

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

Amanda Caroline Borges

**CAPTURA DE GASES RESULTANTES DA QUEIMA DO CARVÃO POR FOLHAS
DE GRAFENO: UM ESTUDO COMPUTACIONAL**

**Caçapava do Sul
2017**

AMANDA CAROLINE BORGES

**CAPTURA DE GASES RESULTANTES DA QUEIMA DO CARVÃO POR FOLHAS
DE GRAFENO: UM ESTUDO COMPUTACIONAL[†]**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Amanda Caroline Borges da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. José Rafael Bordin

**Caçapava do Sul
2017**

[†]Trabalho realizado com financiamento da FAPERGS e do CNPq

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
Pela autora através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

B484c Borges, Amanda Caroline Captura de Gases Resultantes da Queima do Carvão por
Folhas de Grafeno: Um Estudo Computacional / Amanda Caroline Borges.

45 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)—Universidade Federal do Pampa,
GEOLOGIA, 2017.

"Orientação: José Rafael Bordin".

1. Grafeno. 2. Modelagem Computacional. 3. Captação e
Retenção de CO2 e SO2. 4. Nanofiltro. 5. Carvão. I. Título.

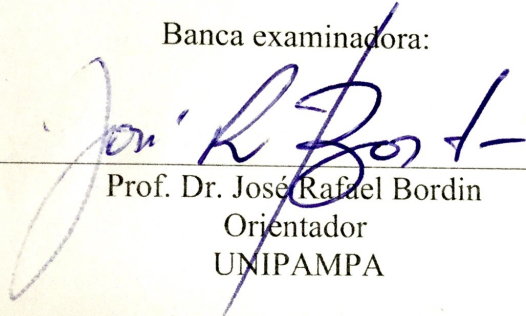
AMANDA CAROLINE BORGES

**CAPTURA DE GASES RESULTANTES DA QUEIMA DO CARVÃO POR FOLHAS DE
GRAFENO: UM ESTUDO COMPUTACIONAL**


Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Amanda Caroline Borges da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Geologia.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 08 de dezembro de 2017.

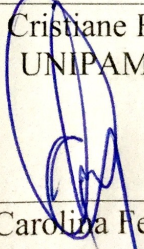
Banca examinadora:



Prof. Dr. José Rafael Bordin
Orientador
UNIPAMPA



Prof.^a. Dr.^a. Cristiane Heredia Gomes
UNIPAMPA



Prof.^a. Dr.^a. Carolina Ferreira de Matos
UNIPAMPA

Dedico este trabalho a minha mãezinha Tânia.

AGRADECIMENTO

Ao Prof. Dr. José Rafael Bordin, por apoiar totalmente esta pesquisa e acreditar na minha capacidade. Agradeço a minha mãezinha Tânia por nunca desistir de mim, ao meu pai Gilberto (Beto) e meus irmãos Felipe e Junior pelo apoio emocional e financeiro, (principalmente o Junior), à Hoffmann&Borges, empresa responsável pelo meu sustento. Agradeço a minha moto que facilitou a minha vida, me levando por toda parte. Agradeço ao meu amor Felipe Belloli, por estar ao meu lado sempre. Agradeço a todos meus amigos e colegas de curso por me acompanharam nesta jornada, principalmente a Barbara (Barbe) e a Kelly pelas cias das madrugadas de estudo, ao Neymer e a Camila, por me socorrerem sempre que precisei, a Mayara (Maya) e a Tayna (Taynara) pela pareceria sempre, ao Maciel e Ricardo (Jesus) integrantes da República Teto Preto, meu lar em Caçapava do sul.

“Nem rápido, nem lento.

Apenas o suficiente para não ser alcançado”

Édison da Silva Boeira

RESUMO

Nanoestruturas à base de grafeno tem mostrado um excelente potencial como membranas de separação. Especificamente, o sequestro e separação de poluentes na água e ar são tecnologias à base de grafeno promissoras que podem ajudar o futuro da humanidade. Desta forma, empregamos simulações de Dinâmica Molecular para estudar o escoamento de uma mistura de dióxido de carbono (CO_2) e dióxido de enxofre (SO_2) através de uma membrana constituída de várias folhas de grafeno. A membrana é colocada no centro da caixa de simulação, um paralelepípedo com lados $50,0 \text{ \AA} \times 50,0 \text{ \AA} \times 200,0 \text{ \AA}$ nas direções- x, y e z, respectivamente. A separação entre as folhas foi variada de $5,0 \text{ \AA}$ e $20,0 \text{ \AA}$, e a abertura nas folhas foi fixada em $10,0 \text{ \AA}$ para todos os casos. O sistema é composto por 1000 moléculas de gás, inicialmente colocadas à esquerda da membrana. É aplicada uma força externa gerada por um gradiente de pressão, para criar um fluxo através da nanoestrutura tridimensional de grafeno. As moléculas foram modeladas usando modelos atômicos padrões da literatura, e as simulações foram realizadas usando o pacote ESPResSo. A temperatura foi fixada em 300 K usando o termostato Langevin e as equações de movimento foram integradas usando o algoritmo Velocity-Verlet. Neste trabalho foi estudado um sistema com proporções distintas de moléculas de CO_2 e SO_2 . Também foi analisado como a separação entre as camadas de folhas de grafeno afeta as propriedades de filtração. Nossos resultados mostram que mais de 90% das moléculas de gás foram adsorvidos ou bloqueados pela membrana, independentemente da fração de poluentes. Mesmo aplicando uma diferença de alta pressão $\Delta P = 0,1 \text{ GPa}$, muito maior do que a pressão osmótica utilizada nas experiências, as moléculas de gás foram bloqueadas, indicando que as membranas são altamente eficazes para a adsorção de CO_2 e SO_2 , independentemente da pressão aplicada.

Palavras-Chave: Grafeno, Modelagem Computacional, Captura de CO_2 e SO_2 , Nanofiltro, Carvão.

ABSTRACT

Multilayer graphene based nanostructures have shown excellent potential as advancing separation membranes. Specifically, the sequestration and sieving of water and air pollutants are promising technologies that can help the future of the humanity. In this way, we employ extensive Molecular Dynamics simulations to study the pressure drive permeation of a mixture of two pollutant gases, carbon dioxide (CO₂) and sulfur dioxide (SO₂), through a graphene based membrane. The membrane was constructed with three parallel graphene sheets and placed at the center of the simulation box, a parallelepiped with sides 50.0 Å x 50.0 Å x 200.0 Å in x, y and z-directions, respectively. The separation dz between the sheets was varies from 5.0 Å or 20.0 Å, and the pore opening in the sheets was fixed in 10.0 Å. The system is composed by 1000 gas molecules, initially placed at the left of the membrane. and a external force generated by a pressure gradient is applied to create a flow trough the graphene nanosheets. The molecules were modeled using standard atomistic models from the literature, and the simulations were performed using the ESPREsSo package. The temperature was fixed in 300 K using the Langevin thermostat, and the equations of motion were integrated using the Velocity-Verlet algorithm. We study the system with distinct fractions of CO₂ and SO₂ molecules, and analyze how the nanosheet porosity and the layer separation between the graphene sheets will affect the filtration properties. Our results show that more than 90% of the gas molecules were adsorbed or blocked by the membrane, regardless the fraction of pollutants. Even applying a high pressure difference $\Delta P = 0.1$ GPa, much higher than the osmotic pressure used in the experiments, the gas molecules were blocked. This indicates that the membranes are highly effective for CO₂ and SO₂ adsorption regardless the applied pressure.

Keywords: Graphene, Computational Modeling, Capture CO₂ and SO₂, Nanofilter, Coal.

SUMÁRIO

1 INRODUÇÃO.....	11
1.1 Carvão.....	11
1.1.1 Carvão Fóssil no Brasil.....	12
1.1.2 Queima do Carvão	15
1.1.2.1 Gases Liberados Pela Queima do Carvão.....	16
1.2 Captura e Sequestro de Poluentes por Nanoporos trabalhos teórico na Literatura..	18
1.3 Grafeno	19
2. O MODELO COMPUTACIONAL E DETALHES DA SIMULAÇÃO	21
2.1 Usando o Pacote ESPREeSo para criar a simulação.....	26
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	39
REFERÊNCIAS.....	40

1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral é um combustível fóssil sólido, formado a partir de material orgânico depositado em bacias sedimentares. Tem grande importância econômica, pois trata-se da principal fonte de geração de energia elétrica no mundo (BORBA, 2001).

Neste capítulo, serão abordados os temas relacionados com o carvão fóssil no Brasil, a queima do carvão para produção de energia, os gases que são emitidos através desse processo e as soluções baseadas em novas tecnologias para este problema.

1.1 Carvão

O carvão fóssil é uma rocha sedimentar carbonácea derivada de restos vegetais e animais depositados em bacias sedimentares. Composta de material mineral, está associada a um teor em cinzas (base seca). O carvão não pode ser representado por uma composição química uniforme, já que sua composição é bastante variável. Além disso, sua constituição é alterada durante o processo de formação, ocorrendo mudanças químicas e físicas (BORBA, 2001).

O processo de carbonização diminui a quantidade de oxigênio e hidrogênio e aumenta relativamente a quantidade de carbono presente no carvão. Quanto maior for o tempo de duração do processo e mais alto for o grau de pressão e temperatura aplicada na camada vegetal, melhor será a qualidade do carvão (BORBA, 2001).

Estas alterações ocorrem em escalas diferentes e são consequência da decomposição bioquímica por ação de bactérias, pressão e calor. O *Rank* do carvão, apresentado na Tabela I, é baseado na diferença entre esses tipos de carvão (LICKS, 2008).

Tabela 1 - Rank do carvão.

