



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**

**TESE DE DOUTORADO**

**SIMULAÇÃO MOLECULAR E PREDIÇÃO DE  
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE  
LUBRIFICANTES BIODEGRADÁVEIS**

*Luiz Carlos Araújo dos Anjos*

**Orientadores: Prof. Dr. Luiz Strangevitch**

**Prof<sup>a</sup>. Dra. Vivianni Marques Leite dos Santos**

**Recife-PE**

**DEZEMBRO/ 2009**

Luiz Carlos Araújo dos Anjos

**SIMULAÇÃO MOLECULAR E PREDIÇÃO DE  
PROPRIADES FÍSICO-QUÍMICAS DE  
LUBRIFICANTES BIODEGRADÁVEIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
do Departamento de Engenharia Química da  
Universidade Federal de Pernambuco, como  
requisito parcial à obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Química.

Área de Concentração: Modelagem Matemática

Orientadores: Prof. Dr. Luiz Stragevitch

Prof. Dra. Vivianni Marques Leite  
dos Santos

Recife

Departamento de Engenharia Química

Dezembro/2009

A599s

Anjos, Luiz Carlos Araújo dos.

Simulação molecular e predição de propriedades físico-químicas  
de lubrificantes biodegradáveis / Luiz Carlos Araújo dos Anjos. - Recife:  
O Autor, 2009.

175 folhas, il : figs.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2009.

Inclui Bibliografia e Anexos.

1. Engenharia Química. 2.Dinâmica Molecular. 3.Densidade.  
4.Viscosidade. 5.Biolubrificante. I. Título.

UFPE

660.2      CDD (22. ed.)

BCTG/2010-021

Tese de doutorado defendida em 29 de dezembro de 2009 a Banca Examinadora  
constituída pelos professores:



Prof.Dr. Luiz Stragevitch

Departamento de Engenharia Química da UFPE



Profa.Dra. Vivianni Marques Leite dos Santos

Departamento de Engenharia de Produção da UNIVASF



Prof.Dr. Mohand Benachour

Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Jose Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Departamento de Engenharia Química da UFRN



Prof.Dr. Frederico Wanderley Tavares

Departamento de Engenharia Química da COPPE/UFRJ

## **AGRADECIMENTOS**

Acredito que jamais poderia considerar que um trabalho como esse fosse mérito apenas da minha dedicação. Posso sim considerar que, junto com meus orientadores, Prof. Luiz Stragevitch e Prof. Vivianni Marques Leite, fomos os autores diretos dessa tese, mas seria uma injustiça deixar de frisar que muitas são as figuras que, embora sejam chamadas de autores indiretos, são tão importantes quanto os primeiros. Sem a minha esposa, Maria Emanuela Sampaio, eu não teria tido o suporte tão necessário em momentos que podem ser considerados como as “pedras” do caminho, que, ao contrário da interpretação geral que se dá a essa expressão, são importantes para o fortalecimento da alma. Maria Luiza Araújo Sampaio, minha filha, é quem merece todo o sucesso representado nesse trabalho, pois ela é a figura que me faz correr atrás de novas conquistas e que torna verdadeiro e puro o significado da palavra “alegria”. E, finalmente, gostaria de agradecer com muita satisfação aos meus pais, Lucinea dos Santos Araújo e Luiz Araújo dos Anjos, pois concluíram um trabalho que pode ser considerado como o mais difícil nessa vida: criar um filho e desenvolver nele um bom caráter. Afinal, o filho é o reflexo dos pais.

## RESUMO

A toxicidade e baixa biodegradabilidade de lubrificantes de origem mineral têm despertado grande interesse na formulação de “biolubrificantes”, que são constituídos por estruturas derivadas de modificações químicas de óleos vegetais (triacilgliceróis). Atualmente, ésteres de ácidos graxos são considerados como alternativa promissora para aplicação como lubrificantes biodegradáveis e, por isso, tem sido estudadas modificações químicas dos mesmos que aprimorem as propriedades que são críticas na sua caracterização como lubrificante. A grande diversidade de óleos vegetais naturais e de modificações químicas que podem ser efetuadas com tais estruturas faz surgir um universo imenso de possibilidades que podem ser exploradas, a fim de selecionar aquelas que apresentam características que as tornam um biolubrificante potencial.

Diante dessa problemática, surge a necessidade de se desenvolver e empregar um método computacional que seja capaz de predizer as propriedades físico-químicas desses biolubrificantes, evitando, assim, elevados custos com processos de extração, modificação química dos óleos vegetais e medição das suas propriedades.

Na presente tese, aplicou-se a ferramenta conhecida como simulação por dinâmica molecular (MD) para determinar diversas propriedades de dois ésteres de ácidos graxos: elaidato de metila (trans-oleato de metila) e ricinoleato de metila. Em todas as simulações foi empregado o campo de forças conhecido como SPASIBA, no qual foram considerados todos os termos de interação inter e intramoleculares, deixando as moléculas completamente flexíveis ao longo da sua dinâmica. A fim de estabilizar as configurações nas temperaturas e pressões desejadas, as simulações foram acopladas ao termostato-barostato de Nosé-Hoover. A comprovação do alcance de uma configuração equilibrada foi possível pelo monitoramento da energia total, temperatura, deslocamento médio quadrático das moléculas e a função de distribuição radial.

Após a fase de equilibração da dinâmica molecular do elaidato de metila e do ricinoleato de metila, foram determinadas suas massas específicas, apresentando desvios menores que 2% em relação aos dados experimentais.

Partindo-se do embasamento físico-matemático da teoria hidrodinâmica, foi desenvolvida, nessa tese, uma ferramenta capaz de predizer a viscosidade Newtoniana a partir das difusividades de moléculas de soluto dissolvidas nos líquidos estudados. Os excelentes resultados alcançados pela aplicação desse método na determinação das viscosidades do ricinoleato de metila evidenciam sua eficácia e fazem dele uma ferramenta promissora para exploração de propriedades viscosimétricas de ésteres de ácidos graxos, ou seja, de biolubrificantes potenciais.

Palavras-chave: dinâmica molecular, densidade, viscosidade, biolubrificantes, campo de forças.

## ABSTRACT

The toxicity and low biodegradability of mineral lubricants have increased the interest in the search for structures based on chemically modified vegetable oils, which are commonly known as biolubricants. Recently, several fatty acid esters derived from vegetable oils have been considered as a promising alternative for use as biodegradable lubricants. Therefore, chemical modifications have been studied to improve the properties that are related with the lubricant characterization. The diversity of natural vegetable oils and chemical modifications that can be performed on such structures yields a wide universe of chemical structures that can be explored in order to select those with properties that become them a potential biolubricant.

Therefore, the development of an efficient tool for predicting properties of these structures and, therefore, helping to narrow down the universe of most promising lubricants, would be of great engineering interest, preventing costs with extraction processes, chemical modification of vegetal oils and measurement of its properties.

In the presented thesis, it was applied a tool known as molecular dynamics (MD) simulation for predicting properties of two fatty acid esters: methyl elaidate and methyl ricinoleate. The force field known as SPASIBA was used in the simulations, considering all inter and intramolecular interactions. In order to let the configurations in the desired temperatures and pressures, the simulations had been connected to the thermostat-barostat of Nosé-Hoover. The total energy, temperature, quadratic average displacement of molecules and the function of radial distribution were monitored to demonstrate the reach of an equilibrated configuration.

After the equilibration phase of methyl elaidate and methyl ricinoleate, it has been determined specific gravity with deviations lesser than 2% compared with experimental data. Based on the hydrodynamics theory, it was developed a tool for predicting Newtonian viscosity from the difusivities of solute molecules dissolved in the studied liquids. The excellent results reached by the application of this method point out its efficiency and make it a promising tool for exploration of viscometric properties of fatty acid esters, that is, potential biolubricants.

Keywords: molecular dynamics, density, viscosity, biolubricants, force field.

## SUMÁRIO

1.	<b>INTRODUÇÃO</b>	01
2.	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	06
2.1.	Introdução	07
2.2.	Lubrificantes e Meio-Ambiente	09
2.3.	Lubrificantes baseados em Óleos Vegetais Puros Não Modificados	10
2.4.	Lubrificantes baseados em Ésteres Sintéticos derivados de Modificações Químicas de Óleos Vegetais	13
2.4.1.	Modificação Química por Esterificação	13
2.4.1.1.	Mono-ésteres	15
2.4.1.2.	Di-ésteres	15
2.4.1.3.	Poliol-ésteres	16
2.4.2.	Modificação Química da Cadeia de Ácido Graxo	17
2.4.2.1.	Hidrogenação Seletiva	18
2.4.2.2.	Dimerização e Oligomerização	18
2.4.2.3.	Formação de Ligações C-C e C-O	19
2.4.2.4.	Epoxidação	21
2.5.	Técnicas de Simulação Molecular (DM) e Campo de Forças	22
2.6.	Técnicas de Simulação de Dinâmica Molecular para Predição da Viscosidade	37
2.7.	Predição da Viscosidade a partir da Teoria Hidrodinâmica	50
3.	<b>METODOLOGIA</b>	57
3.1.	Seleção das Moléculas Representativas do Biolubrificante	58
3.2.	Aplicação da Mecânica Quântica para Otimização da Geometria Molecular dos Modelos de Biolubrificante	60
3.3.	Preparação da Configuração das Moléculas na Caixa de Simulação	61
3.4.	Detalhamento dos Parâmetros e Equações do Campo de Forças	65
3.4.1.	Modelos de Interação Intramolecular	66
3.4.2.	Modelos de Interação Intermolecular	69
3.5.	Detalhamento do Processamento da Simulação por Dinâmica Molecular	73
3.5.1.	Algoritmo de Dinâmica Molecular	73
3.5.2.	Programa de Simulação de Dinâmica Molecular	79

<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	81
4.1.	Otimização da Geometria do <i>trans</i> -Oleato de Metila (elaidato de metila) e do Ricinoleato de Metila	82
4.2.	Pesquisa Conformatacional das Estruturas	88
4.3.	Resultados da Simulação por Dinâmica Molecular do Elaidato de Metila (caixa com 186 moléculas)	93
4.4.	Distribuição dos Ângulos Diédricos do Elaidato de Metila na Caixa Periódica	104
4.5.	Resultados da Simulação por Dinâmica Molecular do Elaidato de Metila (caixa com 91 moléculas)	122
4.6.	Resultados da Simulação por Dinâmica Molecular do Ricinoleato de Metila	133
4.7.	Predição da Viscosidade a partir da Teoria Hidrodinâmica	144
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	163
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	169

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Estrutura típica de um triacilglicerol	02
Figura 1.2	Estrutura do elaidato de metila	04
Figura 1.3	Estrutura do ricinoleato de metila	05
Figura 2.1	Estrutura de um triacilglicerol onde se encontra destacado o hidrogênio- $\beta$	12
Figura 2.2	Clivagem do éster por rearranjo molecular do hidrogênio- $\beta$	12
Figura 2.3	Reação geral de esterificação	13
Figura 2.4	Esterificação do ácido linolênico com metanol	15
Figura 2.5	Esterificação do ácido adípico com metanol	15
Figura 2.6	Estruturas do trimetilol-propano e do neopentil-glicol	16
Figura 2.7	Esterificação do ácido oléico com trimetilol-propano	17
Figura 2.8	Produto de dimerização de um ácido graxo C <sub>18</sub>	19
Figura 2.9	Reação de cooligomerização do linoleato de metila com eteno usando RhCl <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O como catalisador	20
Figura 2.10	Reação de alquilação do ácido oléico com cloroformiato de isopropila	21
Figura 2.11	Reação de epoxidação de um triglicerídeo	22
Figura 2.12	Representação esquemática das contribuições intramoleculares para a energia potencial	25
Figura 2.13	Diagrama esquemático da aplicação das condições de fronteiras periódicas	31
Figura 2.14	Representação esquemática da caixa de simulação na aplicação do método RNEMD	43
Figura 3.1	Representação da célula unitária cúbica de corpo centrado, escolhida para a distribuição dos centros de massa das moléculas dentro da caixa periódica	62
Figura 3.2	Algoritmo para determinação das coordenadas cartesianas dos centros de massa das moléculas da caixa periódica	63
Figura 3.3	Energia potencial devido à interação de Van der Waals entre dois átomos de raio 0,1 nm	62
Figura 4.1	Estrutura otimizada do trans-oleato de metila	82
Figura 4.2	Estrutura otimizada do ricinoleato de metila	83
Figura 4.3	Fórmula estrutural da molécula do elaidato de metila com visualização dos números associados a cada átomo	85
Figura 4.4	Fórmula estrutural da molécula do ricinoleato de metila com visualização dos números associados a cada átomo	87
Figura 4.5	1º confôrmero mais estável do elaidato de metila obtido na pesquisa conformacional	89
Figura 4.6	2º confôrmero mais estável do elaidato de metila obtido na pesquisa conformacional	89
Figura 4.7	3º confôrmero mais estável do elaidato de metila obtido na pesquisa conformacional	90
Figura 4.8	1º confôrmero mais estável do ricinoleato de metila obtido na pesquisa conformacional	91
Figura 4.9	2º confôrmero mais estável do ricinoleato de metila obtido na pesquisa conformacional	91
Figura 4.10	3º confôrmero mais estável do ricinoleato de metila obtido na pesquisa conformacional	92
Figura 4.11	Configuração inicial das 186 moléculas do elaidato de metila dentro da caixa periódica	82
Figura 4.12	Dinâmica da energia total do elaidato de metila ao longo da simulação NPT da caixa contendo 186 moléculas	95
Figura 4.13	Dinâmica da temperatura da caixa contendo 186 moléculas do elaidato de metila ao longo da simulação NPT	96

Figura 4.14	Função de distribuição radial (RDF) dos centros de massas das moléculas de elaidato de metila após 1 ps de simulação NPT na caixa com 186 réplicas.	98
Figura 4.15	Função de distribuição radial (RDF) dos centros de massas das moléculas de elaidato de metila após 101 ps de simulação NPT na caixa com 186 réplicas.	99
Figura 4.16	Deslocamento médio quadrático dos centros de massa das moléculas do elaidato de metila ao longo da simulação NPT da caixa contendo 186 réplicas.	101
Figura 4.17	Comportamento dinâmico do volume total da caixa periódica contendo 186 moléculas ao longo da simulação NPT	102
Figura 4.18	Comportamento dinâmico do volume total da caixa periódica contendo 186 moléculas ao longo da simulação NPT entre 50 e 100 ps	103
Figura 4.19	Diedro 1 do elaidato de metila	105
Figura 4.20	Histograma de distribuição do diedro 1 entre as moléculas no fim da simulação NPT	105
Figura 4.21	Diedro 2 do elaidato de metila	106
Figura 4.22	Histograma de distribuição do diedro 2 entre as moléculas no fim da simulação NPT	106
Figura 4.23	Diedro 3 do elaidato de metila	107
Figura 4.24	Histograma de distribuição do diedro 3 entre as moléculas no fim da simulação NPT	107
Figura 4.25	Diedro 4 do elaidato de metila	108
Figura 4.26	Histograma de distribuição do diedro 4 entre as moléculas no fim da simulação NPT	108
Figura 4.27	Diedro 5 do elaidato de metila	109
Figura 4.28	Histograma de distribuição do diedro 5 entre as moléculas no fim da simulação NPT	109
Figura 4.29	Diedro 6 do elaidato de metila	110
Figura 4.30	Histograma de distribuição do diedro 6 entre as moléculas no fim da simulação NPT	110
Figura 4.31	Diedro 7 do elaidato de metila	111
Figura 4.32	Histograma de distribuição do diedro 7 entre as moléculas no fim da simulação NPT	111
Figura 4.33	Diedro 9 do elaidato de metila	112
Figura 4.34	Histograma de distribuição do diedro 9 entre as moléculas no fim da simulação NPT	112
Figura 4.35	Diedro 10 do elaidato de metila	113
Figura 4.36	Histograma de distribuição do diedro 10 entre as moléculas no fim da simulação NPT	113
Figura 4.37	Diedro 11 do elaidato de metila	114
Figura 4.38	Histograma de distribuição do diedro 11 entre as moléculas no fim da simulação NPT	114
Figura 4.39	Diedro 12 do elaidato de metila	115
Figura 4.40	Histograma de distribuição do diedro 12 entre as moléculas no fim da simulação NPT	115
Figura 4.41	Diedro 13 do elaidato de metila	116
Figura 4.42	Histograma de distribuição do diedro 13 entre as moléculas no fim da simulação NPT	116
Figura 4.43	Diedro 14 do elaidato de metila	117
Figura 4.44	Histograma de distribuição do diedro 14 entre as moléculas no fim da simulação NPT	117
Figura 4.45	Diedro 15 do elaidato de metila	118
Figura 4.46	Histograma de distribuição do diedro 15 entre as moléculas no fim da simulação NPT	118

Figura 4.47	Diedro 16 do elaidato de metila	119
Figura 4.48	Histograma de distribuição do diedro 16 entre as moléculas no fim da simulação NPT	119
Figura 4.49	Diedro 17 do elaidato de metila	120
Figura 4.50	Histograma de distribuição do diedro 17 entre as moléculas no fim da simulação NPT	120
Figura 4.51	Dinâmica da energia total do elaidato de metila ao longo da primeira simulação NVT da caixa contendo 91 moléculas.	122
Figura 4.52	Dinâmica da temperatura do elaidato de metila ao longo da primeira simulação NVT da caixa contendo 91 moléculas ( $T_{set} = 900\text{K}$ ).	123
Figura 4.53	Dinâmica da energia total do elaidato de metila ao longo da segunda simulação NPT da caixa contendo 91 moléculas.	124
Figura 4.54	Dinâmica da temperatura do elaidato de metila ao longo da segunda simulação NPT da caixa contendo 91 moléculas ( $T_{set} = 700\text{ K}$ ).	124
Figura 4.55	Dinâmica da energia total do elaidato de metila ao longo da simulação 3 NPT da caixa contendo 91 moléculas	125
Figura 4.56	Dinâmica da temperatura do elaidato de metila ao longo da simulação 3 NPT na caixa contendo 91 moléculas ( $T_{set} = 500\text{ K}$ )	126
Figura 4.57	Dinâmica da energia total para o elaidato de metila ao longo das simulações 4,5 e 6 na caixa contendo 91 moléculas	127
Figura 4.58	Dinâmica da temperatura para o elaidato de metila ao longo das simulações 4,5 e 6 na caixa contendo 91 moléculas ( $T_{set} = 300\text{ K}$ )	127
Figura 4.59	Dinâmica da energia total do elaidato de metila ao longo das simulações 7 e 8 da caixa contendo 91 moléculas	128
Figura 4.60	Dinâmica da temperatura das 91 moléculas de elaidato de metila ao longo das simulações 7 e 8.	129
Figura 4.61	Função de distribuição radial dos centros de massa das moléculas do elaidato de metila dentro da caixa contendo 91 réplicas no final da simulação NPT	130
Figura 4.62	Dinâmica do volume da caixa contendo 91 moléculas de elaidato de metila ao longo das duas últimas simulações NPT.	131
Figura 4.63	Dinâmica da densidade do elaidato de metila ao longo das duas últimas simulações NPT da caixa contendo 91 moléculas ( $T = 20^\circ\text{C}$ )	131
Figura 4.64	Dinâmica da energia total da configuração do ricinoleato de metila ao longo da simulação NVT	136
Figura 4.65	Dinâmica da temperatura do ricinoleato de metila ao longo da simulação NVT	136
Figura 4.66	Evolução da energia total do ricinoleato de metila ao longo da simulação NPT	138
Figura 4.67	Evolução da energia total do ricinoleato de metila nos últimos 20 ps da simulação	139
Figura 4.68	Função de distribuição radial entre grupos metila do ricinoleato avaliada nos 20 ps finais da simulação NPT	140
Figura 4.69	Configuração espacial das moléculas do ricinoleato de metila na caixa ao final de 137,7 ps de simulação NPT.	140
Figura 4.70	Histograma de distribuição das distâncias entre as extremidades da cadeia carbônica do ricinoleato de metila	142
Figura 4.71	Evolução da densidade da caixa do ricinoleato de metila ao longo da simulação NPT	143
Figura 4.72	Evolução da energia total da mistura ricinoleato de metila+tetracloreto de carbono ao longo da simulação NPT	147
Figura 4.73	Evolução da massa específica da mistura ricinoleato de metila+tetracloreto de carbono ao longo da simulação NPT	148

Figura 4.74	Deslocamento médio quadrático do tetracloreto de carbono ao longo da simulação a 25°C.	149
Figura 4.75	Deslocamento médio quadrático do tetracloreto de carbono ao longo da simulação no intervalo [0; 140 ps].	151
Figura 4.76	Deslocamento médio quadrático do tetracloreto de carbono ao longo da simulação no intervalo [0; 130 ps].	152
Figura 4.77	Deslocamento médio quadrático do tetracloreto de carbono ao longo da simulação no intervalo [0; 120 ps].	152
Figura 4.78	Deslocamento médio quadrático do tetracloreto de carbono ao longo da simulação no intervalo [0; 110 ps].	153
Figura 4.79	Deslocamento médio quadrático do tetracloreto de carbono ao longo da simulação no intervalo [0; 100 ps].	153
Figura 4.80	Dinâmica da massa específica do ricinoleato de metila+CCl <sub>4</sub> ao longo da simulação NPT a 30°C	155
Figura 4.81	Evolução do deslocamento médio quadrático do CCl <sub>4</sub> ao longo da simulação a 30°C.	156
Figura 4.82	Evolução do deslocamento médio quadrático do CCl <sub>4</sub> ao longo da simulação a 25°C e a 30°C.	156

