



PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS DA AGÊNCIA NACIONAL DO
PETRÓLEO - UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC (PRH49-ANP-UFABC)

Uma abordagem interdisciplinar na formação de recursos humanos em
petróleo, gás e biocombustíveis

Gabriel Rocha Lima

**Estabilidade térmica e propriedades mecânicas de estrutura
3D formada por nanoestruturas 2D com adsorção de
moléculas de óleo**

SANTO ANDRÉ

2022

Gabriel Rocha Lima

**Estabilidade térmica e propriedades mecânicas de estrutura
3D formada por nanoestruturas 2D com adsorção de
moléculas de óleo:**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo da Universidade Federal do ABC como requisito parcial para a obtenção do título de Especialista em Ciência e Tecnologia de Petróleo, Gás e Biocombustíveis e Energias renováveis.

Orientador(a): Pedro Alves da Silva Autreto

SANTO ANDRÉ

2022

RESUMO

O carbono e sua capacidade única de ter ligações com hibridizações diferentes ao mesmo tempo o permite formar estruturas com uma variedade de propriedades físicas, químicas, mecânicas e elétricas. Recentemente, um novo alótropo de carbono que combina tanto ligações de grafite quanto ligações de diamante foi sintetizado. Essas características o tornam ultraleve e ultraforte, despertando uma grande curiosidade acerca de suas propriedades, visto que sua versatilidade sugere grande utilidade em aplicações diferentes. Como trata-se de algo tão recente, suas características não são completamente conhecidas. Ao estudar seu comportamento sob estresse uniaxial de estruturas de carbono, nitreto de boro e híbridas, foi possível observar mecanismos de deformação conhecidos na literatura. O estudo de estabilidade térmica realizado também permitiu observar a ocorrência de uma nova estrutura em determinada faixa de temperatura.

Palavras-chave: Grafeno. h-BN. Nitreto de boro. Estresse uniaxial. Estabilidade térmica.

ABSTRACT

Carbon's unique ability to have bonds with different hybridizations at the same time allows it to form structures with a manifold of physical, chemical, mechanical and electrical properties. Recently, a new carbon allotrope that combines both graphite like and diamond like bonds was synthesized. These characteristics make this allotrope ultralight and ultra strong, giving rise to a great curiosity about its properties, since its versatility suggests great utility in different applications. Since it is so recent, its characteristics are not completely known. By studying the behavior of structures alike formed by carbon, boron nitride and hybrids under uniaxial stress, it was possible to observe deformation mechanisms known in literature. The study of thermal stability performed also allowed to observe the occurrence of a new structure in determined temperature range.

Keywords: Graphene. h-BN. Boron nitride. Uniaxial stress. Thermal stability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Alótropos de carbono vítreo (Compressed Glassy Carbon).....	11
Figura 2 – Exemplos de termos ligados.....	14
Figura 3 – Exemplo de aproximação para a energia potencial.....	15
Figura 4 – Método de Euler.....	16
Figura 5 – Método de <i>Verlet</i>	17
Figura 6 – Método de <i>Velocity-Verlet</i>	17
Figura 7 – Processo de construção de um motif.....	18
Figura 8 – Motif após otimização de geometria.....	19
Figura 9 – Motif em atmosfera de hidrogênio.....	19
Figura 10 – Motifs de grafeno (carbono).....	21
Figura 11 – Motifs de h-BN (nitreto de boro).....	21
Figura 12 – Motifs híbridos de 5 folhas.....	22
Figura 13 – Stress/Strain das estruturas de carbono (grafeno).....	24
Figura 14 – Motif de 5 folhas de grafeno antes da compressão.....	24
Figura 15 – Gráfico Stress/Strain do motif de carbono (grafeno) de 5 folhas.....	25
Figura 16 – Momentos da simulação de compressão do motif de 5 folhas.....	25
Figura 17 – Gráfico Stress/Strain dos motifs de h-BN (nitreto de boro).....	27
Figura 18 – Motif de 5 folhas de h-BN antes da compressão.....	27
Figura 19 – Vista frontal e de cima de motif de 5 folhas de h-BN.....	28
Figura 20 – Gráficos dos motifs híbridos de 5 folhas.....	29
Figura 21 – Vista frontal e de cima de motif híbrido (tipo aC).....	30
Figura 22 – Exemplo de gráfico de temperatura/step.....	30
Figura 23 – Porcentagem de ligações quebradas por tempo - h-BN.....	31
Figura 24 – Porcentagem de ligações quebradas por tempo - aBN.....	32
Figura 25 – Porcentagem de ligações quebradas por tempo - aC.....	32
Figura 26 – Porcentagem de ligações quebradas por tempo - MBN.....	33
Figura 27 – Porcentagem de ligações quebradas por tempo - MC.....	34
Figura 28 – Porcentagem de ligações quebradas por tempo - W.....	34
Figura 29 – Porcentagem de ligações quebradas por tempo - grafeno.....	35
Figura 30 – Motif de carbono com ligações formadas nas bordas(3500K).....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Siglas para identificação das estruturas híbridas.....	24
Tabela 2 – Início da pirólise para cada motif.....	
Tabela 3 – Energia de adsorção em atmosfera de hidrogênio.....	

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo
h-BN – Hexagonal Boron Nitride
GC – Glassy Carbon
VMD – Visual Molecular Dynamics
LAMMPS – Large Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
ReaxFF – Reactive Force Field
ODS – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU – Organização das Nações Unidas
DM – Dinâmica Molecular
Tipo W – Híbrido tipo Wing
Tipo MBN – Híbrido tipo Middle h-BN
Tipo MC – Híbrido tipo Middle C
Tipo AC – Híbrido tipo Alternated, C starts
Tipo ABN – Híbrido tipo Alternated, h-BN starts
Tipo C – Motif de Grafeno
Tipo BN – Motif de h-BN
NVT – ensemble canônico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	8
2 RELEVÂNCIA DO TEMA/JUSTIFICATIVA.....	9
3 METODOLOGIA.....	12
3.1 Simulações.....	12
3.1.1 Valores esperados.....	12
3.1.2 Dinâmica molecular.....	13
3.1.3 Campo de força.....	13
3.1.4 Integração da equação de movimento.....	15
3.2 Modelagem atomística.....	18
3.3 Compressão e estabilidade térmica.....	20
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
4.1 Estresse uniaxial.....	23
4.1.1 Grafeno (carbono).....	23
4.1.2 h-BN (nitreto de boro).....	26
4.1.3 Híbridos (carbono e nitreto de boro).....	29
4.2 Estabilidade térmica.....	30
4.2.1 Gráficos de quebra de ligações.....	30
4.3 Energias de adsorção.....	37
5 CONCLUSÃO.....	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40
APÊNDICE A – TÍTULO DO TÓPICO.....	44
ANEXO A – TÍTULO DO TÓPICO.....	44

1 INTRODUÇÃO

As propriedades elétricas e mecânicas únicas do grafeno o tornaram um assunto de destaque em pesquisa e desenvolvimento de novos materiais para usos diversos, dentre eles, para o setor energético¹. Ultrafino e ultra forte, o grafeno em uma ou poucas camadas têm um alto valor de módulo de Young e resistência à tração², propriedades preditas teoricamente e que também foram verificadas experimentalmente²⁻⁵. Essas propriedades, em particular, o tornam promissor tanto para o desenvolvimento de compostos funcionais, como para materiais estruturais⁶.

Devido a esse grande interesse despertado pelo grafeno, outras estruturas bidimensionais com composições diferentes têm sido propostas, sintetizadas e aplicadas⁷. Desta maneira, temos hoje uma enorme gama de novas estruturas bidimensionais (2D) com as mais diferentes propriedades mecânicas, eletrônicas e óticas⁷⁻¹⁶. Com isso, um dos grandes desafios atuais é, se utilizando desse arsenal de possibilidades, combinar as estruturas 2D de modo a produzir nanoestruturados que reflitam as boas características de seus componentes. Este tem sido, contudo, um grande desafio, já que apesar de isoladamente essas nanoestruturas possuírem propriedades físicas notáveis, mecanicamente a composição entre elas pode não ser¹⁷, carecendo de estudos para uma melhor compreensão de suas propriedades.

Resultados animadores têm sido obtidos, entre eles, aqueles que podem gerar um impacto positivo em diferentes áreas tecnológicas, como no desenvolvimento de energia sustentável^{1, 18-20} e purificação de água^{13, 21-23}. Avanços também têm ocorrido na obtenção de estruturas com distribuição de poros aleatória^{8-12, 24}. Essas nanoestruturas apresentam características promissoras, tanto por serem estruturas funcionais ultrarresistentes e ultraleves quanto por possuírem potencial para serem usadas nas mais diferentes aplicações. Materiais de grafeno, h-BN e híbridos de grafeno e h-BN também têm sido empregados na síntese de materiais absorventes capazes de remover poluentes orgânicos da água^{13, 21}; catalisadores¹⁴; materiais armazenadores de energia como baterias de Li-íon^{15, 18, 25}; supercapacitores de grande capacidade volumétrica¹⁹ e espumas com um aumento significativo na capacidade de armazenamento de gases²⁶⁻²⁸. Muitas destas aplicações fazem uso da grande área superficial disponível do grafeno e suas propriedades mecânicas ou modificam sua estrutura mediante diferentes métodos de síntese para se obter características específicas. Diferentes sínteses que alteram, por exemplo, a temperatura, podem mudar sensivelmente as propriedades físicas de redes 3D (compostas por estruturas 2D), como a transição de um comportamento elástico para um quebradiço²⁹. Alterando-se algumas características de seus constituintes, como espessura (número de camadas de grafeno, por exemplo); comprimento²⁹; entre

outras¹³, mudanças significativas nas propriedades da rede também podem ocorrer. Uma dessas alterações capazes de conferir diferentes propriedades a rede consiste na inclusão de estruturas com outras composições. Um dos mais utilizados é o nitreto de boro hexagonal (h-BN)^{7, 13, 23, 25}. O h-BN é topologicamente idêntico ao grafeno, formado por átomos de boro (B) e nitrogênio (N) dispostos hexagonalmente. Esta estrutura possui uma grande resistência térmica, além de ser inerte quimicamente e com baixo valor de densidade, propriedades procuradas ao se tentar produzir materiais capazes de remover poluentes orgânicos da água com eficiência²³. Vale ressaltar que, ao possuir um gap eletrônico, algo inexistente no grafeno, pode ser usada conjuntamente com o grafeno para compostos híbridos com gap eletrônico ajustável^{30, 31}.

Analisar materiais e suas propriedades em escala nanométrica pode ser muitas vezes trabalhoso e custoso devido aos métodos ou equipamentos utilizados para tal, como o microscópio eletrônico de varredura, equipamento utilizado para observar nanoestruturas. Nesse cenário, métodos de física computacional apresentam uma forma de se contornar esses problemas, reduzir custos e, o mais importante, permite examinar estruturas nanométricas de maneira muitas vezes impossíveis, do ponto de vista experimental. Métodos de física computacional têm se mostrado capazes de prever satisfatoriamente o comportamento do macro a partir do micro. E não são criticamente afetados pelas limitações das máquinas atuais ao fazerem uso de conhecimentos teóricos já muito difundidos, como a mecânica clássica, nos cálculos realizados pelo computador³²⁻³⁵.

No presente projeto, tivemos como objetivo principal estudar as propriedades mecânicas de uma espuma nanoestruturada de carbono e em formato de X, semelhante aos motifs sintetizados pela compressão controlada de carbono vítreo³⁶ e que possuem as propriedades de serem ultraleves, ultrafortes, elásticos e condutivos. Tivemos também como objetivo estudar suas possíveis variações morfológicas e a inclusão de estruturas semelhantes de h-BN e híbridas de h-BN e grafeno. Simulações computacionais foram realizadas para observar o comportamento das nanoestruturas submetidas a estresse uniaxial, bem como avaliar seus mecanismos de deformação e verificar seu comportamento ao interagir com moléculas de hidrogênio. O método proposto foi o bem conhecido e previamente utilizado de dinâmica molecular reativa.

2 Relevância do tema/justificativa

Os problemas ambientais são um dos principais pontos incentivadores na procura de alternativas energéticas sustentáveis em uma economia ainda muito baseada em combustíveis fósseis e outras fontes de energia não-

renováveis. Apesar de inegavelmente inseparável da sociedade atual, a energia ainda é muitas vezes obtida por meio do uso de materiais ou técnicas danosas ao meio ambiente. Devido a isso, a reversão dos danos intencionais e não-intencionais causados por poluentes emitidos continuamente nas mais diferentes esferas biológicas é um problema recorrente que não deve ser ignorado.