Classe	Grupo	Carbono		Material		Poder Caalorífico	
		Fixo (%)		Volátil (%)		(Btu/ib)	
		≥	<	>	≤	≥	<
I - Antracito	1 - Meta antracito	98	-	-	2	-	-
	2 - Antracito	92	98	2	8	-	-
	3 - Semi-antracito	86	92	8	14	-	-
II - Betuminoso	1 - Carvão Betuminioso Baixo volátil	78	86	14	22	-	-
	2 - Carvão Betuminioso Médio volátil	69	78	22	31	-	-
	3 - Carvão Betuminioso Alto volátil A	-	69	31	-	14.000	-
	4 - Carvão Betuminioso Alto volátil B	-	-	-	-	13.000	14.000
	5 - Carvão Betuminioso Alto volátil C	-	-	-	-	11.500	13.000
			-	-	-	-	10.500
III - Sub- Betuminoso	1 - Carvão Sub- Betuminioso A	-	-	-	-	10.500	11.500
	2 - Carvão Sub- Betuminioso B	-	-	-	-	9.500	10.000
	3 - Carvão Sub- Betuminioso C	-	-	-	-	8.300	9.500
IV - Linhito	1 - Linhito A	-	-	-	-	6.300	8.300
	2 - Linhito B	-	-	-	-	-	6.300

Fonte: Adaptado de Licks (2008).

1.1.1 Carvão Fóssil no Brasil

Os depósitos de carvão fóssil do Brasil, contém reservas do tipo turfa, linhito e hulha. As reservas do carvão tipo hulha estão situadas, principalmente, no Rio Grande do Sul, com 89,25%, e em Santa Catarina, com 10,41%. Além destas, são conhecidas reservas muito

menores situadas no Paraná e em São Paulo. O Brasil detém 1% das reservas mundiais de carvão fóssil e ocupa o 10º lugar mundial em termos de reserva (CPRM, 2014).

O jazimento mais importante é o de Candiota (Figura 1), localizado no Rio Grande do Sul. Estima-se que cerca de 40% dos recursos brasileiros totais conhecidos estão contidos nessa reserva, fato que a faz ser a maior jazida de carvão fóssil do Brasil (GOMES et al., 1998).

O carvão extraído da jazida de Candiota está no estágio subbetuminoso (Tabela 1), com baixo teor de carvão. Também, possui um alto teor de cinzas, que varia em torno de 50%, e seu material orgânico está misturado com o material mineral do carvão (SILVA; KALKREUTH, 2005). Apesar do alto teor de materiais voláteis e da presença do enxofre, (Tabela 2) o carvão de Candiota é considerado bom para utilização em termoelétricas, e é utilizado nas usinas de CGTE - Usina Termoelétrica Presidente Médici e Josapar - Joaquim Oliveira S.A. Participações.

Figura 1 - Mina de Candiota.



Fonte: <http://www2.crm.rs.gov.br/hypervisual/carvao/carvao_candiota.php?secao=carvao>

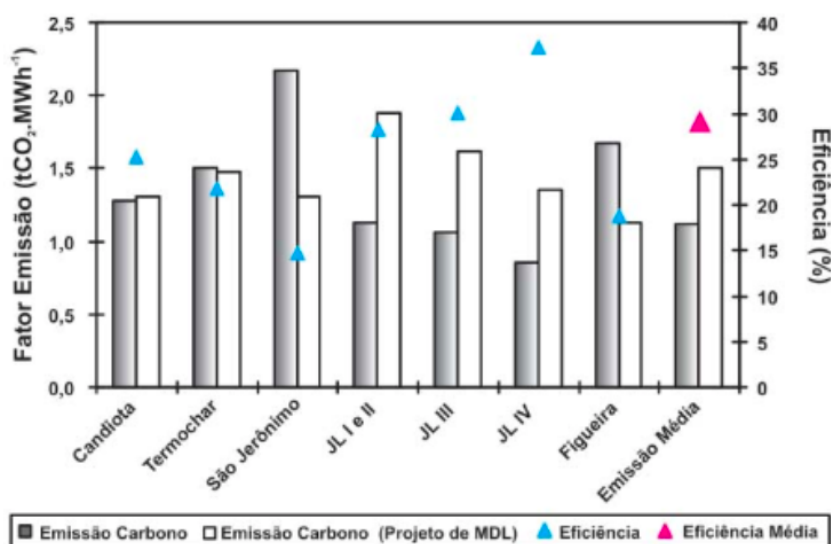
Tabela 2 - Teores do carvão de Candiota.

Características do carvão	Teores Médios do Carvão ROM (%)
Unimidade Total	16,00
Cainzas (b.s)	52,70
Material volátil (b.s)	21,20
Carbono Fixo (B.S)	26,10
Enxofre Total (b.s)	1,30
Poder Calorífero Superior	3.262
Valores em b.s. base seca	

Fonte: <http://www2.crm.rs.gov.br/hypervisual/carvao/carvao_candiota.php?secao=carvao>.

Um estudo realizado por Licks e Pires (2010), avaliou as emissões de dióxido de carbono (CO_2) decorrentes da queima do carvão fóssil no Brasil e também a eficiência das termoelétricas. A Figura 2 representa a relação entre a emissão de carbono e a eficiência energética dos processos de combustão das usinas termelétricas brasileiras. Os triângulos indicam a eficiência de combustão em percentual. O dado baseado na literatura é representado em fatores de emissão de CO_2 . Esses dados são utilizados por empresas nacionais, visando à participação em projetos de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL).

Figura 2 - Emissão de gases e eficiência na geração de energia.



Fonte: Licks; Pires (2010)

Segundo o trabalho realizado por Licks e Pires (2010), é possível observar que a quantidade de carbono emitido é variável de termoelétrica para termoelétrica, em decorrência das distintas composições do carvão utilizado. Nas usinas de Candiota e da Termochar, no Rio Grande do Sul, a eficiência energética varia entre 20% a 25%. É importante salientar que apenas nessas usinas os dados da literatura são similares aos dados calculados no trabalho de Licks. Na usina de São Jerônimo, por exemplo, observa-se um alto teor de emissão dióxido de carbono (CO_2), em média 2,2 toneladas por MW/h, associado a uma baixa eficiência, em torno de 15%.

Apesar do alto potencial de exploração, o Brasil ocupa o 34º lugar no *rank* de eficiência de produção de energia derivada do carvão. Está é uma das piores posições mundiais, ganhando somente da Índia. A relação da poluição emitida, com eficiência dessas termoelétricas também

apresenta valores muito desfavoráveis. Isso ocorre devido ao teor de cinza, a grande quantidade de enxofre e às técnicas arcaicas utilizadas nas termoeletricas brasileiras (Licks; Pires, 2010)

1.1.2 Queima do Carvão

As tecnologias existentes para a queima de carvão são a Pulverizada (PC); em Leito Fluidizado (FBC) e a Gaseificação Integrada com Ciclo Combinado (IGCC).

No Brasil a técnica mais utilizada é a Pulverizada (PC). Nesse processo o carvão é moído até a partícula atingir um diâmetro menor que 7 μm , e juntamente com um fluxo de ar é queimado para aquecer a caldeira que produzirá vapor em alta pressão. O vapor resultante alimentará uma turbina que está acoplada a um gerador, transformando a energia mecânica em energia elétrica (LICKS, 2008).

O controle de emissões deste sistema é realizado através da remoção dos materiais particulados. O sistema de remoção de partículas e lavagem de gases utilizado não é eficiente, já que os gases liberados apresentam níveis de 13% a 15% de CO_2 e não ocorre nenhuma mitigação em relação a emissão de SO_2 (LICKS, 2008).

O Leito Fluidizado (FBC) é uma tecnologia realizada em temperaturas inferiores à de combustão comparados com os padrões, utiliza-se partículas calcárias para a remoção de SO_x em seu leito. A vantagem desta técnica é a alta eficiência na combustão e baixa emissão de poluentes (ANEEL, 2017)

Este processo permite reduzir consideravelmente a concentração de SO_x em até 90% e 56% de NO_x (70-80%), sem perdas de eficiência térmica. A captura de SO_x é feita na própria caldeira através da injeção de cal na caldeira. Apesar da diminuição da poluição esta técnica libera uma grande quantidade de cinzas, tornando-se não eficaz no carvão das reservas locais (ANEEL, 2017).

O ciclo combinado (IGCC) é realizado através da combinação de dois ou mais ciclos termodinâmicos. É considerada a técnica mais limpa e promissora para queima do carvão, entretanto é uma tecnologia nova e está em processo de elaboração, presente somente em alguns projetos pilotos desenvolvidos por países de primeiro mundo (MARRECO; PEREIRA; TAVARES, 2006).

Neste processo, o carvão reage com os vapores provenientes dos gases obtidos dentro do processo, o enxofre é retirado do gás, antes mesmo da queima, produzindo um gás

combustível sintético constituído, principalmente, por monóxido de carbono e hidrogênio (MARRECO; PEREIRA; TAVARES, 2006).

Tabela 3 - Principais tecnologias de combustão de carvão.

Tecnologia	Situação	Eficiência de Conversão	Custo de capital (US\$/kW)	Redução de Emissões %	
				Sox	Nox
Combustão Pulverizada	Comercial	38 - 47 %	1300 - 1500	-	-
Combustão em leito fluidizado	Comercial/ demonstrado	34 - 45 %	1450 - 1700	90 - 99	60 - 70
Gaseificação Integrada	P&D/demonstrado	40 - 60 %	1450 - 1900	92 - 95	92 - 99

Fonte: Adaptado de Licks (2008).

Em resumo, as tecnologias utilizadas atualmente para redução dos poluentes emitidas durante a queima do carvão não são eficazes ou estão em desenvolvimento. A necessidade do estudo e desenvolvimento de novas tecnologias capazes de mitigar e reduzir a emissão de gases nocivos ao meio ambiente é a principal motivação deste trabalho.

1.1.2.1 Gases liberados pela queima do carvão

As mudanças climáticas na Terra, relacionadas às emissões de gases de efeito estufa, vem sendo motivo de grande preocupação ambiental. Em decorrência disso, as tecnologias de mitigação de gases nocivos ao meio ambiente têm ganho atenção da comunidade científica e gerado um esforço multidisciplinar na busca por soluções.

De acordo com Epstein (1990), o carvão ideal deveria ser composto apenas por carbono, oxigênio e hidrogênio. Assim, as termoelétricas liberariam apenas vapor d'água e gás carbônico. No entanto, a composição do carvão é muito variada, incluindo baixas quantidades de praticamente todos os elementos da tabela periódica, além de altos teores de sílica, ferro e enxofre.