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Estruturas de tipos diferentes de ésteres sintéticos	14
Tabela 2.2	Constantes de força e comprimentos de ligação no equilíbrio de algumas ligações químicas importantes	33
Tabela 2.3	Constantes de força e ângulos de equilíbrio entre duas ligações químicas adjacentes	33
Tabela 2.4	Parâmetros de energia para o potencial torsional	35
Tabela 3.1	Parâmetros do Modelo de Potencial Harmônico para Descrição da Oscilação das Ligações Químicas	67
Tabela 3.2	Parâmetros do Modelo de Potencial Harmônico para Descrição das Oscilações dos Ângulos entre Ligações Químicas	68
Tabela 3.3	Parâmetros do modelo de potencial dos diedros do elaidato e ricinoleato de metila	69
Tabela 3.4	Parâmetros de Lennard-Jones	72
Tabela 3.5	Parâmetros de controle selecionados para os primeiros passos das simulações NVT	77
Tabela 4.1	Parâmetros e resultados do processo de otimização da molécula de elaidato de metila	83
Tabela 4.2	Parâmetros e resultados do processo de otimização da molécula de ricinoleato de metila	83
Tabela 4.3	Cargas parciais dos átomos do elaidato de metila após otimização da sua geometria pelo método semi-empírico AM1.	84
Tabela 4.4	Cargas parciais dos átomos do ricinoleato de metila após otimização da sua geometria pelo método semi-empírico AM1.	86
Tabela 4.5	Variação do <i>time step</i> ao longo das simulações NPT da caixa 02	95
Tabela 4.6	Quadro comparativo das dimensões e densidades das configurações iniciais do elaidato e ricinoleato de metila	134
Tabela 4.7	Principais parâmetros de controle da simulação NVT do ricinoleato de metila	135
Tabela 4.8	Variação do raio de corte ao longo das simulações NPT do ricinoleato de metila	138
Tabela 4.9	Parâmetros de Lennard-Jones do soluto	145

Tabela 4.10	Principais parâmetros de controle da simulação NPT do ricinoleato de metila com o soluto	146
Tabela 4.11	Resultados da regressão linear do deslocamento médio quadrático do soluto ao longo da simulação a 25°C	154
Tabela 4.12	Resultados da regressão linear do deslocamento médio quadrático do soluto ao longo da simulação a 30°C	157
Tabela 4.13	Coeficiente de difusão do tetracloreto de carbono no ricinoleato de metila	159
Tabela 4.14	Valores preditos para a viscosidade dinâmica do ricinoleato de metila.	159
Tabela 4.15	Valores preditos e experimentais da viscosidade cinemática do ricinoleato de metila.	160

# **INTRODUÇÃO**

## 1. INTRODUÇÃO

Pelo menos 1/3 de todo óleo lubrificante usado no mundo é lançado diretamente ao meio ambiente devido a vazamentos que ocorrem nos processos de uso, transporte, armazenamento e descarte inadequado desse óleo. Por essa razão, para minimizar os impactos ambientais, a biodegradabilidade e a toxicidade dos lubrificantes estão se tornando fatores determinantes na sua seleção.

A baixa biodegradabilidade e sua alta toxicidade dos lubrificantes de origem mineral têm despertado um grande interesse na busca de materiais que, além de apresentarem propriedades que garantam eficiência no processo de lubrificação, sejam facilmente biodegradáveis. Uma alternativa que tem sido explorada atualmente são os fluidos derivados de óleos de origem vegetal, os chamados biolubrificantes.

Quimicamente, os óleos vegetais são misturas de ésteres resultantes da combinação do glicerol com ácidos graxos (triacilgliceróis). A Figura 1.1 mostra uma estrutura típica de um triacilglicerol. A diferença entre os diversos óleos vegetais ocorre exatamente no tamanho e no número de insaturações existentes nas cadeias laterais de ácidos graxos.

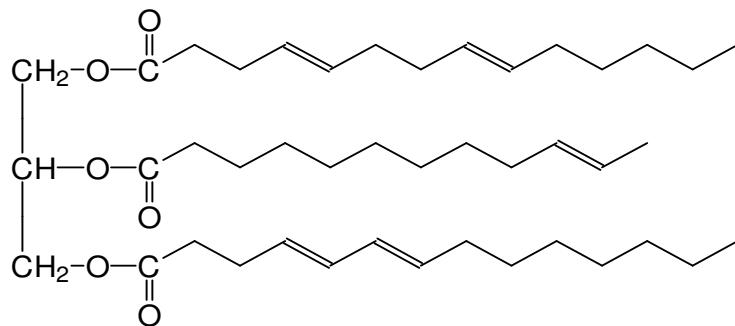


Figura 1.1 – Estrutura típica de um triacilglicerol.

Comparando-se com os minerais, os óleos vegetais exibem uma menor estabilidade térmica e oxidativa, além de apresentarem uma viscosidade fortemente afetada pela temperatura, característica indesejável para um lubrificante, principalmente quando o mesmo está submetido a operações em baixas temperaturas. Felizmente, essas propriedades químicas e físicas podem ser aprimoradas por modificações químicas dos triacilgliceróis constituintes dos óleos vegetais, para produzir biolubrificantes sintéticos adequados para a aplicação tecnológica desejada.

Entre as modificações que podem ser efetuadas para produzir biolubrificantes sintéticos, podem-se citar: transesterificação do triacilglicerol, esterificação dos ácidos graxos provenientes da cisão de tais ésteres, hidrogenação seletiva das insaturações, dimerização dos ácidos graxos, introdução de ramificações por formação de ligações C-C ou ligações C-O.

Diante desse quadro altamente diversificado de potenciais biolubrificantes sintéticos, a elaboração de um modelo computacional que seja capaz de estimar suas propriedades reológicas, bem como sua estabilidade oxidativa, a partir do conhecimento da arquitetura molecular dos constituintes do biolubrificante, torna-se primordial para evitar elevados custos com os processos de extração, modificação química dos óleos vegetais e medição das suas propriedades, além do fato disso representar um elevado gasto de tempo.

Métodos de simulação molecular, empregando ferramentas conhecidas por dinâmica molecular (MD), têm sido usados no estudo da dinâmica das moléculas e de suas interações atrativo-repulsivas quando no estado líquido. Conhecendo-se a dinâmica dessas interações moleculares, é possível determinar as propriedades termofísicas macroscópicas que são fortemente dependentes das mesmas, tais como a viscosidade e a relação viscosidade-temperatura.

Basicamente, a simulação por dinâmica molecular efetua a integração das equações clássicas da mecânica newtoniana, descrevendo, assim, a trajetória das moléculas do sistema a ser estudado. Partindo dessa dinâmica e usando correlações matemáticas conhecidas, é possível descrever as oscilações temporais das diversas propriedades físico-químicas macroscópicas

(pressão, temperatura, entalpia, viscosidade, densidade, etc), que dependem da distribuição espacial das partículas do sistema, bem como da distribuição de seus momentos lineares.

Assim, pode-se obter uma estimativa do valor da propriedade através do cálculo da sua média ao longo da evolução temporal da simulação molecular (equação 1.1).

$$\bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(\vec{r}^N, \vec{p}^N) dt \quad (1.1)$$

Onde,  $\tau$  consiste no tempo de simulação,  $A$  é o valor atual da propriedade físico-química,  $\vec{r}^N$  e  $\vec{p}^N$  são os vetores da distribuição das posições e dos momentos lineares das  $N$  partículas que compõem o sistema.

Na presente tese, o éster conhecido como elaidato de metila, que corresponde ao isômero *trans* do oleato de metila, e o ricinoleato de metila foram as substâncias selecionadas para efetuar simulações MD, ambas na fase líquida. Essa escolha foi baseada em dois fatores: a) potenciais biolubrificantes são derivados dessas estruturas por pequenas modificações químicas, b) já existem dados experimentais na literatura sobre as propriedades dessas substâncias. Como resultados das simulações, foram obtidas propriedades estruturais, tais como a função de distribuição radial e distribuição dos confôrmeros das moléculas no estado líquido. Além disso, a massa específica e a viscosidade foram determinadas para avaliar a eficácia dessa ferramenta na predição dessas propriedades físico-químicas, imprescindíveis na caracterização de um lubrificante. As Figuras 1.2 e 1.3 apresentam as fórmulas estruturais planas das moléculas selecionadas.

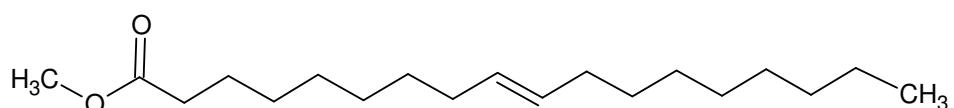


Figura 1.2 – Estrutura do elaidato de metila ( $C_{19}H_{36}O_2$ )

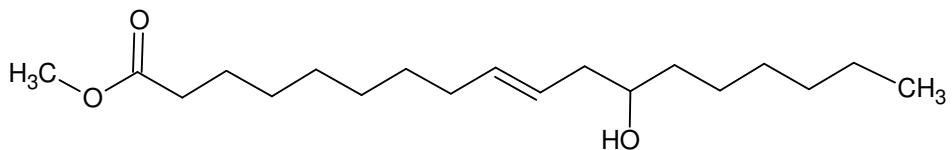


Figura 1.3 – Estrutura do ricinoleato de metila ( $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_3$ )

O sucesso na aplicação da simulação MD, em relação às duas substâncias selecionadas no presente estudo, representaria uma indicação da capacidade dessa ferramenta em predizer propriedades físico-químicas de uma ampla variedade de biolubrificantes potenciais, uma vez que os mesmos são formados por estruturas químicas, que diferem dessas duas, apenas por pequenas modificações, tais como pela introdução de pequenas ramificações ou por dimerizações.

Escolhidas as estruturas, usadas como modelos para a simulação, a próxima meta correspondeu à otimização das geometrias moleculares e determinação das cargas elétricas parciais dos seus átomos usando cálculos de mecânica quântica levando-se em consideração que tais estruturas estavam no vácuo.

Com a estrutura otimizada, as simulações por dinâmica molecular foram desenvolvidas e vários parâmetros foram monitorados com o objetivo de verificar se a simulação permitiu atingir um estado de equilíbrio na fase líquida dessa substância. Um dos parâmetros mais importantes para verificação do equilíbrio de um sistema é a energia livre de Gibbs que deve atingir um mínimo estável nessa situação. Outro parâmetro fundamental consiste na função de distribuição radial dos centros de massa das moléculas no espaço, que, em cada estado físico, apresenta uma curva característica, útil para definir em que estado as moléculas se encontram e, até mesmo, para determinar se existe mais de uma fase em equilíbrio no sistema.

A meta final consiste em usar os resultados das simulações moleculares, após os sistemas alcançarem o estado de equilíbrio, a fim de estimar a massa específica, viscosidade dinâmica e cinemática das estruturas e a distribuição de confôrmeros entre suas moléculas. Essas propriedades foram comparadas com os dados experimentais e, assim, utilizadas para verificar a eficiência da ferramenta de simulação na predição de propriedades físico-químicas desse tipo de estrutura.

## **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Introdução

Explorando a literatura científica mais recente que verse sobre biolubrificantes, constata-se a ausência de um estudo onde se apliquem as ferramentas de simulação molecular para descrever o efeito da arquitetura molecular sobre propriedades físico-químicas de ésteres de ácidos graxos e de triacilgliceróis, que são os componentes de potenciais biolubrificantes.

A simulação molecular tem sido aplicada extensivamente para estudar o comportamento reológico de fluidos constituídos apenas por hidrocarbonetos, principalmente os alcanos. Tamura *et al.* (1999) realizaram simulações de dinâmica molecular do não-equilíbrio em moléculas de benzeno, ciclohexano, n-hexano e isohexano, quando submetidas a tensões de cisalhamento para estudar os efeitos da arquitetura molecular sobre as propriedades de atrito.

Kamei *et al.* (2003) aplicaram a mesma ferramenta de simulação para estudar a performance de lubrificação de três tipos de perfluoropolíéteres. Cummings (1998) obteve resultados teóricos da relação entre a viscosidade e o gradiente de velocidade de escoamento de lubrificantes constituídos por decano, hexadecano e tetraeicosano, usando também a dinâmica molecular de não-equilíbrio. Kioupis e Maginn (1999) efetuaram simulações moleculares sobre *blends* formados por misturas binárias de n-hexano e n-hexadecano, obtendo resultados sobre o seu comportamento reológico quando submetido a tensões de cisalhamento. Aplicando a mesma técnica, Kioupis e Maginn estudaram o comportamento reológico de hidrocarbonetos saturados resultantes da oligomerização ( $C_6-C_{20}$ ) de  $\alpha$ -olefinas (1-alcenos).

McCabe *et al.* (2001) aplicaram a dinâmica molecular com o intuito de obter o comportamento da viscosidade com a mudança de temperatura de três tipos de fluidos constituídos por alcanos puros: 9-octil-heptadecano, 9-octil-dodeicosano e escalano.

O tratamento teórico das interações inter e intramoleculares em hidrocarbonetos é relativamente simples, dado que, na simulação molecular, cada grupo metila ( $CH_3$ ) e metileno ( $CH_2$ ) podem ser agrupados como um único átomo esférico virtual com peso molecular 15u. e 14 u.,

respectivamente, e que apresente um centro localizado no núcleo do átomo de carbono. Como o número total de interações cresce com  $n^2$ , onde  $n$  é o número total de átomos, essa técnica de agrupamento atômico reduz consideravelmente a complexidade do problema. Além disso, devido à ausência quase absoluta de um momento dipolar médio nos confôrmeros dos hidrocarbonetos, as parcelas de potenciais de interações intermoleculares por dipolo permanente podem ser desprezadas, considerando exclusivamente as forças de dipolo induzido como determinantes da energia potencial intermolecular.

Em se tratando dos biolubrificantes, essa última simplificação não pode ser aplicada. A existência de centros carbonílicos determina uma polaridade permanente na molécula que não pode ser desprezada na contabilização das forças atrativo-repulsivas tanto intra como intermoleculares.

Podem-se encontrar algumas referências bibliográficas demonstrando tentativas de uso da simulação por dinâmica molecular para determinação de propriedades físico-químicas, dentre elas a própria viscosidade, de moléculas polares, em geral de pequeno tamanho.

Zhao *et al.* (2007) e Kelkar *et al.* (2007) aplicaram a ferramenta de MD para determinação das viscosidades de cinco álcoois poliidroxilados: 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,2,4-butanotriol. Fernández *et al.* (2004) realizaram estudos de simulação molecular na determinação da viscosidade e condutividade térmica de argônio, criptônio, xenônio e metano no estado líquido, bem como de misturas binárias entre tais componentes.

## 2.2. Lubrificantes e Meio-Ambiente

Cerca de 1% de todo o óleo mineral processado é destinado para formulação de lubrificantes. Em 1995, por exemplo, o consumo mundial de lubrificantes obteve uma marca total acima de 36 milhões de toneladas. De todo óleo lubrificante efetivamente usado, cerca de 32% (Estados Unidos) e 13% (Comunidade Européia) retornam ao meio-ambiente em consequência de vazamentos durante os processos de produção, transporte e uso. Além disso, existe uma grande quantidade de óleo lubrificante que, após o seu tempo de vida útil, não é devidamente coletado e acondicionado de tal modo que não retorne ao meio ambiente (Bartz, 1998).

Os impactos ambientais gerados por essa grande carga de óleo mineral têm despertado o interesse mundial na busca de fluidos lubrificantes com baixa toxicidade e alta biodegradabilidade. De acordo com Burns *et al.* (1994), os hidrocarbonetos constituintes dos lubrificantes minerais podem persistir por mais de 6 anos em alguns ecossistemas, tais como mangues e recife de corais, gerando sérios impactos na sua fauna e flora. Mangues podem ser destruídos por óleos pesados e viscosos que cobrem os poros de respiração das árvores típicas desse ecossistema, asfixiando suas raízes que são responsáveis pelo transporte de oxigênio (Odum e Johanes, 1975).

Uma alternativa ambientalmente favorável que tem sido explorada recentemente consiste nos ésteres sintéticos produzidos a partir de modificações químicas de óleos vegetais. Tais fluidos são comumente chamados de biolubrificantes. Os óleos vegetais, bem como seus derivados, são fluidos praticamente não tóxicos ao homem e ao meio ambiente, apresentam uma alta biodegradabilidade, além de serem provenientes de fontes naturais totalmente renováveis (Burns *et al.*, 2004). Burns *et al.* (2004), utilizando microorganismos extraídos de recifes de corais e de mangues, realizaram testes de biodegradabilidade em dois tipos de lubrificantes comerciais, um de origem mineral e o outro baseado em óleos vegetais. Nesse estudo, constatou-se que o óleo mineral, após 14 dias de contato com as colônias de microorganismos, não apresentou praticamente

nenhuma degradação, enquanto, nesse mesmo período, o lubrificante de origem vegetal teve 55 e 71% de sua matéria degradada pelos microorganismos dos recifes e dos mangues respectivamente.

Vale salientar que o lubrificante deve manter uma alta biodegradabilidade após a sua vida útil, durante a qual, o mesmo se submete geralmente a condições operacionais de alta temperatura e pressão, o que pode levar a modificações em sua estrutura química. Eisentraeger et al. (2002) constataram que há um decréscimo na biodegradabilidade de lubrificantes baseados em ésteres sintéticos de origem vegetal durante o seu uso. Nesse estudo, foram realizados testes de biodegradabilidade em um lubrificante mineral, usado comumente em sistemas hidráulicos, e em um lubrificante constituído pela mistura dos ésteres de origem vegetal: di-(2-etilhexil)-adipato e trimetilolpropano-trioleato.

Os testes foram realizados antes e após submeter tais lubrificantes a condições operacionais típicas de sistemas hidráulicos, onde a pressão normal foi ajustada em 35 MPa e a temperatura variou dentro de uma faixa entre (90 e 120°C). Verificou-se que apesar da queda na biodegradabilidade do lubrificante de origem vegetal, após o seu uso, esta ainda foi superior a do óleo de origem mineral. Antes do uso, a degradação do lubrificante vegetal foi de 72% após 28 dias, enquanto o de origem mineral teve apenas 22 % de sua matéria degradada. Após submeter os lubrificantes às condições operacionais, a biodegradabilidade do lubrificante vegetal reduziu para 60%, no mesmo período, enquanto o de origem mineral praticamente manteve sua baixa biodegradabilidade.

### 2.3. Lubrificantes baseados em Óleos Vegetais Puros Não Modificados

Alguns biolubrificantes já usados mundialmente são baseados em óleos vegetais puros não modificados quimicamente. Na Europa, por exemplo, os óleos de girassol e de canola são usados como lubrificantes em algumas aplicações tecnológicas. Quimicamente, os óleos vegetais são constituídos por ésteres de glicerol e ácidos graxos (Figura 1.1). O componente alcoólico (glicerol)

é o mesmo em todos os óleos vegetais. A diferença entre os diversos óleos vegetais ocorre no tamanho e no número de insaturações das cadeias laterais de ácido graxo.

De acordo com Willing (2001), a estrutura química natural dos triacilgliceróis constituintes dos óleos vegetais os torna excelentes candidatos para aplicação como lubrificante. As longas cadeias laterais de ácido graxo e a presença de grupos carbonílicos polares na estrutura dos triacilgliceróis são responsáveis por uma orientação molecular bem definida quando em contato com superfícies metálicas paralelas entre si. A polaridade dos grupos carbonílicos faz com que os mesmos orientem-se em direção às superfícies metálicas, formando, em cada uma delas, um filme monomolecular de triacilgliceróis que inibe o contato direto metal-metal, diminuindo assim a força de atrito do movimento relativo das peças metálicas (Adhvaryu *et al.*, 2004).

Apesar de sua eficiente capacidade de lubrificação e da alta biodegradabilidade, a aplicação de óleos vegetais não modificados como lubrificantes apresenta uma limitação significativa devido a sua baixa estabilidade térmica e oxidativa. As ligações duplas presentes nas cadeias laterais dos triacilgliceróis apresentam uma reatividade significativa diante do oxigênio molecular sendo, portanto, facilmente oxidadas.

A oxidação do triacilgliceróis o leva a uma série de substâncias indesejáveis que reduzem a sua qualidade como lubrificante. O ataque do oxigênio às insaturações produz a cisão da ligação  $\pi$ , ativando reações de polimerização oxidativa, o que aumenta a viscosidade e o ponto de fluidez, além de poder levar à formação de depósitos sólidos nas superfícies metálicas que estão sendo lubrificadas. Em uma outra rota química, o oxigênio molecular, a altas temperaturas, pode atacar as ligações duplas, quebrando-as totalmente. Após essa quebra, formam-se ácidos carboxílicos que produzem um aumento indesejável da acidez do lubrificante.

