever sistemas não reativos, levando em conta interações intramoleculares (ligações) associadas aos ângulos e comprimentos de ligação, forças de van der Waals e Coulômbicas, tal que a conectividade entre os átomos se mantenha durante todo o processo. Portanto estes são inadequados para modelar formação e quebras de ligação,

sendo que para este propósito foram criados os potenciais *reativos*, que incluem em sua formulação termos de interação que dependem da conectividade atômica. A descrição de eventos de quebra e formação de ligações, intrinsecamente associados a alterações na estrutura eletrônica das moléculas são obtidos de forma empírica, sendo os parâmetros do potencial estimados usando resultados obtidos com cálculos quânticos, que, apesar de atualmente ser acessível e usada como guia teórico, possuem um custo computacional que a mantém em escalas limitadas e inadequada para análises da evolução dinâmica de um sistema contendo muitos átomos. Os potenciais reativos fazem então uma ligação entre a descrição quântica e a clássica do sistema, prevendo mudanças nas ligações eletrônicas com um custo computacional menor e muitas vezes com a mesma acurácia do que a obtida pela mecânica quântica (VAN DUIN *et al.*, 2016).

O potencial reativo ReaxFF foi originalmente desenvolvido para representar hidrocarbonetos, porém foi estendido para outros elementos como oxigênio, nitrogênio, flúor, ferro, silício, entre outros, tendo estudos reportados com sistemas como reações orgânicas, decomposição de explosivos, decomposições térmicas, catálise heterogênea e propagação de fratura em cristais de silício (VAN DUIN *et al.*, 2016). A energia total de um sistema é dada por uma soma de diferentes contribuições como mostrado a seguir:

$$E_{\text{sistema}} = E_{\text{ligação}} + E_{\text{penalidade}} + E_{\text{ângulo}} + E_{\text{torsão}} + E_{\text{VdWaals}} + E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{específica}} \quad (2.10)$$

A energia de ligação é descrita através do conceito de ordem de ligação, uma função contínua que descreve as ligações usando a distância relativa entre os átomos e parâmetros estimados. A energia de penalidade é aplicada para evitar um número de coordenação elevado, baseado nas leis de valência atômica para um dado elemento. As energias de ângulo e torsão são baseadas nos ângulos das ligações entre dois ou três átomos da molécula. As energias de VdWalls e Coulomb são obtidas respectivamente pelo potencial de Morse e pela lei de Coulomb de modo a descrever as interações intermoleculares (van der Waals e eletrostáticas), sendo as cargas parciais calculadas usando a eletronegatividade e dureza de cada elemento. O termo de energia específica é utilizado quando é requerido obter propriedades particulares que não são geralmente incluídas (RUSSO JR.; VAN DUIN, 2011). Uma descrição completa das funções envolvidas na determinação de cada termo desta energia total é dada em Van Duin *et al.* (2001).

#### 2.4.2 Cálculo de propriedades do sistema

As propriedades de interesse podem ser obtidas através das posições e velocidades que são obtidos pela integração das equações do movimento. Em cada passo de tempo das simulações são gerados *microestados*, no contexto de termodinâmica estatística, para um dado conjunto de condições (temperatura, pressão, volume, energia total). Para ser feita a ligação entre medidas microscópicas e variáveis macroscópicas de interesse é usada a chamada hipótese *ergódica*, que declara que propriedades macroscópicas do sistema podem ser estimadas através da média temporal das propriedades medidas em cada microestado. As variáveis mais comuns a serem obtidas são as propriedades termodinâmicas temperatura e pressão. A primeira é calculada através da energia cinética média e do número de graus de liberdade das moléculas e a última é definida em termos da expressão virial (RAPAPORT, 2004).

$$\overline{E_{cin}} = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad (2.11)$$

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \overline{E_{cin}} \quad (2.12)$$

$$pV = NkT + \frac{1}{3} \left( \sum_{i < j}^N r_{ij} F_{ij} \right) \quad (2.13)$$

Sendo as posições, velocidades e forças de interação obtidas pela simulação MD. Naturalmente as simulações seguem o *ensemble* NVE, isto é, durante a simulação o número de moléculas, o volume e a energia são constantes (equivalente a um sistema fechado e adiabático), porém para alguns fins é necessário manter outras propriedades constantes como nos conjuntos (*ensembles*) NVT (número de moléculas, volume e temperatura constantes) e NPT (número de moléculas, pressão e temperatura constantes). Para tanto são usados algoritmos para controle de temperatura e pressão, chamados de termostatos e barostatos, que simulam respectivamente trocas de calor com o ambiente a uma dada temperatura e aplicação de uma pressão externa sobre o sistema. Exemplos destes métodos podem ser encontrados em Rapaport (2004).

### 3 Metodologia Computacional

Para a condução das simulações de dinâmica molecular são necessárias três etapas: construção da configuração inicial (posição dos átomos do sistema), execução da simulação e processamento dos dados obtidos.

Na Figura 3.1 são apresentadas as etapas para a construção da estrutura inicial. Partindo-se da estrutura do monômero, foram usadas operações matriciais para construir a molécula de polímero, através da replicação da mesma (30x). Estas cadeias por sua vez também foram replicadas, de forma a criar uma amostra de polímero (contendo  $5 \times 5 = 25$  cadeias). Todas estas operações foram feitas usando rotinas no software Scilab.

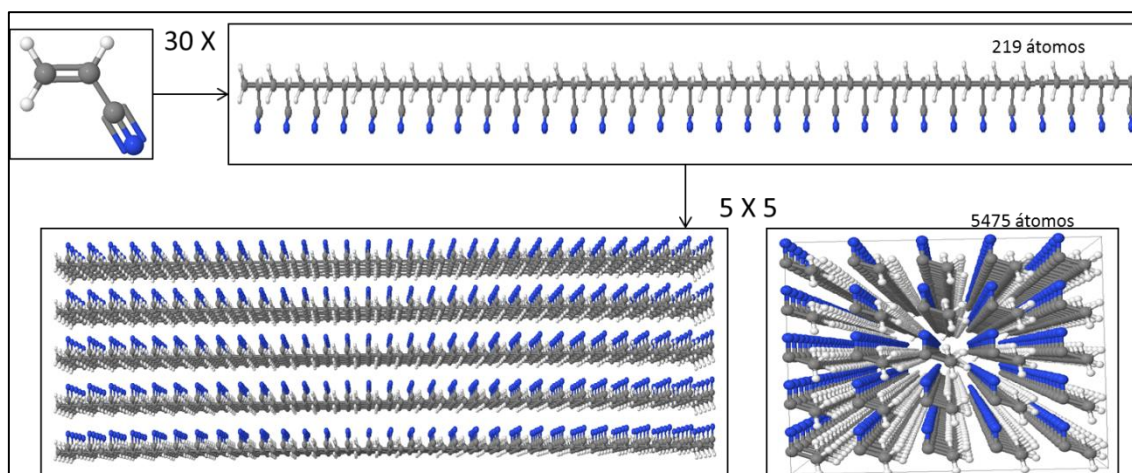


Figura 3.1 - Construção das configurações iniciais para as simulações neste caso a configuração polimérica de PAN, partindo do monômero até uma aglomerado de cadeias poliméricas. Átomos de carbono, nitrogênio e hidrogênio são representados por esferas cinzas, azuis e brancas respectivamente.

Para executar as simulações foi utilizado o pacote computacional *LAMMPS – Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*, que é um software de código aberto para simulações de dinâmica molecular (PLIMPTON, 1995). O potencial de interação utilizado foi o potencial reativo ReaxFF com a parametrização feita por Liu *et al.* (2011), na qual foram implementadas melhorias na descrição das forças de dispersão molecular (forças de London). São necessários três arquivos de entrada para serem feitas as simulações: o arquivo com as coordenadas da configuração inicial, um arquivo de parâmetros para o potencial de interação e um arquivo com as configurações da simulação.

O passo de tempo utilizado foi de 0,2 fs, adequado para o sistema em questão, sendo que para simular 1 ps são necessários então 5000 passos de tempo. O tempo total das simulações foram de até 300 ns. As simulações foram conduzidas no *ensemble* NVT usando o método de Nosé-Hoover para controle de temperatura (Rapaport, 2004).

A temperatura inicial foi de 1 K e então era feito o aquecimento em forma de rampa até 300 K e depois até outras temperaturas superiores requeridas pela pirólise. Este procedimento de aquecimento brando é feito para garantir a estabilidade da estrutura no início da simulação, visto que esta pode inicialmente apresentar uma energia potencial elevada devido as manipulações artificiais para criação das estruturas iniciais; se este procedimento não for conduzido, podem ocorrer o rompimento prematuro e artificial da estrutura no início da simulação.



O tempo gasto para conduzir as simulações é função do tamanho do sistema e do potencial interatômico utilizado. Um dos sistemas com 5475 átomos simulado em 24 processadores teve uma performance média de simulação de 3 passos de tempo por segundo, levando em conta que cada simulação foi conduzida por 1,5 milhões de passos de tempo ficando com a média de 140 horas de tempo do processamento. As simulações foram conduzidas no Centro de Supercomputação da UFRGS (CESUP/UFRGS).

Os resultados obtidos nas simulações como as coordenadas atômicas e propriedades do sistema são escritos em arquivos. O arquivo com as coordenadas atômicas é atualizado a cada passo de tempo, neste caso usou-se dois tipos de arquivos de coordenadas: a extensão xyz, que é visualizada no programa Jmol e imprime apenas 1 arquivo durante toda a simulação, e a extensão cfg que é visualizada no programa Atomeye e é criado 1 arquivo a cada passo de tempo. Esta extensão se torna vantajosa quando há uma simulação muito longa e o arquivo xyz apresenta um tamanho grande. É usado o arquivo de saída da simulação que imprime as propriedades que foram calculadas a cada passo de tempo como temperatura, pressão e energia potencial para verificar se a simulação está ocorrendo como esperado.

Outros arquivos de saída que foram utilizados são os arquivos que imprimem as espécies moleculares presentes e a quantidade de cada uma e o arquivo que imprime as ligações que cada átomo está fazendo e a ordem de ligação que está sendo considerada no potencial de interação. Todos estes arquivos de saída tem a configuração de serem impressos a cada certa quantidade de passos de tempo.

## 4 Resultados e estudo de caso

Conforme discutido no Capítulo de introdução, o objetivo deste trabalho é estudar o processo de pirólise de PAN para a síntese de membranas de carbono usando simulações de dinâmica molecular reativa, de forma a identificar os mecanismos envolvidos na transformação, permitindo um maior entendimento do processo. Foram conduzidas simulações da pirólise de duas estruturas, uma referente a uma amostra de PAN e outra para PAN estabilizada. Para esta última, foi definida uma estrutura representativa do resultado do processo de estabilização aplicado a uma membrana de PAN, esta é apresentada como a molécula intermediária na Figura 2.8 sem a presença de oxigênios na sua estrutura, é uma molécula cíclica devido à quebra da ligação tripla C-N e com alguns hidrogênios retirados.