Em 2015, a ONU estabeleceu 17 objetivos a serem atingidos em escala global até 2030, nomeados como objetivos de desenvolvimento sustentável, ou ODS³⁷. Essas metas são desafiadoras principalmente ao se considerar a tecnologia atual e o prazo relativamente curto para serem cumpridas. Dessa maneira, o desenvolvimento de novos materiais se torna de grande importância, pois caracteriza-se como um impulso significativo para a resolução destes desafios. Nanoestruturados de grafeno ou outras estruturas bidimensionais (como o h-BN) apresentam um grande potencial para atenuar os impactos causados pela escassez de água e demanda de energia^{1, 6, 18-20, 22, 23, 25}.

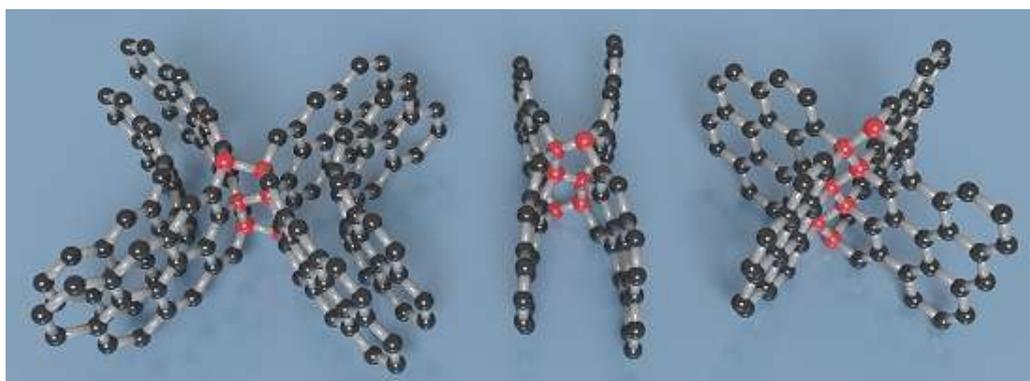
Nesse contexto, a produção de novos materiais capazes de substituir ou aperfeiçoar os materiais existentes de maneira sustentável é algo muito necessário. Eles não só representam uma forma de se gerar um impacto positivo no meio ambiente, como também uma forma de gerar lucro ao diminuir o valor gasto (em processos industriais, por exemplo), no longo prazo. Investigar o comportamento dessas estruturas permite a implementação de diferentes abordagens na resolução de problemas ambientais, algo necessário ao se tentar superar esses desafios. Estruturas de grafeno apresentam afinidade com compostos orgânicos e grande área de superfície específica, viabilizando seu uso e recuperação ao utilizá-las para absorver óleos, por exemplo. É importante mencionar também que o h-BN é um material apolar e inerte quimicamente, que possui resistência às altas temperaturas, podendo também ser empregado na produção de materiais absorvedores, ou na purificação de água²³.

Nanoestruturados podem ser usados nas mais diferentes aplicações, o que torna as possibilidades de usos ainda não descobertos ilimitada.

O uso de compostos de grafeno tem se destacado na síntese de materiais absorvedores²², purificação de água²¹ e melhoria de baterias de íons de lítio^{15, 18}. Também é importante mencionar a possibilidade da utilização dessas espumas na recuperação avançada de petróleo³⁸, visto que é possível usá-las para alterar a reologia de fluidos, viabilizando a extração do petróleo em camadas menos acessíveis ou poços quase esgotados. Essa versatilidade de materiais de grafeno se deve à habilidade do carbono de realizar ligações do tipo sp¹, sp² e sp³. Isso permite que nanocompostos derivados de grafeno possuam a capacidade de gerar materiais com as mais diferentes

propriedades mecânicas e elétricas. Alótropos de carbono, constituídos por ligações sp^3 e sp^2 , podem ser criados, por exemplo, por meio da compressão controlada de espécies inteiramente formadas por carbono sp^2 , como o carbono vítreo (glassy carbon, ou GC)³⁶, como mostra a figura abaixo.

Figura 1 – Alótropos de carbono sintetizado por universitários de uma universidade na china.



Fonte: Science advances, vol. 3, no. 6, p. e1603213, 2017³⁶

Os produtos resultantes dessa compressão controlada do GC são estruturas semelhantes a um X, constituídas por folhas de grafeno interconectadas por meio de ligações sp^3 . Essas estruturas formam redes 3D ultrafortes e elásticas que podem ser ainda mais aperfeiçoadas ao se alterar a forma com que os componentes 2D são distribuídos^{17, 36}, sendo promissoras na produção de materiais funcionais ou estruturais. A vantagem de se introduzir ligações do tipo sp^3 em nanoestruturas constituídas puramente por ligações sp^2 é a de se poder combinar características mecânicas do grafite (estrutura formada por átomos de carbono apenas em hibridização sp^2), por exemplo, com as do diamante (formado majoritariamente por carbonos em hibridizações sp^3). Estruturas com geometrias similares têm sido propostas^{7, 39-41} e estimulado o estudo de nanoestruturados que realizam este tipo de *cross-linking* (ligam-se uns aos outros fora do plano). Este tipo de topologia (em formato de X) pode ser relevante também para outras composições com estruturas formadas puramente ou combinadamente por h-BN e outros materiais^{13, 23, 25}. Cabe ressaltar, contudo, que uma rede nanoestruturada 3D pode apresentar modelos de deformação diferentes dos modelos de seus blocos bidimensionais constituintes isolados. Redes nanoestruturadas 3D podem, por fim, possuir propriedades não tão vantajosas¹⁷, apesar de seus constituintes possuírem. Com isso, é importante sempre estudar em detalhes as propriedades da rede e como estas são influenciadas pelos seus

constituintes e sua distribuição. Experimentalmente, essas variáveis podem ser difíceis de serem estudadas e bastante custosas. Por isso, simulações computacionais têm sido usadas não somente para indicar possíveis origens dos comportamentos mecânicos de nanoestruturados experimentalmente obtidos, como também para propor novos modelos. Dentre os métodos teóricos, a dinâmica molecular (DM) se destaca ao permitir simular estruturas com tamanho representativo e sua capacidade de se conectar com variáveis obtidas experimentalmente^{32, 33}. Além disso, a DM permite simular situações experimentais como a deformação mecânica em diferentes regimes (elástico ou plástico).

3 METODOLOGIA

3.1 Simulações

Todas as simulações realizadas foram feitas utilizando o método de dinâmica molecular. O software *VMD*⁴⁴ foi utilizado para modelagem atômica. O software *LAMMPS*⁴³ foi utilizado em concomitante com o pacote de campos de força *ReaxFF*⁴² para a integração da equação de movimento, que foi realizada por meio do método de *Velocity-Verlet*. Os gráficos foram construídos por meio do software *GNU PLOT*.

3.1.1 Valores esperados

Apesar de sua importância na predição de evoluções de estado ser atualmente inegável, os resultados das simulações não podem ser diretamente correlacionados com os obtidos experimentalmente. Por exemplo, nas simulações podemos obter as posições das moléculas de um determinado líquido sem, no entanto, poder comparar isso diretamente com o experimento, pois dificilmente se obteria uma informação tão detalhada experimentalmente. Muito do discutido acerca dos métodos aqui utilizados para os cálculos no computador se baseia na suposição de que a dinâmica dos átomos e moléculas pode ser descrita pelos conceitos da mecânica Newtoniana. Sob esse contexto, a mecânica estatística seria a ponte que une

as simulações ao mundo experimental, possibilitando aproximações muito precisas do mundo macroscópico a partir do microscópico, como por exemplo a densidade de um fluido. Dessa forma, é de se esperar que a simulação de propriedades mecânicas forneça informações importantes acerca do comportamento de um nanoestruturado.

3.1.2 Dinâmica molecular

A descoberta da física quântica expandiu os horizontes da física, dando origem a inúmeros novos questionamentos, muitos dos quais ainda sem resposta. Ela se provou uma poderosa ferramenta na predição da evolução de estados físicos, sendo muito desejável para estimar valores mais precisos. Entretanto, o uso do tratamento quântico para sistemas constituídos por muitos átomos e moléculas seria algo impraticável em um computador atual, tanto pelas limitações do próprio computador, quanto pela própria dificuldade para se resolver as equações.

Diferentes métodos de simulação computacional já foram propostos, dentre eles, destaca-se a dinâmica molecular, que atualmente é um método muito conhecido e utilizado para prever a evolução de um sistema físico computacionalmente.

Apesar de possuir conceitos oriundos da física quântica, diferentemente de outros métodos (como por exemplo o de Monte Carlo), a dinâmica molecular se baseia principalmente em conceitos da mecânica Newtoniana.

A dinâmica molecular se baseia no princípio de que é possível se descrever a evolução de estado de um sistema por meio de aproximações das energias envolvidas e a utilização destas para integrar a equação de movimento de Newton.

3.1.3 Campo de força

Para integrar a equação de movimento de Newton, é necessário se conhecer a força resultante à que as partículas estão submetidas. Para isso, utilizamos

o conceito de campo de força.

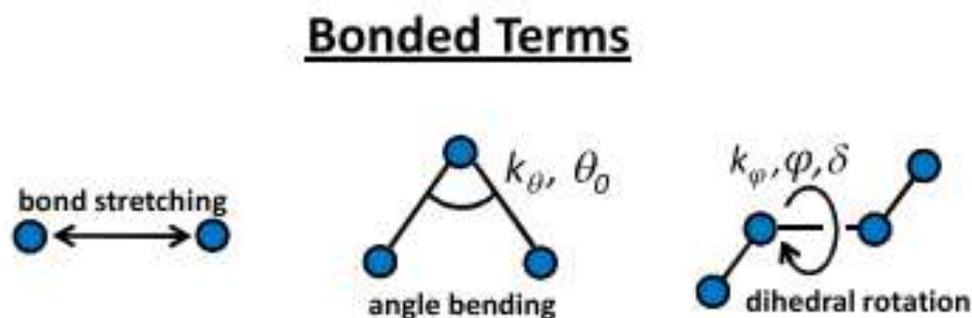
É possível se aproximar a energia potencial das interações atômicas e moleculares, de forma a se obter uma aproximação para a energia potencial total.

Em distâncias próximas a região de equilíbrio, por exemplo, a energia potencial entre duas partículas possui um comportamento muito próximo ao de uma função quadrática, em particular a função da energia potencial elástica.

Para estimarmos essa energia, partimos do pressuposto de que, no regime de distâncias não muito distantes da região de equilíbrio, a função energia potencial é igual a energia potencial elástica. Essa afirmação seria o equivalente ao se imaginar átomos com ligações semelhantes a molas com uma constante elástica K_i .

Dessa forma, podemos descrever a energia potencial por meio de termos ligados e não ligados. Os termos ligados são obtidos por meio de funções harmônicas para as ligações atômicas e os não ligados são descritos pelo potencial de Lennard Jones e Coulomb, como podemos observar nas figuras abaixo:

Figura 2 – Exemplos de termos ligados.



Fonte: Google

Acima, podemos observar exemplos do que seriam termos ligados, estes que podem ser descritos por meio de funções harmônicas.

Figura 3 – Exemplo de aproximação para a energia potencial.

$$\begin{aligned}
 U(\vec{R}) = & \underbrace{\sum_{\text{ligações}} k_i^{\text{ligação}} (r_i - r_0)^2}_{U_{\text{ligação}}} + \underbrace{\sum_{\text{angulares}} k_i^{\text{ângulo}} (\theta_i - \theta_0)^2}_{U_{\text{angular}}} + \underbrace{\sum_{\text{diedral}} k_i^{\text{diedral}} [1 + \cos(n_i \phi + \delta_i)]}_{U_{\text{diedral}}} \\
 & \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{Interações Ligadas}} \\
 + & \underbrace{\sum_{\text{impróprios}} k_i^{\text{impróprios}} (\Psi_i - \Psi_0)^2}_{U_{\text{impróprios}}} + \underbrace{\sum_i \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}}}_{\text{Coulomb}} + \underbrace{\sum_i \sum_{j \neq i} 4\epsilon_{ij} \left[\underbrace{\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12}}_{\text{repulsão}} - \underbrace{\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^6}_{\text{atração}} \right]}_{\text{Lennard-Jones}} \\
 & \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{Interações Não Ligadas}}
 \end{aligned}$$

Dessa forma, um modelo para a energia potencial de um sistema constituído por um determinado número de partículas pode ser construído. Uma vez obtida a função energia potencial, é possível se obter facilmente a função da força por meio da derivação e fornecer uma aproximação para a aceleração de cada partícula, o que usaremos para integrar a equação de movimento de Newton. É importante ressaltar, no entanto, que todas as aproximações descritas até agora não consideram ligações sendo quebradas.

Para as simulações realizadas nesse trabalho, utilizamos o campo de força ReaxFF, que permite descrever a quebra e formação de ligações no sistema sem a necessidade de utilizar física quântica, descrevendo a energia potencial de uma maneira diferente do exemplo dado acima.