Outro ponto crítico na estrutura do triacilgliceróis que diminui sua estabilidade química está no hidrogênio- $\beta$  destacado na Figura 2.1.

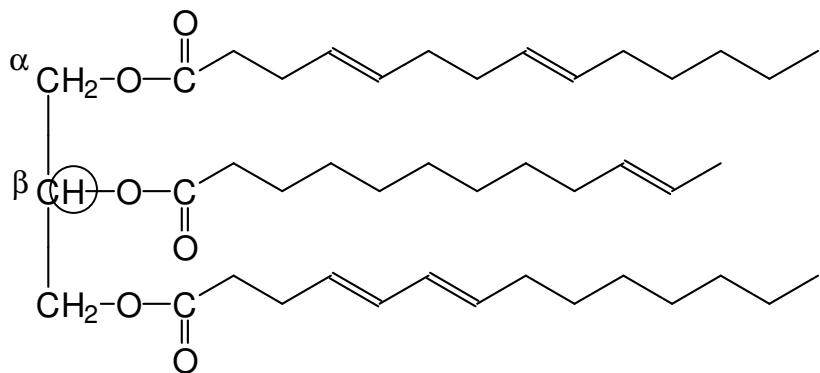


Figura 2.1 – Estrutura de um triacilglicerol onde se encontra destacado o hidrogênio- $\beta$ .

O hidrogênio- $\beta$  ativa uma reação de rearranjo molecular que leva à clivagem do éster em olefina e ácido carboxílico. Na Figura 2.2, o mecanismo dessa reação química encontra-se representada.

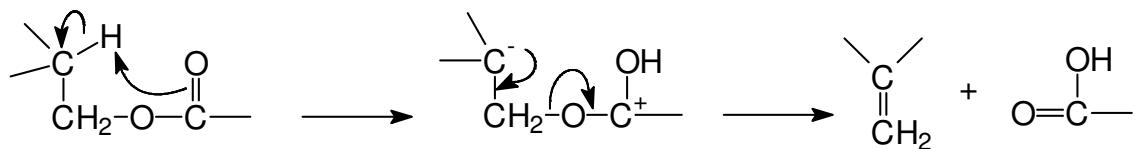


Figura 2.2 – Clivagem do éster por rearranjo molecular do hidrogênio- $\beta$ .

Diante o que foi exposto, conclui-se que se faz necessária uma modificação química do óleo vegetal que melhore sua estabilidade térmica e oxidativa, para que o mesmo seja transformado efetivamente em um lubrificante comercialmente competitivo em relação aos óleos minerais.

## 2.4. Lubrificantes baseados em Ésteres Sintéticos derivados de Modificações Químicas de Óleos Vegetais

Segundo Wagner *et al.* (2001), existem dois tipos gerais de modificações químicas dos óleos vegetais. O primeiro consiste em reações de esterificação dos ácidos graxos derivados da cisão dos triglicerídeos. O segundo tipo consiste na modificação da cadeia carbônica do ácido graxo.

### 2.4.1. Modificação Química por Esterificação

Uma das mais importantes modificações químicas do triacilglicerol de um óleo vegetal consiste na esterificação dos ácidos graxos derivados da sua cisão. Tais reações podem ser catalisadas por catalisadores ácidos ou básicos. Entre os catalisadores homogêneos típicos podem-se citar: ácido p-tolueno-sulfônico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio e metóxido de sódio (Wagner *et al.*, 2001). A Figura 2.3 mostra a reação típica de esterificação.

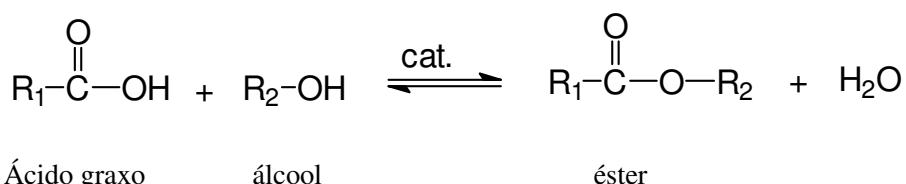


Figura 2.3 – Reação geral de esterificação.

Uma grande variedade de ésteres pode ser sintetizada a partir dos ácidos graxos provenientes da clivagem dos triacilgliceróis e de álcoois (dióis, polióis, álcoois lineares e ramificados). O tipo de óleo vegetal e o álcool que serão utilizados na reação de esterificação influenciam na estrutura química e, portanto, nas propriedades físico-químicas do éster manufaturado. Algumas estruturas típicas de produtos de esterificação e de transesterificação são mostradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Estruturas de tipos diferentes de ésteres sintéticos.

Tipo de Éster Sintético	Estrutura Química Geral
Mono-ésteres	$\text{R}_1-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_2$
Diésteres	$\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}_2$
Poliol-ésteres	<p>(éster de trimetilol-propano)</p>
Ésteres complexos	

A seguir serão apresentados alguns exemplos específicos de cada um dos ésteres sintéticos supracitados.

#### 2.4.1.1. Mono-ésteres

Os mono-ésteres são derivados de ácidos graxos monocarboxílicos, cujas cadeias podem ter o tamanho entre 8 e 22 átomos de carbono, esterificados com mono-álcoois. A Figura 2.4 apresenta a reação de esterificação do ácido linolênico usando o metanol como álcool.

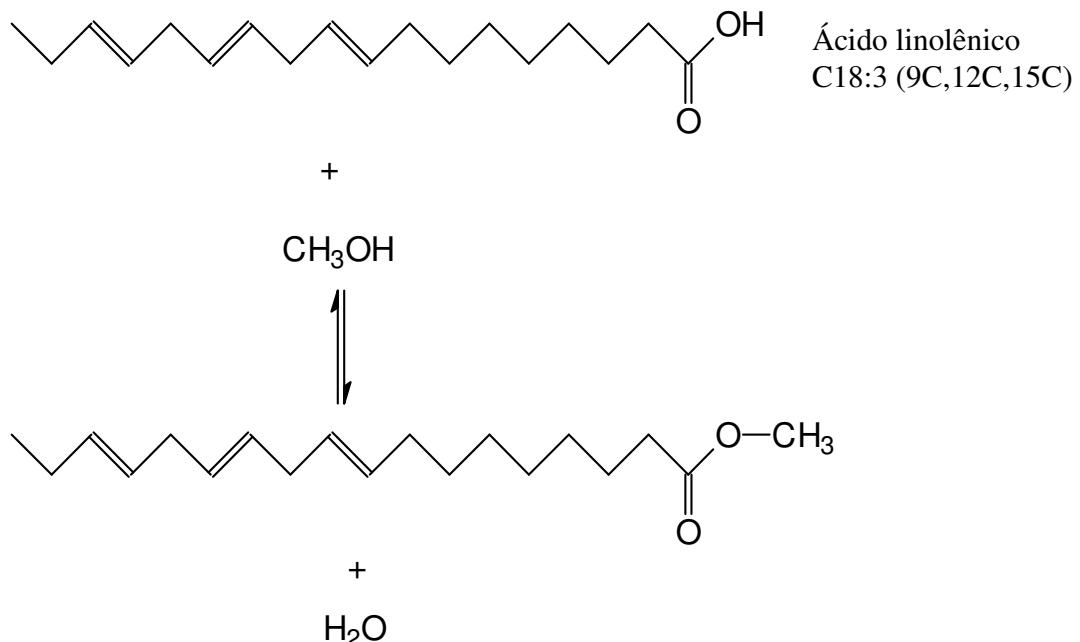


Figura 2.4 – Esterificação do ácido linolênico com metanol

#### 2.4.1.2. Di-ésteres

Os di-ésteres são sintetizados por esterificação de ácidos dicarboxílicos, tais como o ácido adípico (Figura 2.5).

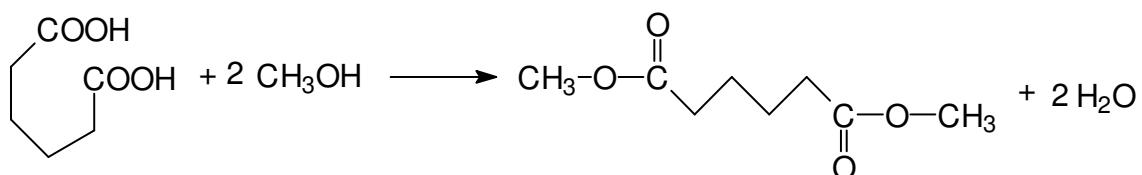
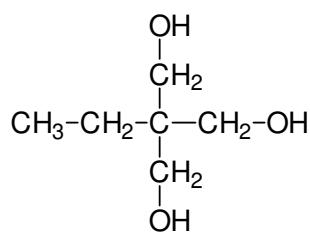


Figura 2.5 – Esterificação do ácido adípico com metanol

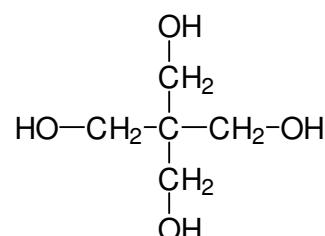
O ácido adípico pode ser produzido a partir da oxidação do ciclohexano (Wagner *et al.*, 2001).

#### 2.4.1.3. Poliol-ésteres

Poliol-ésteres são produzidos a partir da esterificação de ácidos graxos usando como álcool polióis que apresentam um átomo de carbono quaternário na sua estrutura, como neopentil-glicol e o trimetilol-pentano (Figura 2.6).



Trimetilol-propano



Neopentil-glicol

Figura 2.6 – Estruturas do trimetilol-propano e do neopentil-glicol

A Figura 2.7 apresenta a esterificação do ácido oléico usando como álcool o trimetilol-propano.

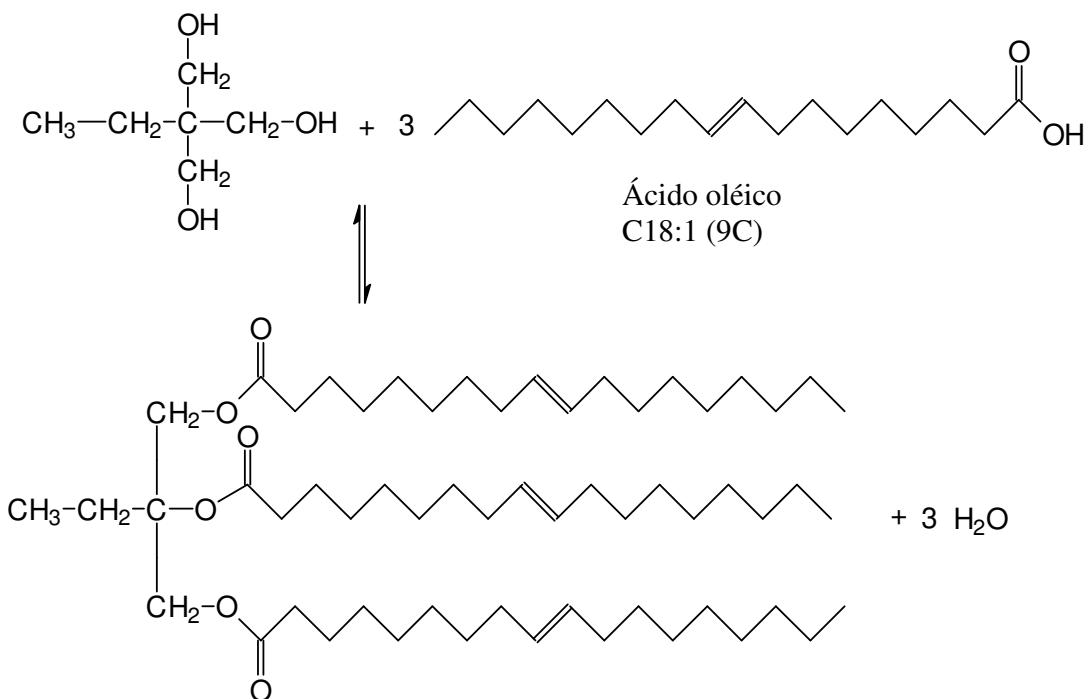


Figura 2.7 – Esterificação do ácido oléico com trimetilol-propano

Essa classe de ésteres sintéticos é de interesse especial, pois, apresentam uma estabilidade química extraordinária, dado que a estrutura do poliol com carbono quaternário elimina a presença do hidrogênio no carbono  $\beta$  do triéster formulado.

#### 2.4.2. Modificação Química da Cadeia de Ácido Graxo

Após a reação de síntese dos ésteres derivados de óleos vegetais, modificações químicas nas cadeias carbônicas de ácido graxo podem ainda ser necessárias para aumentar a estabilidade termo-oxidativa do éster e/ou suas propriedades viscométricas, tais como a viscosidade, índice de viscosidade e ponto de fluidez.

Devido a sua alta reatividade, as ligações duplas presentes nos ácidos graxos insaturados devem ser o ponto de partida para qualquer modificação química da cadeia carbônica. A seguir serão apresentadas algumas dessas modificações.

#### 2.4.2.1. Hidrogenação Seletiva

A hidrogenação das ligações duplas permite eliminá-las, aumentando assim a estabilidade oxidativa do éster sintético. Em processos industriais, catalisadores heterogêneos (paládio em carbono ativado) ou catalisadores de óxidos metálicos (óxido de cromo e cobre) são bastante usados nas reações de hidrogenação.

A hidrogenação seletiva, na qual o ácido graxo não é totalmente saturado, é de grande interesse na área de lubrificantes. Em geral, óleos vegetais contêm ácidos graxos poliinsaturados, tais como o ácido linoléico e linolênico, os quais apresentam uma baixa estabilidade oxidativa. A hidrogenação seletiva pode transformar ácidos graxos poliinsaturados em monoinsaturados. A saturação completa não é desejada, pois cadeias completamente saturadas deixam o lubrificante com um alto ponto de fluidez, o que limita o seu uso em baixas temperaturas.

Usando como catalisador o trietil-alumínio, hidrogenação transforma a cadeia do ácido linoléico (diinsaturado) em uma cadeia monoinsaturada com uma seletividade de 92% a uma conversão de 100% (Wagner *et al.*, 2001).

#### 2.4.2.2. Dimerização e Oligomerização

As ligações duplas presentes em muitos ácidos graxos naturais permitem uma outra modificação química tecnologicamente viável que consiste na dimerização ou oligomerização das moléculas desses ácidos. Segundo Cermak *et al.* (2003), dímeros de ésteres de ácidos apresentam propriedades físicas adequadas para a aplicação como lubrificante.

Ácidos graxos C<sub>18</sub> mono ou diinsaturados reagem entre si, a temperaturas dentro da faixa 210-250°C, na presença de alumino-silicatos como catalisadores, para formar misturas complexas de ácidos dicarboxílicos C<sub>36</sub> (ácidos graxos diméricos) e de ácidos graxos triméricos C<sub>54</sub> (Koster *et al.*, 1998).

A Figura 2.8 mostra a estrutura de um produto de dimerização de um ácido graxo insaturado C<sub>18</sub>.

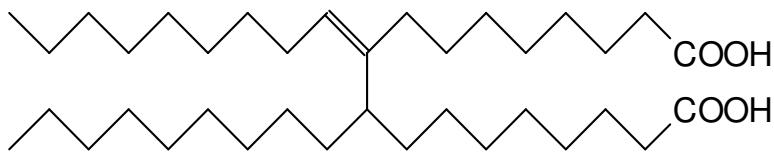


Figura 2.8 – Produto de dimerização de um ácido graxo C<sub>18</sub>.

#### 2.4.2.3. Formação de Ligações C-C e C-O

Ácidos graxos ramificados são fluidos interessantes para uso como lubrificantes dadas as suas extraordinárias características físicas. O ponto de fluidez e a viscosidade dos ácidos graxos e de seus derivados são significativamente reduzidos por introdução de ramificações na sua cadeia. Uma possibilidade de produzir derivados de ácidos graxos alquil-ramificados consiste na reação de cooligomerização. Por exemplo, a cooligomerização do eteno com ácido graxo C18:2 produz ácidos graxos ramificados com 95% de conversão quando essa reação é catalisada homogeneousmente por RhCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O (Wagner *et al.*, 2001).

A Figura 2.9 mostra um esquema simplificado de reação entre o eteno e o linoleato de metila.

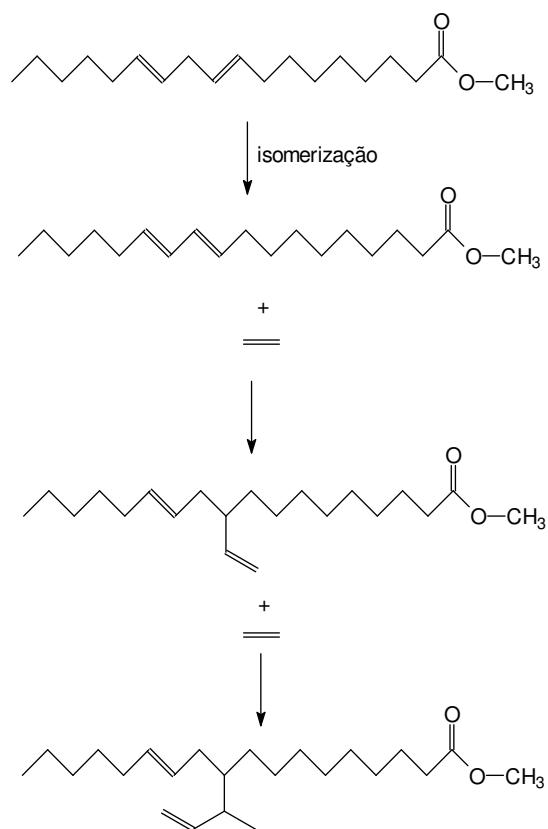


Figura 2.9 – Reação de cooligomerização do linoleato de metila com eteno usando  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  como catalisador.

Para simplificar, na figura acima, foi mostrada apenas a introdução do eteno à ligação dupla do carbono 10, mas é importante salientar que, na prática, ocorrem adições do eteno ao carbono 12 também, formando uma mistura de isômeros.

A alquilação de Friedel-Crafts consiste em uma outra possibilidade para introduzir ramificações nos ácidos graxos e em seus derivados. A reação do ácido oléico com cloro-formiato de isopropila na presença de  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  forma uma mistura 1:1 de dois regioisômeros, ácidos 9- e 10-isopropil-octadecanoíco (Figura 2.10), com uma conversão de 72% (Wagner *et al.*, 2001).

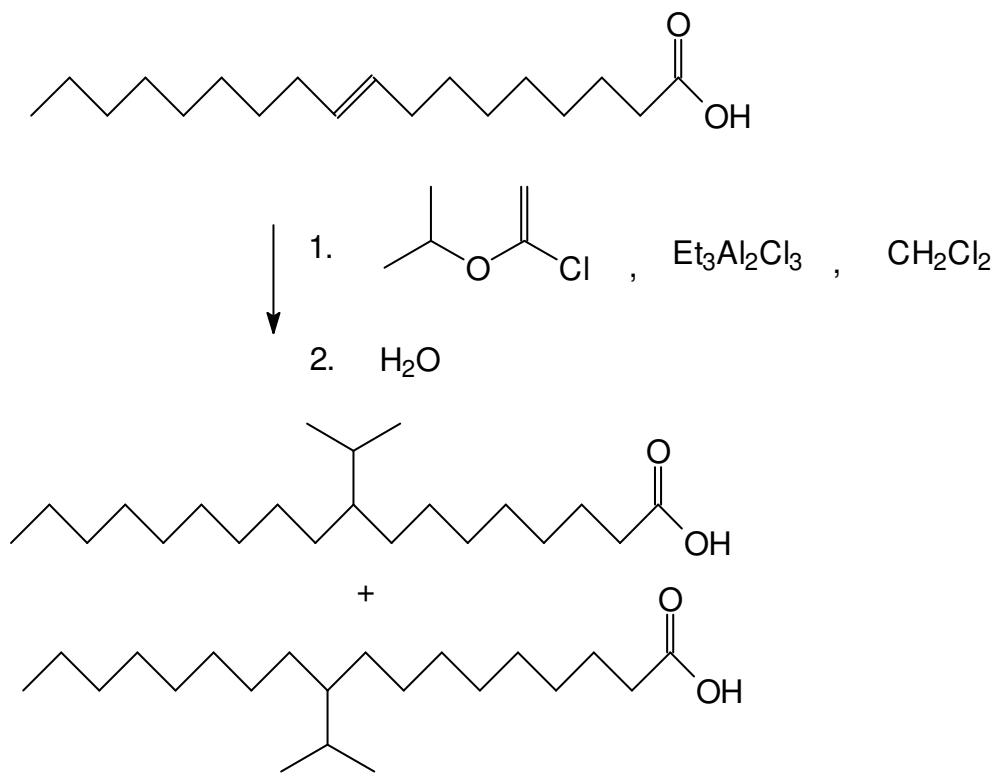


Figura 2.10 – Reação de alquilação do ácido oléico com cloroformiato de isopropila.

#### 2.4.2.4 Epoxidação

A epoxidação é uma das mais importantes reações de adição às ligações duplas. Devido a sua alta estabilidade oxidativa, em comparação com o óleo vegetal, o seu derivado epoxidado pode ser usado como fluido lubrificante (Wagner *et al.*, 2001). A Figura 2.11 mostra uma reação típica de epoxidação de um triacilglicerol.