### 4.1 Pirólise de cadeia polimérica de PAN

A estrutura inicial para a amostra de PAN é apresentada na Figura 3.1, contendo 5475 átomos em uma caixa de simulação com dimensões de  $2,01 \times 2,05 \times 8,5$  nm<sup>3</sup> resultando em uma densidade de 1,6 g/cm<sup>3</sup>. Esta estrutura foi submetida a altas temperaturas empregando rampas de aquecimento sendo subsequentemente mantido em uma temperatura final constante. Duas sequências foram empregadas:

Sequência 1:

- Aquecimento em rampa de 1 a 300 K em 200000 passos de tempo resultando em 40 ps de simulação.
- Aquecimento em rampa de 300 até 2500 K em 120 ps (18 K/ps).
- Temperatura constante de 2500 K durante 200 ps.

Sequência 2:

- Aquecimento em rampa de 1 a 300 K em 200000 passos de tempo resultando em 40 ps de simulação.
- Aquecimento em rampa de 300 até 2500 K em 120 ps (18 K/ps).
- Aquecimento em rampa de 2500 até 3000 K em 60 ps (8 K/ps).
- Temperatura constante de 3000 K durante 240 ps.

As temperaturas empregadas por Saufi e Ismail (2002) para a pirólise de membranas poliméricas de Pan foram de 500 a 900 °C e o tempo de permanência na temperatura de pirólise de 30 min, porém nas simulações de dinâmica molecular reativa é necessário empregar temperaturas maiores que as usadas no experimento real, de forma que os fenômenos de interesse (reações neste nosso caso) possam ser observados na escala de tempo atingida pela metodologia (nanossegundos). Este procedimento é comumente usado neste tipo de estudo e os resultados geralmente estão em concordância com resultados experimentais.

Ao chegar à temperatura de 1000 K é observada a decomposição inicial do polímero e formação de moléculas de N<sub>2</sub>, e ao chegar a 1400 K verifica-se também a formação de moléculas de H<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>. Na Figura 4.1 é apresentada a evolução da formação destas

espécies em função do tempo de simulação e em função da temperatura. Nas Figura 4.2 e Figura 4.3 apresenta-se a evolução das espécies formadas quando foi mantida a temperatura constante em 2500 e 3000 K, partindo do resultado da simulação de rampa de temperatura (que atinge 2500 K). Pode-se notar um aumento no número de moléculas de  $H_2$  e  $N_2$  formadas com o aumento da temperatura, porém o número de moléculas de  $NH_3$  se manteve praticamente constante na temperatura de 3000 K. Observou-se a formação de outras espécies em menor quantidade, com destaque para a formação de 15 moléculas de diazina ( $H_2N_2$ ).

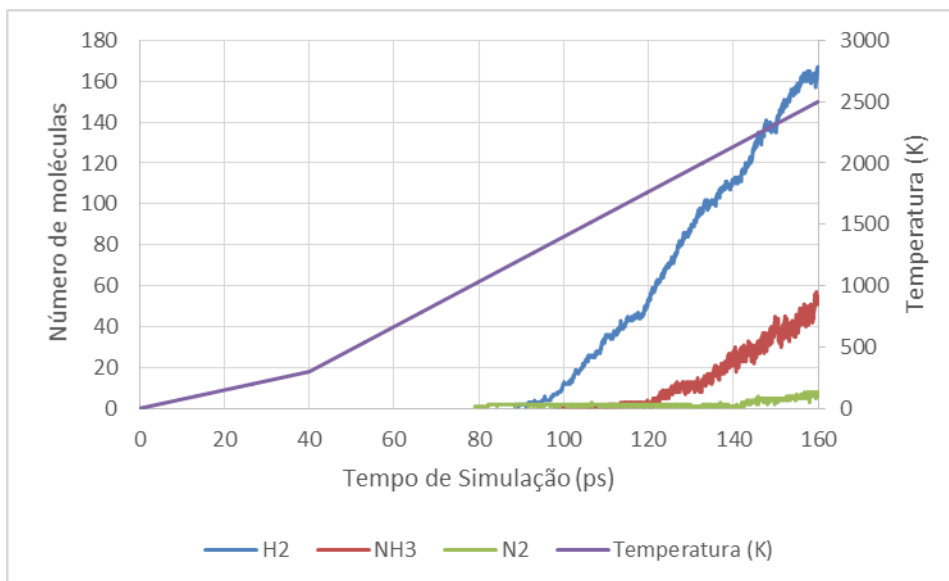


Figura 4.1 - Gráfico da evolução da formação das espécies  $H_2$ ,  $N_2$  e  $NH_3$  em função da temperatura (de 1 a 2500 K) e do tempo de simulação durante o aquecimento da estrutura polimérica de PAN.

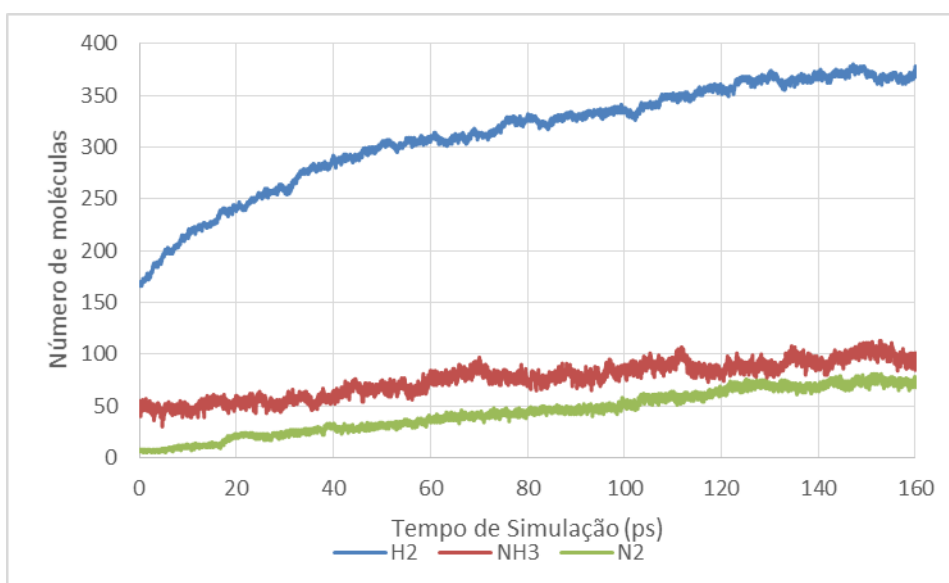


Figura 4.2 - Gráfico da evolução da formação das espécies  $H_2$ ,  $N_2$  e  $NH_3$  em função do tempo de simulação com temperatura constante de 2500 K.

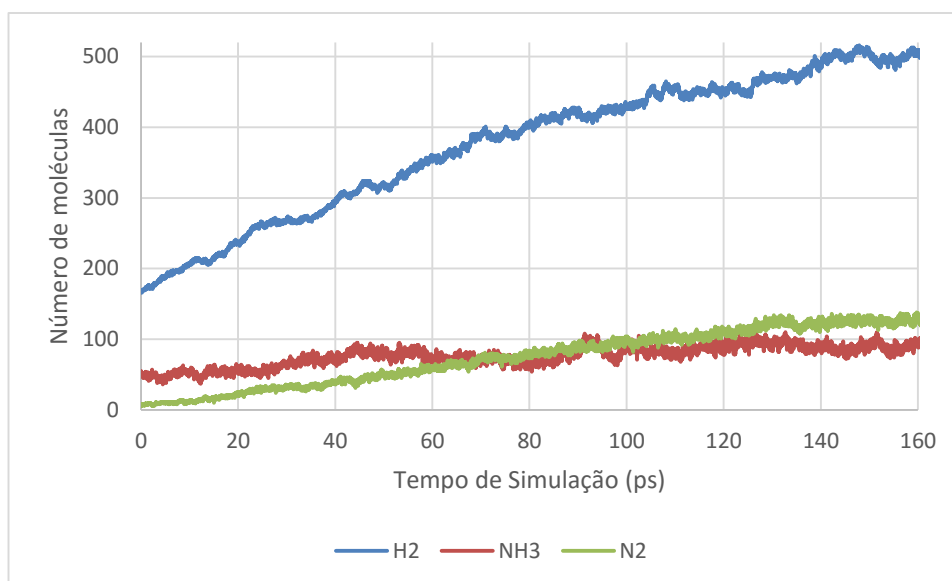


Figura 4.3 - Gráfico da evolução da formação das espécies H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> em função do tempo de simulação com temperatura constante de 3000 K.

#### 4.1.1 Reações observadas e mecanismos

Sequencialmente à formação das espécies gasosas discutidas anteriormente, o aumento de temperatura induz mudanças significativas na estrutura do material. Durante o aquecimento foram observadas as primeiras reações de ciclização em 800 K formando a estrutura que é obtida com o processo de estabilização, mostrada na Figura 4.4(a). Porém, já ocorriam outras mudanças na estrutura paralelamente a esta, como a formação de ligações entre átomos de nitrogênio da estrutura e a mudança na posição de alguns átomos de hidrogênio. Também ocorreram ciclizações gerando estruturas distintas de anéis de 5 ou 6 átomos formados apenas por carbono ou com dois átomos de nitrogênio, mostradas na Figura 4.4(b).

Com o aumento da temperatura os átomos de nitrogênio começam a retirar átomos de hidrogênio das cadeias de carbono e em 1500 K começam a reagir com os átomos de carbono de cadeias vizinhas. Estas ligações causam a quebra da cadeia polimérica, como ilustrado na Figura 4.5, onde pode-se observar estes eventos com destaque para a cadeia que foi dividida com a ligação que foi rompida indicada pela seta 5. Com estas quebras das cadeias poliméricas começa a ocorrer a degradação do material de forma mais significativa com a perda da configuração inicial.