3.1.4 Integração da equação de movimento

Para o método de dinâmica molecular, iniciamos o algoritmo atribuindo posições iniciais utilizando um arquivo de coordenadas do modelo atômico que simularemos. As velocidades iniciais dos átomos são atribuídas

aleatoriamente respeitando uma distribuição com base na temperatura do sistema.

Após isso calculamos a força resultante que age em cada partícula utilizando um campo de forças que rege as interações entre os diferentes átomos e integramos a equação de movimento para um intervalo de tempo dt (timestep). Como resultado deste processo calculado inúmeras vezes obtém-se a trajetória da partícula para um determinado tempo. Diversos métodos podem ser utilizados para integrar a segunda lei de Newton.

Partindo de uma expansão de Taylor para cada partícula, em um determinado *timestep*, obtemos o que é chamado método de Euler:

Figura 4 – Método de Euler.

$$x(t + dt) = x(t) + \frac{dx(t)}{dt}dt + \frac{1}{2} \frac{d^2x(t)}{dt^2}dt^2 \dots$$

Embora não seja um método indicado para a integração, é importante mencioná-lo, visto que outros métodos como o de Verlet e Velocity-Verlet, são baseados nos mesmos conceitos. A seguir discutiremos sobre os métodos citados.

Para entender o método de *Velocity-Verlet*, que é utilizado nesse trabalho, é crucial entender o que deu origem a ele, o método de *Verlet*.

O método de *Verlet* é um dos algoritmos mais simples para a integração da equação de movimento de Newton. Geralmente é o mais utilizado por não exigir uma capacidade de processamento tão alta em comparação às suas versões aprimoradas e possuir um erro associado menor que os erros estimados para outros métodos, como por exemplo o de Euler.

Este método parte de uma simples expansão de Taylor (a mesma utilizada no método de Euler), construída a partir da equação de movimento de Newton em função do tempo ($x(t)$) e suas derivadas até terceira ordem (velocidade e

aceleração, respectivamente). Realizando a expansão para dois intervalos de tempo distintos ($t+dt$ e $t-dt$), temos o seguinte sistema:

Figura 5 – Método de *Verlet*.

$$\begin{cases} x_{n+1}(t + dt) = x_n(t) + v_n(t)dt + \frac{1}{2} \frac{F_n}{m}(t)dt^2 + O(dt^3) \\ x_{n+1}(t - dt) = x_n(t) - v_n(t)dt + \frac{1}{2} \frac{F_n}{m}(t)dt^2 + O(dt^3) \end{cases}$$

$$x_{n+1} = 2x_n - x_{n-1} + \frac{F_n}{m}dt^2 + O(dt^4)$$

Onde a terceira equação é obtida ao somar as duas equações anteriores.

Vale ressaltar que a velocidade do centro de massa deve permanecer igual à zero e a energia total do sistema deve permanecer constante, sendo primordial monitorá-la para evitar possíveis erros.

No método de *Velocity-Verlet*, a integração é realizada de forma semelhante, todavia, as velocidades são armazenadas junto às posições. Isso, apesar de exigir uma maior memória computacional em comparação a métodos como o de *Verlet*, garante uma melhor aproximação para a velocidade:

Figura 6 – Método de *Velocity-Verlet*.

$$x_{n+1} = x_n(t) + v_n(t)dt + \frac{1}{2} \frac{F_n}{m}(t)dt^2$$

$$v_{n+1} = v_n + \frac{1}{2} \left(\frac{F_n}{m} + \frac{F_{n+1}}{m} \right) dt$$

Portanto, as novas velocidades são calculadas apenas após a integração da equação de movimento. Ao se determinar a velocidade a cada *timestep*, esse

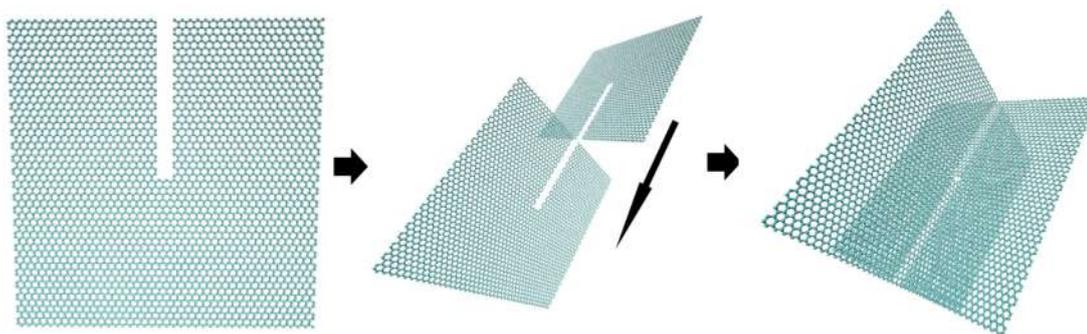
algoritmo oferece uma aproximação mais precisa para a energia cinética. O algoritmo possui a vantagem de poder ser iniciado a partir do tempo $t=0$ e de não ter sua velocidade calculada pela razão de números muito pequenos. Em troca, exige o cálculo da aceleração para os intervalos de tempo t e $t+dt$ no mesmo laço de repetição da integração das equações de movimento.

3.2 Modelagem atômica

Todos os motifs utilizados nas simulações foram criados utilizando o software *VMD* e suas ferramentas.

Adotando como tamanho padrão, os modelos foram editados a partir de uma folha de grafeno quadrada de tamanho 10x10nm criada com a ferramenta *Nanotube Builder*. Depois de gerada, um corte retangular central foi realizado na estrutura. *Dangling bonds* (ou átomos com valência não preenchida) foram removidas por completo da estrutura. O método foi repetido para duas folhas, que foram então reposicionadas perpendicularmente e encaixadas conforme a figura abaixo. Gerando uma estrutura com formato de “X”.

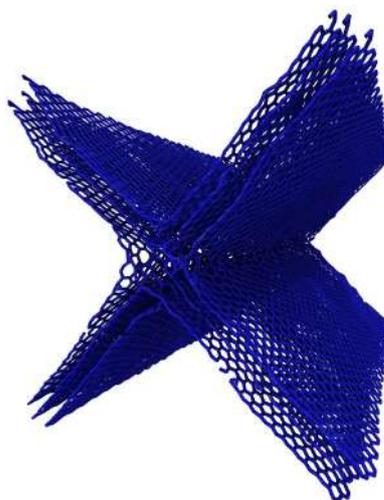
Figura 7 – Processo de construção de um motif.



As estruturas foram construídas de forma que as folhas modeladas se unissem por meio de ligações covalentes ao realizar a otimização de geometria do sistema. Para tal, a distância entre as folhas que se atravessam deve ser menor que um anel benzênico de distância, possibilitando a união

das folhas após minimizar a energia da estrutura pelo método dos gradientes conjugados e realizar a termalização utilizando o barostato de *Nosé-Hoover*.

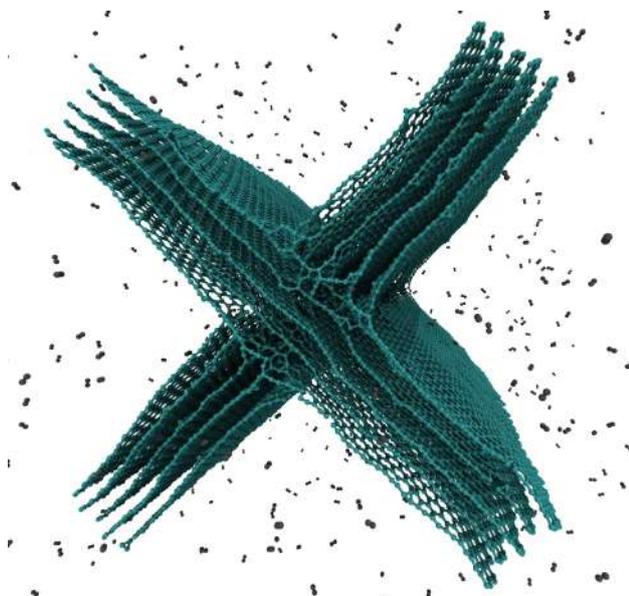
Figura 8 – Exemplo de motif após otimização de geometria.



Esse processo foi repetido para estruturas com número de folhas variando entre 2 e 5. Foram criadas estruturas com folhas unicamente de grafeno (carbono), unicamente de h-BN (nitreto de boro) e híbridas de grafeno e h-BN.

Para criar uma atmosfera de hidrogênio nos arquivos de coordenada, foi utilizado o programa *packmol*.

Figura 9 – Exemplo de motif após otimização de geometria e em atmosfera de hidrogênio.



A quantidade de hidrogênios foi escolhida de forma a se obter um sistema com pressão equivalente à atmosférica.

3.3 Compressão e estabilidade térmica

Após finalizar a construção dos motifs, foi realizado a compressão das estruturas, utilizando duas paredes de *Van der Waals*. O estresse e a deformação resultantes obtidos foram utilizados para construir gráficos *Stress/Strain* e interpretar o comportamento das estruturas sob estresse uniaxial.

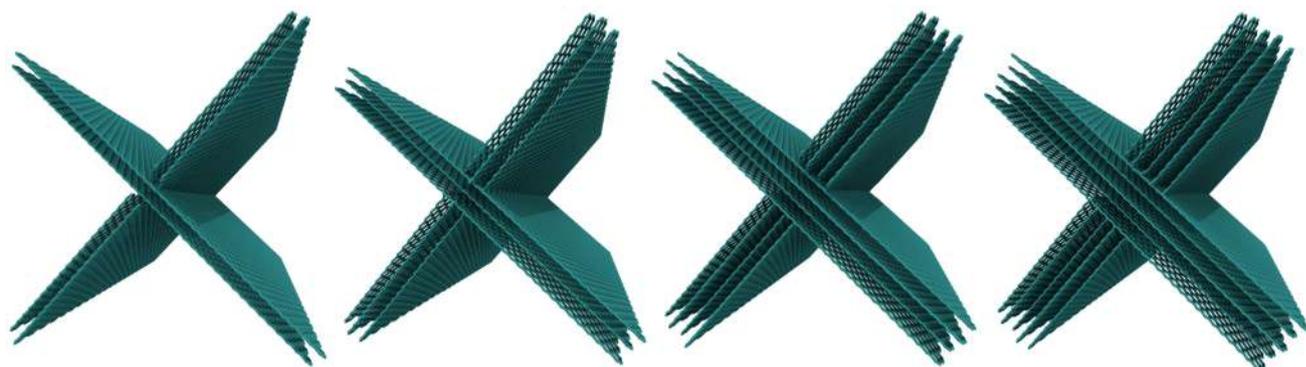
Para o estudo de estabilidade térmica, as estruturas foram submetidas a um aumento gradual de temperatura, iniciando-se em 300K (temperatura ambiente) e terminando ao atingir temperaturas onde convencionamos como o início da pirólise. Para cada simulação realizada, foram construídos gráficos de Temperatura/Step para assegurar que a estabilidade térmica estava sendo alcançada em cada salto de temperatura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram construídos três tipos de motifs, que foram utilizados em todas as simulações que serão descritas posteriormente. As imagens abaixo foram geradas antes da otimização de geometria do sistema.

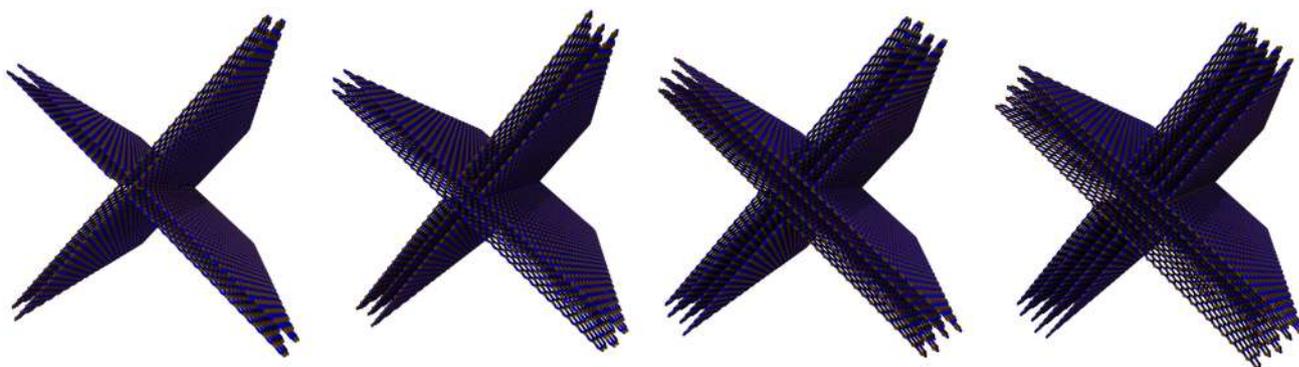
Quatro motifs de grafeno (Carbono) de duas a cinco folhas, como nas figuras abaixo:

Figura 10 – Motifs de grafeno (carbono). Da esquerda para direita: 2, 3, 4, 5 folhas.