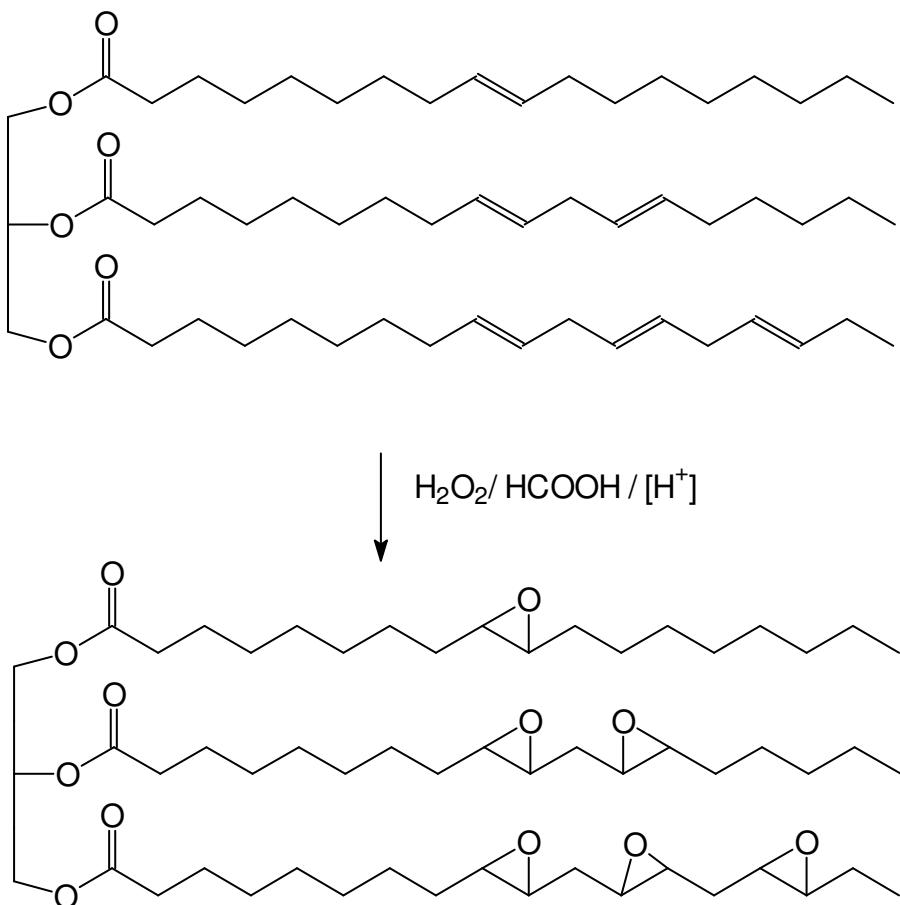


Figura 2.11 – Reação de epoxidação de um triglicerídeo.

## 2.5. Técnicas de Simulação Molecular e Campo de Forças

Nenhuma correlação para uma dada propriedade termofísica pode ser simultaneamente precisa e amplamente aplicável, a menos que seja baseada no entendimento dos processos moleculares determinantes dessa propriedade. O reconhecimento desse fato direcionou, durante muitas décadas, as pesquisas da termodinâmica da engenharia química no sentido de elucidar a base microscópica para as propriedades termodinâmicas (Prausnitz *et al.*, 1986; Gubbins *et al.*, 1983).

A termodinâmica clássica elucida com muita eficácia as relações entre as propriedades de sistemas macroscópicos, cujas validades foram extensivamente testadas e comprovadas por meio de

experimentos adequadamente controlados. Apesar da grande aplicabilidade do arcabouço teórico que a termodinâmica clássica apresenta para os mais diversos campos da engenharia química, existe, na maioria dos casos, a necessidade do conhecimento de alguns parâmetros intrínsecos aos componentes químicos do sistema em estudo, que, por sua vez, estão relacionados a dados experimentais obtidos por medição de algumas propriedades dos mesmos.

Assim sendo, a exploração e estudo de propriedades termodinâmicas de componentes químicos ainda não explorados ou sintetizados, que possam vir a participar de formulações para aplicações tecnológicas inovadoras, pressupõe a necessidade de sintetizar tais componentes, purificá-los e, então, usar técnicas apropriadas para medição de algumas de suas propriedades termodinâmicas. O consumo de tempo e de recursos financeiros para o sucesso da evolução de tais etapas torna atrativa a aplicação de ferramentas alternativas para predição de propriedades físico-químicas de novas substâncias que partam unicamente do conhecimento teórico da sua estrutura molecular, bem como dos parâmetros físicos dos átomos que compõem a molécula, obtidos a partir de cálculos baseados em mecânica quântica.

Partindo-se da mecânica quântica, resultados de otimização da geometria molecular e de distribuição dos orbitais moleculares tornam possível a predição de parâmetros relacionados com características vibracionais e rotacionais das ligações químicas intramoleculares, bem como da distribuição das cargas elétricas parciais, as quais permitem a exploração das forças atrativas e/ou repulsivas intermoleculares. Assim, sem a necessidade de dados experimentais, a construção de uma matriz constituída por modelos e seus parâmetros de forças inter e intramoleculares, consiste no principal passo para obtenção do espaço de fases que descreve a energia potencial em função da distribuição configuracional de uma população molecular. Portanto, todas as propriedades físico-químicas macroscópicas, que são funções da distribuição das forças atrativo-repulsivas e das características cinéticas das moléculas, podem ser estimadas sem a necessidade de sintetizar previamente a substância em estudo.

Segundo Kioupis *et al.* (1999), moléculas orgânicas com cadeias de tamanho entre 16 e 40 átomos de carbono são muito pequenas para serem tratadas com as teorias de materiais poliméricos, no entanto, são grandes demais para que suas propriedades sejam descritas através das teorias clássicas de líquidos. Assim, a descrição do comportamento dinâmico das interações moleculares nos lubrificantes torna-se uma tarefa complexa, dificultando o desenvolvimento de um modelo preditivo capaz de relacionar esse comportamento microscópico com as propriedades macroscópicas de interesse tecnológico. Por esse motivo, sem um modelo teórico preditivo eficaz, o desenvolvimento e aprimoramento de lubrificantes têm sido mais uma arte do que uma ciência nas últimas décadas, exigindo custos elevados com experimentos de “tentativa-e-erro” para formulação e medição das propriedades do lubrificante.

Com o aumento do poder de processamento dos computadores nos últimos anos, técnicas de simulação molecular têm surgido como ferramentas viáveis para o estudo das propriedades termodinâmicas e de transporte a nível molecular. Na simulação molecular, as propriedades dinâmicas e estruturais de uma pequena e representativa amostra do fluido são simuladas por computador para estimar propriedades macroscópicas de interesse a partir do conhecimento das interações e estruturas de suas moléculas.

A simulação molecular pode ser dividida em duas categorias básicas: a dinâmica molecular (MD) e a simulação de Monte Carlo (MC). Na simulação MD, o objetivo principal consiste em resolver numericamente as equações clássicas de movimento de Newton (Equação 2.1) para determinar a posição e a quantidade de movimento de todos os átomos do sistema.

$$m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = -\vec{\nabla}_i V \quad (2.1)$$

Na Equação 2.1,  $m_i$  e  $v_i$  são a massa e a velocidade da partícula  $i$ ,  $\vec{\nabla}_i V$  é o vetor gradiente da energia potencial total do átomo  $i$  (Equação 2.2).

$$\vec{\nabla}_i V = \vec{i} \frac{\partial V}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial V}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial V}{\partial z} \quad (2.2)$$

A energia potencial total é obtida pela soma de todas as possíveis contribuições energéticas (Equação 2.3).

$$V = V_b + V_\theta + V_\phi + V_{nb} + V_{coul} \quad (2.3)$$

Na prática, a Equação 2.1 pode ser resolvida numericamente transformando-a em uma equação de diferenças finitas.

Na equação 2.3,  $V_b$  representa a energia potencial da ligação química entre os átomos,  $V_\theta$  é a energia potencial associada com o ângulo entre as ligações químicas adjacentes,  $V_\phi$  é a energia potencial dos ângulos diédricos ou torsionais,  $V_{nb}$  corresponde à energia potencial associada com as interações intermoleculares e  $V_{coul}$  é a energia potencial associada com interações coulômbicas de cargas elétricas fixas. A Figura 2.12 esquematiza as interações intramoleculares que contribuem para a composição da energia potencial de cada átomo.

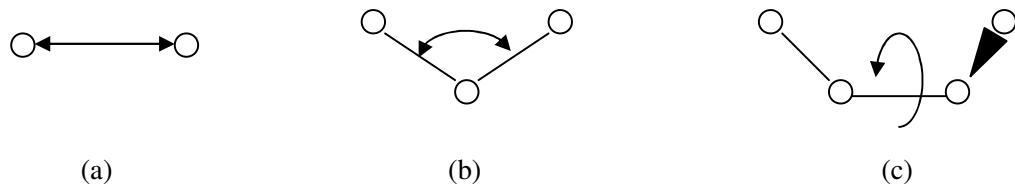


Figura 2.12 – Representação esquemática das contribuições intramoleculares para a energia potencial: (a) oscilação linear da ligação química; (b) oscilação do ângulo entre duas ligações adjacentes; (c) rotação torsional da ligação.

Um dos passos mais importantes para o sucesso da simulação por dinâmica molecular na estimativa de propriedades físico-químicas consiste na escolha dos modelos que descrevem as funções analíticas de energia potencial descritas na Equação 2.2. O conjunto de equações matemáticas bem como dos seus parâmetros é chamado de “campo de forças”. Diversos esforços têm sido efetuados no sentido de obter um campo de forças que seja, ao mesmo tempo, matematicamente simples e capaz de descrever as propriedades estruturais e energéticas de moléculas orgânicas com alta confiabilidade.

Segundo Cornell *et al.* (1995), a aplicação de modelos matemáticos usando funções de energia potencial analíticas em conjunto com as equações da mecânica clássica tem provado ser uma poderosa ferramenta para o estudo de moléculas de interesse na bioquímica e na química orgânica.

Allinger *et al.* (1989) desenvolveram uma descrição completa do campo de forças para hidrocarbonetos alifáticos, conhecido como modelo de mecânica molecular (MM3). Esse campo de forças permite calcular estruturas e energias, incluindo calores de formação, energias conformacionais e barreiras torsionais para hidrocarbonetos com alta precisão. Os parâmetros que compõem as funções de energia potencial foram estimados a partir da exploração de resultados de espectroscopia vibracional de vários hidrocarbonetos.

Nessa descrição, a função para descrever a energia potencial associada com as oscilações do comprimento de ligação química apresenta-se na forma de um polinômio de quarto grau como mostra a equação (2.4).

$$V_b = 71,94k_s(l - l_0)^2[1 - 2,55(l - l_0)^2 + (7/12)2,55(l - l_0)^2] \quad (2.4)$$

Na Equação (2.4),  $l$  e  $l_0$  correspondem ao comprimento da ligação e ao comprimento de equilíbrio, respectivamente. O comprimento de equilíbrio consiste na distância entre dois átomos, ligados quimicamente, associada ao mínimo de energia potencial. O  $k_s$  consiste na constante de força associada com a freqüência vibracional do comprimento de ligação.

A Equação (2.5) consiste na função de potencial relacionada com as oscilações do ângulo entre duas ligações adjacentes do modelo MM3.

$$V_\theta = 0,021914k_\theta(\theta - \theta_0)^2] - 0,014(\theta - \theta_0) + 5,6 \cdot 10^{-5}(\theta - \theta_0)^2 - 7 \cdot 10^{-7}(\theta - \theta_0)^3 + 9 \cdot 10^{-10}(\theta - \theta_0)^4] \quad (2.5)$$

Onde  $\theta$  é o ângulo entre duas ligações e  $\theta_0$  o ângulo de equilíbrio. Em geral, o termo quadrático na Equação (2.5) é suficiente para representar com boa fidelidade a curva de energia potencial em hidrocarbonetos de cadeia aberta. Os termos de ordem acima da quadrática foram introduzidos nesse estudo para representar a energia potencial em oscilações de ângulos em cadeias cíclicas.

O termo de potencial associado com as oscilações dos ângulos diédricos no modelo MM3 é representado pela Equação (2.6).

$$V_\phi = (V_1 / 2)(1 + \cos \phi) + (V_2 / 2)(1 - \cos 2\phi) + (V_3 / 2)(1 + \cos 3\phi) \quad (2.6)$$

Onde  $V_1$ ,  $V_2$  e  $V_3$  são parâmetros de potencial diédrico, enquanto  $\phi$  representa o valor do ângulo diédrico.

O termo de potencial associado com as interações de van der Waals, entre dois átomos de moléculas diferentes ou entre dois átomos separados por mais do que três ligações, é dado pela Equação (2.7).

$$V_{nb} = \epsilon \{-2,25(r_v/r)^6 + 1,84 \cdot 10^5 \exp[-12(r/r_v)]\} \quad (2.7)$$

Na Equação (2.7),  $r_v$  representa o raio de van der Waals do átomo, e  $\epsilon$  é o parâmetro de energia potencial de interação entre os átomos.

Chhiba *et al.* (1997) desenvolveram um campo de forças, conhecido como SPASIBA, com parâmetros aplicados a uma grande variedade de compostos: alcanos, álcoois, ácidos carboxílicos, éteres, amino-ácidos e ésteres. Em cada caso, o campo de forças permite uma representação mais precisa dos espectros vibracionais comparados aos resultados do método desenvolvido por Allinger *et al.* (1989). Nesse estudo, os parâmetros das funções de energia potencial foram estimados pela minimização do erro médio entre as estruturas preditas e calculadas, diferenças de energias conformacionais e freqüências vibracionais. Para muitas moléculas, o momento de dipolo elétrico foi também calculado e comparado com dados experimentais ou valores derivados de cálculos *Ab Initio* de mecânica quântica. No desenvolvimento do campo de forças SPASIBA, foram encontradas 25 constantes de forças independentes que eram suficientes para descrever corretamente as estruturas, superfícies de energia potencial e freqüências vibracionais. Aplicando-se esse modelo de campo de forças no estudo da energia dos confôrmeros do formiato de metila, verificaram-se resultados mais próximos dos valores experimentais que o que seria previsto pelo modelo MM3.

Cornell *et al.* (1995) apresentaram um outro modelo de campo de forças para simulação de estruturas, energias conformacionais e de interação de proteínas, ácidos nucléicos e muitas moléculas orgânicas relacionadas em fases condensadas. Comparado com o MM3 desenvolvido por Allinger *et al.*, o campo de forças desenvolvido por Cornell é constituído por funções analíticas mais simples o que diminui o esforço computacional durante a simulação por dinâmica molecular.

A Equação (2.8) descreve a função de energia potencial, com todas suas contribuições, que compõe o modelo de campo de forças desenvolvido no estudo de Cornell *et al.* (1995).

$$\begin{aligned}
 V_{total} = & \sum_{ligações} K_r (r - r_0)^2 + \sum_{angulos} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{diedros} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \\
 & + \sum_{i < j} \left[ \frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \right]
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Na Equação (2.8),  $r_0$  e  $\theta_0$  correspondem aos comprimento e ângulo de equilíbrio;  $V_n$  representa o máximo de energia potencial atingindo durante a oscilação dos ângulos diédricos;  $\phi$  é o ângulo diédrico ou torsional,  $n$  é a multiplicidade que representa o número de mínimos de energia alcançados em uma rotação completa de  $360^\circ$ . O termo  $\gamma$  é o fator de fase e representa o ângulo diédrico correspondente ao mínimo de energia;  $A_{ij}$  e  $B_{ij}$  são parâmetros de energia de interação entre os átomos  $i$  e  $j$ ;  $R_{ij}$  é a distância que separa os átomos  $i$  e  $j$ ;  $q$  representa a carga do átomo.

A dinâmica molecular é uma ferramenta que tem apresentado sucesso para determinar propriedades termofísicas macroscópicas do sistema, uma vez que a mesma determina o comportamento dinâmico de todos os átomos do sistema, levando em consideração as energias potenciais de todas as possíveis interações inter e intramoleculares. Como o número de interações tem uma ordem de grandeza de  $n^2$ , onde  $n$  é o número total de átomos do sistema em estudo, a dinâmica molecular torna-se uma ferramenta que consome um elevado tempo computacional.

Para diminuir o tempo de resolução das equações, podem ser efetuadas algumas simplificações. Uma delas, conhecida como modelo de átomos unidos (UA), consiste em agrupar átomos individuais, ligados entre si, para formar uma só entidade atômica que mantenha as características do agrupamento. Por exemplo, é bastante comum substituir os grupos metilenos (-CH<sub>2</sub>-) por um átomo virtual esférico com massa igual a 14 u.m.a e com um centro localizado no núcleo do átomo de carbono (Lipkowitz e Boyd, 1995).

Segundo Lipkowitz & Boyd (1995), diversas propriedades podem ser determinadas para sistemas líquidos através da técnica da simulação molecular (MD): função de distribuição radial das moléculas, propriedades mecânicas, distribuição de volumes livres, auto-difusão e viscosidade.

De acordo com Kioupis e Maginn (2000), há duas razões fundamentais para escolher a simulação por dinâmica molecular (MD) como ferramenta para predizer as propriedades reológicas de fluidos lubrificantes. Em 1º lugar, é extraordinariamente difícil desenvolver experimentos reológicos sob condições extremas de pressão e temperatura realmente encontradas em muitas aplicações práticas. A segunda razão reside no fato de que a simulação MD explora o

comportamento dos líquidos a nível atomístico, oferecendo assim um conhecimento fundamental de como tais líquidos trabalham nessas condições. Tal conhecimento não pode ser obtido diretamente de experimentos ou de modelos de mecânica do contínuo. Este conhecimento é útil do ponto de vista da formulação de novos lubrificantes. As propriedades reológicas de novas moléculas ainda não testadas ou não sintetizadas podem ser avaliadas usando MD, direcionando a formulação de novos materiais com uma estrutura molecular que resulte em propriedades macroscópicas otimizadas para sua aplicação como lubrificante.

Segundo Allen & Tildesley (1987), simulações computacionais de dinâmica molecular são usualmente efetuadas com um pequeno número de moléculas,  $10 < N < 10.000$ . O maior obstáculo para tais simulações consiste na grande fração de moléculas que se encontram nas periferias dessas pequenas amostras representativas do fluido. Essas moléculas experimentam forças atrativas e/ou repulsivas bem diferentes das que se encontram no interior da amostra, resultando em uma simulação que representaria precariamente as condições reais do seio de um fluido qualquer, onde naturalmente cada uma das moléculas está em contato com ambientes praticamente iguais.

Para contornar esse efeito de superfície da amostra, durante a simulação, utiliza-se uma técnica que ficou conhecida como condições de fronteiras periódicas. Nesse algoritmo, a caixa que contém a amostra a ser simulada é replicada em várias caixas adjacentes nas três direções espaciais. A configuração das moléculas é conservada nessas réplicas ou imagens. Dessa forma, durante a simulação da caixa central, as moléculas que estão nas fronteiras ficam circundadas por moléculas em todas as direções, o que evita os efeitos de superfície que gerariam grandes descontinuidades na distribuição espacial das interações intermoleculares (forças de van der Waals e interações eletrostáticas). A Figura 2.13 mostra um diagrama esquemático da aplicação das condições de fronteiras periódicas. Durante a simulação, caso uma molécula atravessasse a fronteira da caixa em direção a uma adjacente, essa ferramenta garante que uma outra molécula igual entre na caixa pela fronteira oposta, de tal modo a manter o número de moléculas constante durante a simulação.

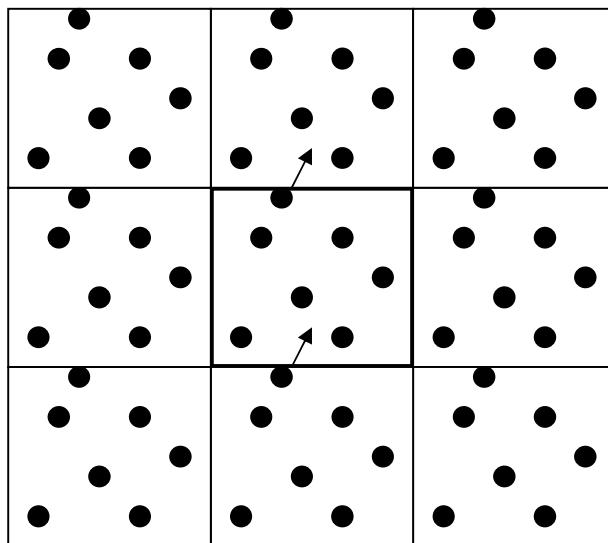


Figura 2.13 – Diagrama esquemático da aplicação das condições de fronteiras periódicas.

Segundo Allen & Tildesley (1987), apesar de existir a possibilidade de aplicar diversas geometrias para a caixa de simulação (octaédrica, tetraédrica, ortorrômbica), a mais amplamente aplicada é a configuração cúbica.