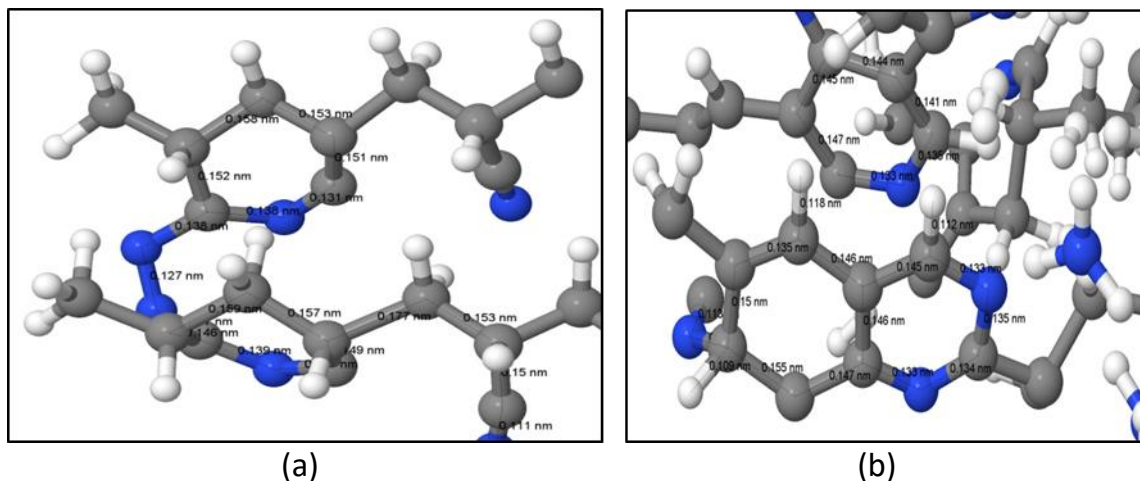


Figura 4.4 - (a) Resultado de duas reações de ciclização e ligação entre átomos de nitrogênio. (b) Outras estruturas cíclicas que surgem durante o aquecimento da estrutura.

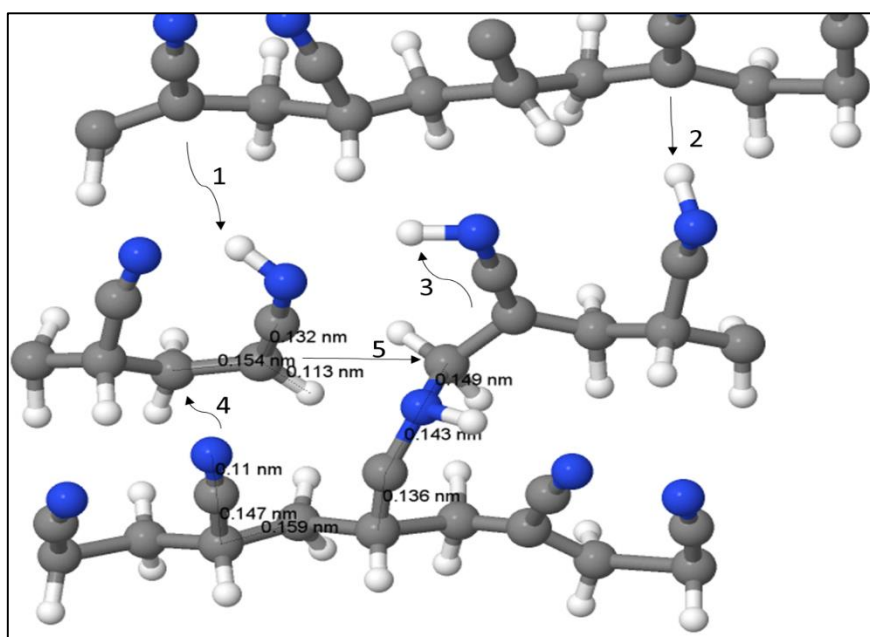


Figura 4.5 - Exemplos de reações ocorrendo em 1500 K, com as setas 1, 2 e 3 mostrando o percurso dos átomos de hidrogênio no processo, a seta 4 exemplificando o ataque feito pela nitrila e a seta 5 mostrando a ligação que foi quebrada devido á ligação com o nitrogênio.

A estrutura resultante da pirólise à 2500 K apresentou algumas características de grafitação, porém ainda apresenta alguns aspectos da configuração polimérica e algumas ciclizações que mantiveram a estrutura estável. Contudo na pirólise à 3000 K ocorreu um alto grau de grafitação, como apresentado na Figura 4.6, com quase todos os heteroátomos saindo da estrutura e obtendo uma estrutura laminar de grafite formada por anéis de 5 e 6 átomos de carbono. Estes anéis de 5 átomos podem se transformar em anéis mais estáveis de 6 átomos sob ação de altas temperaturas ou permanecer com defeitos nas estruturas gráficas formadas. Estas estruturas gráficas apresentam grande resistência mecânica e são muito estáveis quimicamente, desta forma

são desejadas nas membranas de carbono, porém estas devem ocorrer sem a completa degradação do precedente, como ocorreu nesta estrutura.

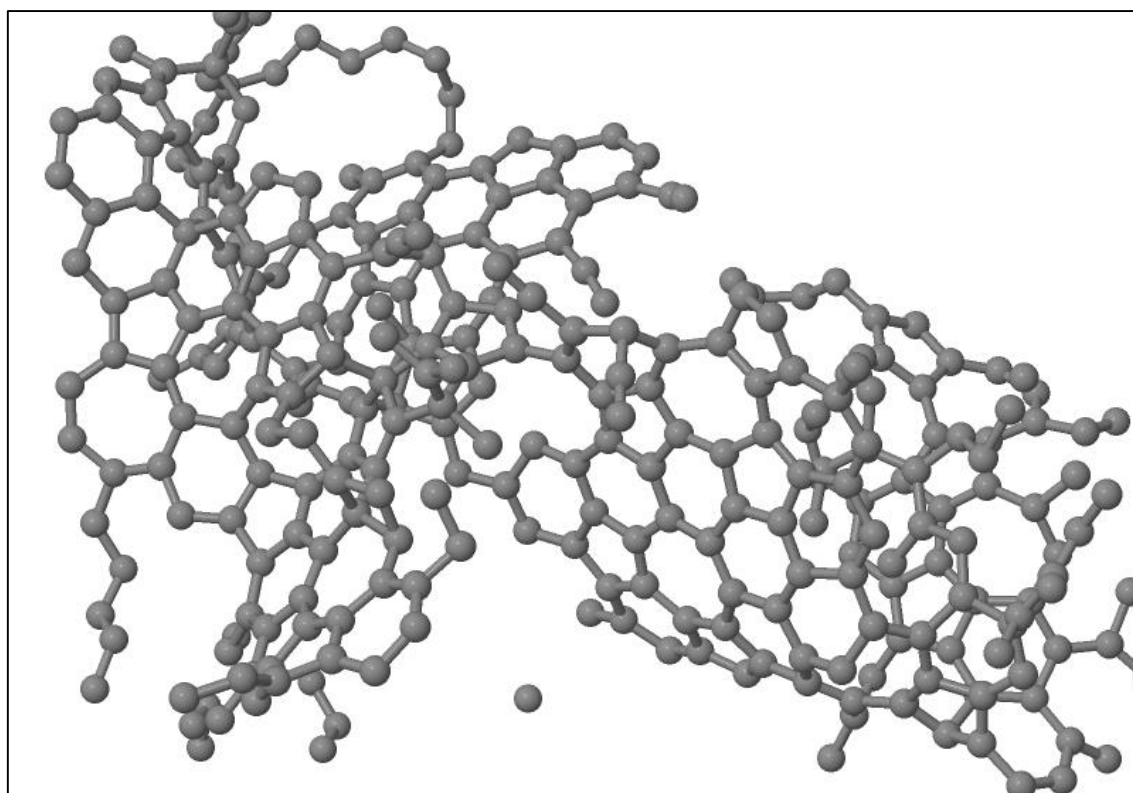


Figura 4.6 - Exemplo de estrutura resultante de pirólise de PAN à 3000 K, apresentando a formação de estruturas de grafite, caracterizada pela rede hexagonal de átomos de carbono.

## 4.2 Pirólise de PAN pré-estabilizada

Conforme discutido no início do capítulo, conduziram-se simulações partindo-se de uma estrutura de PAN pré-estabilizada. A estrutura inicial é apresentada na Figura 4.7 com 7775 átomos em uma caixa de simulação do tamanho de  $2,75 \times 0,88 \times 14,77 \text{ nm}^3$  resultando em uma densidade de  $2,536 \text{ g/cm}^3$ . Esta estrutura foi criada de modo similar à estrutura de PAN, partiu-se de um monômero de PAN estabilizada e replicou-se ela por 30 vezes para obter uma cadeia polimérica e então esta foi replicada por 25 vezes, resultando em um sistema *bulk*.

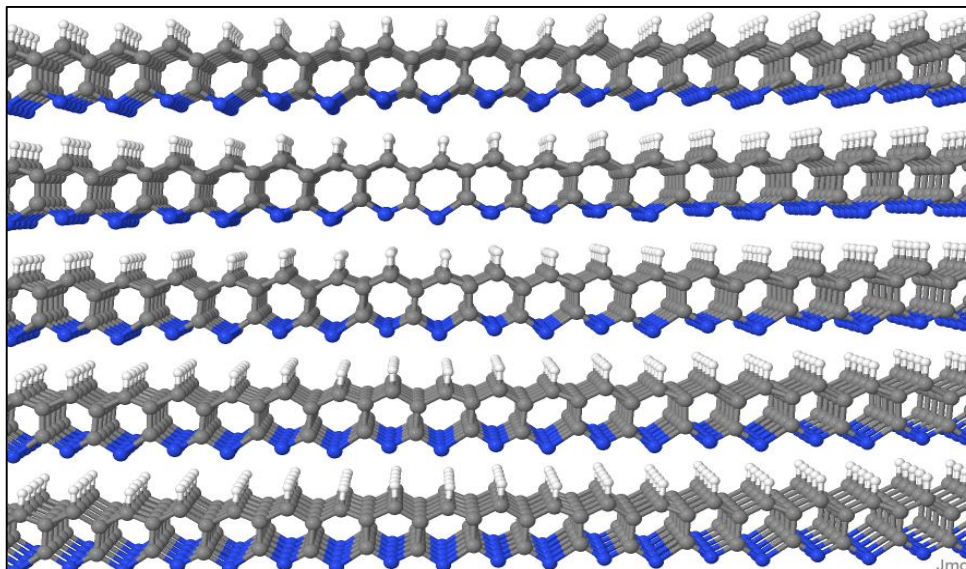


Figura 4.7 - Configuração inicial da simulação com PAN estabilizada.

A estrutura foi submetida a rampas de aquecimento similares às apresentadas no caso anterior, levando o sistema a 2 temperaturas distintas para pirólise:

Sequência 1:

- Aquecimento em rampa de 1 a 300 K em 22 ps.
- Mantido em temperatura constante de 300 K por 20 ps.
- Aquecimento em rampa de 300 até 2500 K em 140 ps.
- Temperatura constante de 2500 K durante 200 ps.

Sequência 2:

- Aquecimento em rampa de 1 a 300 K em 22 ps.
- Mantido em temperatura constante de 300 K por 20 ps.
- Aquecimento em rampa de 300 até 2500 K em 140 ps.
- Aquecimento em rampa de 2500 até 3000 K em 40 ps.
- Temperatura constante de 3000 K durante 360 ps.