Quatro motifs de h-BN (nitreto de boro) com os mesmos números de folhas:

Figura 11 – Motifs de h-BN (nitreto de boro). Da esquerda para direita: 2, 3, 4, 5 folhas.



E por fim, cinco motifs híbridos descritos de acordo com a figura e tabela

abaixo:

Figura 12 – Motifs híbridos de 5 folhas.

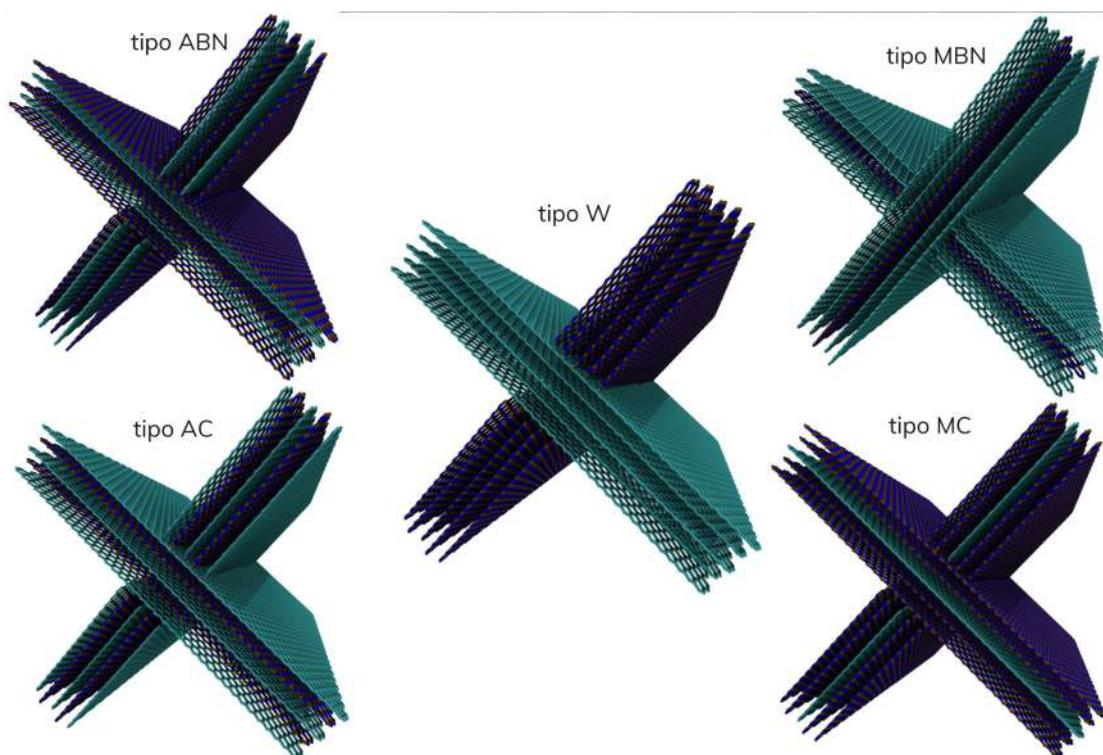


Tabela 1 – Siglas para identificação das estruturas híbridas.

Descrição	Composição	Sigla
Cinco folhas de grafeno interligadas com cinco folhas de h-BN	Carbono e nitreto de boro	W (wing)
Folhas centrais de h-BN e o restante de grafeno	Carbono e nitreto de boro	MBN (middle h-BN)
Folhas centrais de grafeno e o restante de hBN	Carbono e nitreto de boro	MC (middle C)
Folhas alternadas (gra/hbn/gra/hbn/gra)	Carbono e nitreto	AC (alternated, C)

	de boro	starts)
Folhas alternadas (hbn/gra/hbn/gra/hbn)	Carbono e nitreto de boro	ABN (alternated, h-BN starts)
Estrutura formada inteiramente por carbono	Grafeno (ou carbono)	C (carbono)
Estrutura formada inteiramente por h-BN	h-BN (ou nitreto de boro)	BN (h-BN)

Inicialmente, para os estudos de estresse uniaxial, a geometria dos motifs foi otimizada por meio do comando *minimize*, que realiza a minimização de energia do sistema por meio do método dos gradientes conjugados.

Após isso, foi realizada a termalização do sistema por meio do comando *fix nvt*, que realiza a integração temporal em equação de movimento no estilo não-Hamiltoniano de *Nosé-Hoover*, que geram posições e velocidades de acordo com o *ensemble* canônico NVT (volume e temperatura constantes).

Uma vez que as energias foram minimizadas, os motifs foram submetidos a um estresse uniaxial gerado por duas paredes de Van der Waals.

Os arquivos de coordenada gerados ao se minimizar a energia do sistema foram reutilizados para realizar os estudos de estabilidade térmica sem haver a necessidade de repetir os procedimentos de minimização.

4.1 Estresse uniaxial

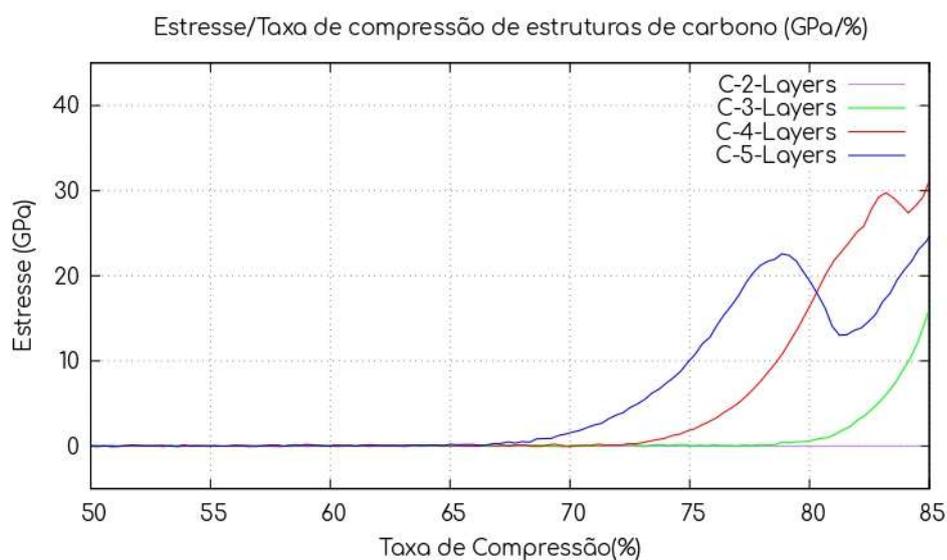
Foram construídos gráficos *Stress/Strain* para cada uma das estruturas modeladas, de forma a permitir sua comparação e interpretação.

Foi levado em conta a distância de equilíbrio de 3,4 Å entre as folhas (a distância é a mesma para as folhas de grafeno e as de h-BN) ao se construir os gráficos. Os gráficos comparativos só irão até 85% de compressão, já que, após isso, essa distância deixa de ser respeitada para os motifs de cinco folhas.

4.1.1 Grafeno (carbono)

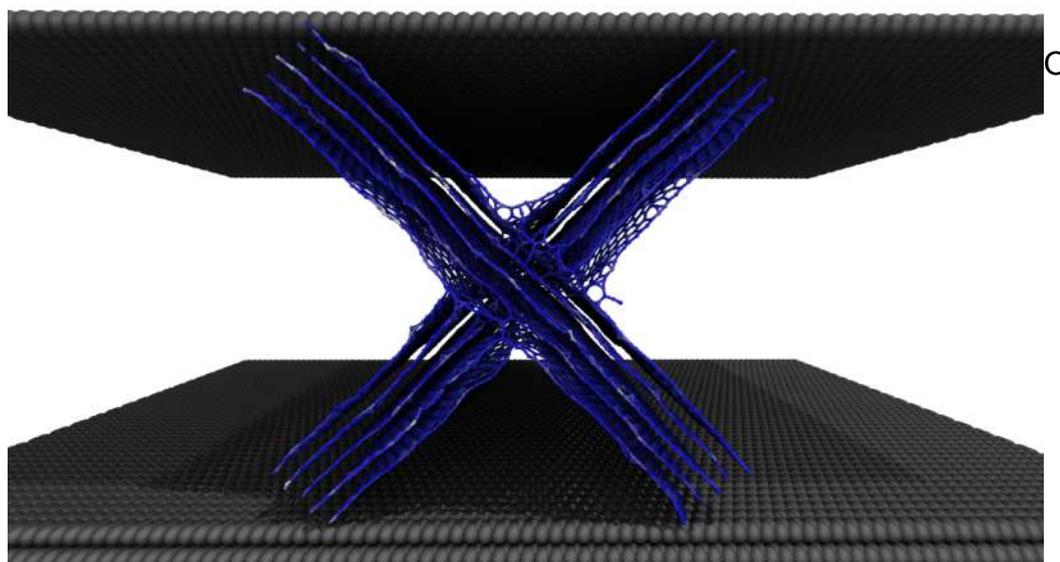
No caso do grafeno, é possível notar que o gráfico mostra uma correlação entre estresse e número de folhas. Isso se deve ao fato de motifs com um menor número de folhas possuírem um espaço muito maior a ser preenchido durante a compressão, o que faz as folhas demorarem mais para se chocarem.

Figura 13 – Gráfico Stress/Strain das estruturas de carbono (grafeno).



É possível notar que os gráficos seguem um determinado padrão, que se torna um tanto quanto diferente para o motif de 5 folhas. É possível visualizar o motif antes da compressão na imagem a seguir:

Figura 14 – Motif de 5 folhas de grafeno (carbono) antes da compressão.



motivo para essa mudança de comportamento se torna mais claro ao se comparar pontos-chave do gráfico com as imagens da simulação nos mesmos momentos:

Figura 15 – Gráfico Stress/Strain do motif de carbono (grafeno) de 5 folhas.

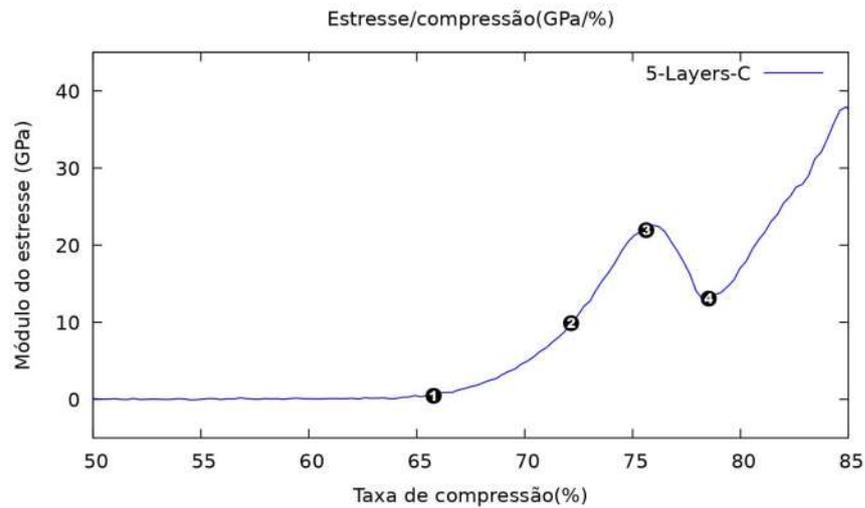
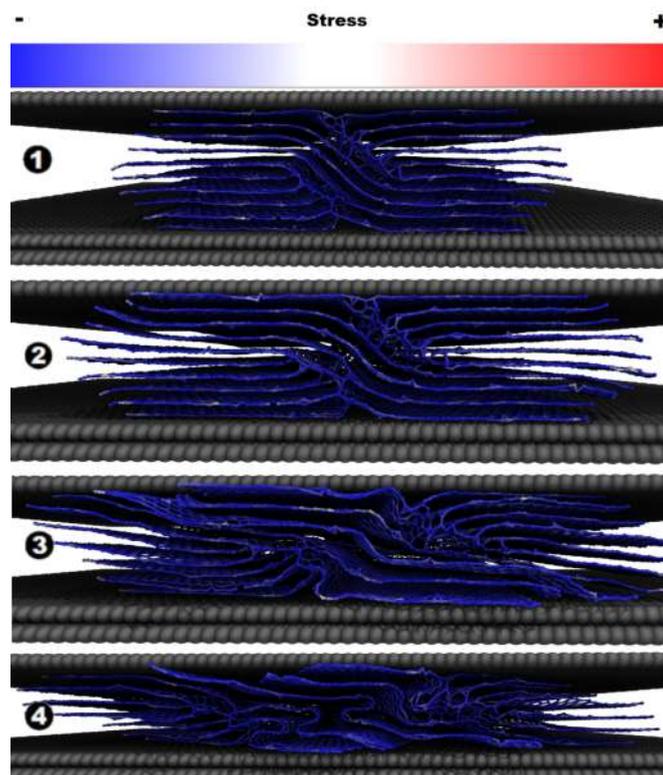


Figura 16 – Diferentes momentos da simulação de compressão do motif de 5 folhas. A numeração está de acordo com o gráfico da figura anterior.