A parte mais importante da aplicação da ferramenta de dinâmica molecular consiste no cálculo da energia potencial de cada molécula em uma dada configuração espacial que se estabelece em cada passo da simulação. Naturalmente, uma molécula interage por força de van der Waals e forças coulômbicas com todas as demais que se encontram na caixa central e nas caixas replicadas ao redor. Dessa forma, o grande número de termos para determinação da energia potencial intermolecular tornaria impraticável seu cálculo, tornando a simulação computacional extremamente lenta. Na prática, para contornar esse problema, se estabelece um raio de corte (*cutoff*) que forma uma esfera centrada em cada átomo. A energia potencial relacionada com as interações intermoleculares (van der Waals e coulômbicas) é calculada apenas dentro dessa esfera determinada por esse raio.

O raio de corte máximo a ser escolhido na simulação deve ser tal que cada uma das  $N$  moléculas da caixa interaja com todas as outras  $N-1$  dentro da mesma caixa em estudo. Essa é a condição conhecida como convenção de imagem mínima. Para isso, basta considerar que o raio de corte não possa ultrapassar metade da aresta da caixa cúbica ( $1/2 L$ ).

Nos estudos realizados em dinâmica molecular constata-se que para o cálculo do potencial de van der Waals, atribui-se ao raio de corte o valor igual a  $2,5\sigma$ , onde  $\sigma$  representa o raio de van der Waals do átomo. Em geral, esse valor para o raio de corte é bem menor que o valor máximo permitido pela convenção de imagem mínima, o que garante uma redução no custo computacional sem haver uma perda significativa na precisão do cálculo da energia potencial, uma vez que a força de van der Waals consiste em uma interação de curto alcance.

Gupta *et al.* (1998) realizaram simulações de dois alcanos líquidos ( $C_{30}H_{62}$  e  $C_{24}H_{50}$ ) por dinâmica molecular do não-equilíbrio (NEMD), confinados entre duas paredes em movimento, para descrever o comportamento reológico do *bulk* do fluido e das nano-camadas em contato com as paredes. Nessa simulação, os grupos metil ( $CH_3-$ ) e metileno ( $-CH_2-$ ) foram tratados como sítios de interação esférica com centros localizados nos centros dos átomos de carbono de cada grupo.

A interação entre átomos de diferentes moléculas e átomos separados por mais do que três ligações na mesma molécula foi descrita pelo potencial de Lennard-Jones (equação 2.9), com um raio de ação de  $2,5\sigma_{CH_2}$ , onde  $\sigma_{CH_2}$  representa o raio do grupo metileno.

$$V_{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.9)$$

Onde  $\sigma$  e  $\epsilon$  são parâmetros de tamanho e energia de Lennard-Jones na interação entre as partículas  $i$  e  $j$ , enquanto o  $r_{ij}$  representa a distância, em angstrons, entre essas partículas.

A energia potencial associada com as oscilações lineares das ligações químicas foi descrita pelo modelo do potencial harmônico (Equação 2.10).

$$V(l) = \frac{k}{2}(l - l_0)^2 \quad (2.10)$$

Onde  $l_0$  representa o comprimento de ligação no equilíbrio e  $k$  é a constante de força (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 – Constantes de força e comprimentos no equilíbrio de algumas ligações químicas importantes (campo de forças OPLS)

Ligaçāo	$l_0$ (Å)	$k$ (kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-1</sup> )
Csp <sup>3</sup> – Csp <sup>3</sup>	1,523	317
Csp <sup>3</sup> – Csp <sup>2</sup>	1,497	317
Csp <sup>2</sup> = Csp <sup>2</sup>	1,337	690
Csp <sup>2</sup> = O	1,208	777
Csp <sup>3</sup> – Nsp <sup>3</sup>	1,438	367
C – N (amidas)	1,345	719

O termo de energia potencial associada com oscilações dos ângulos entre duas ligações adjacentes também foi descrito pelo modelo harmônico (equação 2.11)

$$V(\theta) = \frac{k}{2}(\theta - \theta_0)^2 \quad (2.11)$$

Onde  $\theta_0$  representa o ângulo entre as ligações no equilíbrio e  $k$  é a constante de força (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 – Constantes de força e ângulos de equilíbrio entre duas ligações químicas adjacentes (OPLS).

Ângulo	$\theta_0$	$k$ (kcal mol <sup>-1</sup> grau <sup>-1</sup> )
Csp <sup>3</sup> – Csp <sup>3</sup> – Csp <sub>3</sub>	109,47	0,0099
Csp <sup>3</sup> – Csp <sup>3</sup> - H	109,47	0,0079
H – Csp <sup>3</sup> - H	109,47	0,0070
Csp <sup>3</sup> – Csp <sup>2</sup> – Csp <sup>3</sup>	117,2	0,0099
Csp <sup>3</sup> – Csp <sup>2</sup> = Csp <sup>2</sup>	121,4	0,0121
Csp <sup>3</sup> – Csp <sup>2</sup> = O	122,5	0,0101

O termo de energia potencial associada com as rotações torsionais em torno da ligação química é pela equação (2.12).

$$V(\omega) = \sum_{n=0}^N \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\omega - \gamma)] \quad (2.12)$$

Na equação (2.12)  $V_n$  consiste no valor máximo de energia potencial alcançado na rotação do ângulo diédrico,  $\gamma$  é o ângulo associado a esse valor máximo e  $n\omega$  representa o ângulo diédrico. Para descrever as interações entre os átomos dos hidrocarbonetos e os da parede, Gupta *et al.* (1998) usaram o modelo de energia potencial proposto por Padilla e Toxvaerd (1994) dado pela equação (2.13).

$$V_w(y) = \frac{2\pi\rho_s\epsilon_w}{3} \left( \frac{2\sigma_w^{12}}{15y^9} - \frac{\sigma_w^6}{y^3} \right) + 10\epsilon_w \exp \left[ -21 \left( \frac{y}{a_l} - y_0 \right) \right] \quad (2.13)$$

Onde  $\sigma_w$  representa o diâmetro dos átomos da superfície sólida,  $\epsilon_w$  e  $a_l$  são respectivamente parâmetros de energia e reticular. O termo exponencial em  $y$  garante a condição de impenetrabilidade da parede. A interação de todos os átomos com a parede foi considerada na simulação.

Kioupis e Maginn (1999), usando os mesmos modelos para os potenciais de interações intra e intermoleculares apresentados anteriormente (Gupta *et al*, 1998), aplicaram a dinâmica molecular para determinar diversas propriedades físicas, tais com a viscosidade, função de distribuição radial e coeficientes de autodifusão de uma mistura de n-hexano e n-hexadecano.

Moore *et al.* (2000) realizaram um estudo preditivo das propriedades viscométricas do hidrocarboneto  $C_{100}H_{202}$ , usado para representar uma parte da cadeia polimérica do polietileno, através da simulação molecular. O modelo do potencial de Lennard-Jones (Equação 2.9) foi usado para descrever as interações entre átomos de diferentes moléculas e entre átomos da mesma

molécula separados por mais que três ligações químicas. Para as interações intramoleculares relacionadas com as oscilações das ligações químicas e do ângulo entre duas ligações adjacentes, foram usados os modelos de potencial harmônico (equações 2.10 e 2.11). Para o potencial associado com as oscilações torsionais, foi usado um modelo desenvolvido por Jorgensen *et al.* (1986), descrito pela equação (2.14).

$$V_t(\omega) = \sum_{i=0}^3 a_i [\cos \omega]^i \quad (2.14)$$

Os valores para os parâmetros de energia,  $a_i$ , estão apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Parâmetros de energia para o potencial torsional.

Parâmetros de Energia	Valor
$a_0 / k_B$	1010 K
$a_1 / k_B$	2019 K
$a_2 / k_B$	136,4 K
$a_3 / k_B$	-3165 K

Nesse estudo, foi determinado o comportamento da viscosidade do fluido dentro de uma grande faixa de gradiente de velocidade ( $10^8 < \partial v_x / \partial y < 10^{12}$ ), constatando, inclusive, o comportamento reológico não-newtoniano do polietileno. Além da viscosidade, outras propriedades físicas importantes foram preditas, em função do gradiente de velocidade, através da dinâmica molecular no trabalho de Moore *et al.* (2000), tais como a energia potencial de interação intermolecular de Lennard-Jones e a pressão hidrostática.

Zhang & Ely (2004) aplicaram a ferramenta de MD para predição da viscosidade de alguns alkanos (propano, isobutano e nonano) e álcoois (etanol, propanol, isopropanol e 2-butanol). Para compor o campo de forças nesse estudo, foi considerado o modelo conhecido como átomos anisotropicamente unidos (AUA). A única diferença desse modelo para o classicamente conhecido como átomos unidos (UA), o qual incorpora os átomos de hidrogênio no carbono para constituir um

único pseudoátomo, reside no ligeiro deslocamento do centro de carga e de interação de van der Waals, em relação ao centro do átomo de carbono. No modelo UA, o centro de carga dos átomos unidos é localizado no centro do próprio átomo de carbono. Observou-se que a aplicação do modelo clássico de UA, na simulação por MD de alguns alcanos, gerava desvios significativos na predição da densidade em relação aos dados experimentais, quando simulação era realizada a altas pressões (>350 MPa). A aplicação do modelo AUA gerou resultados para densidade e viscosidade mais próximos dos valores experimentais. Vale salientar que nesse estudo realizado por Zhang & Ely (2004), as moléculas foram mantidas inflexíveis durante a simulação, ou seja, os graus de liberdade associados com os movimentos vibracionais e rotacionais intramoleculares foram eliminados, bem como os potenciais de interação que surgem desses movimentos. Assim, o custo computacional foi reduzido consideravelmente, gerando uma simulação mais rápida.

Nakagawa *et al.* (1998) utilizaram a ferramenta de simulação por MD para investigar parâmetros estruturais dinâmicos, tais como o coeficiente de auto-difusão e movimentos translacionais e reorientacionais do tetraclorometano em função da temperatura. Nesse estudo, foram considerados todos os graus de liberdade movimento atômico a fim de se obter uma simulação mais realística. Os movimentos translacionais das moléculas durante a simulação foram avaliados pela observação dos deslocamentos médios quadráticos dos seus centros de massa (equação 2.15).

$$\Delta r^2(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \quad (2.15)$$

Onde  $r_i$  representa o módulo do vetor posição do centro de massa da molécula  $i$ .

O deslocamento médio quadrático das moléculas consiste em uma das características mais fundamentais do movimento translacional das moléculas quando as mesmas atingem o estado líquido. Nesse estado, as curvas dos deslocamentos quadráticos em função do tempo apresentam naturalmente um crescimento quase linear, diferentemente do estado sólido, onde se observaria

apenas uma oscilação na curva temporal dos deslocamentos dos centros de massa das moléculas. Nesse estudo, com o aumento de temperatura, verificou-se que as curvas dos deslocamentos médios apresentaram-se com uma inclinação mais acentuada, o que está de acordo com o que seria esperado naturalmente, uma vez que o aumento de temperatura aumenta a velocidade translacional das moléculas do sistema.

## 2.6. Técnicas de Simulação de Dinâmica Molecular para Predição da Viscosidade

Por definição, a viscosidade consiste em uma propriedade de transporte que define o fluxo de quantidade de movimento ao longo de um gradiente negativo de velocidade estabelecido em um fluido no seu escoamento (Equação 2.16). Assim, toda e qualquer técnica de medição experimental dessa propriedade implica necessariamente na imposição de uma dinâmica ao fluido que foge do seu estado de equilíbrio nas condições em que o experimento é desenvolvido.

$$\tau_{xy} = -\mu \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (2.16)$$

Na Equação (2.16),  $\tau_{xy}$  representa o fluxo de momento linear na direção do eixo  $y$  (tensão de cisalhamento),  $\partial v_x / \partial y$  o gradiente de velocidade e  $\mu$  a viscosidade dinâmica do fluido.

Apesar de a viscosidade ser uma propriedade relacionada experimentalmente com um estado de não-equilíbrio, é possível realizar predições de seu valor com grande eficácia, já documentados em estudos, usando-se a simulação por dinâmica molecular no estado de equilíbrio (EMD), uma vez que, mesmo nesse estado, no decorrer da simulação, ocorrem naturalmente flutuações microscópicas das tensões de cisalhamento e das velocidades das moléculas, gerando o que pode ser chamado de pequenas “ilhas”, onde se estabelecem gradientes locais de velocidade e, portanto, fluxos de quantidade de movimento.

A expressão de Green-Kubo (Zwanzig, 1965) tem sido extensivamente usada como ferramenta matemática para estimar a viscosidade a partir de resultados de simulação EMD. Essa estimativa tem como base a avaliação das flutuações temporais do termo não-diagonal da matriz de tensões, que ocorrem durante a simulação de dinâmica molecular após o alcance do estado de equilíbrio. Na formulação de Green-Kubo, é efetuada uma integração, ao longo do tempo de simulação, da função de autocorrelação da componente  $xy$  da matriz de tensões permite obter a viscosidade do sistema, como mostra a Equação (2.17).

$$\mu = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{xy}(t_0) P_{xy}(t_0 + t) \rangle_{t_0} dt \quad (2.17)$$

Na Equação (2.17),  $\mu$  é a viscosidade,  $V$  o volume da caixa,  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura em Kelvin,  $P_{xy}$  a componente  $xy$  da matriz de tensões,  $\langle P_{xy}(t_0) P_{xy}(t_0 + t) \rangle$  é a função de autocorrelação da componente  $xy$  da matriz de tensões, que, por sua vez, pode ser obtida através do teorema virial (Equação 2.18).

$$\mathbf{P}V = \sum_i \frac{\vec{p}_i \vec{p}_i}{m_i} + \sum_i \vec{r}_i \vec{F}_i \quad (2.18)$$

Na Equação (2.18),  $\mathbf{P}$  representa a matriz de tensões,  $\vec{r}_i$  e  $\vec{p}_i$  são os vetores de posição e momento linear do centro de massa da molécula  $i$ ,  $m_i$  é a massa da molécula  $i$  e  $\vec{F}_i$  corresponde à força total que atua na molécula  $i$ .

Uma forma de aprimorar a estimativa da viscosidade consiste em se empregar a Equação (2.17) para todos os termos não-diagonais da matriz de tensões ( $P_{xy}$ ,  $P_{xz}$  e  $P_{yz}$ ), fazendo-se, posteriormente, uma média das três viscosidades assim obtidas. Vale salientar que este procedimento só é válido no caso do sistema ser perfeitamente isotrópico no estado de equilíbrio.

Partindo-se dos resultados de simulação por dinâmica molecular de equilíbrio, Fernández *et al.* (2004) empregaram a formulação de Green-Kubo para obter a viscosidade de sistemas simples, tais como o argônio, criptônio, xenônio e metano. Nesse estudo, foi avaliado o comportamento da viscosidade em função da densidade dos fluidos. Comparando-se com os dados experimentais, o método mostrou-se eficaz na predição da viscosidade apenas quando a simulação era desenvolvida em baixas densidades ( $\rho < 15.10^{-3}$  mol.m<sup>-3</sup>). Com o aumento da densidade, os desvios relativos das viscosidades obtidas pela simulação, em relação aos dados experimentais, tornavam-se maiores, chegando a atingir valores acima de 15%, no caso do xenônio, e 20% para o metano. É importante ressaltar que as densidades exploradas nesse estudo demonstram que os fluidos encontravam-se no estado gasoso, onde as interações intermoleculares são relativamente fracas. Naturalmente, no estado líquido, a existência de oscilações de alta freqüência entre forças atrativas e repulsivas intermoleculares, de grande magnitude, atuando a curtas distâncias, acaba gerando grandes flutuações locais nas variáveis relevantes (pressão e momento linear), devendo-se, portanto, esperar desvios ainda maiores entre os resultados da simulação e os dados experimentais para a viscosidade.

A formulação de Green-Kubo foi empregada no estudo realizado por Kioupis & Maginn (1999) para determinação da viscosidade de n-hexano, n-hexadecano, bem como de misturas binárias desses hidrocarbonetos em diferentes composições. Os resultados da simulação mostraram-se ineficientes em comparação com os dados experimentais da viscosidade, apresentando desvios relativos entre 30%, para o n-hexano puro, e chegando a atingir 60% para o hexadecano puro. Nesse estudo, a viscosidade das misturas binárias foi obtida partir das viscosidades dos componentes puros usando o modelo semi-empírico dado pela Equação (2.19), onde se leva em consideração o desvio da idealidade da mistura através da introdução do parâmetro de interação entre seus componentes ( $G_{12}$ ).

$$\ln \mu = x_1 \ln \mu_1 + x_2 \ln \mu_2 + 2x_1 x_2 G_{12} \quad (2.19)$$

onde  $\mu_1$  e  $\mu_2$  consistem nas viscosidades do componentes puros, enquanto  $\mu$  consiste na viscosidade da mistura.

Hess (2002) realizou simulações por dinâmica molecular de fluidos de Lennard-Jones (esferas que interagem apenas por forças de van der Waals) e, usando a formulação de Green-Kubo, obteve estimativas de viscosidade.

Segundo Kelkar *et al.* (2007), existem alguns inconvenientes na aplicação da expressão de Green-Kubo para predição da viscosidade, inclusive já documentados em muitos estudos anteriores. Inicialmente, é importante salientar que, mesmo após ser atingida uma configuração de equilíbrio, durante a simulação por dinâmica molecular, as flutuações das tensões de cisalhamento ( $P_{xy}$ ) são muito acentuadas, gerando um pequeno quociente *signal-to-noise*. Dessa forma, o valor da viscosidade, obtido através da Equação (2.17), torna-se fortemente sensível ao tempo total de integração selecionado para sua estimativa. Em geral, para garantir que, com grandes oscilações dos valores de tensão, a estimativa da viscosidade fosse eficiente, seria necessário desenvolver a simulação EMD por período de tempo muito longo ou empregar uma caixa de simulação com uma grande quantidade de moléculas, o que, nos dois casos, demandaria um grande custo computacional. Isso explica porque em muitos estudos, dentre os quais o de Kioupis & Maginn (1999) e Fernández *et al.* (2004), documentados anteriormente, o emprego da formulação de Green-Kubo, na simulação EMD, gera resultados de viscosidade com erros apreciáveis em relação aos dados experimentais, mostrando-se uma ferramenta ineficaz, apesar de ser baseada e derivada totalmente no formalismo físico-matemático da mecânica estatística.

Algumas técnicas de simulação de dinâmica molecular de não-equilíbrio (NEMD) têm sido desenvolvidas e amplamente aplicadas, resultando em predições de viscosidade mais eficientes que as alcançadas com o método de Green-Kubo, sendo este último baseado em simulação de equilíbrio (EMD). Na simulação NEMD, um campo externo é introduzido nas equações que regem o movimento das partículas, gerando uma perturbação no sistema que o deixa longe do estado de equilíbrio. Este procedimento melhora a razão sinal-ruído das variáveis de alta flutuação, como as

tensões de cisalhamento e os momentos lineares, uma vez que o sinal médio das mesmas é somado ao valor do campo externo que é induzido durante a simulação. Dessa forma, reduzem-se significativamente erros estatísticos associados às funções de autocorrelação temporais empregadas na determinação de propriedades de transporte.

O método de simulação NEMD mais empregado para o cálculo da viscosidade ficou conhecido como algoritmo SLLOD (Evans & Morriss, 1990), no qual um gradiente de velocidade é imposto à caixa de simulação, resultando em um fluxo de momento linear ( $P_{xz}$ ) na direção normal do escoamento estabelecido. As Equações (2.20) e (2.21) apresentam as modificações das equações de movimento para aplicação do algoritmo SLLOD.

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{\vec{p}_i}{m_i} + \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla} u \quad (2.20)$$

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = \vec{F}_i - \vec{p}_i \cdot \vec{\nabla} u \quad (2.21)$$

Nas Equações (2.20) e (2.21),  $\vec{r}_i$  representa o vetor de posição da partícula  $i$ ,  $\vec{\nabla} u$  o gradiente de velocidade imposto ao sistema,  $\vec{F}_i$  a força que atua na partícula  $i$  e  $\vec{p}_i$  corresponde ao momento linear da partícula  $i$  medido em relação à velocidade média do *bulk* do fluido, conhecido como momento peculiar.

O algoritmo SLLOD é empregado em conjunto com condições de fronteiras periódicas especiais, nas quais as imagens periódicas acima e abaixo da caixa central de simulação são movidas em direções opostas, estabelecendo, assim, o gradiente de velocidade na direção do eixo  $z$ .

A viscosidade é então calculada a partir da média de *ensemble* do fluxo de momento linear que corresponde a uma resposta natural ao gradiente de velocidade estabelecido na caixa, de acordo com a equação constitutiva a seguir (Equação 2.22).

$$\mu = \frac{-\langle P_{xz} \rangle}{\dot{\gamma}} \quad (2.22)$$

Na Equação (2.22),  $\mu$  é a viscosidade,  $\dot{\gamma}$  o gradiente de velocidade na direção  $z$  e  $P_{xz}$  o fluxo de momento linear na direção  $z$ .