A formação de moléculas durante o processo de aquecimento é apresentada na Figura 4.8 que mostra o número de moléculas em função do tempo de simulação, juntamente com a temperatura. Em 1800 K começam a se formar moléculas de  $H_2$ , e apenas em 2500 K ocorre a formação das primeiras moléculas de  $NH_3$ . Até a temperatura de 3000 K não se observou formação de moléculas de  $N_2$ .

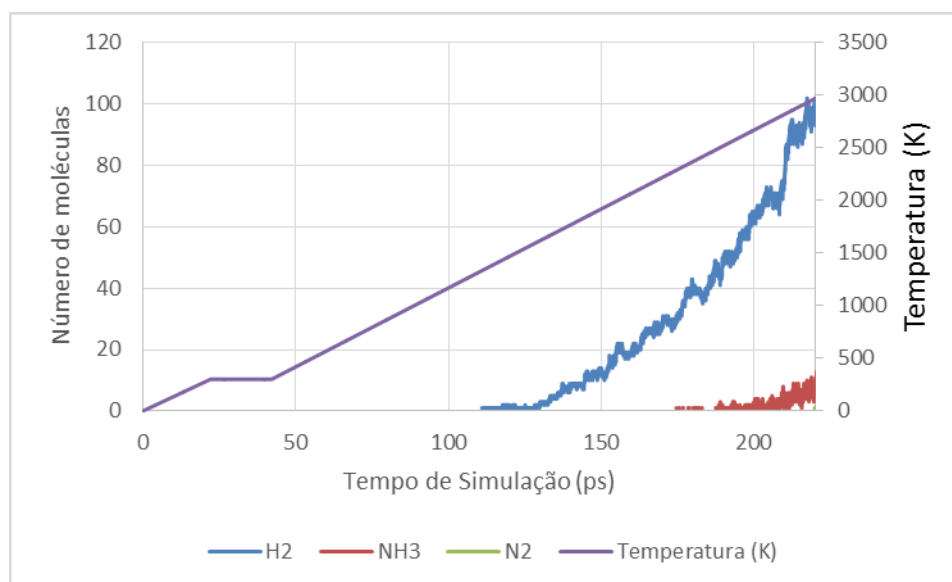


Figura 4.8 - Gráfico da evolução da formação das espécies H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> em função da temperatura e do tempo de simulação durante o aquecimento da estrutura polimérica de PAN estabilizada.

Para ser estudado o processo de pirólise em temperatura constante partiu-se das estruturas obtidas da simulação da rampa de aquecimento no ponto onde a temperatura desejada foi atingida. Para a pirólise conduzida a 2500 K foi obtida no final da simulação 140 moléculas de H<sub>2</sub>, 20 de NH<sub>3</sub> e 0 de N<sub>2</sub>, e na pirólise com 3000 K obteve-se no final da simulação 140 moléculas de H<sub>2</sub>, 70 de NH<sub>3</sub> e 50 de N<sub>2</sub>, mostrando que a taxa de degradação é mais intensa em maiores temperaturas. Nas Figura 4.9 e Figura 4.10 apresenta-se a evolução do número de moléculas em função do tempo de simulação. A produção de H<sub>2</sub> na pirólise à 3000 K apresenta comportamento diferente do observado a 2500 K, pois com 40 ps de simulação chega ao seu número de moléculas final (quando todo o hidrogênio da estrutura é removido), apresentando oscilações após este instante, que são devido à formação reversível de NH<sub>3</sub> associado a maior presença de átomos de N<sub>2</sub>.

A formação destas espécies está de acordo com estudos reportados na literatura, porém no trabalho de Saha e Schatz (2012) no qual foi feita também uma simulação de dinâmica molecular, porém com uma parametrização diferente do potencial ReaxFF, as moléculas de N<sub>2</sub> apresentavam maior produção, e a formação de algumas moléculas de HCN que é reportada em vários sistemas. Estas moléculas de HCN entretanto não foram encontradas em nenhuma simulação no presente trabalho.

A estrutura final das simulações apresentou várias mudanças em comparação à estrutura inicial devido a eventos como o desprendimento de moléculas de gases, ligações entre as cadeias poliméricas e formação de anéis carbônicos. Apesar destas mudanças a estrutura não é degradada, sem a ocorrência de quebras nas cadeias poliméricas, mantendo as características da configuração inicial. Estas transformações são discutidas nas próximas seções.



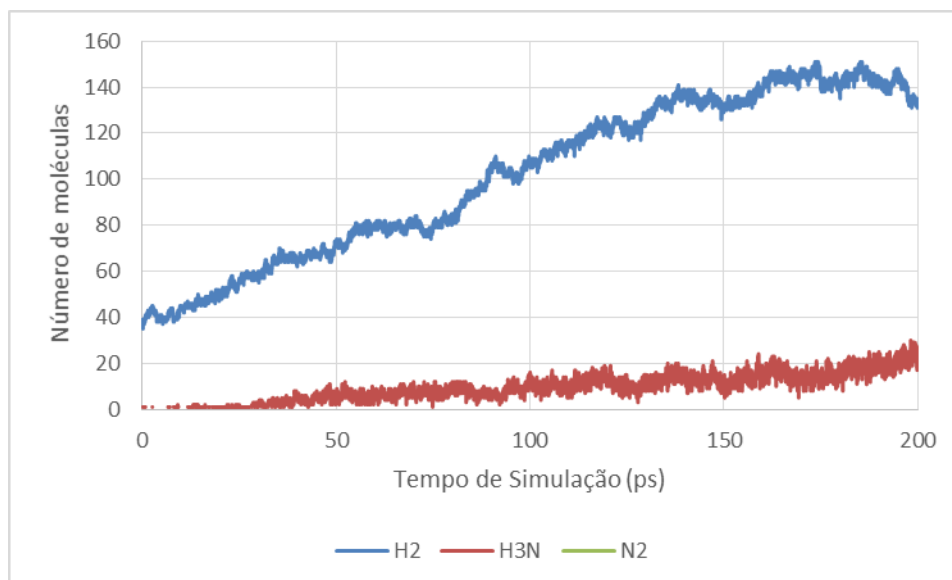


Figura 4.9 - Gráfico da evolução da formação das espécies H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> em função do tempo de simulação com a temperatura constante em 2500 K.

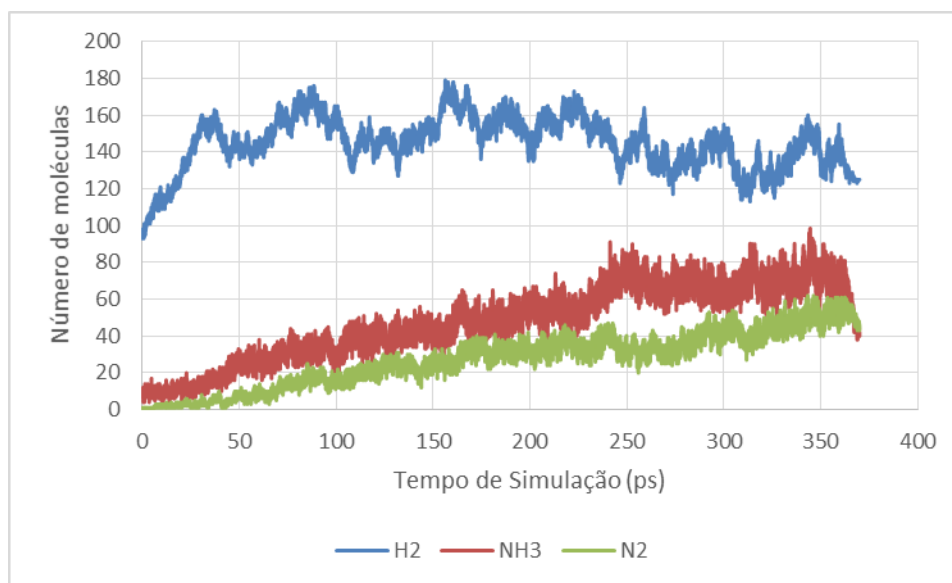


Figura 4.10 - Gráfico da evolução da formação das espécies H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> em função do tempo de simulação com a temperatura constante em 3000 K.

#### 4.2.1 Reações observadas e mecanismos

Durante o processo de aquecimento, quando se atinge uma temperatura de aproximadamente 1400 K a maioria dos átomos de nitrogênio na estrutura começa a fazer uma terceira ligação com um átomo de carbono da cadeia vizinha, formando uma estrutura planar como a apresentada na Figura 4.11. Estas induzem a criação de lâminas empilhadas conforme ilustrado na Figura 4.12, com uma distância interplanar média de 3,1 Angstroms. Esta nova estrutura é bastante estável, pois apresenta movimentos de vibração apenas no seu plano bidimensional, diminuindo a chance de colisões entre uma cadeia e outra.

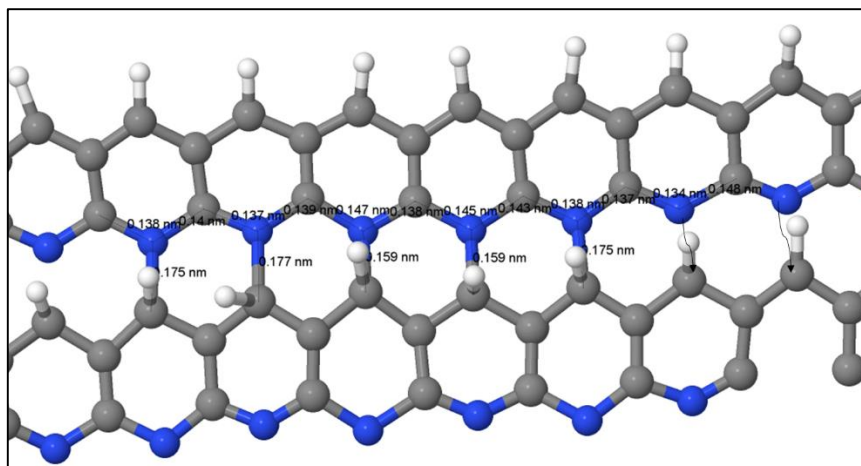


Figura 4.11 - Átomos de nitrogênio formando ligações com as cadeias vizinhas, formando lâminas na estrutura, com as setas na direita apresentando o caminho de formação.