É possível notar que entre os momentos 3 e 4, onde ocorre o alívio do estresse na estrutura, as folhas claramente deslocaram-se entre si. Trata-se de um mecanismo de deformação já conhecido desse tipo de estrutura, chamado de *dislocation*⁴⁶. Esse mecanismo não é o único observado, sendo possível também observar *ripplocations* e *bucklings*⁴⁶ sendo formadas no momento 4.

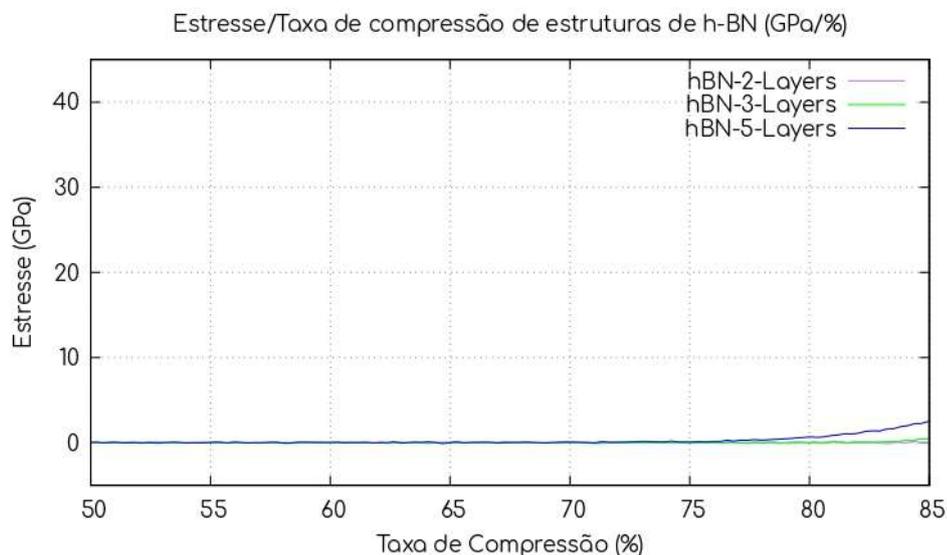
A ocorrência desses mecanismos explica o alívio do estresse sentido pela estrutura.

É possível observar esse efeito ocorrendo novamente e em escala muito menor apenas no motif de 4 folhas. Como será visto a seguir, os motifs de 2 e 3 folhas de grafeno se deformam de maneira muito semelhante aos de 2 e 3 folhas de h-BN.

4.1.2 h-BN (nitreto de boro)

Os gráficos comparativos dos motifs de h-BN foram construídos da mesma maneira que os anteriores.

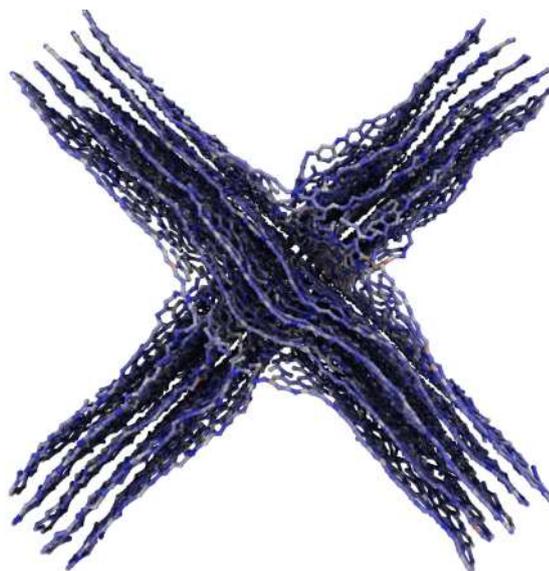
Figura 17 – Gráfico Stress/Strain dos motifs de h-BN (nitreto de boro).



Devido a uma instabilidade que estava sendo gerada ao rodar a simulação para o motif de 4 folhas, seus dados não foram incluídos no gráfico.

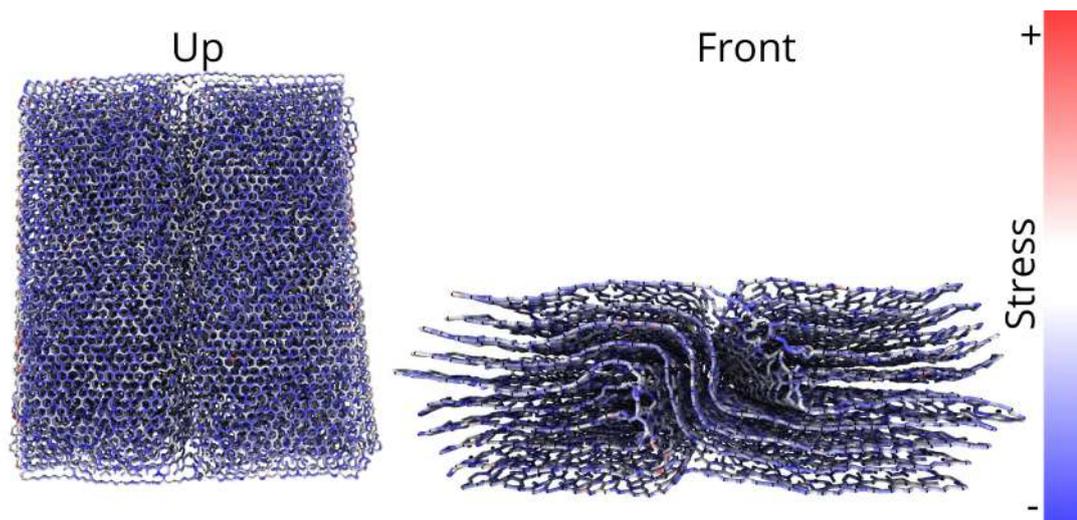
É possível notar grande semelhança entre os gráficos de 1 e 2 folhas dos motifs de cada tipo até agora mencionado. Por possuírem menos folhas, oferecem pouca resistência à deformação. Entretanto, diferentemente do motif de carbono de 5 folhas, a estrutura de h-BN de 5 folhas não oferece alta resistência à deformação.

Figura 18 – Motif de 5 folhas de h-BN (nitreto de boro) antes da compressão.



Nota-se que o motif também apresenta uma diferença estrutural com relação à estrutura de grafeno (Fig. 14), ele possui regiões onde as folhas se repelem, formando “cavidades”. Uma vez que os motifs de h-BN não são formados unicamente pelo mesmo tipo de átomo, suas energias de empilhamento serão muito diferentes quando comparadas as do grafeno. Isso explica como mesmo após 80% da estrutura ser comprimida não há a ocorrência dos mecanismos de deformação mencionados previamente.

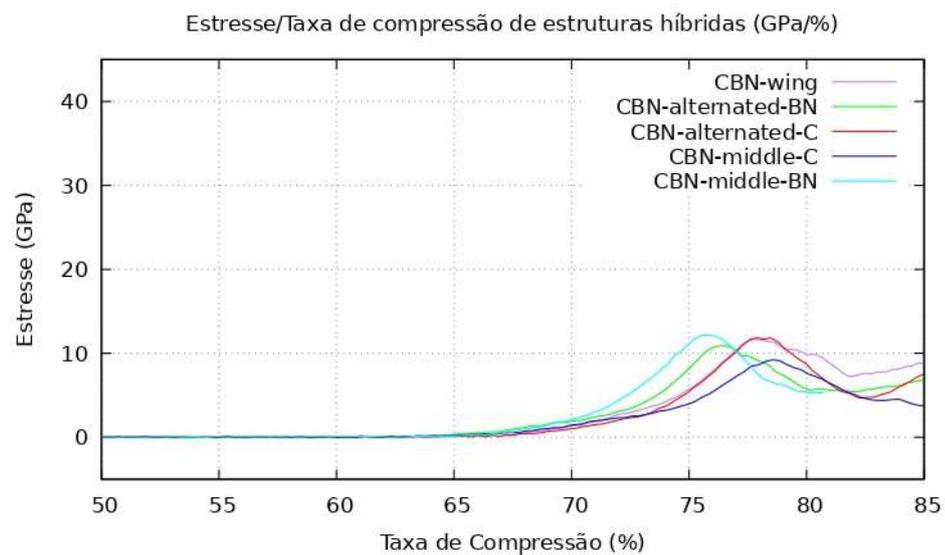
Figura 19 – Vista frontal e de cima de motif de 5 folhas de h-BN (nitreto de boro) próximo de 80% de compressão.



4.1.3 Híbridos (carbono e nitreto de boro)

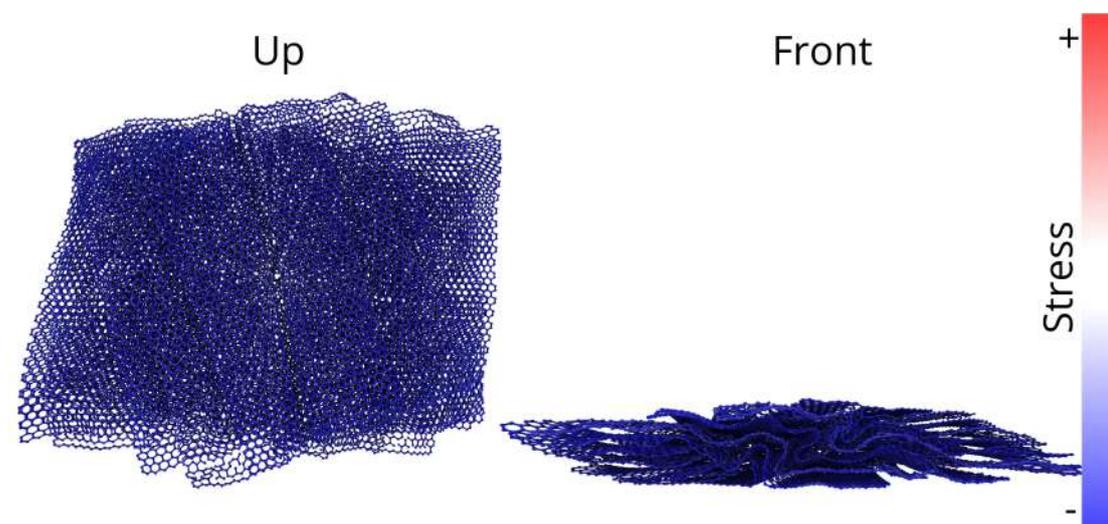
No caso dos motifs híbridos (que são todos formados por 5 folhas), há grande semelhança aos motifs de grafeno em seu comportamento mecânico.

Figura 20 – Gráficos dos motifs híbridos de 5 folhas (carbono e nitreto de boro)



Apesar de ser menor, o estresse cresce até atingir um máximo e depois decai até atingir um mínimo, de forma muito semelhante à estrutura de 5 folhas de carbono. Isso sugere a ocorrência de algum mecanismo de deformação na estrutura. Realmente, isso é observado na simulação, mais do que isso, em aproximadamente 80% de compressão, nota-se a ocorrência dos mesmos mecanismos citados anteriormente. Esse comportamento se repete para todas as variações de estruturas híbridas. Também é possível observar que o estresse gerado ao se comprimir as estruturas diminui quase pela metade ao incluir apenas uma folha de h-BN (como o gráfico *Stress/Strain* da estrutura tipo MBN ou middle-BN demonstra).

Figura 21 – Vista frontal e de cima de motif híbrido (tipo aC) de 5 folhas (carbono e nitreto de boro) próximo de 80% de compressão.