Ao queimarmos o carvão para transforma-lo em energia grande parte dos elementos constituintes se volatiliza e é liberado na atmosfera junto com parte da matéria inorgânica liberada em forma de cinzas (partículas finas de pó) (EPSTEIN, 1990).

O carvão mineral é um material com alta concentração de carbono. O monóxido de carbono é um gás tóxico e extremamente nocivo à saúde que pode, em casos de intoxicação aguda, levar à morte. Na atmosfera o monóxido de carbono pode ser oxidado, transformando-se em dióxido de carbono (EPSTEIN, 1990). O dióxido de carbono (CO_2) é considerado um dos principais agentes do efeito estufa antropogênico. Ele está diretamente relacionado ao aquecimento global, e é um dos principais poluentes emitido pela queima do carvão (EPSTEIN, 1990).

O enxofre é um constituinte natural de todos os combustíveis fósseis. No processo de queima do carvão a maior parte do enxofre é convertida em compostos sulfurosos gasosos. Quando queimado, ele gera uma grande quantidade de óxidos: SO , SO_2 , S_2O_3 , SO_3 , S_2O_7 , SO_4 . O dióxido de enxofre (SO_2) sofre oxidação na atmosfera e forma o trióxido de enxofre (SO_3) que, conseqüentemente ao se ligar à água da chuva (H_2O) forma o ácido sulfúrico (H_2SO_4), dando origem à chuva ácida. De todas as emissões das termelétricas a carvão, o enxofre é o composto gasoso mais nocivo. O principal composto gasoso à base de enxofre liberado através da queima é o dióxido de enxofre (SO_2), que corresponde a 92 a 94% do enxofre emitido pela chaminés de termoelétricas. Menos de 1% é emitido na forma de SO_3 e até 3% na forma de SO_4 (sulfatos) (EPSTEIN, 1990).

A poluição ambiental decorrente de gases nocivos está causando grande repercussão em todo o mundo. De acordo com Kemp et al, em 2013, questões como a segurança ambiental relacionada a emissão de gases e a toxicidade de alguns materiais utilizados para absorção desses gases, vem ocasionando grande interesse no desenvolvimento de matérias absorventes para o gerenciamento da poluição, principalmente, para poluentes decorrentes da queima de combustíveis fósseis.

Durante a queima do carvão os elementos englobados nele são evaporados e, conseqüentemente, emitidos para a atmosfera. A emissão de CO_2 e SO_2 é motivo de inúmeros estudos. A captura e sequestro de SO_2 e CO_2 é uma das opções que pode permitir a utilização de combustíveis fósseis com menores emissões de poluentes (PENG; JAIN; SINGH, 2017).

O Centro de Tecnologia Mongstad (TCM), localizado na Noruega, é a maior instalação de testes para a captura do CO_2 do mundo (Site Norkpetroleum). Atualmente, existem duas técnicas que estão sendo testadas neste local: tecnologia de amina, em que CO_2 é capturado por lavagem dos gases de combustão com uma solução à base de água de amina, e a tecnologia de

amoníaco, que utiliza amónia gelada como o solvente para a absorção de CO₂ a partir do gás de combustão.

A Noruega tem vasta experiência na utilização de técnicas para captar e aprisionar o CO₂. É utilizado um método de grande escala, que consiste em capturar, transportar e armazenar o dióxido de carbono em rochas basálticas sob a plataforma continental. Nesses locais a pressão e temperatura são ideais para que o gás não escape (Site Norskpetroleum).

No entanto, esta técnica não seria viável nas usinas brasileiras, já que os locais próximos as reservas de carvão não compartilham dessas mesmas peculiaridades, acarretando altíssimo custo no transporte, tornando assim, esta tecnologia inviável para o Brasil.

Neste sentido, busca-se uma forma de sequestrar e aprisionar os gases poluentes resultantes da queima do carvão, a fim de garantir que esta importante exploração seja ecologicamente e economicamente viável. A proposta do trabalho é estudar computacionalmente um filtro baseado em nanotecnologia capaz de captar e aprisionar o dióxido de carbono (CO₂), e o dióxido de enxofre (SO₂) resultantes da queima do carvão mineral.

1.2 Captura e Sequestro de Poluentes por Nanoporos trabalhos teóricos na Literatura

Até o momento, a maioria dos trabalhos tem focado na separação dos gases resultantes da queima de combustíveis fósseis utilizando membranas bidimensionais, compostas por somente uma folha de grafeno (AU, 2012) estudou com o uso de simulações computacionais a separação dos componentes de uma mistura de gases, incluindo CO₂, N₂ e O₂, utilizando uma folha de grafeno com um poro central – membrana bidimensional. Foram empregadas simulações de dinâmica molecular para calcular um grande número de trajetórias e, assim, obter estimativas do potencial do grafeno para atuar como um filtro para a separação de gases. Através dos resultados obtidos constatou-se um alto nível de eficiência em comparação com as tecnologias tradicionais.

O trabalho realizado por Wu et al., (2014) propõe um meio econômico e eficiente para separar o CO₂ do N₂. Nesse trabalho foram realizadas simulações computacionais baseadas na dinâmica molecular para testar a capacidade do grafeno funcionalizado com flúor de separar moléculas de CO₂/N₂. Foi investigado também, com detalhe, os mecanismos da membrana de grafeno modificada pelo flúor. Os resultados obtidos foram satisfatórios e mostram que o grafeno poroso funcionalizado com o flúor possui ótimo aprimoramento da seletividade para a separação de CO₂ / N₂.

Os processos de absorção por folhas de grafeno das moléculas de uma mistura de gases decorrentes da queima do carvão (como H_2 , CO , CH_4) foram estudados computacionalmente por LI, (2015). Os resultados obtidos foram pertinentes e demonstram que o tamanho do poro define que a seletividade pode ser sintonizada com o tamanho e a forma do grafeno poroso.

No trabalho realizado por Peng; Jain; Singh, em 2017 foram desenvolvidas várias técnicas para capturar SO_2 e CO_2 dos gases de combustão utilizando carbono poroso, através de simulações computacionais. A pesquisa consiste em separar os sistemas N_2 / CH_4 , CH_4 / CO_2 e N_2 / CO_2 . Nesse estudo constatou-se que o carbono poroso é um material adsorvente promissor para capturar esses gases nocivos, devido suas propriedades: alta seletividade e alta capacidade de armazenamento.

O dióxido de carbono (CO_2) e o dióxido de enxofre (SO_2) são os principais poluentes decorrentes da queima do carvão (PENG; JAIN; SINGH, 2017). De acordo com a pesquisa realizada para este trabalho, não foi descoberto nenhum estudo que aborda a captação e retenção destes dois gases através de filtros de grafeno tridimensional. Assim, nota-se que existe na literatura esta lacuna para o estudo do sequestro e captura por uma estrutura tridimensional de grafeno. É exatamente nesta lacuna que se encaixa este trabalho, que visa compreender as propriedades de absorção de folhas de grafeno empilhadas.

1.3 Grafeno

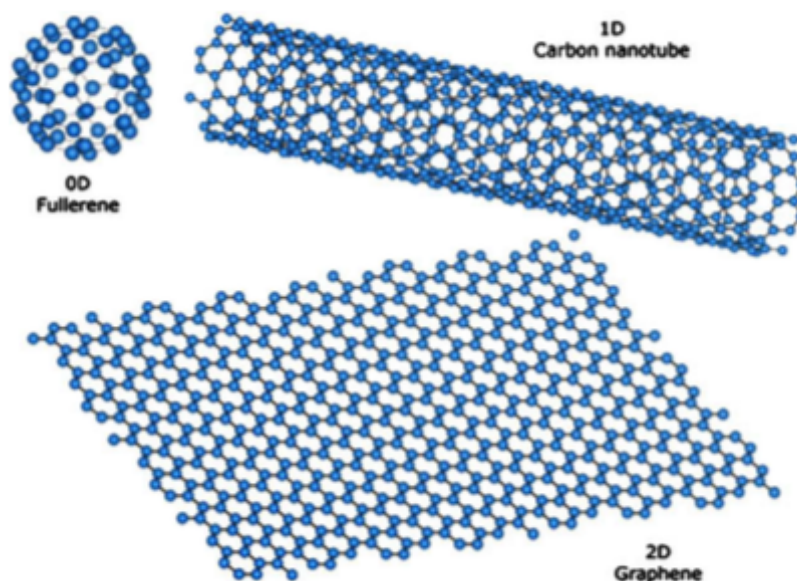
Atualmente, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas e empregadas para adsorção de gases em indústrias. Materiais à base de grafeno vem mostrando vantagens em relação aos filtros atuais, especialmente em relação à eficiência e ao preço de produção. Propriedades como a espessura atômica, alta resistência mecânica e alta seletividade a tornam o grafeno a substância ideal para a captação e separação de fase gasosa. O grafeno, que é um material proveniente do carbono, é leve e tem produção barata em comparação com outros materiais adsorventes de gás. Essas propriedades tornam possível o uso de grafeno no armazenamento de gases de efeito estufa, bem como para outros gases mais ecológicos (KEMP et al, 2013).

No ano de 2004, o grafeno foi isolado pelos pesquisadores André Geim e Konstantin Novoselov, feito pelo qual estes pesquisadores receberam o prêmio Nobel de Química em 2010. O grafeno é um material que possui alto interesse em muitas áreas de estudo (SEGUNDO; VILAR, 2016), tornando-se um dos materiais mais promissores na área dos nanomateriais. Este

fator é decorrente de suas fascinantes propriedades, como estrutura eletrônica semi-metálica, alta área de superfície, resistência mecânica e estabilidade química. Estes atributos específicos do grafeno tornam-no um forte candidato a várias aplicações, tais como armazenamento eletroquímico de energia, membranas para separação de gases e dispositivos eletrônicos e semicondutores (MURUGAN; LAKSHMIPATHI, 2017).