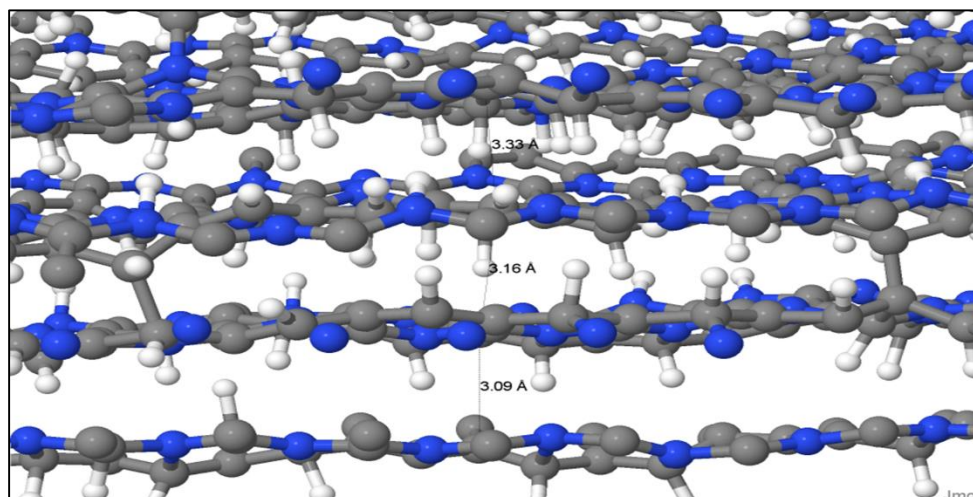


Figura 4.12 - Lâminas formadas devido às ligações entre as cadeias poliméricas, com uma distância média de 3,1 Angstroms entre cada camada.

O aumento da temperatura leva à remoção de hidrogênio e nitrogênio da estrutura conforme discutido nos parágrafos anteriores. Em temperaturas superiores a 1500 K os átomos de nitrogênio começam a retirar átomos de hidrogênio ligados aos carbonos das cadeias vizinhas. Isto causa uma mudança nos comprimentos de ligação do carbono que passou de 1,60 Å para 1,44 Å e um aumento das ligações do nitrogênio com os carbonos de 1,34 para 1,45 Å, conforme apresentados na Figura 4.13, onde a origem do hidrogênio retirado é indicada. Esta reação forma uma configuração que abre a possibilidade de outras reações, como a formação da molécula de H<sub>2</sub> e dessorção que ocorre em 1650 K mostrada na Figura 4.14, além disso, a ligação com o nitrogênio torna a reação mais provável de ocorrer. Pode-se notar uma diminuição no comprimento de ligação C-N do carbono que perdeu o átomo de hidrogênio passando de 1,79 para 1,38 Å. Este processo leva continuamente à perda de hidrogênio da cadeia polimérica.

A partir de 1780 K é observada também a liberação de hidrogênio através da formação de uma molécula de H<sub>2</sub> a partir de dois átomos ligados a átomos de nitrogênio.

Este evento é ilustrado na Figura 4.15, e é possível observar também a mudança nos comprimentos das ligações N-C que passaram de 1,55 e 1,51 Å para 1,34 e 1,39 Å.

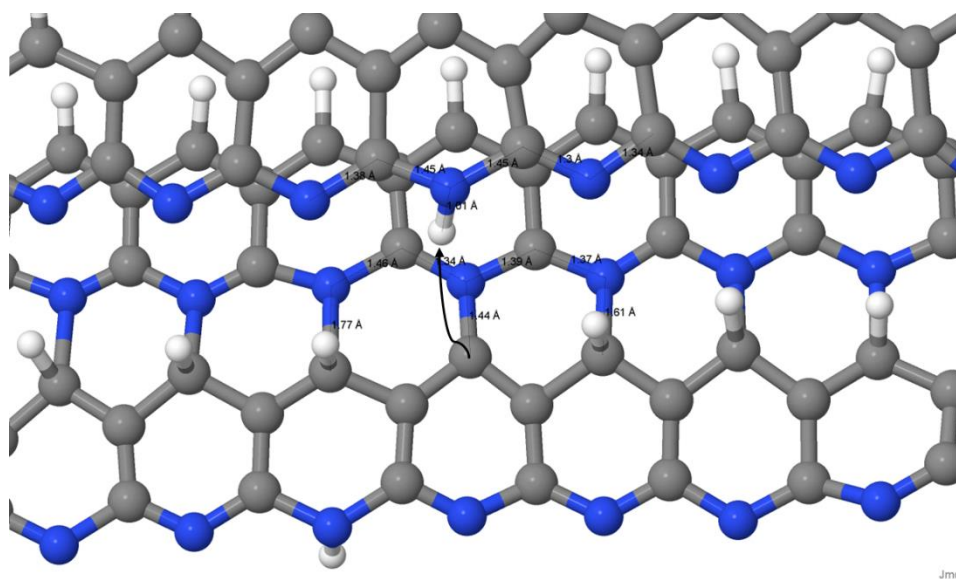


Figura 4.13 - Mudança na ligação do átomo de hidrogênio que foi atacado pelo nitrogênio.

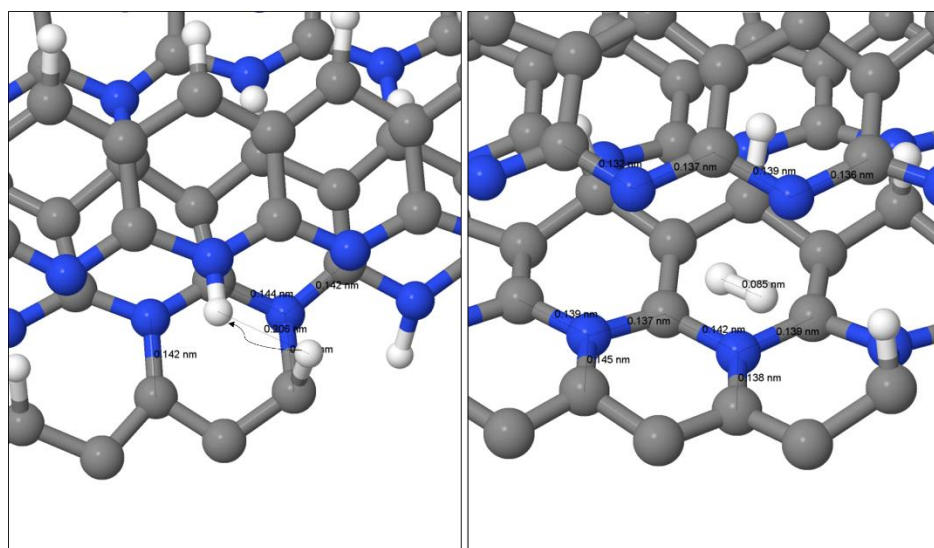


Figura 4.14 - Formação da molécula de H<sub>2</sub> a partir de um hidrogênio ligado a um nitrogênio e de outro hidrogênio ligado a um carbono.

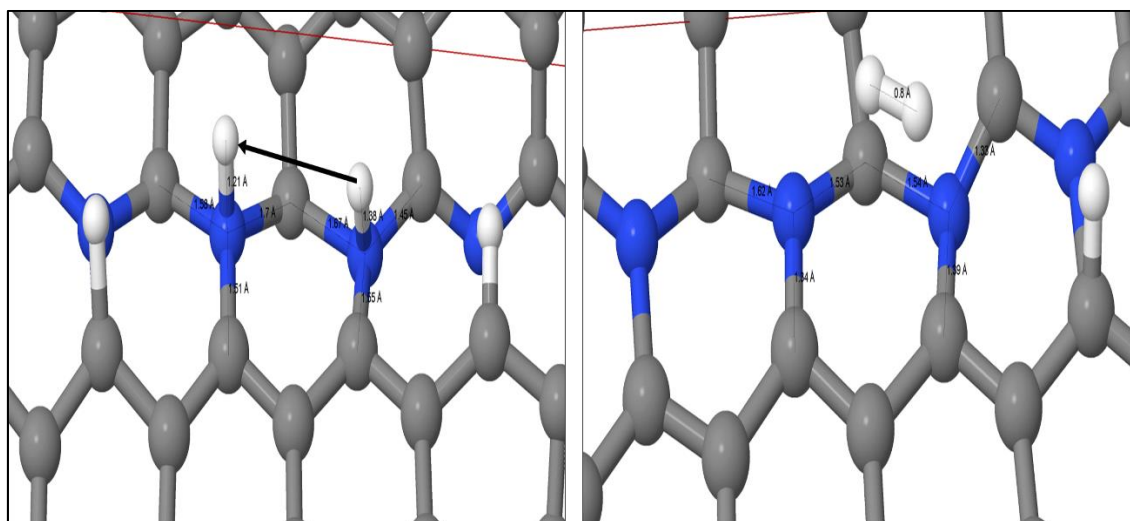


Figura 4.15 - Formação de uma molécula de  $H_2$  através da ligação de dois hidrogênio ligados à nitrogênio.

Como mostrado nas Figuras 4.9 e 4.10, há também a liberação de átomos da estrutura através da formação de  $NH_3$ . Um exemplo de formação de  $NH_3$  ocorre em 2500 K quando um nitrogênio sai da estrutura reagindo com uma molécula de  $H_2$ , ilustrado na Figura 4.16. Pode-se ver nesta figura ainda que a saída do átomo de nitrogênio causa rearranjos na estrutura do material, como no anel de 8 carbonos com comprimento de ligação médio de 1,45 Å que é resultante da saída do átomo em questão, e as setas indicam o movimento das ligações.

Na Figura 4.17 é mostrada outra reação, caracterizada pela saída de um nitrogênio da estrutura se ligando a uma cadeia vizinha. Este nitrogênio já apresentava 4 ligações, com as ligações C-N apresentando comprimento de 1,67 e 1,7 Å, indicando ligações fracas, e a sua nova ligação C-N apresenta 1,37 Å de comprimento de ligação sugerindo ligações mais fortes e estáveis. Os carbonos que estavam ligados no nitrogênio foram passivados com a ligação de um hidrogênio cada.

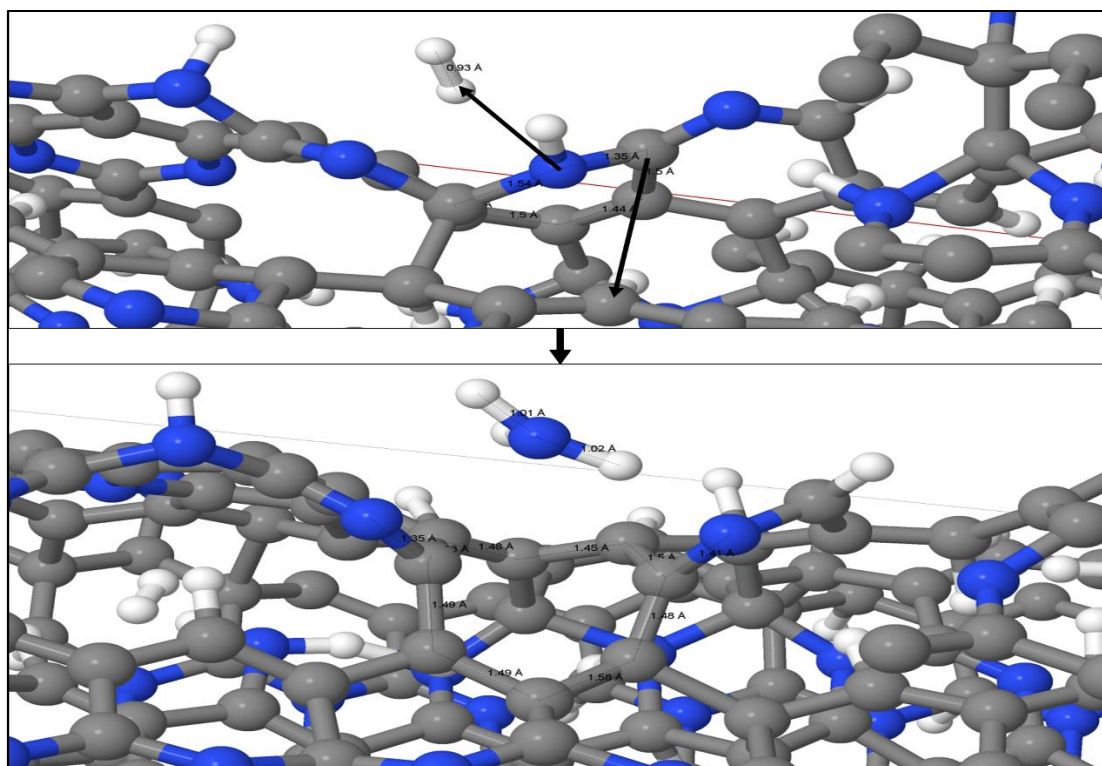


Figura 4.16 - Formação de molécula de NH<sub>3</sub> com a saída de um nitrogênio da estrutura e formação de um anel de 8 carbonos.