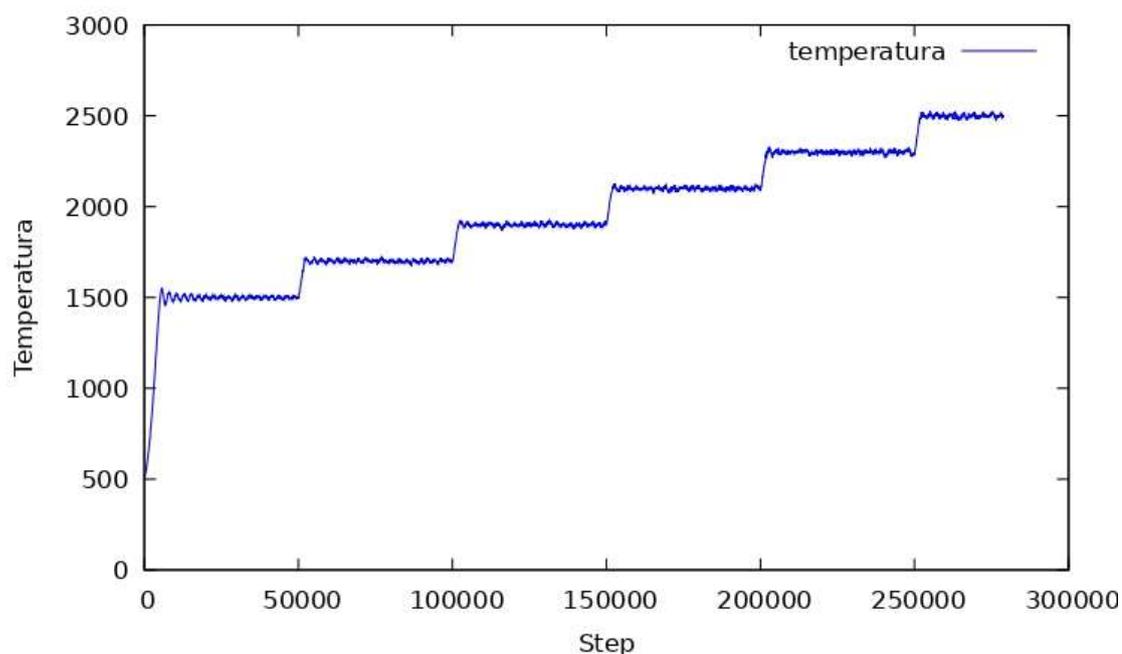
4.2 Estabilidade térmica

4.2.1 Gráficos de quebra de ligações

A estabilidade térmica de cada estrutura foi avaliada em diferentes faixas de

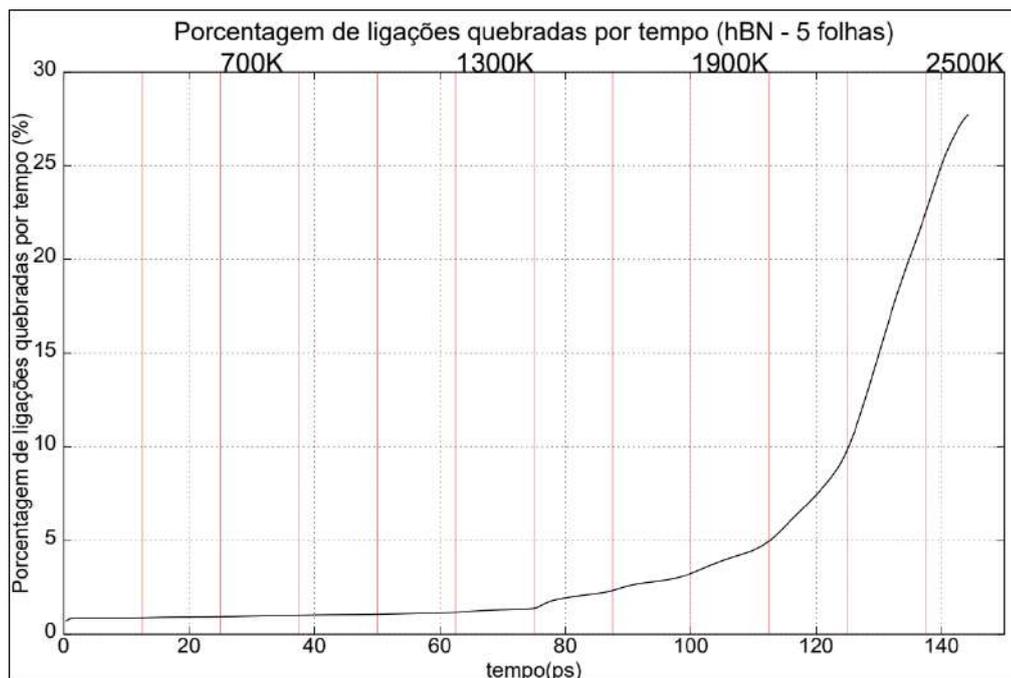
temperatura, iniciando em 300K (temperatura ambiente). A temperatura foi aumentada gradualmente em saltos de 200K até maior parte da estrutura sofrer degradação estrutural. Para garantir que a estabilidade térmica da estrutura estava sendo atingida em cada salto, gráficos de temperatura/step como a fig. 22 foram construídos. As simulações resultantes foram então utilizadas para fornecer informações quanto à temperatura máxima que cada estrutura suporta antes de começar a sofrer decomposição química por temperatura (pirólise).

Figura 22 – Exemplo de gráfico de temperatura/step (estrutura de 5 folhas de h-BN).



As simulações resultantes do estudo de estabilidade térmica foram então utilizadas para fornecer dados referentes ao número de ligações em um determinado tempo para cada estrutura. Gráficos com a porcentagem de ligações quebradas por tempo (em picossegundos) foram construídos para cada estrutura, como é possível observar nas figuras abaixo.

Figura 23 – Gráfico da porcentagem de ligações quebradas por tempo (em picossegundos), motif de nitreto de boro.



Ao compararmos o gráfico do motif constituído unicamente por nitreto de boro com os outros, podemos observar que o número de ligações quebradas cresce muito mais rapidamente.

Esse padrão não se mantém para as estruturas híbridas, entretanto.

A adição de carbono na estrutura diminui a quantidade de ligações quebradas em temperaturas mais altas. Essa diminuição se torna mais acentuada ao compararmos a estrutura tipo aBN (que possui quatro folhas de grafeno) e a estrutura tipo aC (que possui seis folhas de grafeno).

Isso sugere que a adição de grafeno causa um aumento na resistência térmica dos motifs.

Figura 24 – Gráfico da percentagem de ligações quebradas por tempo (em picossegundos), motif de nitreto de boro híbrido tipo aBN.

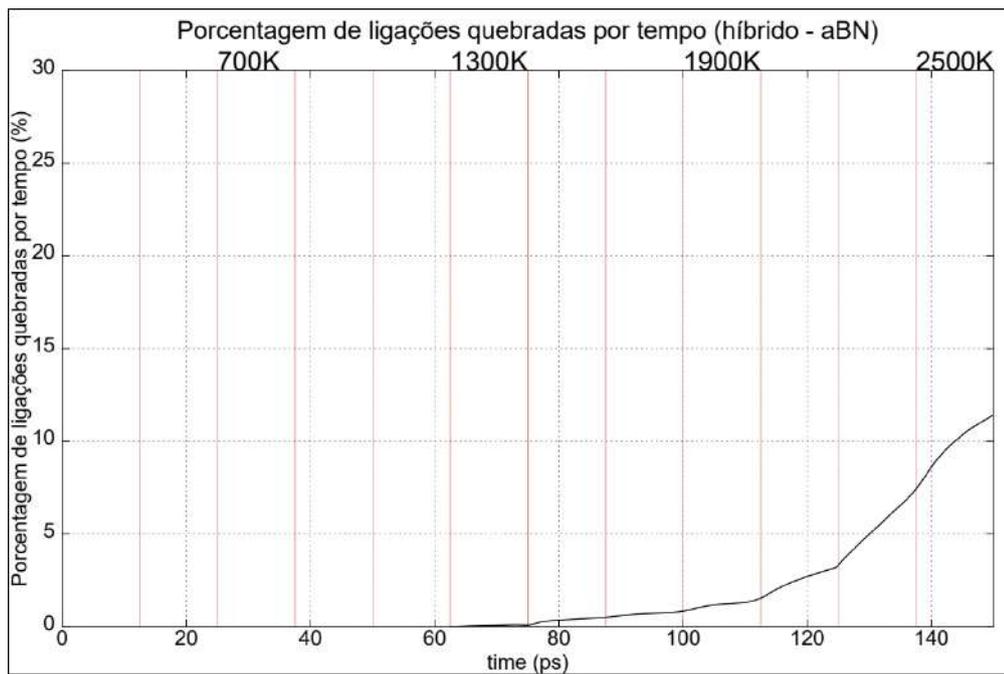
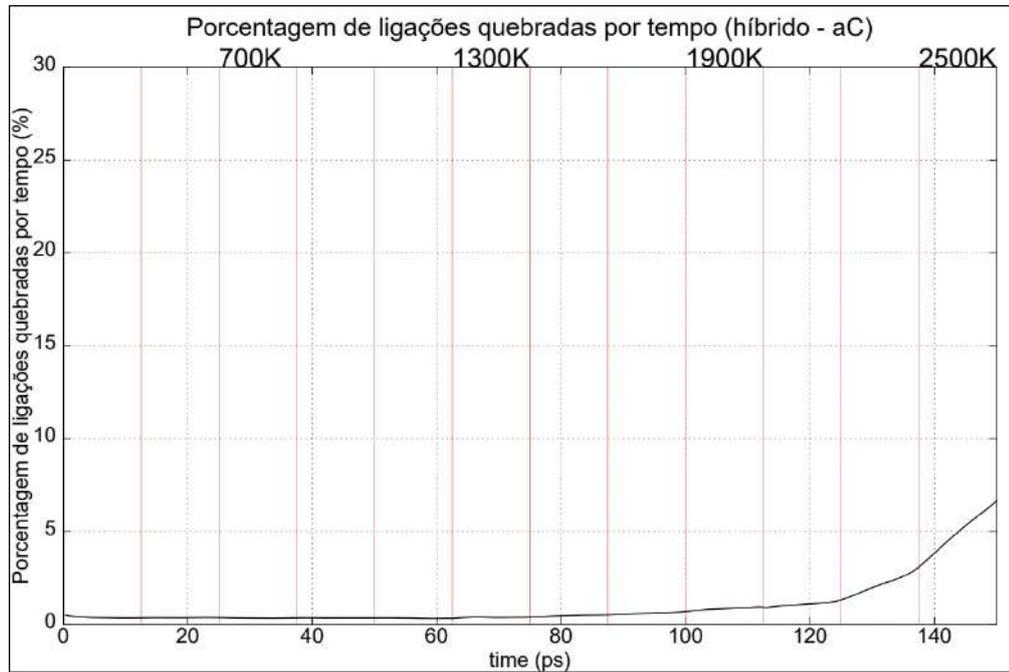


Figura 25 – Gráfico da percentagem de ligações quebradas por tempo (em picossegundos), híbrido tipo aC.



Ao compararmos os gráficos das estruturas tipo MBN e MC, que possuem uma única folha heterogênea, notamos que esse padrão se mantém. Nesse caso, o motif com uma única folha de hBN demonstra uma maior resistência térmica. O mesmo padrão é mantido para a estrutura híbrida do tipo W.

Figura 26 – Gráfico da porcentagem de ligações quebradas por tempo (em picossegundos), híbrido MBN.

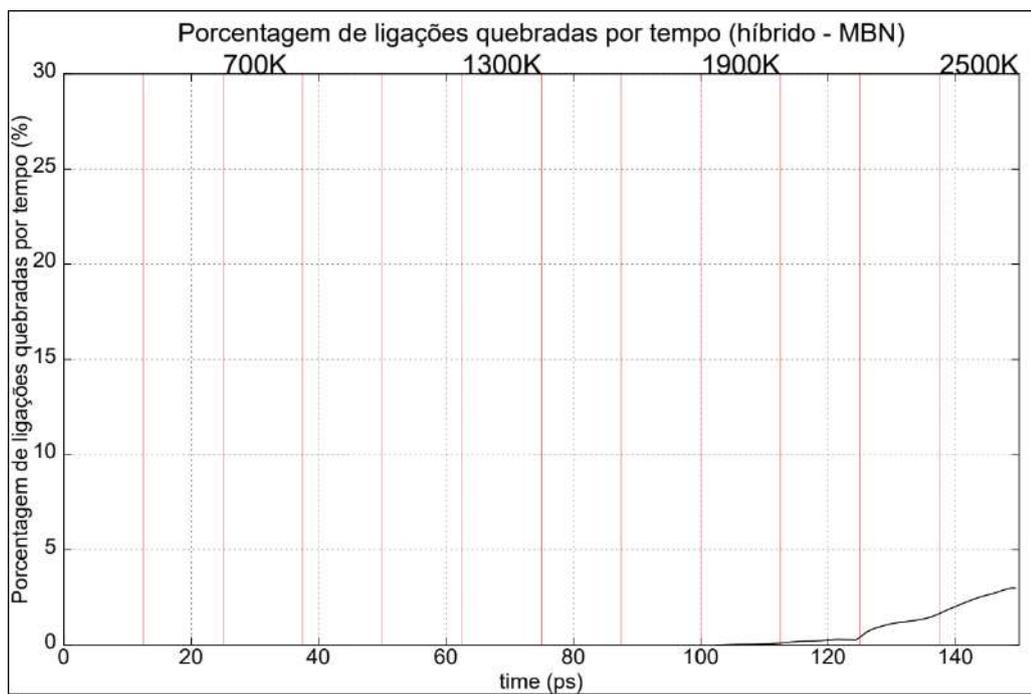


Figura 27 – Gráfico da porcentagem de ligações quebradas por tempo (em picossegundos), híbrido tipo MC.