Segundo Kelkar *et al.* (2007), o algoritmo SLLOD tem sido extensivamente empregado em vários estudos para determinação da viscosidade de fluidos, no entanto, ficou constatado, na maioria das aplicações, que as previsões são satisfatórias quando são impostos elevados gradientes de velocidade ao sistema, a fim de melhorar significativamente a razão *signal-to-noise* das tensões de cisalhamento. Nessas condições, o fluido em estudo estabelece um comportamento não-newtoniano de escoamento, sendo, portanto, necessária uma extração dos valores para obter a viscosidade newtoniana ( $\mu_0$ ) segundo a equação (2.23), procedimento que pode naturalmente gerar desvios em relação aos valores experimentais.

$$\mu_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{-\langle P_{xz} \rangle}{\dot{\gamma}} \quad (2.23)$$

Para se determinar com maior precisão a viscosidade no regime newtoniano de escoamento, a simulação NEMD deveria ser desenvolvida com baixos gradientes de velocidade, no entanto, nessas condições a razão *signal-to-noise* fica reduzida, o que gera mais uma vez os erros estatísticos devido às altas flutuações do fluxo de momento. Segundo Kelkar *et al.* (2007), uma alternativa que tem sido empregada em algumas simulações NEMD para superar essa dificuldade, consiste em impor um parâmetro que é difícil de quantificar, no caso, o fluxo de momento, e obter, como resposta, um parâmetro mais fácil de quantificar durante a simulação, que no caso seria o gradiente de velocidade. Essa idéia de impor uma dinâmica inversa à física natural da relação “causa-e-efeito” representa a base de uma técnica que ficou conhecida com dinâmica molecular de não-equilíbrio reverso (RNEMD), desenvolvida por Muller-Plathe (1997).

A técnica RNEMD consiste em, inicialmente, dividir a caixa de simulação em  $N$  pequenas camadas na direção  $z$  como mostra a Figura 2.14. Uma tensão de cisalhamento é imposta ao sistema pela troca de momentos lineares da molécula com momento linear mais negativo na direção  $x$  da camada  $n = 1$ , com outra molécula, na camada central  $n_c = N$ , com momento linear mais positivo na direção  $x$ .

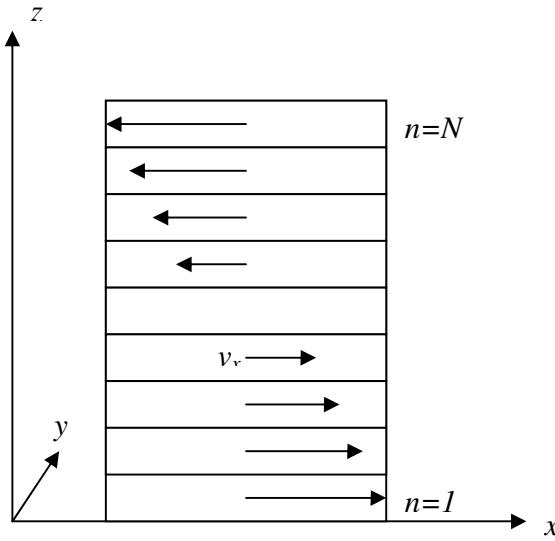


Figura 2.14 – Representação esquemática da caixa de simulação na aplicação do método RNEMD

As trocas de momentos lineares são realizadas periodicamente, de forma que o momento total transferido através do eixo  $z$  será obtido pelo somatório dado Equação (2.24).

$$p_{total} = \sum_i (p_{x,i} - p_{x,N}) \quad (2.24)$$

Na Equação (2.24),  $i$  representa o número total de trocas de momento efetuadas no período total de simulação,  $p_{x,N}$  representa o momento mais negativo entre as moléculas da camada  $N$  enquanto  $p_{x,i}$  é o momento linear mais positivo entre as moléculas da camada 1. Após o tempo total

de simulação, o fluxo de momento ( $\tau_{xz}$ ) é obtido dividindo-se a taxa total de troca de momentos lineares pela área da seção normal a esse fluxo (xy), segundo equação (2.25).

$$\tau_{xz} = \frac{p_{total}}{tL_x L_y} \quad (2.25)$$

Na Equação 3.25,  $t$  consiste no tempo total de simulação,  $L_x$  e  $L_y$  representam os comprimentos das arestas da caixa de simulação nas direções  $x$  e  $y$ .

O fluxo de momento imposto por essas trocas não-físicas estabelece naturalmente um perfil médio linear de velocidade ao longo do eixo  $z$ , a partir do qual pode ser facilmente determinado o gradiente de velocidade ( $\partial v_x / \partial z$ ). Dessa forma, aplicando-se a equação (2.25), obtém-se a viscosidade do líquido.

No estudo realizado por Kelkar *et al.* (2007), foi empregado o método RNEMD para determinar a viscosidade de 5 álcoois poli-hidroxilados diferentes: 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol e 1,2,4-butanotriol. As viscosidades foram obtidas em 4 condições de pressão distintas (0,1 MPa, 25MPa, 100MPa e 250MPa), comparando-se os resultados com os dados experimentais, a fim de avaliar a eficácia da técnica na predição dessa propriedade também em condições extremas de pressão, sob as quais, normalmente, um lubrificante pode se encontrar em sua operação normal. Analisando-se os resultados preditos da viscosidade, dentro da faixa de pressão estudada, os desvios médios em relação aos dados experimentais foram de 9% para o 1,2-butanodiol, 34% para o 1,3-butanodiol, 14% para o 1,4-butanodiol, 16% para o 2-metil-1,3-butanodiol e 6% para o 1,2,4-butanotriol. Pode-se considerar que o método foi satisfatório apenas para o 1,2-butanodiol e 1,2,4-butanodiol, já que foram obtidos erros abaixo de 10%.

Zhang & Ely (2004) usaram a simulação NEMD, combinada com o algoritmo SLLOD, para determinar a viscosidade de três alcanos alcanos (propano, isobutano e *n*-nonano) e de quatro álcoois simples (etanol, propanol, isopropanol e 2-butanol). Constatou-se que as predições foram satisfatórias para o propano e isobutano, no caso dos alcanos, e para o etanol, propanol e

isopropanol, no caso dos álcoois, fornecendo, no máximo, um desvio relativo de 5% em relação aos dados experimentais. No entanto, obtiveram-se desvios acentuados nas viscosidades do *n*-nonano (cerca de 20%) e do 2-butanol (cerca de 18%), demonstrando que o método SLLOD perde sua eficácia na determinação da viscosidade de moléculas de cadeias longas. É importante ressaltar que, nesse mesmo estudo, Zhang & Ely também determinaram a viscosidade de algumas das substâncias citadas através da simulação EMD, combinada com a formulação de Green-Kubo, a fim de comparar com o método SLLOD. Como esperado, a formulação de Green-Kubo resultou em erros apreciáveis, atingindo desvios de até 39% no caso do *n*-nonano.

No estudo realizado por Jiang *et al.* (2006), foram desenvolvidas simulações NEMD de um perflúor-poliéter  $C_8F_{18}O_4$ , com aplicação do algoritmo SLLOD, para determinação do comportamento da viscosidade com relação à temperatura e ao gradiente de velocidade imposto ao líquido. Nesse estudo, não havia resultados experimentais da viscosidade para avaliar a eficácia do modelo empregado.

Ungerer *et al.* (2007) empregaram também o algoritmo SLLOD para determinar a viscosidade de hidrocarbonetos simples: etano, *n*-petano e *n*-dodecano. Na composição do campo de forças, foi utilizado modelo de átomos unidos anisotropicamente AUA4 (Zhang & Ely, 2004). A viscosidade foi estudada na faixa de temperatura entre 298K e 473K, constatando-se que o modelo foi eficaz na reprodução da forte mudança da viscosidade do *n*-dodecano com a temperatura observada experimentalmente, embora o desvio relativo médio observado entre os dados experimentais e os resultados das simulações ter se apresentado na ordem de 20%. Nesse estudo, também foi determinado o comportamento da viscosidade do *n*-hexano e *n*-octano com relação à pressão aplicada ao fluido. Nesse caso, o mesmo modelo de campo de forças foi utilizado, no entanto, a simulação foi desenvolvida com aplicação da formulação de Green-Kubo (EMD), o que resultou em desvios relativos na viscosidade de cerca de 40% em relação aos dados experimentais. Verificou-se que, com o aumento da pressão aplicada, os desvios tornavam-se ainda maiores.

Usando o algoritmo SLLOD, Kioupis & Maginn (2000) investigaram a variação da viscosidade com a pressão de três isômeros do hidrocarboneto C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>: 4,5,6,7-tetraetildecano, 7-butiltetradecano e *n*-octadecano. Nesse estudo, foi empregado o modelo de campo de forças de átomos unidos, conhecido como UA-TraPPE. Um dos resultados desse estudo foi o fato de que o isômero de cadeia normal, *n*-octadecano, apresentou o comportamento da viscosidade com relação a pressão similar ao do isômero monoramificado (7-butiltetradecano), tendo este último uma viscosidade menor. Este resultado está de acordo com o esperado, já que a introdução de ramificações reduz as interações atrativas de van der Waals entre as moléculas, consequentemente reduzindo a viscosidade. No entanto, outro resultado interessante desse estudo residiu no fato do isômero altamente ramificado, 4,5,6,7-tetraetildecano ter apresentado uma viscosidade maior que a dos outros dois isômeros, além de uma sensibilidade maior com o aumento da pressão. A estrutura em forma de “espinha dorsal” (*stiff backbone*) desse isômero reduz sua flexibilidade intramolecular, propriedade que mede a taxa de mudança dos ângulos torsionais, comprometendo sua habilidade em fazer “saltos” entre sítios vazios do fluido, o que naturalmente reduz sua capacidade em difundir através do mesmo, em comparação com moléculas menos ramificadas ou de cadeia normal. Nesse mesmo estudo, corrobora-se esse resultado com a constatação de que o coeficiente de auto-difusão do isômero altamente ramificado realmente é inferior ao dos outros dois isômeros. O estudo de Kioupis & Maginn (2000) demonstra que a mobilidade intramolecular apresenta um papel importante na determinação de propriedades de transporte como a viscosidade.

Nesse mesmo estudo, Kioupis *et al.* (2000) empregaram a relação de Stokes-Einstein (Equação 2.26) a fim de avaliar a eficácia desse modelo simples na predição da viscosidade a partir do coeficiente de auto-difusão.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi R \eta_0} \quad (2.26)$$

Na equação (2.26),  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  temperatura em Kelvin,  $R$  o raio esférico equivalente da molécula e  $\eta_0$  a viscosidade Newtoniana do líquido. O raio esférico foi calculado considerando-se que o volume total da molécula corresponde ao volume de uma esfera e, usando esse volume, o seu raio foi determinado. Constatou-se que o modelo de Stokes-Einstein não se adequou de forma aceitável à predição da viscosidade de nenhum dos três isômeros estudados, obtendo-se resultados ainda piores para o isômero de cadeia normal (*n*-octadecano). Isto indica que considerar a difusão de moléculas com cadeia carbônica longa como sendo a de uma esfera imersa em um fluido representa uma aproximação inadequada, principalmente no caso de uma cadeia normal.

Segundo Kioupis & Maginn (2000), para moléculas assimétricas, ainda é possível empregar a relação de Stokes-Einstein usando um fator geométrico de correção ( $F$ ) relacionado com o desvio da forma da molécula em relação à simetria esférica. A Equação (2.27) mostra a relação modificada de Stokes.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi R F \eta_0} \quad (2.27)$$

Nesta expressão modificada a molécula pode ser tratada com se fosse um elipsóide de revolução. Perrin (Tanford, 1961) determinou uma expressão analítica para o fator de correção  $F$  como uma função dos semi-eixos de elipsóides prolatos e oblatis de orientação aleatória. Durante a simulação MD de um sistema constituído por moléculas assimétricas, onde naturalmente as oscilações de seus ângulos torsionais geram geometrias distintas, pode ser extraída uma média dos semi-eixos dos elipsóides equivalentes associados a tais geometrias, obtendo-se uma estimativa para o fator de correção  $F$ .

Dessa forma, usando-se a Equação (2.27), aprimora-se a estimativa da viscosidade a partir da auto-difusividade do líquido, além de reduzir significativamente o custo computacional em comparação com o uso do algoritmo SLLOD ou Green-Kubo. Como a auto-difusividade é calculada

simplesmente a partir da derivada temporal do deslocamento médio quadrático das partículas (Equação 2.28), ela não está associada a flutuações acentuadas, ficando livre dos erros estatísticos que existem na aplicação das funções de auto-correlação temporal das tensões usadas nos métodos clássicos.

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle \quad (2.28)$$

Assim, para se obter a viscosidade do sistema usando a relação modificada de Stokes, não seriam necessários longos tempos de simulação EMD.

No estudo desenvolvido por Kim *et al.* (2008), as viscosidades de quatro cadeias lineares representativas do polietileno ( $C_{24}H_{50}$ ,  $C_{50}H_{102}$ ,  $C_{78}H_{158}$ ,  $C_{128}H_{258}$ ) no estado líquido foram determinadas em função do gradiente de velocidade, empregando-se a técnica SLLOD. A ampla faixa de gradiente de velocidade explorada,  $0,001\text{s}^{-1} < \partial v_x / \partial z < 1\text{s}^{-1}$ , permitiu avaliar os dois regimes de escoamento, newtoniano e não-newtoniano, constatando-se, no caso deste último, uma diminuição da viscosidade com o aumento do gradiente de velocidade. Esse resultado previsto na simulação está perfeitamente de acordo com o comportamento reológico, observado experimentalmente, para hidrocarbonetos líquidos de cadeia longa.

Usando o algoritmo SLLOD, McCabe *et al.* (2001) realizaram estudos do comportamento da viscosidade com a mudança de temperatura para três isômeros de alcanos com fórmula molecular  $C_{25}H_{52}$ .

Kamei *et al.* (2003) aplicaram a ferramenta da dinâmica molecular para realizar simulações do comportamento estrutural das moléculas do ciclohexano, quando as mesmas eram submetidas a tensões de cisalhamento. Partindo-se dos resultados dessa simulação, foram determinadas propriedades como viscosidade e densidade. Nesse estudo, a simulação foi dividida em duas etapas. Inicialmente foi efetuada uma dinâmica molecular mantendo o volume e a temperatura constantes (dinâmica NVT) durante a simulação, até obter uma configuração equilibrada, a partir da qual as

propriedades, tais como energia e temperatura, atingem um estado de pequenas oscilações. A caixa equilibrada foi então conectada a duas caixas, uma superior e outra inferior, que continham a configuração inicial. Nessas duas caixas, que foram utilizadas para aplicar a tensão de cisalhamento na caixa central, as moléculas foram mantidas congeladas. A caixa superior foi mantida fixa enquanto a inferior foi submetida a uma velocidade lateral constante e igual a 10 m/s. A temperatura foi mantida constante em 300 K durante a simulação. A cada 50 fs, as forças que agiam nas moléculas em contato com a caixa inferior eram somadas e tinham sua média calculada. Nesse estudo, a tensão de cisalhamento foi definida como sendo a média da força lateral por unidade de área. A viscosidade foi então determinada pela Equação (2.29).

$$\mu = \tau \frac{h}{U} \quad (2.29)$$

Na Equação 2.29, as variáveis  $\mu$ ,  $\tau$ ,  $h$ , e  $U$  correspondem à viscosidade, tensão cisalhante, altura da célula central e à velocidade lateral da caixa inferior, respectivamente. Esse procedimento permitiu estimar a viscosidade do ciclohexano com um desvio de 7% em relação ao valor experimental.

Plathe (1999) desenvolveu simulações por dinâmica molecular para estimar a condutividade térmica de esferas de Lennard-Jones no estado líquido. Nesse estudo, foi aplicado um algoritmo distinto do que seria uma simulação de um experimento real para determinação da condutividade térmica. A ordem natural para essa determinação iniciaria impondo-se à caixa de simulação um gradiente de temperatura e, posteriormente, calcular-se-ia o fluxo de energia ao longo do eixo no qual foi estabelecido o gradiente, usando a Equação (2.30).

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} \left( -\frac{\langle J_z(t) \rangle}{\langle \partial T / \partial z \rangle} \right) \quad (2.30)$$

Onde  $J_z$  corresponde ao fluxo de calor ao longo do eixo  $z$ .

Constatou-se que o grande problema da aplicação desse método residia nas grandes flutuações que ocorriam nos valores de  $J_z$ , o que dificultava a sua convergência para uma média bem definida. Assim, para contornar essa dificuldade, nesse estudo, foi desenvolvido um algoritmo que consiste em efetuar a ordem inversa, ou seja, impor um fluxo de calor à simulação e então calcular o gradiente de temperatura estabelecido na direção do fluxo de calor. Assim, como a temperatura é uma variável que apresenta uma convergência mais rápida, esse método demonstrou ser mais eficaz na predição da condutividade térmica do argônio líquido, escolhido, nesse estudo, como o fluido de Lennard-Jones, onde todos os resultados não ultrapassaram o desvio de 10% em relação aos dados experimentais.

## 2.7. Predição da Viscosidade a partir da Teoria Hidrodinâmica

Fazendo-se uma análise puramente teórica, a viscosidade de um fluido representa um parâmetro que mede a resistência ao estabelecimento de um gradiente de velocidade ao longo de camadas moleculares paralelas em escoamento. Quanto maior a intensidade das forças atrativas e do grau de entrelaçamento entre as cadeias moleculares, maior será a dificuldade de escoamento de uma dada molécula em relação às demais, e, portanto, maior será a viscosidade do fluido. Sendo assim, como a difusividade quantifica o fluxo de uma dada partícula em relação ao meio, ele pode ser adequadamente empregado na predição da viscosidade. Uma elevada difusividade, por exemplo, indicaria uma facilidade de se estabelecer um movimento relativo entre as cadeias moleculares do líquido, o que resultaria em uma baixa resistência à formação de um gradiente de velocidade no meio, ou seja, uma baixa viscosidade. A teoria hidrodinâmica apresenta um arcabouço a partir do qual, entre outras aplicações, pode ser empregada para obter uma relação matemática entre a viscosidade e o coeficiente de difusão.

A equação de Nernst-Einstein (Equação 2.31), na qual a difusividade de uma partícula simples ou uma molécula de um soluto  $A$ , em um meio estacionário  $B$ , pode ser obtida a partir da avaliação das forças que atuam nessa partícula.

$$D_{AB} = kT \frac{u_A}{F_A} \quad (2.31)$$

Na Equação (2.31),  $D_{AB}$  representa a difusividade de  $A$  no meio  $B$ ,  $k$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura em Kelvin,  $u_A$  representa a velocidade da partícula  $A$  e  $F_A$  é a força que atua na partícula  $A$ . A razão  $u_A/F_A$  representa um coeficiente que ficou conhecido como mobilidade, a qual mede a velocidade atingida pela partícula quando submetida à ação de uma força unitária. Baseado na teoria hidrodinâmica, é possível derivar uma relação entre a força que atua na partícula  $A$  e a viscosidade do meio líquido  $B$  (Lamb, 1975). A Equação (2.32) apresenta essa relação.

$$F_A = 6\pi\mu_B u_A R_A \left( \frac{2\mu_B + R_A \beta_{AB}}{3\mu_B + R_A \beta_{AB}} \right) \quad (2.32)$$

Na Equação (2.32),  $\mu_B$  consiste na viscosidade do meio  $B$ ,  $R_A$  o raio da partícula ou molécula do soluto  $A$  e  $\beta_{AB}$  representa o coeficiente de atrito entre as moléculas  $A$  e  $B$ . Há duas situações limites que demonstram o significado físico desse coeficiente de atrito:

I – Durante a difusão, moléculas do fluido  $B$  permanecem impregnadas na superfície da partícula do soluto  $A$ , formando uma camada estagnada ao redor da mesma. Nesse caso, pode-se considerar o coeficiente de atrito tendendo a infinito ( $\beta_{AB} \rightarrow \infty$ ), o que faz com que a Equação (2.32) se reduza à lei Stokes (Equação 2.33).

$$F_A = 6\pi\mu_B u_A R_A \quad (2.33)$$

Substituindo-se a Equação (2.33) na Equação (2.31), obtém-se a Equação (2.34), comumente chamada de lei de Stokes-Einstein.

$$\mu_B = \frac{kT}{6\pi R_A D_{AB}} \quad (2.34)$$

II – Se não existir tendência do fluido  $B$  permanecer preso à superfície da partícula  $A$ , o coeficiente de atrito torna-se nulo ( $\beta_{AB} = 0$ ) e a Equação (2.31) origina a equação a seguir.

$$F_A = 4\pi\mu_B u_A R_A \quad (2.35)$$

Aplicando-se a Equação (2.35) na expressão da lei de Nernst-Einstein, obtém-se a Equação (2.36), conhecida como equação de Sutherland.

$$\mu_B = \frac{kT}{4\pi R_A D_{AB}} \quad (2.36)$$

Como apresentado anteriormente, o único trabalho que propôs o uso da difusividade na determinação da viscosidade foi desenvolvido por Kioupis & Maginn (2000). Nesse estudo, aplicou-se a lei de Stokes-Einstein (Equação 2.34) para efetuar previsões da viscosidade de três isômeros do octadecano ( $C_{18}H_{38}$ ). Dada grande acentricidade dessa molécula, não foram alcançados resultados satisfatórios. Vale salientar que as equações supramencionadas, derivadas da teoria hidrodinâmica, pressupõem a perfeita esfericidade das partículas do soluto.