O componente básico do grafeno é o carbono, que é um elemento que pode adotar várias outras estruturas, como grafite, diamante, nanotubos e fulerenos, representados na Figura 3. Os nanotubos de carbono (1D) são folhas de grafeno enroladas em forma cilíndrica, já os fulerenos (0D) são folhas de grafeno enroladas em forma esférica, enquanto que o grafite se trata de uma pilha de folhas de grafenos deslocadas entre si.

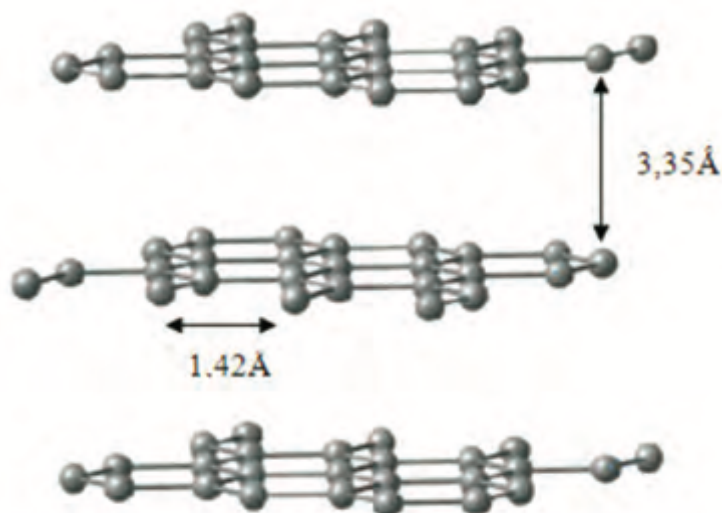
Figura 3 - Fulerenos (0D), nanotubos (1D) e grafeno (2D)



Fonte: Soldano; Mahmood; Dujardin (2010)

A Figura 4 ilustra a estrutura do grafite, que é formado por folhas de grafeno empilhadas. O grafeno, por sua vez, é constituído de átomos de carbono sp^2 ligados e dispostos em um retículo bidimensional, como mostrado na Figura 3. O comprimento de ligação entre os átomos de carbono é de $1,42 \text{ \AA}$ (DE JESUS; FREIRE; GUIMARÃES, 2012).

Figura 4 - Estrutura do grafite.

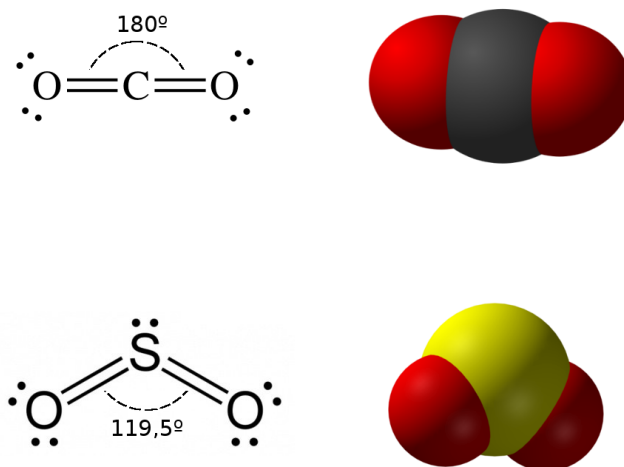


Fonte: DE JESUS; FREIRE; GUIMARÃES, (2012).

2. O MODELO COMPUTACIONAL E DETALHES DA SIMULAÇÃO

O sistema consiste em 1000 moléculas de gás. Cada molécula é composta por três átomos: o dióxido de carbono (CO₂) é constituído por um átomo de carbono e dois átomos de oxigênio, e o dióxido de enxofre (SO₂), constituído de um átomo de enxofre e dois átomos de oxigênio. Na Figura 5 mostramos a estrutura química de cada molécula e uma representação do potencial de van der Waals de cada átomo.

Figura 5 – Estrutura química e modelos van der Waals para às moléculas de CO₂ (alto) e SO₂ (baixo). O oxigênio são as esferas vermelhas, o carbono, o cinza e o enxofre, o amarelo.



Fonte: Figura retirada da internet a adaptada pelo autor.

Cada átomo i é tratado como uma carga pontual de tamanho σ e com um parâmetro de energia ε_i relacionado com sua polarização. As ligações entre os três átomos que constituem cada molécula são rígidas. Para o CO_2 , o comprimento da ligação C=O é $l_{\text{CO}} = 1.160 \text{ \AA}$ e o ângulo de ligação O=C=O é $\theta_{\text{OCO}} = 180^\circ$ (POTOFF; SIEPMANN, 2001). Para o SO_2 , o comprimento de ligação S=O é $l_{\text{SO}} = 1.4321 \text{ \AA}$ e o ângulo de ligação O=S=O é $\theta_{\text{OSO}} = 119.5^\circ$ (RIBEIRO, 2006). O algoritmo SHAKE (RYCKAERT; CICCOTTI; BERENDSEN, 1977) foi usado para manter as distâncias e os ângulos internos rígidos.

A potencial de interação entre dois átomos i e j de molécula distintas define as forças que cada partícula do sistema sentirá ao interagir com outra. Este potencial é constituído por um potencial de Lennard Jones (para levar em conta o potencial de repulsão de van der Waals e as forças de London) mais um termo de Coulomb (interação eletrostática devido às cargas parciais atribuídas a cada átomo) (ALLEN; TILDESLEY, 1987),

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} . \quad (1)$$

Aqui, os parâmetros σ_{ij} e ε_{ij} são dados pelas regras padrão de mistura de Lorentz-Bertelot (ALLEN; TILDESLEY, 1987),

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} , \quad \varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2} \quad (2)$$

e os parâmetros atômicos individuais são mostrados na tabela 4. Os parâmetros atômicos individuais foram obtidos a partir da literatura (POTOFF; SIEPMANN, 2001; RIBEIRO, 2006; LIU; WILCOX, 2013) (Tabela 4). Estes parâmetros são obtidos a partir de cálculos quânticos e adaptados para reproduzir alguns efeitos quânticos em simulações clássicas.

Tabela 4 - Parâmetros dos átomos, onde o $k_B = 1,38064852 \times 10^{-23} \text{ J / K}$ é a constante de Boltzmann.

Atom	σ_i (\AA)	ε_i/k_B (K)	q_i (e)
C (CO_2)	2.8	27.0	0.7
O (CO_2)	3.05	79.0	-0.35
S (SO_2)	3.585	154.4	0.47

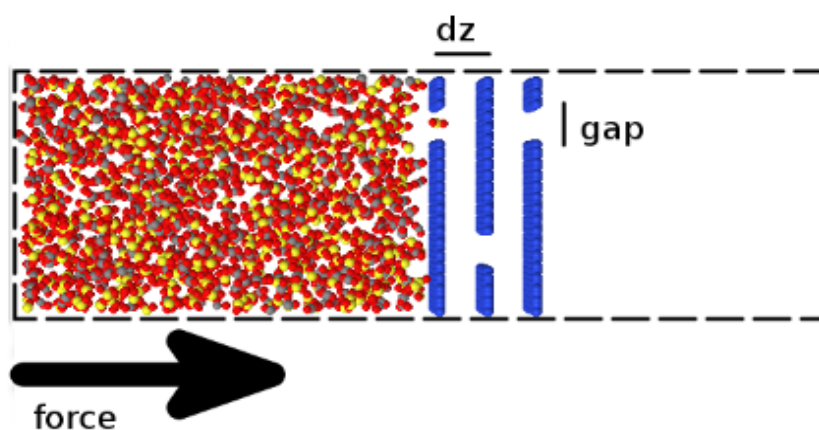
O (SO ₂)	2.993	62.3	-0.235
C (grafeno)	3.4	78.0	0

Fonte: POTOFF; SIEPMANN (2001); RIBEIRO (2006); LIU; WILCOX (2013).

O grafeno é um alótropo bidimensional de carbono. Ele possui uma estrutura hexagonal com estrutura bem conhecida (NOVOSELOV et al, 2004), e está causando uma revolução nas ciências dos materiais devido às suas propriedades incomuns. Cada átomo tem quatro ligações, uma ligação σ com cada um dos seus três vizinhos e uma ligação π que está orientada para fora do plano. Os átomos estão a cerca de 1,42 Å separados. Neste estudo, exploramos as propriedades de adsorção dos chamados sistemas de grafeno empilhados (*stacked graphene*, em inglês).

Eles estão empilhados de forma similar à estrutura do grafite, Figura 3, mas com um espaçamento maior entre as folhas e com uma abertura para o fluxo do gás. Desta forma, três folhas de grafeno foram colocadas no centro da caixa de simulação, com espaçamento dz entre elas e abertura *gap* para permitir o fluxo de gás através da estrutura.

Figura 6 - Ilustração da caixa de simulação ilustrando o sistema no começo do escoamento, quando as moléculas ainda estão no reservatório esquerdo.



Fonte: Ilustração pessoal.

Na Figura 6 é mostrada a representação esquematicamente a caixa de simulação. Três folhas de grafeno são colocadas no centro (esferas azuis) e o gás é inicialmente colocado no

lado esquerdo da membrana. A força externa atua na direção-z de forma a reproduzir um gradiente de pressão nesta direção.

O sistema foi estudado usando simulações numéricas de Dinâmica Molecular (MD). Resumidamente, simulações de MD consistem em resolver a equação newtoniana clássica de movimento (2ª Lei de Newton) para cada átomo i no sistema,

$$\vec{F}_i = m\vec{a} = m_i \frac{d^2}{dt^2} = -\vec{\nabla}U_i \quad (3)$$

A energia potencial de interação U é dada pela equação (1), e m_i e r_i são a massa e a posição do i -ésimo átomo. A equação de movimento (3) foi integrada usando o algoritmo Velocity-Verlet (ALLEN; TILDESLEY, 1987), com um passo de tempo $\Delta t = 2$ fs,

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2, \quad \vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t)}{2}\Delta t. \quad (4)$$

A integração é feita em três etapas. Primeiro, calculamos as posições usando a primeira parte da equação (4). Em seguida, calculamos as acelerações usando a derivada do potenciais da equação (1) conforme a 2ª Lei de Newton, equação (3). Finalmente, avaliamos as novas velocidades com a equação (4). Por simplicidade, os átomos de grafeno foram fixados, i. e., não integrados no tempo.