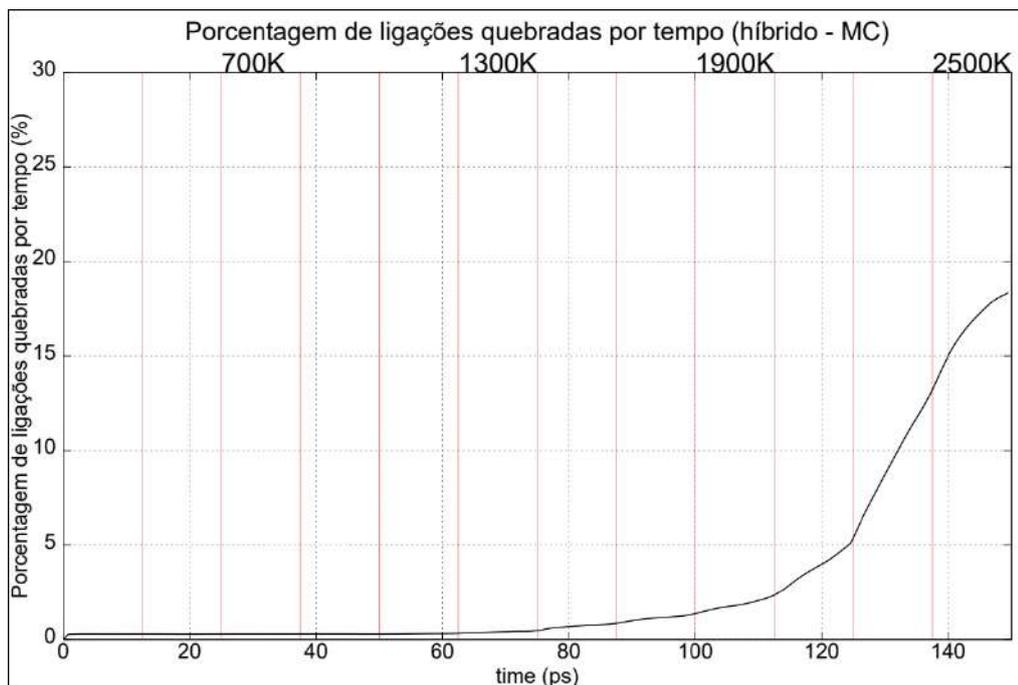
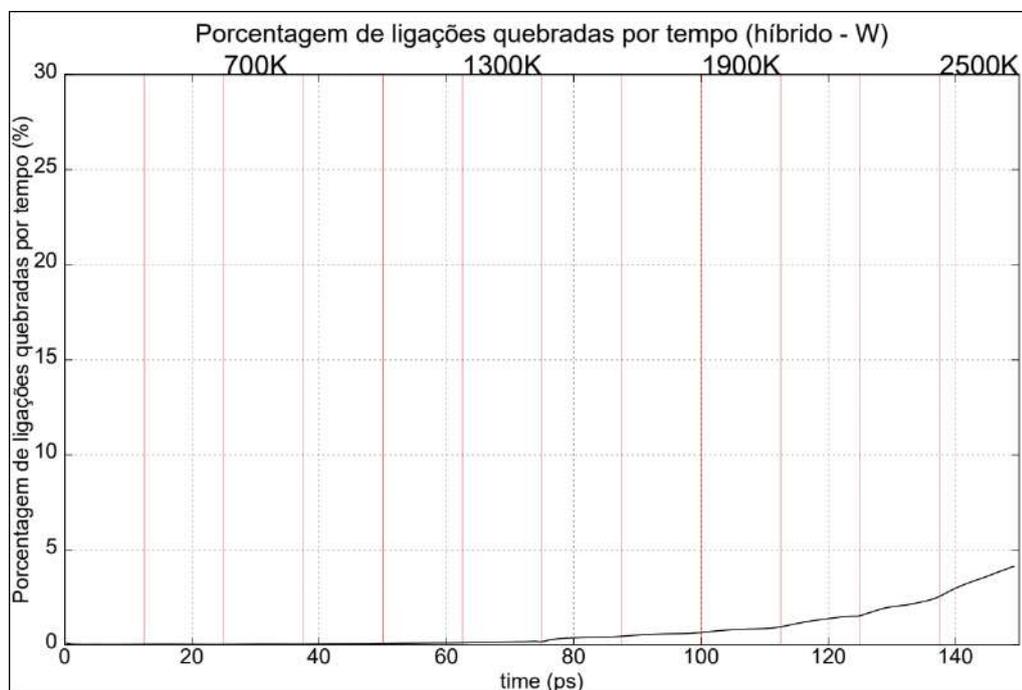


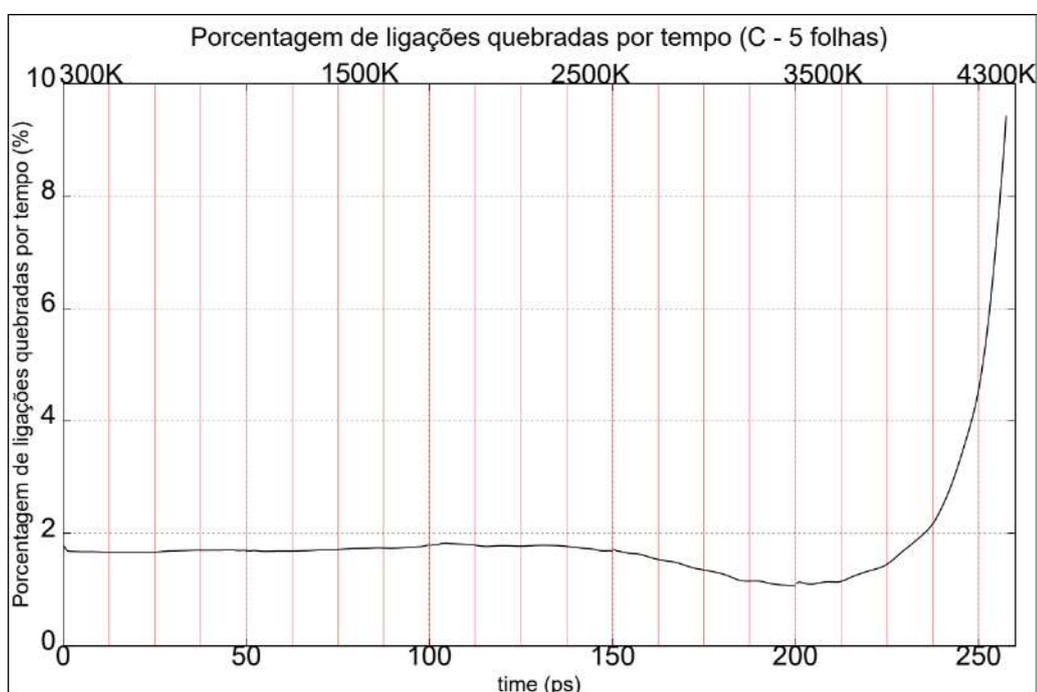
Figura 28 – Gráfico da porcentagem de ligações quebradas por tempo (em picossegundos), híbrido tipo W.



No caso da estrutura constituída apenas por grafeno, observamos um comportamento diferente, apesar de a alta resistência térmica ainda poder

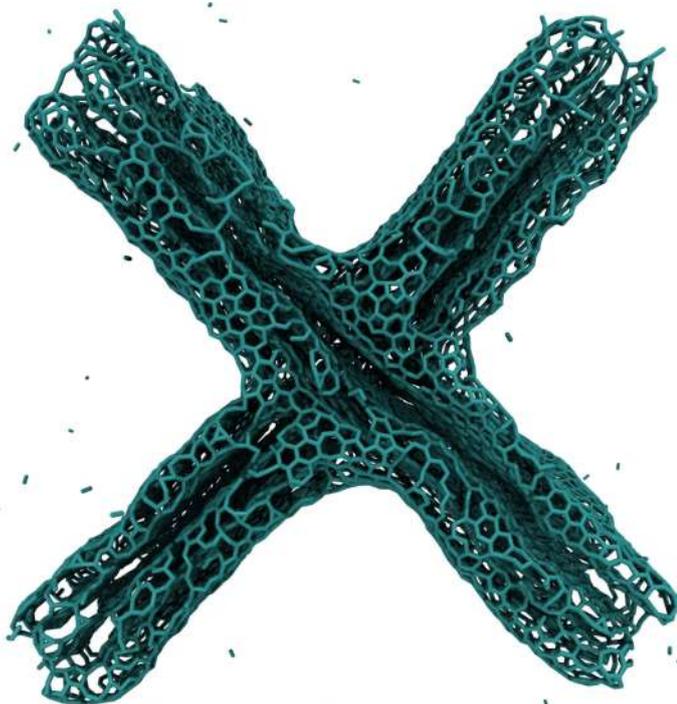
ser observada. O motif não apenas resiste à pirólise em temperaturas mais altas, mas também forma novas ligações em uma determinada faixa de temperatura. Entre 2700K e 3500K, notamos uma queda no número de ligações quebradas da estrutura, com as ligações começando a quebrar rapidamente apenas ao atingir 3700K.

Figura 29 – Gráfico da porcentagem de ligações quebradas por tempo (em picossegundos), motif de carbono.



Na faixa de 3500K, é possível observar ligações formadas nas pontas do motif, fechando-o como uma espécie de esponja, como retrata a figura abaixo.

Figura 30 – Vista frontal do motif de carbono e as ligações formadas nas bordas(3500K).



4.2.2 Resistência térmica

Para fins de comparação, definimos o início da pirólise como o momento em que aproximadamente 3% das ligações foram quebradas.

Tabela 2 – Início da pirólise para cada motif.

Composição	Tipo (Sigla)	Início da pirólise (~3% de ligações quebradas)	
		Temperatura (K)	Tempo (ps)
Carbono e nitreto de boro	MBN (middle h-BN)	2500	150
Carbono e nitreto de boro	MC (middle C)	1900	117
Carbono e nitreto de boro	AC (alternated, C starts)	2500	140
Carbono e nitreto de boro	ABN (alternated, h-BN starts)	2300	134
Carbono e nitreto de boro	W (wing)	2500	149
Carbono (ou grafeno)	C (carbono)	4100	249
h-BN	BN (h-BN)	1900	109

O grafeno demonstrou uma grande resistência térmica e à decomposição química (pirólise), em comparação com o h-BN. Estruturas híbridas se beneficiaram dessa propriedade, demonstrando uma correlação entre número de folhas de grafeno e resistência térmica da estrutura.

4.3 Energias de adsorção

Utilizando o packmol, foi criada uma atmosfera de hidrogênio para cada estrutura de cinco folhas. As geometrias das estruturas em questão foram então otimizadas da mesma forma que as anteriores. O sistema resultante foi simulado em temperatura ambiente e a energia total do sistema (Van der Waals) foi calculada. A energia de adsorção foi obtida ao subtrair a energia da estrutura (sem atmosfera de hidrogênio) da energia do sistema. Os cálculos das energias foram realizados utilizando python 3.9.

Tabela 3 – Energia de adsorção para cada motif em atmosfera de hidrogênio.

Composição	Tipo (Sigla)	Energia de adsorção (kcal/mol)
Carbono e nitreto de boro	MBN (middle h-BN)	-269.324,35
Carbono e nitreto de boro	MC (middle C)	51.844,40
Carbono e nitreto de boro	AC (alternated, C starts)	53.815,76
Carbono e nitreto de boro	ABN (alternated, h-BN starts)	53.693,44
Carbono e nitreto de boro	W (wing)	53.847,04
Carbono (ou grafeno)	C (carbono)	53.483,54
h-BN	BN (h-BN)	55.008,76

A energia de adsorção é a medida da força de interação do adsorbato (no caso, hidrogênio) e da superfície (no caso, os motifs). Uma energia de adsorção positiva indica que o processo de adsorção acontece de maneira espontânea. A energia de adsorção negativa do motif tipo MBN indica que a estrutura não seria indicada para adsorver gás hidrogênio sem modificações estruturais que tornassem isso favorável. Entretanto, para os outros motifs, a energia de adsorção se manteve aproximadamente igual para cada estrutura.

5 CONCLUSÃO

Quando submetido a um estresse uniaxial, o motif de carbono demonstrou um comportamento muito similar ao de outras estruturas da literatura constituídas pelo mesmo material.