Hayduk & Cheng (1971) exploraram coeficientes de difusão binária do etano e do dióxido de carbono em diversos solventes líquidos apolares (hexano, heptano, octano, dodecano e hexadecano), sob condição de diluição infinita. Nesse estudo, os autores propuseram uma modificação da relação de Stokes-Einstein e Sutherland (Equação 2.37).

$$D\eta^{C_1} = C_2 \quad (2.37)$$

Na Equação 2.37,  $C_1$  e  $C_2$  são parâmetros que dependem apenas das propriedades do soluto quando não existirem fortes interações entre o soluto e o solvente. Davis *et al.* (1980) propuseram outra modificação da relação de Stokes:

$$D\eta^{C_1} = \frac{C_2 T}{298.2} \quad (2.38)$$

$$C_1 = 1,166 - \frac{2,592 \cdot 10^{-10}}{\sigma} \quad (2.39)$$

$$\ln(10^{10} C_2) = -11,67 C_1 + 6,013 \quad (2.40)$$

onde  $T$  é a temperatura em Kelvin e  $\sigma$  é o diâmetro molecular da partícula do soluto.

Funazukuri *et al.* (2008) reuniram dados experimentais de coeficientes de difusão de diversos solutos, dentre os quais o xenônio, dióxido de carbono, etileno e benzeno, em uma grande variedade de solventes no estado líquido (alcoóis, solventes aromáticos, alcanos) e em condições supercríticas (dióxido de carbono). Nesse estudo ficou comprovado que a correlação matemática dada pela Equação 2.38 era obedecida para um grande intervalo de viscosidades e era independente da natureza do solvente empregado, sendo, portanto bastante satisfatória na predição de coeficientes de difusão binária sob condições de diluição infinita a partir do conhecimento da viscosidade do solvente.

Segundo estudo de revisão, desenvolvido por Suárez-Iglesias *et al.* (2007), as relações derivadas da teoria hidrodinâmica clássica, bem como diversas modificações empíricas das mesmas, propostas por vários outros autores, tiveram seu campo de aplicação restrito à predição de coeficientes de difusão de solutos em gases e líquidos, além da estimativa de coeficientes de auto-difusão, a partir do conhecimento do valor experimental da viscosidade do solvente. A medição confiável de coeficientes de difusão emprega métodos experimentais complexos e de alto custo, tais como técnicas de ressonância magnética nuclear e o uso de traçadores radioativos, que não são capazes de competir com a grande simplicidade do uso de um viscosímetro. Corrobora-se, dessa forma, a importância do esforço de alguns autores, apresentados no estudo de Suárez-Iglesias *et al.* (2007), no sentido de desenvolver uma relação matemática entre a viscosidade e o coeficiente de difusão, a fim de se obter predições satisfatórias desta última.

## 2.8. Predição do Coeficiente de Difusão Binária

Uma ferramenta alternativa e promissora para o estudo preditivo de coeficientes de difusão de solutos, evitando o uso de métodos experimentais complexos, consiste na aplicação de técnicas de simulação por dinâmica molecular. Explorando-se a literatura afim, é possível encontrar diversos estudos nos quais, entre outros objetivos, o foco consiste na predição de coeficientes de difusão de partículas binária.

Iwai *et al.* (1997) aplicaram simulações por dinâmica molecular para calcular coeficientes de difusão do nafataleno e do 2-naftol em dióxido de carbono supercrítico, dentro de um intervalo de pressão de 8 a 40 MPa, sob condição de diluição infinita. Comparados aos dados experimentais, os resultados da simulação demonstraram ser bastante satisfatórios. Na composição do campo de forças, tanto as moléculas do soluto como as do solvente foram consideradas meramente como esferas de Lennard-Jones, cujos parâmetros ( $\sigma$ ,  $\varepsilon$ ) foram obtidos a partir da aplicação do princípio dos estados correspondentes (Equação 2.41):

$$\rho^* = \frac{N\sigma^3}{V}, \quad T^* = \frac{kT}{\varepsilon}, \quad P^* = \frac{\sigma^3 P}{\varepsilon} \quad (2.41)$$

onde  $\rho$  é a densidade numérica,  $N$  o número de partículas,  $V$  é o volume,  $T$  é a temperatura absoluta,  $P$  é pressão,  $k$  é a constante de Boltzmann e o sobrescrito \* indica a propriedade reduzida.

A simulação foi desenvolvida em uma caixa cúbica contendo 256 moléculas de dióxido de carbono. O algoritmo NVT foi aplicado na etapa de equilíbrio do sistema ao longo de  $3.10^3$  passos. Na etapa de aquisição dos dados foram usados  $2.10^5$  passos, com intervalo de tempo de 10 fs. O raio de corte foi considerado como sendo a metade do comprimento da aresta da caixa cúbica. Para representar a condição de diluição infinita, apenas uma molécula do soluto (naftaleno ou 2-naftol) foi inserida no na caixa.

Em um estudo semelhante, porém mais extenso, Zhou *et al.* (2000) investigaram o coeficiente de difusão de 38 solutos orgânicos em dióxido de carbono supercrítico sob condição de diluição infinita. Dentre os solutos orgânicos estudados, encontram-se desde moléculas simples, como clorofórmio e acetona, até alguns ésteres de ácidos graxos como o estearato de metila. Nesse estudo, até mesmo as moléculas complexas foram consideradas como esferas de Lennard-Jones. Na construção dos parâmetros cruzados de interação, foram avaliadas duas regras de combinação: regra clássica de Lorentz-Berthelot (equação 2.42) e a regra empírica ZLWS (Equações 2.43).

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2}, \quad \epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_{11}\epsilon_{22}} \quad (2.42)$$

$$\sigma_{12} = (1/4)\sigma_{11} + (3/4)\sigma_{22}, \quad \epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_{11}\epsilon_{22}} \quad (2.43)$$

Na regra de combinação de ZLWS o índice 1 refere-se ao soluto em uma solução infinitamente diluída. Nesse estudo, foi usado um *timestep* de 10 fs e um tempo total de simulação de 1,1 ns, dos quais 0,1 ns corresponderam à etapa de equilíbrio. A simulação foi desenvolvida com uma caixa contendo 255 moléculas do solvente e apenas uma molécula do soluto, representando assim a condição de diluição infinita. A comparação com os resultados experimentais demonstrou que a aplicação da regra de combinação ZLWS na composição dos parâmetros cruzados de Lennard-Jones gerou previsões mais satisfatórias que a regra clássica de Lorentz-Berthelot, o que também evidencia a forte influência dos parâmetros de potenciais de interação sobre os resultados da simulação por dinâmica molecular.

Em um estudo realizado por Pavel & Shanks (2005), simulações por dinâmica molecular foram desenvolvidas para avaliar o comportamento difusivo de pequenas moléculas ( $O_2$  e  $CO_2$ ) em *blends* diversificados de cadeias poliméricas, tais como o PET (polietileno-tereftalato) e o PPT (polipropileno-tereftalato). Foram desenvolvidas simulações NPT, em três temperaturas distintas (300 K, 500 K e 600 K), nas quais foi empregada uma caixa cúbica com apenas três cadeias

poliméricas, cada qual com grau de polimerização igual a 20, e cinco moléculas penetrantes ( $O_2$  ou  $CO_2$ ). Os coeficientes de difusão foram estimados a partir da inclinação da reta ajustada à curva definida pelo deslocamento médio quadrático das moléculas penetrantes.

## **METODOLOGIA**

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Seleção das Moléculas Representativas do Biolubrificante

Segundo o que foi explorado na revisão bibliográfica, diversas estruturas, derivadas de modificações químicas de triacilgliceróis de óleos vegetais, apresentam propriedades físico-químicas que fazem das mesmas substâncias que podem vir a ser utilizadas como lubrificantes de alta biodegradabilidade, além de terem origem em fontes totalmente renováveis. Ficou constatado, nesse levantamento bibliográfico, que grande parte das propostas de biolubrificantes consiste em ésteres de ácidos graxos ou estruturas derivadas destes por modificações químicas, em sua maioria, pequenas, tais como pela introdução de ramificações no carbono insaturado da cadeia, através de reações alquilação, epoxidação ou cooligomerização. Baseado nessa informação, para aplicação da ferramenta de dinâmica molecular, foram selecionados dois ésteres de ácido graxos distintos: *trans*-oleato de metila (elaidato de metila) e o ricinoleato de metila, cujas estruturas planas são apresentadas nas Figuras 1.2 e 1.3, nas páginas 4 e 5.

A forma alongada das estruturas propostas indica que a forma geométrica que mais se aproxima das mesmas é um elipsóide de revolução de elevada acentricidade (desvio da esfericidade perfeita). Assim, a inserção de uma ramificação simples na cadeia carbônica causaria apenas modificações ínfimas na sua acentricidade, além de praticamente não alterar a flexibilidade intramolecular da estrutura, havendo uma modificação apenas do número de sítios de interação intermoleculares. Sendo assim, o sucesso da aplicação da simulação por dinâmica molecular na exploração das propriedades dessas duas estruturas, representa uma forte indicação de que tal ferramenta terá semelhante eficácia no estudo de qualquer biolubrificante sintetizado a partir de pequenas modificações químicas desses dois modelos básicos de ésteres de ácidos graxos.

É importante ressaltar que a escolha do ricinoleato de metila foi baseada em dois fatores explicados a seguir. Primeiramente, a presença da hidroxila nessa molécula modifica consideravelmente as interações atrativas intermoleculares do sistema, devido à formação de pontes de hidrogênio, o que resulta naturalmente em diferenças significativas nas propriedades físico-químicas dessa estrutura em comparação com as do elaidato de metila. Dessa forma, pode-se avaliar a robustez da técnica de simulação molecular em predizer propriedades de um espectro maior de estruturas distintas. Tendo uma relevância ainda maior que o primeiro, o segundo fator que determinou a escolha dessa estrutura está relacionado com o interesse cada vez maior em se utilizar o óleo de mamona, a partir do qual se deriva o ricinoleato de metila, para as mais diversas aplicações industriais, dentre elas, cita-se a produção do biodiesel. As condições climáticas da região Nordeste do Brasil favorecem sobremaneira o cultivo da planta que tem como semente a mamona, tornando economicamente atrativa a formulação de um lubrificante biodegradável a partir dessa oleaginosa.

Finalmente é importante ressaltar que na exploração da literatura científica são encontrados os dados experimentais de várias propriedades físico-químicas das estruturas escolhidas. Assim, é possível avaliar a eficiência dessa ferramenta preditiva.

### 3.2. Aplicação da Mecânica Quântica para Otimização da Geometria Molecular dos Modelos de Biolubrificante

Empregando-se o programa conhecido como HyperChem, versão 7.0, as duas estruturas selecionadas foram desenhadas e suas geometrias, bem como a distribuição de cargas elétricas parciais, foram otimizadas. O modelo semi-empírico, conhecido como AM1 (Austin Model), desenvolvido por Dewar *et al* (1985), foi selecionado como método para resolver as equações da mecânica quântica e determinar a função de onda correspondente ao orbital molecular da estrutura proposta. Os métodos semi-empíricos resolvem as equações derivadas da função de onda de Schrodinger com algumas simplificações, dentre as quais a mais importante consiste na resolução das equações apenas para os elétrons de valência de cada átomo da molécula, considerando que os demais elétrons, combinados com o núcleo, gerem uma carga efetiva positiva localizada no centro do átomo que atrai os elétrons de valência.

A cada iteração, durante o processo de otimização, a energia do orbital molecular era calculada e, caso o gradiente dessa energia não tivesse atingido o valor mínimo atribuído como condição de parada, o software realizava uma modificação nos ângulos e nas distâncias interatômicas da estrutura na direção oposta do vetor gradiente da energia, a fim de fazer um novo cálculo da função de onda pelo método AM1, recomeçando uma próxima iteração.

Determinada a geometria e a distribuição de cargas elétricas que minimizam as energias das moléculas, o próximo passo consistiu em efetuar uma análise conformacional para avaliar quais seriam os confôrmeros mais estáveis. A otimização inicial efetua apenas uma exploração da energia potencial de geometrias muito próximas da geometria inicialmente desenhada no próprio *software*, pois durante o processo de otimização, a molécula não sofre rotações acentuadas nos ângulos diédricos das ligações químicas. Assim, essa otimização inicial permite determinar apenas uma geometria correspondente a um mínimo local de energia potencial. A análise conformacional permite, por outro lado, efetuar uma exploração mais minuciosa da hiper-superfície de energia

potencial da estrutura, realizando grandes rotações nos ângulos diédricos na busca de uma estrutura associada a um mínimo de energia mais consistente.

Nessa pesquisa conformacional, as rotações de todos os possíveis ângulos diédricos, formados por 4 átomos consecutivos, foram analisadas simultaneamente na busca dos confôrmeros de menor energia. Dessa forma se considera a influência mútua de todas as torsões da molécula na composição da sua energia potencial. Esse procedimento é mais preciso do que analisar e buscar o mínimo de energia associado a cada torsão separadamente, pois se sabe que se para uma determinada ligação, um ângulo diédrico é mais estável, não significa que esse ângulo gere a menor energia para a molécula como um todo, pois naturalmente existe uma sinergia entre todas as torsões combinadas.

Nessa pesquisa, o software, a cada iteração, realiza rotações sistemáticas nos ângulos diédricos escolhidos na análise conformacional e otimiza a geometria, determinando a energia do confôrmero associado com os novos ângulos diédricos. O método empregado para calcular e otimizar a energia das estruturas, durante a pesquisa conformacional, foi também o modelo semi-empírico AM1.

### 3.3. Preparação da Configuração das Moléculas na Caixa de Simulação

Após a análise conformacional do elaidato e ricinoleato de metila, o confôrmero de menor energia de cada um foi selecionado como estrutura inicial a ser simulada pela dinâmica molecular.

Elaborou-se um programa, em linguagem FORTRAN, que lê as coordenadas cartesianas dos átomos da molécula de partida e gera as coordenadas dos átomos de suas réplicas, construindo assim a caixa cúbica de simulação. As réplicas foram distribuídas na caixa de tal modo que seus centros de massa se organizassem em células unitárias do tipo cúbicas de corpo centrado (Figura 3.3).

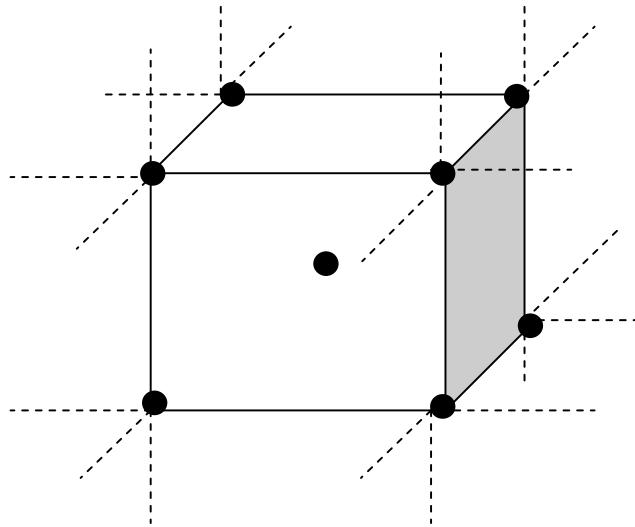


Figura 3.1 – Representação da célula unitária cúbica de corpo centrado, escolhida para distribuição dos centros de massa das moléculas dentro da caixa periódica.

Nesse programa, o número de células unitárias, que compõem a caixa de simulação, pode ser selecionado pelo usuário, com a restrição de formar um cubo perfeito, ou seja, o número de células deve ser escolhido entre os valores determinados por  $M^3$  (onde  $M=1, 2, 3, \dots$ ). O valor de  $M$ , nesse caso, corresponde ao número de células que divide cada aresta do cubo que forma a caixa inteira de simulação. O programa foi desenvolvido com a opção de gerar réplicas totalmente alinhadas com a original ou réplicas com rotações aleatórias em torno do centro de massa das mesmas. Nessa tese, foi escolhida a opção de gerar uma configuração inicial com as moléculas totalmente alinhadas. As coordenadas dos átomos das réplicas, dessa forma, são calculadas por uma transformação linear correspondente à translação do centro de massa da molécula de partida.

A Figura 3.2 traz o algoritmo construído para o cálculo que determina as coordenadas cartesianas dos centros de massa de todas as réplicas da molécula original.

$M=1$  e  $i=1$

Enquanto  $M \leq 2C+1$  e  $k \leq N$ , faça

$$x_{CM}^k = x_{CM}^1 + \frac{L}{2}(M - 1)$$

$M=M+1$

$k=k+1$

Quando  $M = 2C+2$ , atribua  $M=1$

Figura 3.2 – Algoritmo para determinação das coordenadas cartesianas dos centros de massa das moléculas da caixa periódica

No algoritmo apresentado,  $C$  representa o número de células unitárias que divide a aresta do cubo,  $L$  é o comprimento da aresta de cada célula,  $N$  o número total de moléculas dentro da caixa e  $x_{CM}$  representa a coordenada do centro de massa da molécula. O mesmo algoritmo é aplicado para determinar as outras duas coordenadas cartesianas ( $y$  e  $z$ ).

O limite mínimo do comprimento da aresta de cada célula unitária deve ser igual ao dobro do raio máximo de cada molécula. Esse raio máximo corresponde à distância entre o centro de massa da molécula e o átomo mais distante desse centro de massa. Caso o valor limite seja selecionado, os átomos das extremidades de duas moléculas vizinhas serão sobrepostos, o que certamente causará instabilidades durante a simulação, devido à grande repulsão de van der Waals que se estabelecerá entre essas duas moléculas. Para contornar esse problema, escolheu-se uma aresta com comprimento de 0,6 nm acima do dobro do raio das moléculas do elaidato e ricinoleato.

Determinadas as posições dos centros de massa de todas as réplicas, efetua-se a transformação linear de translação que determinará as coordenadas cartesianas dos átomos das réplicas segundo a equação (3.1).

$$\vec{r}_i^k = \vec{r}_i^1 + (\vec{r}_{CM}^k - \vec{r}_{CM}^1) \quad (3.1)$$

A primeira simulação por dinâmica molecular foi desenvolvida para o elaidato de metila, para a qual foram construídas duas caixas periódicas com número diferente de moléculas, a fim de avaliar se o aumento da população molecular reduziria as amplitudes das oscilações das propriedades termodinâmicas durante a simulação. Quando se efetua uma simulação com poucas moléculas, o custo computacional é reduzido, porém o pequeno tamanho da amostra pode não representar a homogeneidade espacial e temporal da distribuição das moléculas em uma fase condensada real. Isso geraria oscilações muito amplas nas propriedades termodinâmicas que tornariam a simulação instável e consequentemente a avaliação da média temporal dessas propriedades seria imprecisa. A primeira caixa foi construída com 91 moléculas de elaidato e, a segunda, 186 moléculas. Foi utilizada a mesma configuração geométrica inicial na construção das duas caixas.

Determinada a configuração espacial inicial de todas as moléculas na caixa periódica, o próximo passo consiste em estabelecer a velocidade inicial de todos os átomos da estrutura para que a simulação de dinâmica molecular inicie. Na presente tese, as velocidades iniciais foram escolhidas aleatoriamente para os átomos segundo a distribuição de Maxwell-Boltzmann na temperatura de interesse (equação 3.2).

$$p(v_{ix}) = \left( \frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[ -\frac{1}{2} \frac{m_i v_{ix}^2}{k_B T} \right] \quad (3.2)$$

Onde  $p(v_{ix})$  corresponde à probabilidade de um átomo  $i$  de massa  $m_i$  ter uma velocidade  $v_{ix}$  na direção  $x$  na temperatura  $T$ .

### 3.4. Detalhamento dos Parâmetros e Equações do Campo de Forças

Na dinâmica molecular, configurações sucessivas do sistema são geradas pela integração das leis de Newton de movimento. O resultado é uma trajetória que descreve como as posições e as velocidades das partículas do sistema variam com o tempo. Basicamente, a trajetória é obtida a partir da solução da equação diferencial da segunda lei de Newton (Equação 3.3).

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (3.3)$$

Onde  $\vec{F}_i$  é a força resultante atuando na partícula  $i$ ,  $r_i$  corresponde à posição e  $m_i$ , a massa da partícula  $i$ .

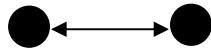
A força atuante em cada átomo do sistema é estimada a partir do gradiente negativo da energia potencial total do átomo devido às interações intermoleculares e intramoleculares entre esse átomo e os demais (Equação 3.4).

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla} V_i \quad (3.4)$$

O campo de forças consiste no conjunto de funções analíticas que estimam as energias potenciais geradas em cada tipo de interação atômica. A seguir serão descritos os modelos de campo de forças, utilizados na presente tese, para determinação da energia potencial dos átomos do elaidato de metila e do ricinoleato de metila durante a simulação molecular.

### 3.4.1. Modelos de Interação Intramolecular

#### I – Oscilação do Comprimento da Ligação Química (*bond stretching*)



O modelo harmônico (Equação 3.5) foi utilizado para estimar a energia potencial associada com a oscilação do comprimento de ligação de todos os átomos das moléculas.

$$V_1 = \frac{k_{ij}}{2} (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 \quad (3.5)$$

Onde,  $k_{ij}$  é a constante de força da ligação  $i-j$ ,  $r_{ij}$  é o comprimento da ligação química  $i-j$  e  $r_{ij}^0$  o comprimento de equilíbrio da ligação  $i-j$ .