A temperatura do sistema foi fixada em 300 K usando o termostato de Langevin (ALLEN; TILDESLEY, 1987). O termostato de Langevin adiciona duas temperaturas à força total,

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}U_i - \gamma\vec{u}_i + w, \quad (5)$$

onde γ é um coeficiente de atrito e w um ruído aleatório branco relacionado à temperatura T , com uma distribuição de probabilidade gaussiana dada pela função de correlação.

$$\langle w_i(t)w_j(t') \rangle = 2\gamma k_B T \delta_{ij} \delta(t - t'). \quad (6)$$

As funções δ expressam que a força no tempo t está completamente descorrelacionada com ela em um tempo futuro t' .

Inicialmente, todas as moléculas foram inseridas no lado esquerdo da caixa de simulação, como mostrado na (Figura 6). Para equilibrar o sistema foi utilizado 1 ns de tempo de equilíbrio. Nesta etapa, foram colocadas paredes planas repulsivas para restringir as moléculas no reservatório esquerdo. Depois disso, foram inseridas paredes repulsivas nas extremidades da direção z , para garantir que o fluxo só ocorrerá através das camadas de grafeno. O tempo de produção foi de 10 ns e as médias estatísticas das quantidades de interesse foram calculadas em cada 2 ps.

A caixa de simulação (Figura 6) é um paralelepípedo com lados $50,0 \text{ \AA} \times 50,0 \text{ \AA} \times 200,0 \text{ \AA}$ nas direções x , y e z , respectivamente. A separação dz entre as folhas é de $10,0 \text{ \AA}$, e a abertura (intervalo na (Figura 6) variou de 5 \AA a $20,0 \text{ \AA}$. Uma força constante externa foi aplicada em todos os átomos na direção- z para simular um fluxo gerado por um gradiente de pressão ΔP (ZHU; TALKHORSHID; SCHULTEN, 2004),

$$F = \frac{\Delta P \cdot A}{n} , \quad (7)$$

onde A é a área de seção no plano xy e $n = 1000$ é o número total de moléculas. Neste trabalho, utilizou-se uma diferença de pressão $\Delta P = 100 \text{ MPa}$. Isto é superior à pressão osmótica utilizada nos experimentos. A razão para aplicar pressões tão altas em simulações de MD com tempo de execução em escala de nanosegundo é porque as baixas pressões renderiam um fluxo de gás muito baixo que não ultrapassaria o erro estatístico. Foram empregadas frações distintas de SO_2 ,

$$\phi = 1 - \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{SO}_2}} . \quad (8)$$

Aqui, n_{SO_2} representa o número de moléculas de SO_2 e n_{CO_2} o número de moléculas de CO_2 , com

$$n = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{SO}_2} = 1000 . \quad (9)$$

2.1 Usando o Pacote ESPREeSo para criar a simulação

O pacote ESPREeSo tem o núcleo da biblioteca escrito em C/C++ e usa um script tcl ou python como interface para acessar a biblioteca. Aqui mostra-se os principais comandos do script em tcl (lê-se *tickle*) utilizado neste trabalho. Os comentários estão em inglês para favorecer a troca de experiências com pesquisadores que usam este pacote, que são em sua maioria estrangeiros.

Primeiro, precisamos definir os parâmetros básicos da simulação

```
set temp_real 300.0 ;#temperature parameter in K
set sig0 2.8 ;# distance in Angstroms
set m0 12.01 ;#mass parameter, in atomic mass unit
set nmax 1000 ;#maximum number of gas molecules
set frac 0.5 ;#fraction of SO2 molecules
set nso2 [expr int($frac*$nmax)] ;#number of SO2 molecules
set nco2 [expr int($nmax-$nso2)] ;#number of CO2 molecules
```

As variáveis `temp_real`, `sig0` e `m0` são os parâmetros de energia, distância e massa, respectivamente. Todas as quantidades foram escritas em função desses parâmetros. Isso garante que não sejam usados parâmetros pequenos (muito menores que 1.0), minimizando assim os erros nos cálculos numéricos. Em seguida, foi definido o tamanho da caixa: um paralelepípedo com $L_z = n * L_x$ e $L_x = L_y$.

```
set box_lx [expr 50./$sig0]
set box_ly [expr 50./$sig0]
set box_lz [expr 4.*$box_lx]
setmd box_l $box_lx $box_ly $box_lz ;#defines the simulation box
```

São incluídos os parâmetros do termostato para o controle da temperatura

```
set temp [expr 300.0/$temp_real]; #temperature as function of temp_real
set gamma 1.;#damping coefficient for Langevin dynamics
thermostat langevin $temp $gamma; #sets the thermostat
```

```
set lb [expr 1./$temp] ;#bjerrum length for electrostatic interaction
```

Cada átomo precisa de um número identificador, que define seu tipo,

```
set c 1
set o 2
set s 3
set o2 4 ;#oxygen from the SO2 molecule
set wall 5 ;#carbon from the graphene wall
```

assim como cada tipo de átomo possui parâmetros individuais para o potencial Lennard-Jones, a equação (1), massa e carga

```
#set the size
set sigc [expr 2.8/$sig0]
set sigo [expr 3.05/$sig0]
set sigs [expr 3.595/$sig0]
set sigo2 [expr 2.993/$sig0]
set sigw [expr 3.4/$sig0]

#set the energy parameter
set epsc [expr 27./$temp_real]
set epso [expr 79./$temp_real]
set epss [expr 154.4/$temp_real]
set epso2 [expr 62.3/$temp_real]
set epsw [expr 78./$temp_real]
```

```
#define the charges
set qc 0.7
set qo -0.35
set qs 0.47
set qo2 -0.235
```

```
#define the masses
```

```
set mo [expr 16./$m0]
set mc [expr 12.01/$m0]
set ms [expr 32.065/$m0]
```

Como último parâmetro para os átomos foram inseridos os dados para as ligações internas nas moléculas,

```
#co2 rigid bond
set shake 10
set lambda [expr 1.16/$sig0]
set pos_tol 0.01
set vel_tol 0.01
inter $shake rigid_bond $lambda $pos_tol $vel_tol
```

```
#so2 rigid bond
set shake2 11
set lambda2 [expr 1.4321/$sig0]
set pos_tol 0.01
set vel_tol 0.01
inter $shake2 rigid_bond $lambda2 $pos_tol $vel_tol
```

Com isso, as moléculas podem ser adicionadas. O comando geral para incluir uma partícula no pacote ESPREeSo é

```
part [id] pos [x y z] q [charge] type [identifier] mass [m] ext_force [fx fy fz]
```

O número *[id]* define o átomo individualmente, enquanto que *[identifier]* indica a espécie (C, O, S, etc). *[x y z]* é a posição inicial do átomo de carga *[charge]* e massa *[m]*. *[fx fy fz]* é a força externa inserida devido ao gradiente de pressão.

O limite da estrutura de grafeno do lado esquerdo é a posição *wallz - dz*, onde *wallz* é igual ao centro da caixa de simulação na direção-z. Assim, para inserir o gás inicialmente à esquerda das folhas de grafenos, usa-se esses comandos para incluir as moléculas (3 átomos) em uma posição aleatória no reservatório esquerdo:

```

for { set i 0 } { $i < [expr int($nco2*3)] } {incr i 3} {
  set posx [expr $box_lx*[t_random]]
  set posy [expr $box_ly*[t_random]]
  set posz [expr 0.5+(((wallz-$dz) - 0.5)*[t_random])]
  set j [expr $i+1]
  set k [expr $i+2]
  part $i pos $posx $posy $posz q $qo type $o mass $mo
  part $j pos $posx $posy [expr $posz+$lambda] q $qc type $c mass $mc ext_force 0 0 0.5
  part $k pos $posx $posy [expr $posz+($lambda*2.)] q $qo type $o mass $mo
  part $i bond $shake $j
  part $j bond $shake $k
  part $j bond $bond_angle180 $i $k
}

```

```
set npart [expr int($nco2*3.)]
```

#placing the SO2 molecules

```

for { set i $npart } { $i < [expr int($npart+$nso2*3)] } {incr i 3} {
  set posx [expr $box_lx*[t_random]]
  set posy [expr $box_ly*[t_random]]
  set posz [expr 0.5+(((wallz-$dz) - 0.5)*[t_random])]
  set j [expr $i+1]
  set k [expr $i+2]
  part $i pos $posx $posy $posz q $qo2 type $o2 mass $mo
  part $j pos $posx [expr $posy+($lambda2*cos($pi/3.))] [expr
$posz+($lambda2*sin($pi/3.))] q $qs type $s mass $ms ext_force 0 0 0.5
  part $k pos $posx $posy [expr $posz+2.*($lambda2*sin($pi/3.))] q $qo2 type $o2 mass $mo
  part $i bond $shake2 $j
  part $j bond $shake2 $k
}