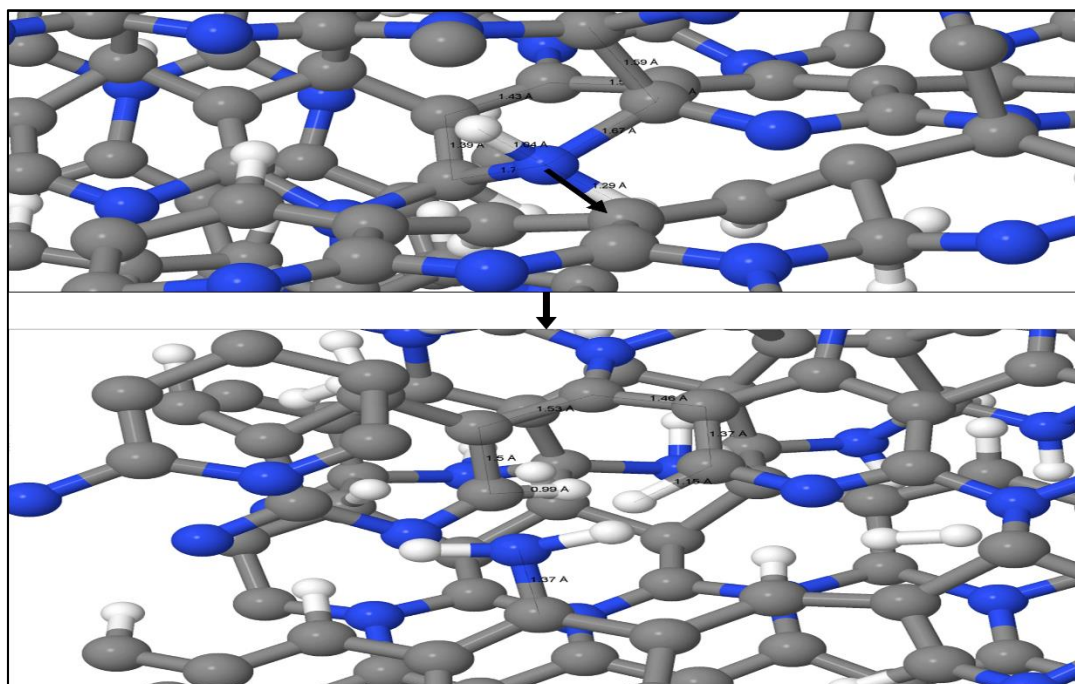


Figura 4.17 - Saída do átomo de nitrogênio da estrutura para se ligar à cadeia vizinha, deixando os carbonos ligados à hidrogênios.

Durante o processo de pirólise ocorreu a formação de várias estruturas cíclicas com a contínua retirada de átomos de nitrogênio e hidrogênio das cadeias, que contém carbono na sua maioria, e carbono-nitrogênio em menor quantidade. Na Tabela 4.1 é apresentada a contagem de anéis de carbono presentes na configuração atômica final das simulações, quando conduzidas em diferentes temperaturas. Nota-se que em 3000 K ocorreu mais do que o dobro de formação destas estruturas do que em 2500 K. Estas ciclizações são

características do processo de produção de membranas de carbono no qual são retirados os nitrogênios da estrutura, formando anéis de carbono que dão maior resistência mecânica às membranas, que são porosas por natureza.

Tabela 4.1 - Número de anéis de carbono no final de cada simulação.

<i>Número de carbonos na estrutura cíclica</i>	5	6	7 e 8
<i>Pirólise à 2500 K</i>	40	40	40
<i>Pirólise à 3000 K</i>	110	200	70

Os anéis de 6 carbonos, típicos de estruturas gráficas são os mais estáveis, e aparecem em maior quantidade. Ocorre a formação destes anéis a partir de 2000 K através da ligação entre as estruturas poliméricas planares, como pode-se observar na Figura 4.18, onde as ligações são feitas com os átomos mais extremos de uma cadeia (evidenciados pelo círculo vermelho) se ligando aos carbonos intermediários (evidenciados pelo círculo amarelo).

Em 2100 K são observados também rearranjos caracterizados pela retirada de um carbono de um anel e o acréscimo em outro, levando à formação de um anel de 5 átomos (4 carbonos mais 1 nitrogênio) e um anel de 7 átomos (6 carbonos mais 1 nitrogênio). Este processo é ilustrado na Figura 4.19, onde além destes anéis é mostrada a configuração anterior, com as setas identificando o caminho do rearranjo das ligações.

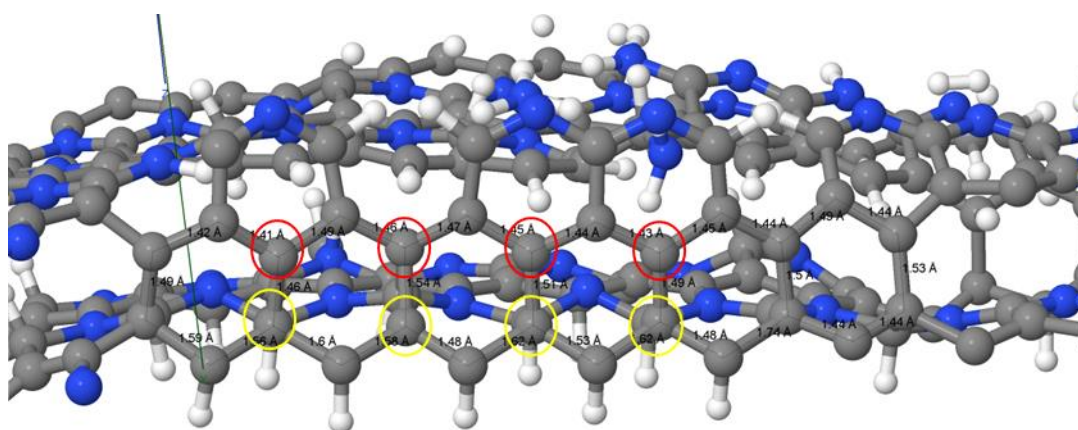


Figura 4.18 - Formação de anéis de 6 carbonos através da ligação entre as cadeias poliméricas planares.

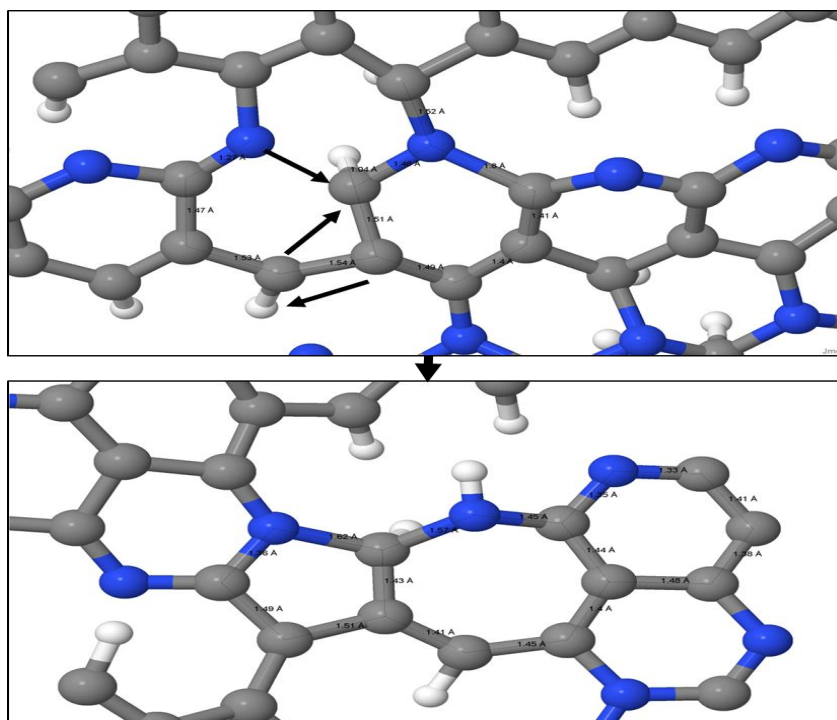


Figura 4.19 - Formação de anéis de 5 e 7 átomos formados respectivamente por 4 e 6 carbonos e 1 nitrogênio.

Verificou-se a formação de um anel de 7 carbonos com quebra de duas ligações C-N em 2000 K, que apresentavam comprimento de ligação de 1,74 e 1,8 Å, diminuindo comprimento das ligações C-C já existentes para 1,45 Å típicas de carbono grafítico. Na Figura 4.20 é apresentada a formação deste anel com as quebras de ligações representadas pelos traços e a construção de ligações indicadas por setas.