A inclusão de h-BN para formar motifs híbridos altera sensivelmente as propriedades de motifs puramente de grafeno. Essa alteração torna o comportamento sob estresse desses motifs similar aos motifs de carbono, porém diminui o estresse no corpo da estrutura.

Estruturas de grafeno demonstraram grande resistência térmica e podem ser muito úteis em aplicações que envolvem altas temperaturas.

O motif de carbono demonstrou grande estabilidade térmica mesmo em elevadas temperaturas (2500K) e está sujeito a sofrer modificações estruturais em certa faixa de temperatura (2700-3500K). As modificações sofridas, por sua vez, podem conferir à estrutura propriedades mecânicas ainda não observadas ou estudadas. Mais estudos são necessários para se obter respostas quanto ao seu comportamento mecânico e interação com moléculas, como as de hidrogênio.

A adição de carbono em estruturas constituídas puramente por h-BN também altera suas propriedades térmicas de forma relevante. A simples adição de uma folha de grafeno no centro das estruturas adiou o momento da pirólise para 600K após o momento original. Essa correlação entre folhas de grafeno e resistência térmica fornece uma informação importante para a criação de materiais nanoestruturados híbridos de grafeno e h-BN.

O cálculo das energias de adsorção nos permitiu evidenciar que as estruturas, no geral, possuem certa afinidade com o gás hidrogênio, adsorvendo-o espontaneamente, algo que não foi observado na estrutura tipo MBN. Os resultados sugerem a possibilidade de se formar uma rede 3D constituída pelos motifs com afinidade de forma a se obter um bom material absorvedor, todavia, mais estudos são necessários.

O projeto possibilitou um aprofundamento do meu aprendizado de métodos de simulação computacional. Enriqueceu meu conhecimento de nanoestruturados e métodos para modificar suas propriedades. Além disso,

também me permitiu obter uma visão mais holística quanto à área de energia e estratégias para encontrar formas de combater nossos problemas atuais. Foi possível aprender muito quanto aos combustíveis fósseis e seu mercado, além de formas alternativas de energia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. N. Karim, M. Zhang, S. Afroj, V. Koncherry, P. Potluri, and K. S. Novoselov, "Graphene-based surface heater for de-icing applications," *RSC advances*, vol. 8, no. 30, pp. 16815–16823, 2018.
2. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *science*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008.
3. Y. Gao and P. Hao, "Mechanical properties of monolayer graphene under tensile and compressive loading," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 41, no. 8, pp. 1561–1566, 2009.
4. I. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. van der Zande, and P. L. McEuen, "Mechanical properties of suspended graphene sheets," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 25, no. 6, pp. 2558–2561, 2007.
5. C. Gómez-Navarro, M. Burghard, and K. Kern, "Elastic properties of chemically derived single graphene sheets," *Nano letters*, vol. 8, no. 7, pp. 2045–2049, 2008.
6. Z. Pan, H. Gu, M.-T. Wu, Y. Li, and Y. Chen, "Graphene-based functional materials for organic solar cells," *Optical Materials Express*, vol. 2, no. 6, pp. 814–824, 2012.10
7. S. Vinod, C. S. Tiwary, P. A. da Silva Autreto, J. Taha-Tijerina, S. Ozden, A. C. Chipara, R. Vajtai, D. S. Galvao, T. N. Narayanan, and P. M. Ajayan, "Low-density three-dimensional foam using self-reinforced hybrid two-dimensional atomic layers," *Nature communications*, vol. 5, no. 1, pp. 1–9, 2014.

8. G. Chen, Y. Liu, F. Liu, and X. Zhang, "Fabrication of three-dimensional graphene foam with high electrical conductivity and large adsorption capability," *Applied surface science*, vol. 311, pp. 808–815, 2014.
9. Z. Chen, W. Ren, L. Gao, B. Liu, S. Pei, and H.-M. Cheng, "Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition," *Nature materials*, vol. 10, no. 6, pp. 424–428, 2011.
10. L. Qiu, B. Huang, Z. He, Y. Wang, Z. Tian, J. Z. Liu, K. Wang, J. Song, T. R. Gengenbach, and D. Li, "Extremely low density and super-compressible graphene cellular materials," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 36, p. 1701553, 2017.
11. L. Qiu, J. Z. Liu, S. L. Chang, Y. Wu, and D. Li, "Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths," *Nature communications*, vol. 3, no. 1, pp. 1–7, 2012.
12. Y. Li, J. Chen, L. Huang, C. Li, J.-D. Hong, and G. Shi, "Highly compressible macroporous graphene monoliths via an improved hydrothermal process," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 28, pp. 4789–4793, 2014.
13. X. Dong, J. Chen, Y. Ma, J. Wang, M. B. Chan-Park, X. Liu, L. Wang, W. Huang, and P. Chen, "Superhydrophobic and superoleophilic hybrid foam of graphene and carbon nano-tube for selective removal of oils or organic solvents from the surface of water," *Chemical communications*, vol. 48, no. 86, pp. 10660–10662, 2012.
14. C. Han, N. Zhang, and Y.-J. Xu, "Structural diversity of graphene materials and their multi-farious roles in heterogeneous photocatalysis," *Nano Today*, vol. 11, no. 3, pp. 351–372, 2016.
15. Q. Xie, S. Qu, Y. Zhang, and P. Zhao, "Nitrogen-enriched graphene-like carbon architecture with tunable porosity derived from coffee ground as high performance anodes for lithium ion batteries," *Applied Surface Science*, vol. 537, p. 148092, 2021.
16. A. F. Azevedo and N. G. Ferreira, "Filmes de nanodiamantes para aplicações em sistemas eletroquímicos e tecnologia aeroespacial," *Química Nova*, vol. 29, no. 1, pp. 129–136, 2006.

- 17.** J. C. Angus and C. C. Hayman, "Low-pressure, metastable growth of diamond and" diamondlike "phases," *Science*, vol. 241, no. 4868, pp. 913–921, 1988.
- 18.** X. Wang, L. Lv, Z. Cheng, J. Gao, L. Dong, C. Hu, and L. Qu, "High-density monolith of n-doped holey graphene for ultrahigh volumetric capacity of li-ion batteries," *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 6, p. 1502100, 2016.
- 19.** Y. Tao, X. Xie, W. Lv, D.-M. Tang, D. Kong, Z. Huang, H. Nishihara, T. Ishii, B. Li, D. Golberg, et al., "Towards ultrahigh volumetric capacitance: graphene derived highly dense but porous carbons for supercapacitors," *Scientific reports*, vol. 3, no. 1, pp. 1–8, 2013.
- 20.** X. Miao, S. Tongay, M. K. Petterson, K. Berke, A. G. Rinzler, B. R. Appleton, and A. F. Hebard, "High efficiency graphene solar cells by chemical doping," *Nano letters*, vol. 12, no. 6, pp. 2745–2750, 2012.
- 21.** S. Yang, L. Chen, L. Mu, B. Hao, J. Chen, and P.-C. Ma, "Graphene foam with hierarchical structures for the removal of organic pollutants from water," *RSC advances*, vol. 6, no. 6, pp. 4889–4898, 2016.
- 22.** Y. Zhao, C. Hu, Y. Hu, H. Cheng, G. Shi, and L. Qu, "A versatile, ultralight, nitrogen-doped graphene framework," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 45, pp. 11371–11375, 2012.
- 23.** W. Lei, D. Portehault, D. Liu, S. Qin, and Y. Chen, "Porous boron nitride nanosheets for effective water cleaning," *Nature communications*, vol. 4, no. 1, pp. 1–7, 2013.
- 24.** W. Wang, Y. Wu, Z. Jiang, M. Wang, Q. Wu, X. Zhou, and X. Ge, "Formation mechanism of 3d macroporous graphene aerogel in alcohol-water media under gamma-ray radiation," *Applied Surface Science*, vol. 427, pp. 1144–1151, 2018.
- 25.** B. Mortazavi, H. Yang, F. Mohebbi, G. Cuniberti, and T. Rabczuk, "Graphene or h-bn paraffin composite structures for the thermal management of li-ion batteries: a multiscale investigation," *Applied energy*, vol. 202, pp. 323–334, 2017.
- 26.** H. Jung, K. T. Park, M. N. Gueye, S. H. So, and C. R. Park, "Bio-inspired graphene foam decorated with pt nanoparticles for hydrogen storage at room

temperature,"*International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 9, pp. 5019–5027, 2016.

27. G. K. Dimitrakakis, E. Tylianakis, and G. E. Froudakis, "Pillared graphene: a new 3-d network nanostructure for enhanced hydrogen storage,"*Nano letters*, vol. 8, no. 10, pp. 3166–3170, 2008.

28. F. Ding, Y. Lin, P. O. Krasnov, and B. I. Yakobson, "Nanotube-derived carbon foam for hydrogen sorption,"*The Journal of chemical physics*, vol. 127, no. 16, p. 164703, 2007.

29. D.-M. Tang, C.-L. Ren, L. Zhang, Y. Tao, P. Zhang, W. Lv, X.-L. Jia, X. Jiang, G. Zhou, T. Oh-mura, et al., "Size effects on the mechanical properties of nanoporous graphene networks,"*Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 19, p. 1900311, 2019.

30. A. Ramasubramaniam, D. Naveh, and E. Towe, "Tunable band gaps in bilayer graphene-bn heterostructures,"*Nano letters*, vol. 11, no. 3, pp. 1070–1075, 2011.

31. A. Bhattacharya, S. Bhattacharya, and G. Das, "Band gap engineering by functionalization of bn sheet,"*Physical Review B*, vol. 85, no. 3, p. 035415, 2012.

32. D. Frenkel and B. Smit, "Understanding molecular simulation: From algorithms to applications," 2002.

33. Z. Qin, G. S. Jung, M. J. Kang, and M. J. Buehler, "The mechanics and design of a lightweight three-dimensional graphene assembly," *Science advances*, vol. 3, no. 1, p. e1601536, 2017.

34. A. Pedrielli, S. Taioli, G. Garberoglio, and N. M. Pugno, "Mechanical and thermal properties of graphene random nanofoams via molecular dynamics simulations," *Carbon*, vol. 132, pp. 766–775, 2018.

35. A. Pedrielli, S. Taioli, G. Garberoglio, and N. M. Pugno, "Designing graphene based nanofoams with nonlinear auxetic and anisotropic mechanical properties under tension or compression," *Carbon*, vol. 111, pp. 796–806, 2017.

- 36.** M. Hu, J. He, Z. Zhao, T. A. Strobel, W. Hu, D. Yu, H. Sun, L. Liu, Z. Li, M. Ma, et al., "Compressed glassy carbon: An ultrastrong and elastic interpenetrating graphene network," *Science advances*, vol. 3, no. 6, p. e1603213, 2017.
- 37.** C. O. Brasil, "Sobre o nosso trabalho para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil, os objetivos de desenvolvimento sustentável no Brasil," 2015.
- 38.** M. C. F. Soares et al., "Fluidos aquosos baseados em poliacrilamida e nanotubos de carbono," 2011.
- 39.** X. Dong, M. Hu, J. He, Y. Tian, and H.-T. Wang, "A new phase from compression of carbon nanotubes with anisotropic Dirac fermions," *Scientific reports*, vol. 5, no. 1, pp. 1–7, 2015.
- 40.** Y. Chen, Y. Xie, S. A. Yang, H. Pan, F. Zhang, M. L. Cohen, and S. Zhang, "Nanostructured carbon allotropes with Weyl-like loops and points," *Nano letters*, vol. 15, no. 10, pp. 6974–6978, 2015.
- 41.** Y. Lin, Z. Zhao, T. A. Strobel, and R. Cohen, "Interpenetrating graphene networks: Three-dimensional node-line semimetals with massive negative linear compressibilities," *Physical Review B*, vol. 94, no. 24, p. 245422, 2016.
- 42.** A. C. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard, "ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, no. 41, pp. 9396–9409, 2001.
- 43.** S. Plimpton, "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics," *Journal of computational physics*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, 1995.
- 44.** W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, "VMD: visual molecular dynamics," *Journal of molecular graphics*, vol. 14, no. 1, pp. 33–38, 1996.
- 45.** W. G. Hoover, "Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions," *Physical Review A*, vol. 31, no. 3, p. 1695, 1985.

APÊNDICE A – Título do tópico

Definição de “apêndice”, segundo a ABNT: texto ou documento elaborado pelo(a) autor(a), a fim de complementar sua argumentação, sem prejuízo da unidade nuclear do trabalho.

ANEXO A – Título do tópico

Definição de “anexo”, segundo a ABNT: texto ou documento não elaborado pelo(a) autor(a), que serve de fundamentação, comprovação e ilustrações.