```

```
set npart [expr $npart+($nso2*3)]
```

Por simplicidade, a força de pressão foi aplicada somente no átomo central de cada molécula. Agora, já pode-se construir as paredes de grafeno. Aqui, é demonstrado os comandos para a criação da parede central. Para a construção da demais paredes usou-se a mesma ideia, só mudando a posição em $-dz$ ou $+dz$.

```

set posz [expr $wallz] ;#position of the wall in the z direction
set gap [expr 10./$sig0] ;#size of the gap in Angstroms
set xgap [expr $box_lx/8.] ;#position of the gap in the x direction
set x1 [expr int($xgap/$a1)];# maxium position of the hole in the x direction
set x2 [expr int(($xgap+$gap+1)/$a1)];# maxium position of the hole in the x direction
set x3 [expr int(($box_lx+1)/$a1)];# maxium position of the hole in the y direction
set y1 [expr int(($box_ly+1)/$a2)];# maxium position of the hole in the y direction
for { set i 0 } { $i <= [expr $x1+1.0] } {incr i 1} {
  for { set j 0 } { $j <= $y1 } {incr j 1} {
    part [expr int($npart+$nwall)] pos [expr $i*$a1] [expr $j*$a2] $posz q 0 type $wall
    mass 1.0 fix 1 1 1
    set nwall [expr $nwall+1]
    part [expr int($npart+$nwall)] pos [expr $i*$a1] [expr $j*$a2+2.*$d] $posz q 0 type
    $wall mass 1.0 fix 1 1 1
    set nwall [expr $nwall+1]
    part [expr int($npart+$nwall)] pos [expr ($i+0.5)*$a1] [expr $j*$a2+0.5*$d] $posz q
    0 type $wall mass 1.0 fix 1 1 1
    set nwall [expr $nwall+1]
    part [expr int($npart+$nwall)] pos [expr ($i+0.5)*$a1] [expr $j*$a2+1.5*$d] $posz q
    0 type $wall mass 1.0 fix 1 1 1
    set nwall [expr $nwall+1]
  }
}

for { set i $x2 } { $i <= [expr $x3+1.0] } {incr i 1} {
  for { set j 0 } { $j <= $y1 } {incr j 1} {
    part [expr int($npart+$nwall)] pos [expr $i*$a1] [expr $j*$a2] $posz q 0 type $wall
    mass 1.0 fix 1 1 1
  }
}

```

```

    set nwall [expr $nwall+1]
    part [expr int($npart+$nwall)] pos [expr $i*$a1] [expr $j*$a2+2.*$d] $posz q 0 type
$wall mass 1.0 fix 1 1 1
    set nwall [expr $nwall+1]
    part [expr int($npart+$nwall)] pos [expr ($i+0.5)*$a1] [expr $j*$a2+0.5*$d] $posz q
0 type $wall mass 1.0 fix 1 1 1
    set nwall [expr $nwall+1]
    part [expr int($npart+$nwall)] pos [expr ($i+0.5)*$a1] [expr $j*$a2+1.5*$d] $posz q
0 type $wall mass 1.0 fix 1 1 1
    set nwall [expr $nwall+1]
}
}

```

Aqui, foi utilizada o comando opcional *fix 1 1 1* para indicar que os átomos de grafeno se mantêm fixos em todas as direções.

Uma vez que todos os átomos estão posicionados, é necessário definir as interações intermoleculares – entre átomos de distintas moléculas. A interação Lennard-Jones precisa ser definida para cada par de tipos de átomos. Aqui, foi aplicada uma distância de corte de 14 Å:

```

set attract_cut [expr 14./$sig0]

inter $c $c lennard-jones $epsc $sigc [expr $attract_cut*$sigc]
inter $c $o lennard-jones $epsco $sigco [expr $attract_cut*$sigco]
inter $c $s lennard-jones $epscc $sigcs [expr $attract_cut*$sigcs]
inter $c $o2 lennard-jones $epsco2 $sigco2 [expr $attract_cut*$sigco2]
inter $o $o lennard-jones $epso $sigoo [expr $attract_cut*$sigoo]
inter $s $o lennard-jones $epsso $sigso [expr $attract_cut*$sigso]
inter $o2 $o lennard-jones $epscoo2 $sigoo2 [expr $attract_cut*$sigoo2]
inter $s $o2 lennard-jones $epsso2 $sigso2 [expr $attract_cut*$sigso2]
inter $o2 $o2 lennard-jones $epso2 $sigoo2 [expr $attract_cut*$sigoo2]
inter $s $s lennard-jones $epscc $sigcs [expr $attract_cut*$sigcs]
inter $c $wall lennard-jones $epsco $sigco [expr $attract_cut*$sigco] ;
inter $o $wall lennard-jones $epsco $sigco [expr $attract_cut*$sigco] ;
inter $o2 $wall lennard-jones $epsco2 $sigco2 [expr $attract_cut*$sigco2] ;

```

```
inter $s $wall lennard-jones $sepssw $sigsw [expr $attract_cut*$sigsw];
```

A interação de Coulomb é definida pela seguinte linha

```
puts [inter coulomb $lb p3m tunev2 accuracy 1e-5 r_cut 0 mesh 0 cao 0]
```

Aqui o método utilizado é o Particle-Particle-Particle-Mesh (p3m) para calcular a interação Coulombiana (Sutmann; Gibbon; Lippert, 2010). A opção `tunev2` garante que a interação tenha a máxima eficiência para um erro máximo de 10^{-5} .

Agora, é possível executar as simulações. No pacote ESPREeSo isso é dado pelo comando

```
integrate integ_steps
```

que irá realizar `integ_steps` integrações. Então, utiliza-se isso para dar `integ_steps` passos `total_steps` vezes,

```
for {set i 0} { $i < $total_steps } { incr i } {
  integrate $integ_steps
  set energy [analyze energy];#evaluates the energy

  if { $do_xyz == yes } {
    #write a .xyz file for use in jmol or vmd
    puts $xyzfile " [expr int($npart+$nwall)] "
    puts $xyzfile " Atoms "

    for {set nion 0} { $nion < [expr $npart+$nwall] } { incr nion } {

      if { [lindex [part $nion] 6] == $c } {
        set x1 [expr [lindex [part $nion print folded_position] 0]]
        set y1 [expr [lindex [part $nion print folded_position] 1]]
        set z1 [expr [lindex [part $nion print folded_position] 2]]
        puts $xyzfile " C $x1 $y1 $z1"
      }
    }
  }
}
```



```

if { [lindex [part $nion ] 6] == $o } {
    set x1 [expr [lindex [part $nion print folded_position] 0]]
    set y1 [expr [lindex [part $nion print folded_position] 1]]
    set z1 [expr [lindex [part $nion print folded_position] 2]]
    puts $xyzfile " O $x1 $y1 $z1"
}
if { [lindex [part $nion ] 6] == $wall } {
    set x1 [expr [lindex [part $nion print folded_position] 0]]
    set y1 [expr [lindex [part $nion print folded_position] 1]]
    set z1 [expr [lindex [part $nion print folded_position] 2]]
    puts $xyzfile " N $x1 $y1 $z1"
}
if { [lindex [part $nion ] 6] == $s } {
    set x1 [expr [lindex [part $nion print folded_position] 0]]
    set y1 [expr [lindex [part $nion print folded_position] 1]]
    set z1 [expr [lindex [part $nion print folded_position] 2]]
    puts $xyzfile " S $x1 $y1 $z1"
}
if { [lindex [part $nion ] 6] == $o2 } {
    set x1 [expr [lindex [part $nion print folded_position] 0]]
    set y1 [expr [lindex [part $nion print folded_position] 1]]
    set z1 [expr [lindex [part $nion print folded_position] 2]]
    puts $xyzfile " O $x1 $y1 $z1"
}
}
}
flush $xyzfile
}
}

```

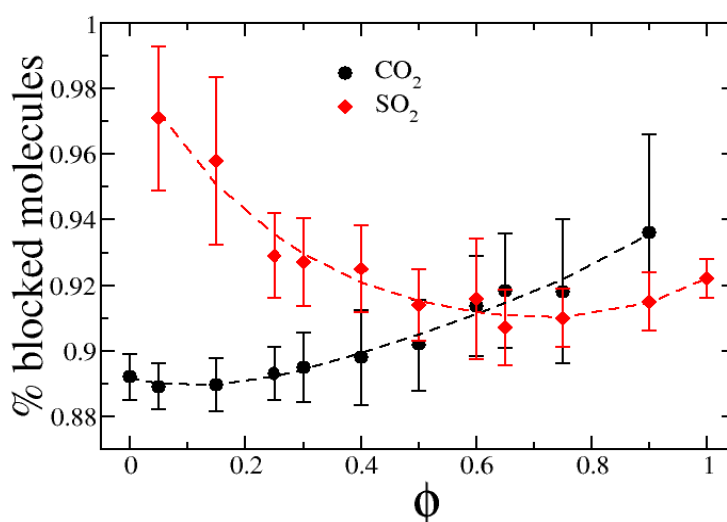
Aqui, temos o exemplo de como é calculada a energia e escreve-se as posições das moléculas a cada *integ_steps* no arquivo *xyzfile*. Essas posições podem ser usadas para calcular quantas moléculas são presas pelas paredes de grafeno e quantos atravessam a parede de grafeno

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 7 representa no eixo x a fração f , quanto que o eixo y fornece a quantidade de moléculas bloqueadas. Quando $f = 0$, o sistema é composto somente por moléculas de CO_2 , enquanto que para $f=1$ estarão presentes somente moléculas de SO_2 , como previsto na equação 6.

Foram testadas simulações com diversos valores de proporções diferentes. Na Figura 7 é possível observar que o filtro mantém uma alta porcentagem de bloqueio e captação de moléculas de dióxido de enxofre e dióxido de carbono independentemente do valor da fração. O bloqueio e captura de 90% ou mais das moléculas mostra que o filtro é altamente eficiente, independente da pureza do carvão – ou seja, será muito eficiente mesmo se a fração de SO_2 na mistura for alta ou se o sistema for de SO_2 puro. Também, o filtro se mostra altamente seletivo ao SO_2 . Isto é evidente pois quando a mistura é de 50% de cada gás, $f = 0.50$, observa-se mais SO_2 bloqueado que CO_2 .

Figura 7 - Dependência da porcentagem de moléculas bloqueadas pela estrutura tridimensional de carbono em função da quantidade de SO_2 na mistura.