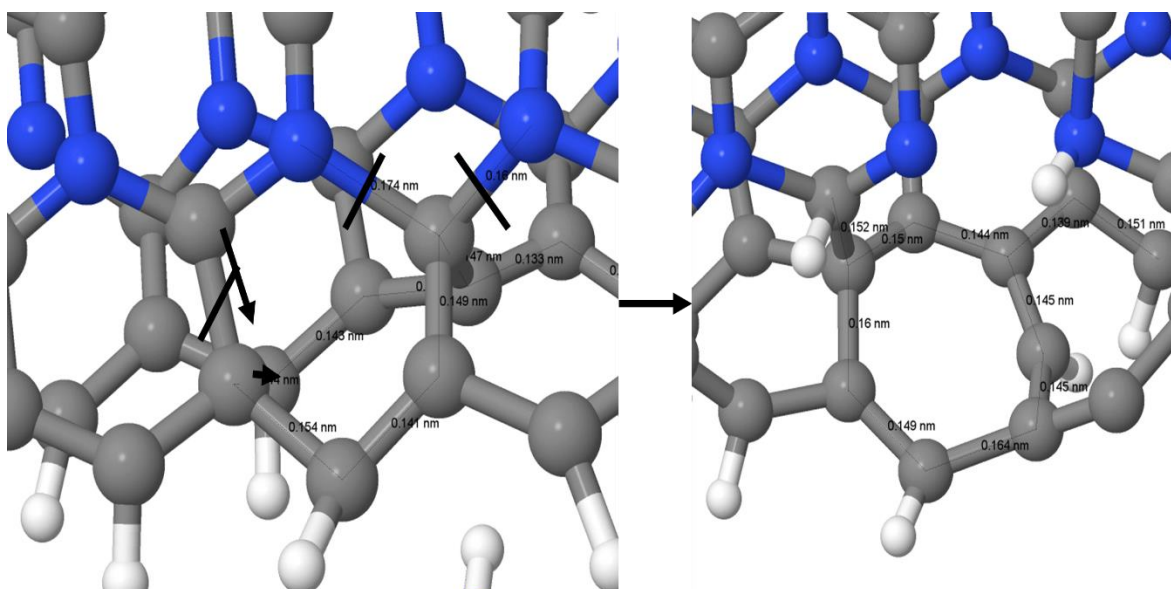


Figura 4.20 - Formação de um anel de 7 carbonos, com as setas indicando a direção de formação das novas ligações e os traços indicando as quebras de ligações.

Com a temperatura constante em 2500 K observou-se a formação de anéis de 5 carbonos através de dois mecanismos: um que é apresentado na Figura 4.21 no qual o nitrogênio do anel faz uma ligação N-C com outra cadeia, tendo um total de 4 ligações transformando as ligações C-N do anel que eram de 1,35 e 1,39 Å para 1,53 e 1,61 Å

tornando estas mais fracas, até que uma é rompida levando à formação da ligação C-C fechando o anel com 5 carbonos. O Outro mecanismo é apresentado na Figura 4.22 no qual o nitrogênio ataca um hidrogênio próximo, causando um enfraquecimento das ligações C-N levando à quebra de uma ligação C-N e a formação de uma nova ligação C-C formando 2 anéis de 5 átomos de carbono.

Na Tabela 4.1 é visto que há a mesma quantidade de anéis de tamanho de 5, 6 e 7 ou 8 átomos de carbono para a temperatura de 2500 K, este valor pode ser explicado pela estrutura dos anéis de 8 carbonos que é apresentada na Figura 4.23, na qual pode-se ver que é a mesma estrutura que ocorre no mecanismo de formação de anéis de 5 carbonos descrito anteriormente. Então com mais algum tempo de simulação estas estruturas poderiam ser rompidas e gerariam um aumento no número de anéis de 5 e 6 carbonos.

Na Figura 4.23 é apresentado um mecanismo de formação de um anel de 5 carbonos observado à 3000 K, que acontece pela quebra da ligação C-N e hidrogenação destes. Logo após o nitrogênio ataca o hidrogênio do átomo de carbono vizinho e este cria uma ligação com o carbono mais próximo, fechando o anel.

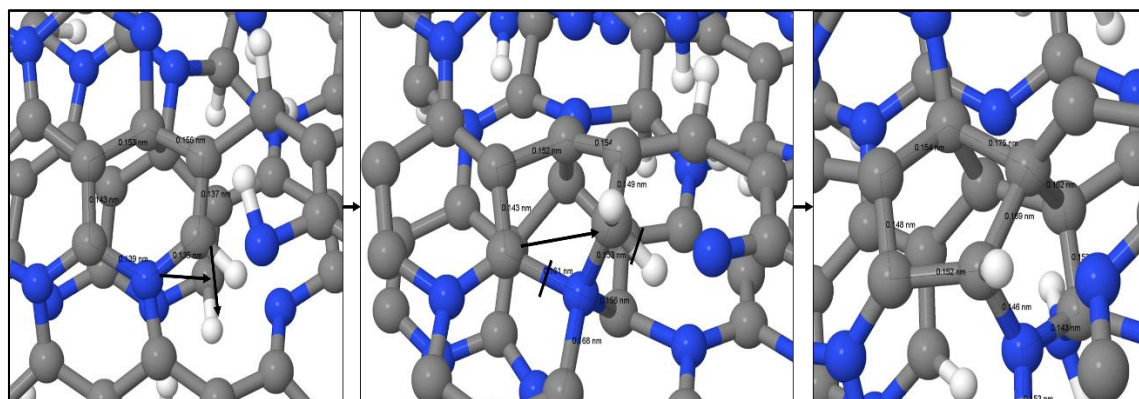


Figura 4.21 - Formação de um anel de 5 carbonos através da ligação do Nitrogênio com outra cadeia (esquerda) e posterior quebra de uma ligação C-N (meio).

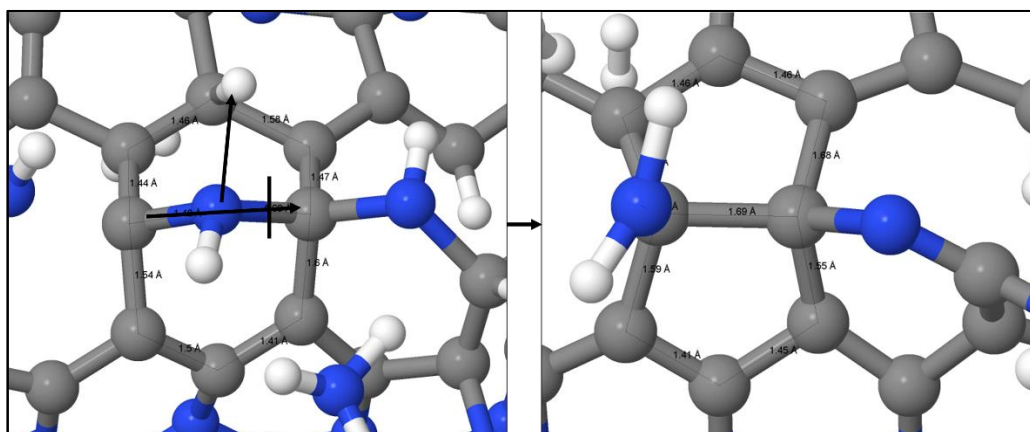


Figura 4.22 - Formação de 2 anéis de 5 carbonos com quebra de uma ligação C-N.



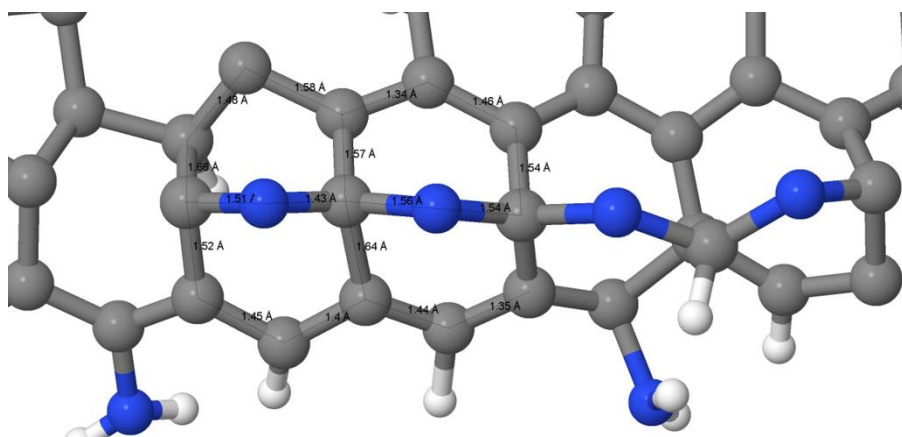


Figura 4.23 - Anéis de 8 carbonos ocorrendo em 2500 K com a possibilidade de gerar 2 anéis de 5 carbonos seguindo o mecanismo proposto na Figura 4.22.

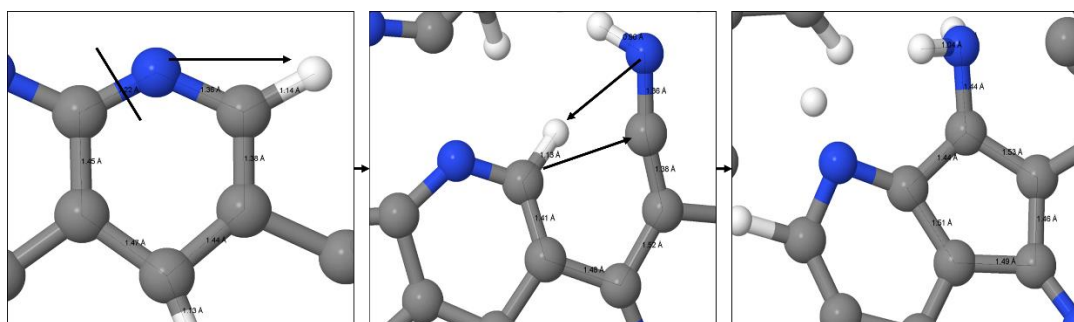


Figura 4.24 - Formação de anel de 5 carbonos em 3000 K através da quebra da ligação C-N (esquerda) e hidrogenação e posterior criação da ligação C-C.

#### 4.2.2 Propriedades dos poros da membrana

A membrana obtida apresentou poros em sua estrutura devido a defeitos na rede cristalina formada, nos quais os tamanhos mais comuns de poro se encontraram na faixa de 3 até 7 Å. Também é possível observar a distância entre as configurações planares mostrado na Figura 4.12, que podem funcionar como poros de 3,1 Å. Na Figura 4.25 é apresentado um poro formado devido à falta de alguns átomos na estrutura. A média do tamanho dos poros é menor do que a obtida experimentalmente, isto é causado por terem sido usadas cadeias poliméricas sem falhas e pela estrutura de PAN estabilizada ter sido escolhida como uma molécula de estrutura simples, sem a ocorrência de oxidações ou cadeias lineares ao longo da cadeia polimérica, sendo que estas ocorrências tornam a molécula resultante mais irregular. Estes poros de pequeno diâmetro são apropriados para separação de gases baseado na diferença de tamanho entre espécies, através do mecanismo de peneira molecular.

A estimação do tamanho dos poros e sua distribuição ao longo da estrutura foi dificultada devido ao tamanho da caixa de simulação ser pequena, principalmente na direções normais ao comprimento da cadeia polimérica, nas quais tínhamos apenas 5 moléculas de espessura. Os problemas encontrados foram que alguns poros aconteciam nas fronteiras da caixa de simulação e não puderam ser mensurados e a distância entre estes variou muito entre cada medida sem ser possível o cálculo de um valor médio. Esta

dificuldade poderia ser contornada usando estruturas maiores nas simulações e conduzindo mais simulações de forma a tomar valores médios mais representativos.