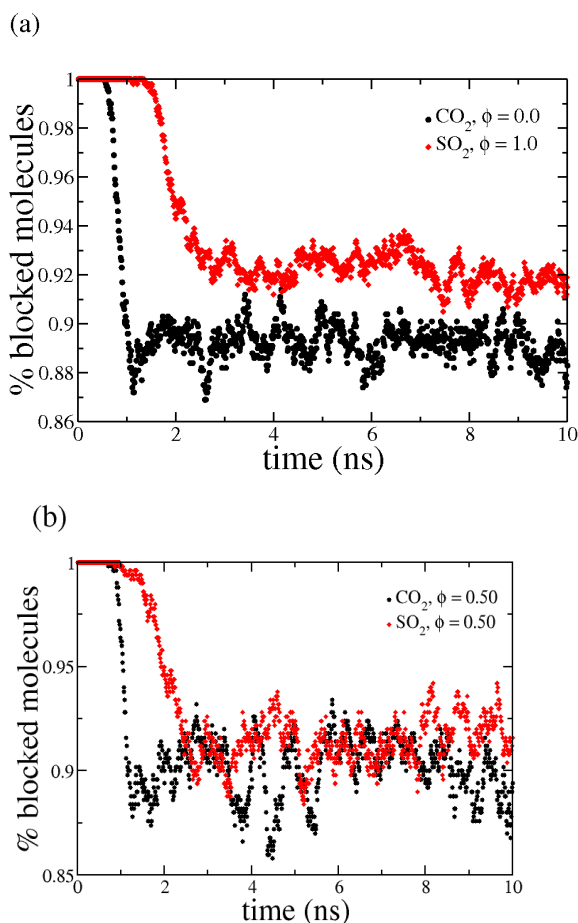


Para compreender a dinâmica de absorção, na Figura 8 é demonstrada a porcentagem de moléculas bloqueadas em função do tempo para (a) sistemas puros de CO_2 e SO_2 e (b) o sistema com fração $f = 0.5$ de cada gás.

Os gráficos demonstram comportamentos semelhantes, independente da fração aplicada e do tempo de simulação. As moléculas são rapidamente absorvidas. Com o passar do tempo, a quantidade de moléculas bloqueadas tende a permanecer constante, com uma variação em torno de um valor médio (as barras de erro na Figura 7). Nota-se que mesmo aplicando uma alta pressão as moléculas de CO_2 e SO_2 ficam presas na estrutura tridimensional de grafeno, o que reforça as propriedades de captura do material.

Interessantemente, o CO_2 é absorvido mais rapidamente que o SO_2 , como mostra a Figura 8. A quantidade de CO_2 bloqueado estabiliza após aproximadamente 2 ns, enquanto que o SO_2 demora 3 ns para chegar no máximo de moléculas bloqueadas. Podemos atribuir isso ao fato que o enxofre é um átomo maior e mais polarizável que o carbono, sentindo assim uma barreira entrópica maior ao sair do *bulk* e entrar num meio confinado. A Figura 8 (a) mostra que a absorção de SO_2 puro é maior que de CO_2 puro. Isso se deve à maior afinidade química entre o enxofre do SO_2 e o carbono do grafeno do que entre o carbono do CO_2 e o carbono do grafeno.

Figura 8 - Evolução temporal da quantidade de moléculas bloqueadas pelo grafeno para sistemas puros (a) ou para o sistema com 500 moléculas de cada tipo (b).

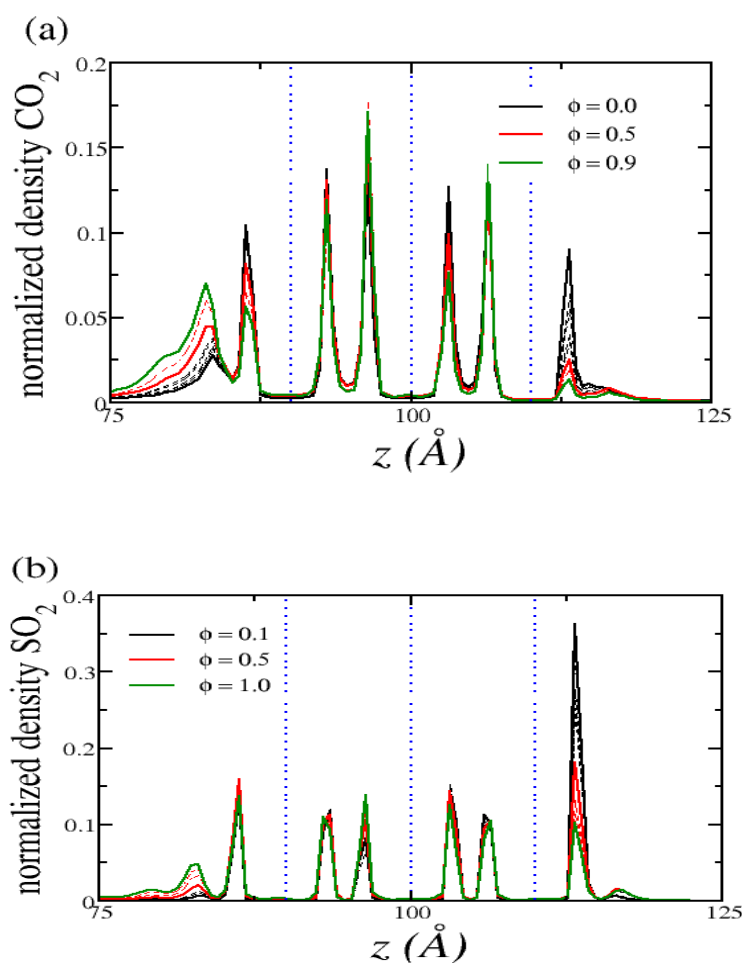


Para compreender a estrutura dos gases dentro e próximos à estrutura de grafeno, mostra-se na Figura 9, os perfis de densidade normalizados para CO₂ (a) e SO₂ (b) para diferentes frações de mistura. Os perfis de densidade $r(z)$ foram normalizados seguindo a equação

$$\rho_{normalizado} = \frac{\rho(z)}{\int_0^{Lz} \rho(z) dz}, \quad (10)$$

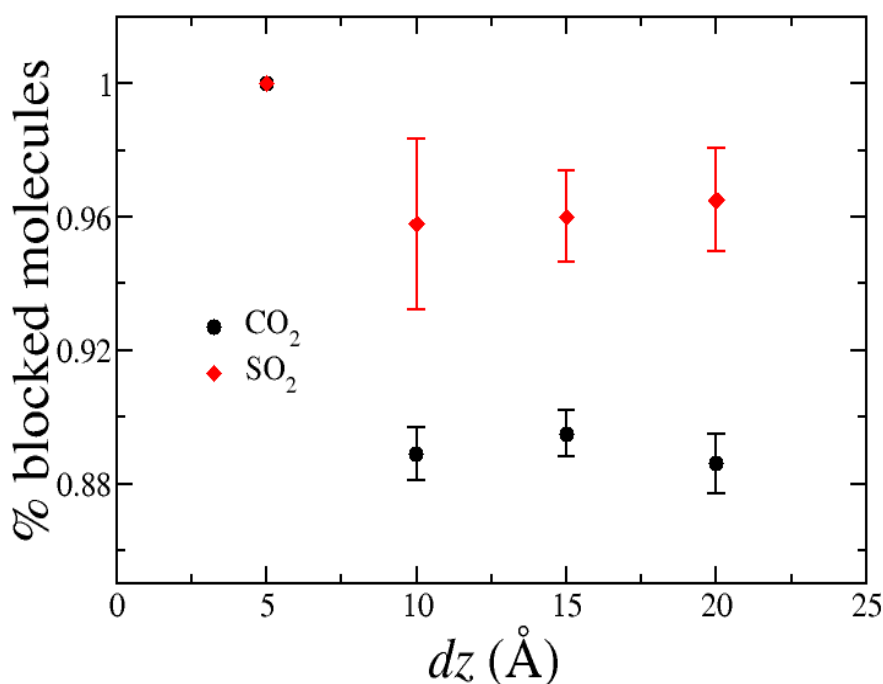
a fim de comparar curvas com diferentes frações. Nota-se uma diferença clara entre os perfis. Para o CO₂, os maiores picos estão localizados antes da primeira folha de grafeno ou entre as folhas. Isso mostra que as moléculas de CO₂ estão bloqueadas ou absorvidas pela estrutura tridimensional. Já para o SO₂, mostrado na Figura 9 (b), o pico mais intenso é observado junto à última folha de grafeno. Isso indica que ele está sendo adsorvido na última folha, sem a necessidade de um aprisionamento geométrico.

Figura 9 - Perfil de densidade de CO₂ (a) e SO₂ (b) dentro e próxima à estrutura tridimensional do grafeno. As linhas pontilhadas azuis representam as posições das folhas de grafeno.



O tamanho do poro costuma influenciar as propriedades de absorção de nanoporos. (KEMP, et al., 2013). Assim, estudou-se a dependência da absorção em função da separação entre as placas (Figura 10), para uma fração 0.25. Para distâncias menores que 0.5 \AA o espaço é muito pequeno para que as moléculas entrem. Assim, observa-se 100% de bloqueio. Esse não é o objetivo, pois busca-se a captura do gás pela estrutura tridimensional. Essa captura foi observada para $dz = 10 \text{ \AA}$, e aumentando a separação dz para 15 ou 20 \AA vê-se que a porcentagem de absorção não varia. Logo, obtêm-se que as propriedades de absorção não serão afetadas mesmo se o espaçamento entre as folhas de grafeno sejam maiores que 10 \AA , ou maiores que 1.0 nm .