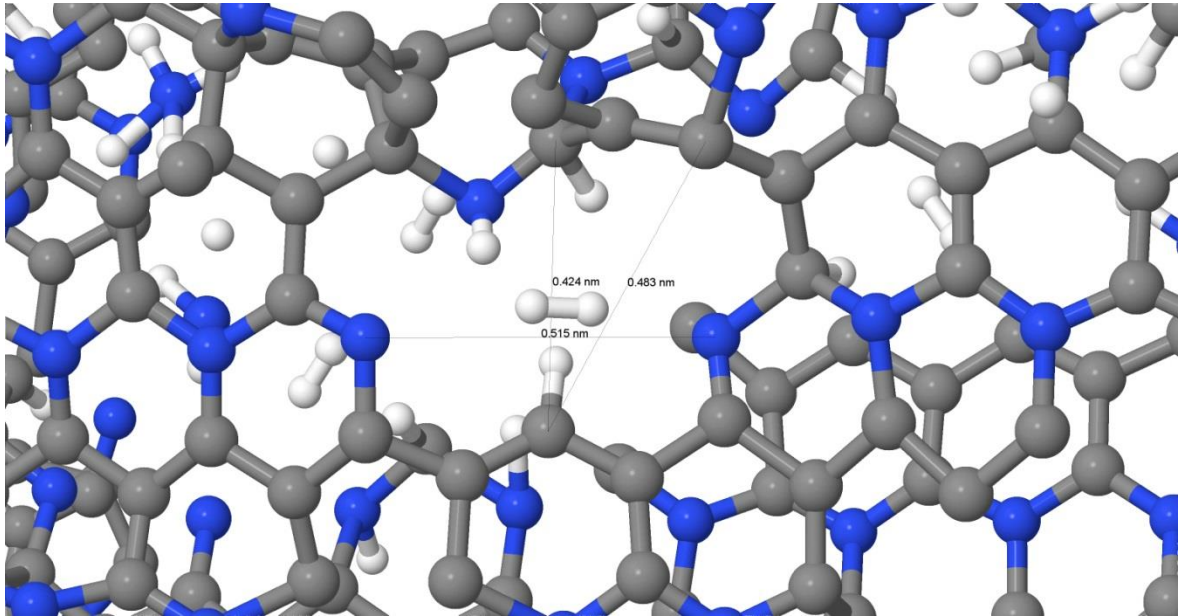


Figura 4.25 - Poro gerado por defeito da estrutura apresentando dimensões de 5,15 x 4,24 Å de abertura.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

As simulações de dinâmica molecular conduzidas neste trabalho mostraram que o tratamento térmico de uma membrana polimérica de PAN leva à formação de uma estrutura estável e mais compacta do que a sua precedente, devido às reações de ligação entre as cadeias poliméricas que formaram estruturas planares e à formação de anéis de carbono (como no grafite), através da eliminação de átomos de nitrogênio e hidrogênio da estrutura. Nesta estrutura surgem falhas que deixam o material poroso, com poros de diâmetro entre 3 e 7Å, possibilitando o seu uso como membrana de carbono. Deve-se notar que os poros obtidos são menores do que os verificados experimentalmente, devido ao uso de uma cadeia de PAN sem defeitos e à escolha de uma molécula representativa do processo de estabilização com estrutura simples.

Durante o processo de pirólise foi observada a formação de moléculas de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>, porém sem formação de HCN. Houve um aumento na taxa de produção destes produtos quando se aumentou a temperatura de operação. O aumento de temperatura levou também a um aumento no número de anéis de carbono formados na estrutura, assim gerando uma relação de características do material final com a temperatura de processo. Graças a metodologia de dinâmica molecular foi possível identificar os principais mecanismos das mudanças que aconteceram na estrutura.

Como esperado os resultados obtidos mostram que a estrutura de PAN estabilizada é mais estável termicamente do que a estrutura de PAN, pois esta última degradou-se durante o processo de pirólise gerando um material com características mais amorfas. Para a construção de membranas de carbono esta característica é muito importante, pois é desejável que se mantenha a mesma estrutura de suas precedentes.

Na continuação deste trabalho poderiam ser feitas simulações usando a estrutura resultante como membrana em um processo de separação de algumas moléculas com diâmetros moleculares similares, onde seriam estudadas as características de separação desta membrana de carbono. Pode ser feita também futuramente a análise do processo de estabilização das moléculas de PAN com a condução de simulações em temperaturas próximas a 600 K e com a introdução de moléculas de O<sub>2</sub> no sistema para ocorrer a desidrogenação da cadeia polimérica com formação de moléculas de água. Esta análise permitirá entender melhor as condições necessárias para pré-estabilização da estrutura previamente à aplicação das condições de pirólise.

Outros estudos poderiam ser feitos para verificar características mais diretas nas relações entre estrutura resultante e temperatura de operação, para este fim poderiam ser efetuadas simulações usando sistema de simulação de maiores dimensões, onde seria possível observar a formação dos poros como as suas distribuições de tamanhos e de localização espacial.

## 6 Referências

- ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. **Phase Transition for a Hard Sphere System**. The Journal of Chemical Physics, 27, 1957. 1208-1209.
- ANKA, F. H.; BALKUS, K. J. **Novel Nanofiltration Hollow Fiber Membrane Produced via Electrospinning**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 52, 2013. 3473-3480.
- ATKINS, P.; PAULA, J. D. **Physical Chemistry**. 9ª. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2010.
- CENTENO, T. A.; FUERTES, A. B. **Supported carbon molecular sieve membranes based on a phenolic resin**. Journal of Membrane Science, 160, 1999. 201-211.
- DAVID, L. I. B.; ISMAIL, A. F. **Influence of the thermastabilization process and soak time during pyrolysis process on the polyacrylonitrile carbon membranes for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation**. Journal of Membrane Science, 213, 2013. 285-291.
- DRIOLI, E.; BARBIERI, G. **Membrane Engineering for the Treatment of Gases Volume 1: Gas-separation Problems with Membranes**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2011.
- DRIOLI, E.; GIORNO, L. **Comprehensive Membrane Science And Engineering: v. 1- Basic Aspects Of Membrane Science And Engineering**. Oxford: Elsevier, 2010.
- FITZER, E.; FROHS, W.; HEINE, M. **Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibres and structural characterization of the resulting carbon fibres**. Carbon, 24, 1986. 387-395.
- FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding Molecular Simulations - From Algorithms to Applications**. San Diego: Academic Press, 2002.
- GUNAWAN, P.; GUAN, C.; SONG, X.; ZHANG, Q.; LEONG, S. SU JAN; TANG, C.; CHEN, Y.; CHAN-PARK, M. B.; CHANG, M. W.; WANG, K.; XU, R. **Hollow Fiber Membrane Decorated with Ag/MWNTs: Toward Effective Water Disinfection and Biofouling Control**. American Chemical Society Nano, 5, 2011. 10033-10040.
- HOOVER, W. G.; EVANS, D. J.; HICKMAN, R. B.; LADD, A. J. C.; ASHURST, W.T.; MORAN, B. **Lennard-Jones triple-point bulk and shear viscosities. Green-Kubo theory, Hamiltonian mechanics, and nonequilibrium molecular dynamics**. Physical Review A, 22 No.4, 1980. 1690-1697.
- ISMAIL, A. F.; KHULBE, K. C.; MATSUURA, T. **Gas Separation Membranes Polymeric and Inorganic**. New York: Springer, 2015.
- KADOLPH, S.J.; LANGFORD, A.L.; HOLLEN, N.; SADDLER, J. **Textiles (7th ed.)**. New York: Macmillan Publishing Company, 1993.

- KLEIN, M. L.; SHINODA, W. **Large-Scale Molecular Dynamics Simulations of Self-Assembling Systems**. Science Magazine, 321, 2008. 798-800.
- LEE, S. H. **Transport Properties of Lennard-Jones Mixtures: A Molecular Dynamics Simulation Study**. Bulletin of the Korean Chemical Society, 29 No.3, 2008. 641-646.
- LI, P.; ZHENG, C. H.; CHUNG, T.-S. **The effects of substrate characteristics and pre-wetting agents on PAN–PDMS composite hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation**. Journal of Membrane Science, 434, 2013. 18-25.
- LIU, L.; LIU, YI; ZYBIN, S. V.; SUN, H.; GODDARD, W. A. **ReaxFF-Ig: Correction of the ReaxFF Reactive Force Field for London Dispersion, with applications to the Equations of state for Energetic Materials**. The Journal of Physical Chemistry A, 115, 2011. 11016-11022.
- MELKER, A. I. **Potentials of interatomic interaction in molecular dynamics**. Reviews On Advanced Materials Science, p. 1-13, 2009.
- PARK, S.; LEE, M.; SHIN, S. **A Molecular Dynamics Study on Controlling the Self-Assembly of  $\beta$ -Sheet Peptides with Designer Nanorings**. Chemistry an Asian Journal, 10, 2015. 1684-1689.
- PLIMPTON, S. **Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics**. Journal of Computational Physics, 117, 1995. 1-19.
- RAPAPORT, D. C. **The Art of Molecular Dynamics Simulation**. Cambridge University Press, 2004.
- RUSSO JR., M. F.; VAN DUIN, A. C. T. **Atomistic-scale simulations of chemical reactions: Bridging from quantum chemistry to engineering**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 269, 2011. 1549-1554.
- SAHA, B.; SCHATZ, G. C. **Carbonization in Polyacrylonitrile (PAN) Based Carbon Fibers Studied by ReaxFF Molecular Dynamics Simulations**. The Journal of Physical Chemistry B, 116, março 2012. 4684–4692.
- SALLEH, W. N. W.; ISMAIL, A. F. **Carbon membranes for gas separation processes: Recent progress and future perspective**. Journal of Membrane Science and Research 1, 2015. 2-15.
- SAUFI, S. M.; ISMAIL, A. F. **Development and characterization of polyacrylonitrile (PAN) based carbon hollow fiber membrane**. Membrane Science and Technology, 24, 2002. 843-854.
- SCHARNAGL, N.; BUSCHATZ, H. **Polyacrylonitrile (PAN) membranes for ultra- and microfiltration**. Desalination, 139, 2001. 191-198.

VAN DUIN, A. C. T.; DASGUPTA, S.; LORANT, F.; GODDARD, W. A. **ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons**. Journal of Physical Chemistry A, 115, 2001. 9396-9409.

VAN DUIN, A. C. T.; SENFTLE, T. P.; HONG, S.; ISLAM, M. D. M.; KYLASA, S. B.; ZHENG, Y.; SHIN, Y. K.; JUNKERMEIER, C. **The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions**. Nature partner journals Computational Materials, 2016. 1-14.