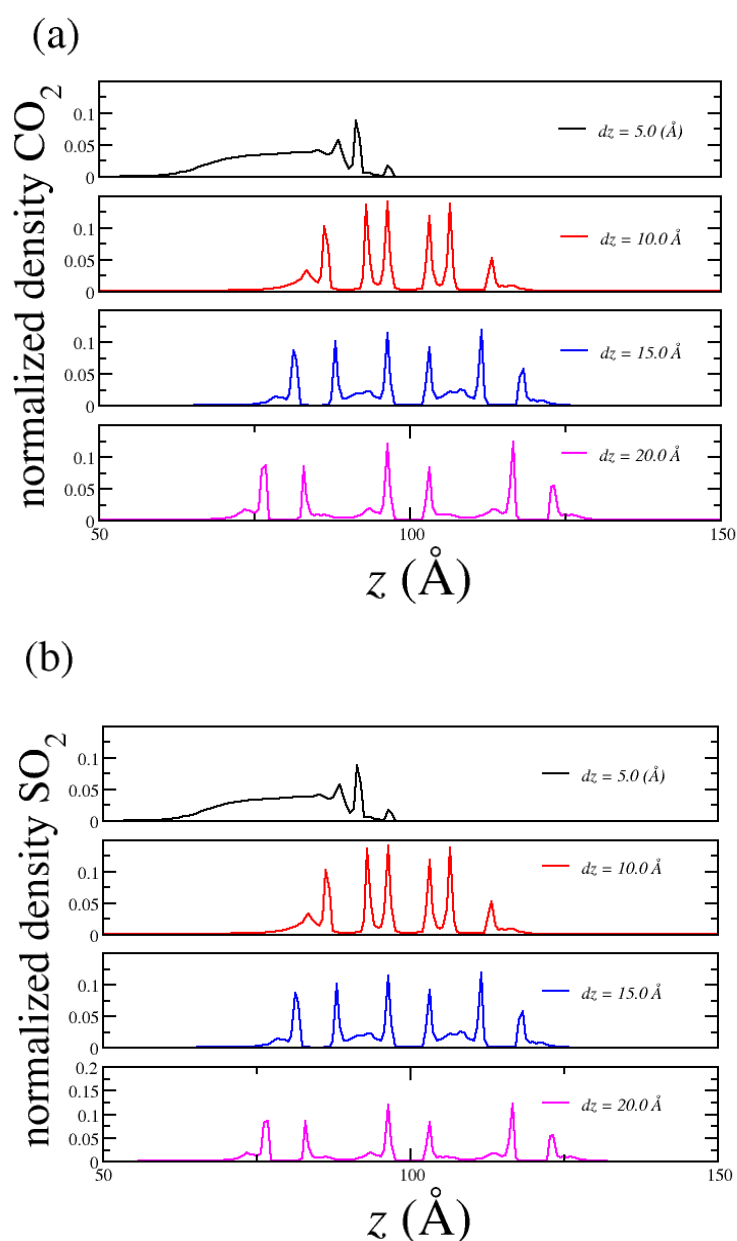
Figura 10 - Dependência da porcentagem de moléculas bloqueadas para diferentes separações dz entre as folhas de grafeno para uma fração 0.25.



Também, a estrutura dos gases dentro das folhas de grafeno é a mesma, para valores maiores de dz . A Figura 11 indica o perfil de densidade para CO_2 (a) e SO_2 (b). Como observado na Figura 10, para $dz = 5 \text{ \AA}$ todas as moléculas ficam bloqueadas, e grande parte ficam no *bulk*, longe da esponja de grafeno. Logo, não é gerada a captura, somente o bloqueio. Contudo, para todos os outros valores de dz simulados, a maior parte dos gases ficam presos dentro das folhas de grafeno.

Com isto, é possível observar, que as esponjas de grafeno possuem grandes propriedades de bloqueio e captura dos gases SO_2 e CO_2 . Ainda, estas propriedades se mantêm mesmo quando aumentamos a separação entre as folhas de grafeno e mesmo com o alto gradiente de pressão aplicado. Isso mostra que esponjas de grafeno apresentam propriedades de interesse na construção de filtros altamente eficientes para a captura de CO_2 e SO_2 .

Figura 11 - Perfil de densidade de CO_2 (a) e SO_2 (b) para diferentes separações dz e fração 0.25.



4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O carvão é a principal fonte de energia elétrica utilizada no mundo, e a principal restrição na sua utilização é o seu impacto socioambiental. A possibilidade de tornar esse tipo de energia pouco danosa ao meio ambiente é um projeto audacioso e promissor, e foi o principal estímulo deste trabalho.

Os resultados obtidos através das simulações computacionais foram muito promissores, a eficiência do filtro é evidente em todos os gráficos, demonstrando grande vantagem em relação as tecnologias utilizadas atualmente.

Independente das quantidades de dióxido de enxofre e dióxido de carbono existentes na mistura, a porcentagem de sequestro dos gases foi alta, atingindo em média 90%. As mudanças realizadas no espaçamento entre as folhas de grafeno durante as simulações não alteraram a eficiência do filtro. Mesmo diante da aplicação de uma pressão elevada o gás não escapa da esponja, obtém-se assim o sequestro e o aprisionamento.

Através de resultados teóricos favoráveis, pode-se afirmar que se trata de um método próspero para redução de poluentes provenientes da queima do carvão. Com base nessa proposta, testes experimentais podem ser realizados, possibilitando uma futura aplicação nas termoelétricas de carvão, fomentando a indústria regional de forma ecologicamente sustentável.

REFERÊNCIAS

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. Computer simulations of liquids. Oxford University Press, 1987.

ALLEN, Matthew J.; TUNG, Vincent C.; KANER, Richard B. Honeycomb carbon: a review of graphene. **Chemical reviews**, v. 110, n. 1, p. 132-145, 2009.

AU, Harold. **Molecular dynamics simulation of nanoporous graphene for selective gas separation**. 2012. Tese de Doutorado. Massachusetts Institute of Technology.
BORBA, Roberto Ferrari. Carvão mineral. **Balço mineral brasileiro**, 2001.

BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. Capítulo 8: Carvão Mineral. 2o Ed. Brasília, 2005. Disponível em: <[http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/08-Carvao\(2\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/08-Carvao(2).pdf)> Acesso em: 30 de setembro de 2017.

Características do carvão. Disponível em: <http://www2.crm.rs.gov.br/hypervisual/carvao/carvao_candiota.php?secao=carvao> Acesso em: 24 de novembro de 2017.

Carbon Capture and Storage. Disponível em: <<http://www.norskpetroleum.no/en/environment-and-technology/carbon-capture-and-storage/>> Acesso em: 30 de setembro de 2017.

Carvão Mineral, Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/RedesInstitucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Canal-Escola/Carvao-Mineral-2558.html>> Acesso em: 27 de outubro de 2017.

DE JESUS, Karla Acemano; FREIRE, Estevão; GUIMARÃES, Maria José OC. Grafeno: aplicações e tendências tecnológicas. 2012.

EPSTEIN, MÁRIO. Impacto ambiental das emissões aéreas de usinas termoeletricas--emissões de SO₂. **Revista Brasileira de Energia**, v. 1, n. 2, p. 19-27.1990, 1990.
Godehard Sutmann, Paul Gibbon, Thomas Lippert. Fast Methods for Long-Range Interactions in Complex Systems. Summer School, 6 –10 September 2010. Forschungszentrum Jülich GmbH. Lecture Notes. Available in http://juser.fz-juelich.de/record/16155/files/IAS_Series_06.pdf.

GOMES, Aramis Pereira et al. Carvão fóssil. **Estudos avançados**, v. 12, n. 33, p. 89-106, 1998.

Grafeno. Disponível em: <<https://pt.slideshare.net/vaniraschmitt/grafeno-15286499>>. Acesso em: 30 de setembro de 2017.

KEMP, K. Christian et al. Environmental applications using graphene composites: water remediation and gas adsorption. **Nanoscale**, v. 5, n. 8, p. 3149-3171, 2013.

LI, Debing et al. Separation of hydrogen gas from coal gas by graphene nanopores. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 45, p. 25559-25565, 2015.

LICKS, Letícia A.; PIRES, Marçal. Metodologia para o cálculo de emissões de carbono e da eficiência na geração de energia pela combustão do carvão fóssil no Brasil. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 63, n. 2, 2010.

LICKS, Letícia Azambuja dos Santos. **Avaliação do processo de captura de dióxido de carbono por absorção química, visando a aplicação em termelétricas a carvão no Brasil**. 2008. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

LIU, Y.; WILCOX, J. Molecular Simulation Studies of CO₂ Adsorption by Carbon Model Compounds for Carbon Capture and Sequestration Applications. *Environ. Sci. Technol.*, v. 47, p. 95–101, 2013.

MARRECO, Juliana de M.; PEREIRA, A. P.; TAVARES, Marina E. Perspectivas para a geração termelétrica a carvão. **Revista Brasileira de Energia**, v. 12, n. 2, p. 141-149, 2006.

MURUGAN, Lalitha; LAKSHMIPATHI, Senthilkumar. Gas adsorption efficacy of Graphene sheet Functionalised with Carboxyl, Hydroxyl and Epoxy groups in conjunction with Stone-Thrower Wales (STW) and Inverse Stone-Thrower Wales (ISTW) defect. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2017.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZIV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, p. 666–669, 2004.

PENG, Xuan; JAIN, Surendra Kumar; SINGH, Jayant K. Adsorption and Separation of N₂/CH₄/CO₂/SO₂ Gases in Disordered Carbons obtained using Hybrid Reverse Monte Carlo Simulations. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2017.

POTOFF, J. J.; SIEPMANN, J. I. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide and nitrogen. *AIChE J.*, v 47, p. 1676-1682, 2001.

RIBEIRO, M. C. C. C. Ribeiro, Molecular Dynamics Simulation of Liquid Sulfur Dioxide *J. Phys. Chem. B*, v. 110, p. 8789-8797, 2006.

RYCKAERT, J. P.; CICCOTTI, G.; BERENDSEN, H. J. C. Numerical integration of the Cartesian Equations of Motion of a System with Constraints: Molecular Dynamics of n-Alkanes *J. Comput. Phys*, v. 23, p. 327, 1977.

SEGUNDO, José Etimógenes Duarte Vieira; VILAR, Eudésio Oliveira. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, 2016.

SILVA, M. B.; KALKREUTH, W. Petrological and geochemical characterization of Candiota coal seams, Brazil—implication for coal facies interpretations and coal rank. **International Journal of Coal Geology**, v. 64, n. 3, p. 217-238, 2005.

SOLDANO, Caterina; MAHMOOD, Ather; DUJARDIN, Erik. Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, v. 48, n. 8, p. 2127-2150, 2010.

WU, et al. Fluorine-modified porous graphene as membrane for CO₂/N₂ separation: molecular dynamic and first-principles simulations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 14, p. 7369-7376, 2014.

ZHU, F.; Talkhorshid E.; Schulten, J. Theory and Simulation of Water Permeation in Aquaporin-1. *Biophys. J.*, v. 86, p50–57, January 2004.

ZHU, Yanwu et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. **Advanced materials**, v. 22, n. 35, p. 3906-3924, 2010.