Além da sua simplicidade matemática, o modelo harmônico apresenta a vantagem de evitar, caso ocorram instabilidades geradas por altas repulsões ou atrações interatômicas, que haja grandes afastamentos entre os átomos ligados, gerando quebras indesejáveis de ligações químicas. Durante a simulação, quando ocorre um afastamento acentuado entre átomos ligados, a energia potencial desse sistema aumenta consideravelmente, segundo a função quadrática, gerando uma grande força que atua no sentido de baixar essa energia potencial, aproximando os átomos para a distância de equilíbrio.

Vale salientar que o comprimento de equilíbrio ( $r_{ij}^0$ ) não corresponde necessariamente ao que é obtido como resultado da otimização da molécula, uma vez que o processo de minimização da energia potencial da mesma leva em consideração todas as interações atômicas. Assim, é provável se alcançar uma estrutura ótima (menor energia potencial total) para a molécula com um determinado arranjo de ligações que aumente a energia potencial individual de uma ligação, mas que, por exemplo, gere um abaixamento considerável da energia de uma interação coulombica entre dois átomos carregados eletricamente, de tal modo que a energia total seja reduzida.

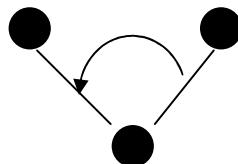
Os comprimentos de equilíbrio são obtidos após a otimização da geometria de moléculas simples que contenham a ligação química em questão, de modo a se atenuar tais efeitos sobre a energia potencial total da molécula.

A Tabela 3.1 apresenta os parâmetros do modelo harmônico utilizado.

Tabela 3.1 – Parâmetros do modelo de potencial harmônico para descrição da oscilação das ligações químicas

Ligaçāo Química	$k_{ij}$ ( $kcal.mol^{-1} \cdot \text{\AA}^{-2}$ )	$r_{ij}^0$ ( $\text{\AA}$ )	Referências
C(sp <sup>3</sup> ) – C(sp <sup>3</sup> )	620	1,526	Cornell <i>et. al</i> (1995)
C(sp <sup>3</sup> ) – C(sp <sup>2</sup> )	634	1,510	Cornell <i>et. al</i> (1995)
C(sp <sup>3</sup> ) – O	490	1,470	Chibba <i>et. al</i> (1997)
C(sp <sup>3</sup> ) – C(carbonila)	634	1,522	Cornell <i>et. al</i> (1995)
C(carbonila) – O	620	1,360	Chibba <i>et. al</i> (1997)
C = C	1098	1,350	Cornell <i>et. al</i> (1995)
C = O	1390	1,210	Chibba <i>et. al</i> (1997)
C(sp <sup>3</sup> ) – OH	640	1,410	Chibba <i>et. al</i> (1997)
O – H	1106	0,960	Chibba <i>et. al</i> (1997)

## II – Oscilação do Ângulo entre Ligações Adjacentes (1 – 2 – 3)



Todos os ângulos das moléculas estudadas foram considerados flexíveis e o potencial gerado pelas suas oscilações foi também descrito pelo modelo harmônico (equação 3.6).

$$V_2 = \frac{k}{2}(\theta - \theta^0)^2 \quad (3.6)$$

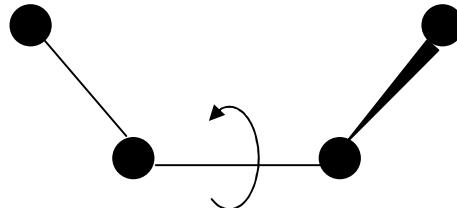
Onde  $k$  é a constante de força, e  $\theta^0$  o ângulo de equilíbrio.

A Tabela 3.2 a seguir apresenta os parâmetros dos ângulos entre as ligações existentes nas duas estruturas.

Tabela 3.2 – Parâmetros do modelo de potencial harmônico para descrição das oscilações dos ângulos entre ligações químicas

Ângulo	$K \text{ (kcal.mol}^{-1}.\text{rad}^2)$	$\theta^\circ \text{ (graus)}$	Referências
H – C(sp <sup>3</sup> ) – H	70	109,5	Cornell <i>et. al</i> (1995)
H – C(sp <sup>3</sup> ) – C(sp <sup>3</sup> )	100	109,5	Cornell <i>et. al</i> (1995)
C(sp <sup>3</sup> ) - C(sp <sup>3</sup> ) - C(sp <sup>3</sup> )	80	109,5	Cornell <i>et. al</i> (1995)
C(sp <sup>3</sup> ) – C(sp <sup>3</sup> ) – C(sp <sup>2</sup> )	80	109,5	Cornell <i>et. al</i> (1995)
C(sp <sup>3</sup> ) – C(sp <sup>2</sup> ) – C(sp <sup>2</sup> )	140	119,7	Cornell <i>et. al</i> (1995)
C(sp <sup>3</sup> ) – C = O	126	120,4	Cornell <i>et. al</i> (1995)
O – C = O	200	125,0	Chibba <i>et. al</i> (1997)
C(sp <sup>3</sup> ) – C – O	200	112,2	Chibba <i>et. al</i> (1997)
C(sp <sup>3</sup> ) – O – C	60	114,0	Chibba <i>et. al</i> (1997)
H – C(sp <sup>3</sup> ) – O	240	109,0	Chibba <i>et. al</i> (1997)
C(sp <sup>3</sup> ) – O – H	110	108,5	Chibba <i>et. al</i> (1997)
C(sp <sup>3</sup> ) – C(sp <sup>3</sup> ) – O (OH)	100	109,5	Chibba <i>et. al</i> (1997)

### III – Oscilação dos Ângulos Diédricos (1-2-3-4)



Para a maior parte das ligações foi usado o modelo do triplo coseno (Equação 3.7) na descrição do potencial de interação em função da rotação do ângulo do diedro.

$$V_3 = \frac{1}{2} \{ A_1 (1 + \cos(\phi)) + A_2 (1 - \cos(2\phi)) + A_3 (1 + \cos(3\phi)) \} \quad (3.7)$$

Os diedros formados pelas ligações: C(sp<sup>3</sup>) – C(sp<sup>3</sup>) – C = O, C(sp<sup>3</sup>) – C – O – C(sp<sup>3</sup>), foram modelados pelo coseno simples (Equação 3.8).

$$V_3 = A[1 + \cos(m\phi - \delta)] \quad (3.8)$$

A Tabela 3.3 a seguir apresenta os parâmetros dos modelos dos diedros.

Tabela 3.3 – Parâmetros do modelo de potencial dos diedros do elaidato e ricinoleato de metila

Diedro (coseno triplo)	$A_1$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	$A_2$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	$A_3$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	Referências
H – C – C – C	0	0	0,280	Allinger <i>et. al</i> (1989)
C – C – C – C	0,185	0,170	0,520	Allinger <i>et. al</i> (1989)
H – C – C = C	0	0	-0,372	Allinger <i>et. al</i> (1989)
H – C – C – O (OH)	1,711	-0,500	0,663	Chibba <i>et. al</i> (1997)
C – C – C – O (OH)	1,711	-0,500	0,663	Chibba <i>et. al</i> (1997)
Diedro (coseno)	A (kcal.mol <sup>-1</sup> )	m	$\delta$ (graus)	Referências
C(sp <sup>3</sup> ) – C(sp <sup>3</sup> ) – C = O	0,130	3	0	Cornell <i>et. al</i> (1995)
C(sp <sup>3</sup> ) – C – O – C(sp <sup>3</sup> )	- 1,175	2	180,0	Cornell <i>et. al</i> (1995)

### 3.4.2. Modelos de Interação Intermolecular

#### I – Interações de van der Waals

Para descrever o potencial gerado pelas interações resultantes de dipolos induzidos e/ou repulsão entre as nuvens eletrônicas dos átomos, foi empregado o modelo de Lennard-Jones (Equação 3.9).

$$V_4 = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.9)$$

Na Equação (3.9),  $\epsilon_{ij}$  é o parâmetro correspondente ao valor mínimo de energia potencial atingido na interação entre as partículas  $i$  e  $j$ ,  $\sigma_{ij}$  representa o parâmetro associado com a soma dos raios dos átomos  $i$  e  $j$  (raio de van der Waals) e  $r_{ij}$  a distância entre os núcleos dos átomos  $i$  e  $j$ .

Vale salientar que o comprimento da cadeia das duas estruturas consideradas nessa tese (19 átomos de carbono) é grande o suficiente para que, devido às alterações conformacionais, naturalmente produzidas por rotações dos átomos em torno das ligações simples, haja aproximação de átomos da própria molécula que estariam inicialmente em partes distantes da cadeia quando na conformação linear. Portanto, foram consideradas também interações de van der Waals intramoleculares na modelagem da energia potencial total da molécula.

Para minimizar o tempo computacional de processamento dos cálculos de energia potencial das interações interatômicas de van der Waals, foi considerado um raio de “corte” igual a 0,98 nm na caixa contendo 91 moléculas do elaidato de metila, que corresponde ao quádruplo do maior comprimento de ligação da molécula. Para átomos cuja distância internuclear seja maior que tal raio de corte, a interação de van der Waals é desprezada, deixando nula a parcela da energia potencial devido a essa interação. Sem o artifício do raio de corte, o cálculo da energia potencial de cada átomo levaria em consideração a interação do mesmo com todos os demais átomos presentes no sistema a ser simulado, o que tornaria o processamento bastante lento, sem um ganho considerável na exatidão da energia potencial, dado que a fraca interação de van der Waals praticamente não atua a grandes distâncias internucleares. Na caixa periódica do elaidato de metila contendo 186 moléculas, considerou-se um raio de corte igual a 1,6 nm. No caso do ricinoleato de metila, a caixa periódica contém 188 moléculas e foi empregado um raio de corte também de 1,6 nm.

Para ilustrar o pequeno alcance das forças de van der Waals, a Figura 3.5 mostra o comportamento da energia potencial em relação à distância entre dois átomos hipotéticos de raio igual a 0,1 nm.

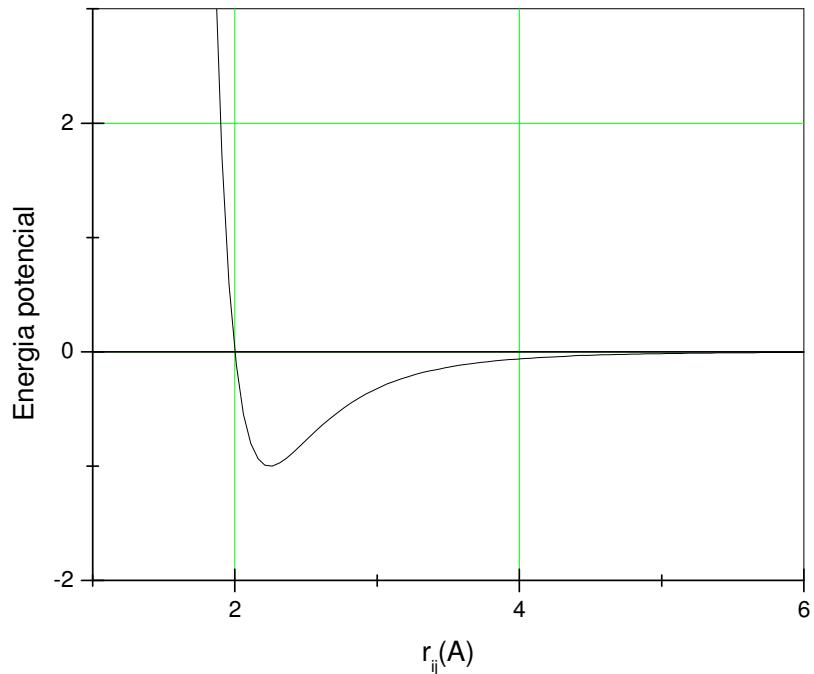


Figura 3.3 – Energia potencial devido à interação de van der Waals entre dois átomos de raio 0,1nm.

Pode-se observar na Figura 3.3 que, a uma distância de 0,5 nm, o potencial é praticamente nulo, o que demonstra o pequeno alcance da interação de van der Waals

A Tabela 3.4 apresenta os parâmetros de van der Waals dos átomos do elaidato de metila e ricinoleato de metila.

Tabela 3.4 – Parâmetros de Lennard-Jones.

Átomo	$\sigma_i$ (Å)	$\epsilon_i$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	Referências
H	2,500	0,030	Chibba <i>et. al</i> (1997)
C(sp <sup>3</sup> )	3,500	0,066	Chibba <i>et. al</i> (1997)
C (RHC =)	3,550	0,076	Chibba <i>et. al</i> (1997)
C (-COO-)	3,750	0,105	Chibba <i>et. al</i> (1997)
O =	2,960	0,210	Chibba <i>et. al</i> (1997)
- O -	2,900	0,140	Chibba <i>et. al</i> (1997)
O (OH)	3,071	0,171	Jorgensen (1986)
H (OH)	0	0	Jorgensen (1986)
C (ligado ao OH)	3,775	0,208	Jorgensen (1986)

Os parâmetros de diâmetro e energia de van der Waals, associados com as interações entre átomos diferentes ( $i$  e  $j$ ), foram estimados por médias aritmética e geométrica respectivamente (Equações 3.10 e 3.11).

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (3.10)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (3.11)$$

## II – Interações entre Polos Fixos

A energia potencial resultante das interações entre cargas parciais fixas foi descrita pelo modelo coulômbico (Equação 3.12).

$$V_5 = k \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.12)$$

Onde  $q$  é a carga elétrica do átomo e  $r_{ij}$  representa a distância entre os átomos  $i$  e  $j$ .

Da mesma forma que nas interações de van der Waals, nas interações coulômbicas foi utilizado o artifício do raio de corte a fim de minimizar o tempo de processamento dos cálculos da energia potencial. Entretanto, como as interações entre cargas fixas são mais fortes que as de van der Waals, seu alcance se torna maior, devendo-se, portanto, utilizar um raio de corte maior. Assim, para a caixa simulada do elaidato de metila, contendo 91 moléculas, foi usado um raio de corte igual a 1,6 nm, enquanto que na caixa contendo 186 moléculas foi considerado um raio de corte igual a 2,1 nm. Este último valor também foi empregado para o raio de corte na caixa contendo 188 moléculas do ricinoleato de metila.

### 3.5. Detalhamento do Processamento da Simulação por Dinâmica Molecular

#### 3.5.1. Algoritmo de Dinâmica Molecular

Após a construção do modelo de campo de forças, com todas as funções analíticas, bem como seus parâmetros, para o cálculo da energia potencial de cada átomo, o próximo passo fundamental foi a seleção do método de integração da equação diferencial da segunda lei de Newton (Equação 3.3), a fim de que, a cada passo durante a simulação, sejam geradas as trajetórias das partículas dentro da caixa de simulação.

A segunda lei de Newton é resolvida numericamente por meio de algoritmos que têm como fundamento o método das diferenças finitas. O algoritmo de Verlet é um dos mais usados para integrar as equações de movimento na simulação de dinâmica molecular (Leach, 1996). O algoritmo de Verlet usa as posições e acelerações no instante de tempo  $t$ ,  $r(t)$  e  $a(t)$ , e as posições das partículas na iteração anterior,  $r(t-\delta t)$ , para estimar as novas posições no instante  $t+\delta t$ ,  $r(t+\delta t)$ . As Equações (3.12) e (3.13) mostram o algoritmo para calcular as novas posições e as velocidades das partículas.

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \delta t^2 a(t) \quad (3.12)$$

$$v(t) = \frac{[r(t + \delta t) - r(t - \delta t)]}{2\delta t} \quad (3.13)$$

Onde  $\delta t$  é o passo da iteração de tempo e  $a$  representa a aceleração da partícula ( $a = \frac{F}{m}$ ).

A escolha adequada do intervalo de tempo entre duas iterações é fundamental para o sucesso da simulação molecular. Caso seja escolhido um intervalo muito pequeno, a trajetória gerada das moléculas pode cobrir de forma limitada o espaço de fases, gerando um custo computacional muito grande para se alcançar uma configuração de equilíbrio que permita a determinação mais precisa das propriedades termodinâmicas. Por outro lado, um grande intervalo de tempo entre dois passos pode gerar instabilidades durante a integração da trajetória das partículas, devido à possibilidade de existirem sobreposições das nuvens eletrônicas de dois átomos o que geraria descontinuidades na energia potencial do sistema. Dessa forma, deve ser selecionado um passo de simulação que seja capaz de descrever todos os movimentos atômicos da estrutura (translação, rotação, torsão e vibração). Como, na presente tese, a dinâmica molecular foi processada considerando as duas moléculas completamente flexíveis, o passo deve ser pequeno o suficiente para representar fielmente os movimentos vibracionais entre os átomos ligados quimicamente, uma vez que tais movimentos correspondem aos de maior velocidade de oscilação.

Segundo Leach (1996), o passo deve ser aproximadamente uma ordem de magnitude menor que o período de oscilação mais curto da molécula que, no caso, corresponde ao movimento vibracional das ligações químicas. O passo de tempo sugerido para cada iteração, na simulação de dinâmica molecular de estruturas químicas, nas quais sejam levados em consideração todos os tipos de movimento da molécula (translação, rotação, torsão, e vibração), é de  $5 \times 10^{-16}$  a  $10^{-15}$  s.

Caso a simulação por dinâmica molecular seja desenvolvida sem nenhum tipo de restrição física, apenas integrando as equações da mecânica newtoniana combinada com o modelo de campo de forças para determinação da aceleração das partículas, o sistema evoluiria com uma quantidade de graus de liberdade que poderia gerar instabilidades durante a simulação, e, consequentemente,

oscilações grandes em propriedades físico-químicas fundamentais, tais como temperatura, pressão e energia interna. As simulações devem naturalmente representar a dinâmica real dos sistemas moleculares bem como a resposta desses sistemas a condições operacionais bem definidas. Em diversas situações reais, principalmente em ensaios experimentais para medição de propriedades físico-químicas, o sistema em estudo é submetido a condições operacionais onde a temperatura, pressão e o número de moléculas são mantidos constantes. Assim, para representar tais condições, deve-se realizar uma simulação com *ensemble* NPT (número de moléculas, pressão e temperatura constantes). Nessa simulação, devem se acrescentar sub-rotinas, conhecidas como termostatos e barostatos, que, combinadas com o algoritmo de integração das leis de movimento, sejam capazes de efetuar correções ou escalonamentos sistemáticos e periódicos nas velocidades e posições dos átomos de modo a equilibrar a temperatura e a pressão, respectivamente.

Em todas as caixas construídas na presente tese, o algoritmo NVT (número de moléculas, volume e temperatura constantes) foi selecionado para desenvolver a simulação de dinâmica molecular ao longo dos primeiros passos. Dessa forma, mantinha-se, durante a simulação, o volume de vazios grande o suficiente para que houvesse uma maior liberdade rotacional das moléculas, o que garante se alcançar mais rapidamente uma distribuição caótica do sistema, afastando-o da indesejável configuração “cristalina” inicial. Outra vantagem em se utilizar desse artifício consiste na redução da possibilidade de que, durante as rotações livres das moléculas, haja sobreposições entre átomos de moléculas diferentes, causando instabilidades na simulação tão comuns nos primeiros passos, quando o sistema encontra-se ainda distante do seu estado de equilíbrio.

Para realizar a simulação NVT foi escolhido o algoritmo conhecido como termostato de Nosé-Hoover. Nesse algoritmo, as equações de Newton são modificadas para gerar correções ou escalonamentos nas velocidades das partículas (Equação 3.14).

$$\frac{d\vec{v}(t)}{dt} = \frac{\vec{f}(t)}{m} - \chi(t)\vec{v}(t) \quad (3.14)$$

Na equação (3.14),  $\chi$  é um fator que representa um coeficiente de atrito que altera as velocidades das partículas em função da diferença entre as energias cinéticas das mesmas e a energia cinética que está associada com a temperatura do termostato, a qual se deseja atingir durante a simulação. A Equação (3.15) representa o modelo que controla o comportamento temporal do coeficiente de atrito durante a dinâmica molecular.

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{2E_{kin}(t) - 2\sigma}{q_{mass}} \quad (3.15)$$

Na Equação (3.15),  $E_{kin}$  consiste na energia cinética do sistema e  $\sigma$  é o *set-point* da energia cinética, ou seja, a energia cinética desejada para o sistema. O termo  $q_{mass}$  representa a massa do termostato, cujo valor é obtido pela equação (3.16).

$$q_{mass} = 2\sigma\tau_T^2 \quad (3.16)$$

Na equação (3.16), o termo  $\tau_T$  é conhecido como constante de tempo, cujo valor deve ser especificado no início da simulação. Essa constante consiste em um parâmetro de acoplamento cuja magnitude determina quão fortemente o termostato e o sistema estão acoplados. Caso o valor selecionado para  $\tau_T$  seja muito menor que o passo de tempo entre duas iterações, o acoplamento é muito forte, o que evitaria que a temperatura do sistema se afastasse da temperatura desejada durante a simulação. No entanto, vale ressaltar que um valor muito pequeno para a constante de tempo resultaria em fortes oscilações caso a temperatura estivesse distante do patamar desejado, pois, nesse caso, o fator de atrito que corrige as velocidades das partículas seria superestimado, o que resulta naturalmente em uma simulação instável. A constante de tempo também não pode ter um valor muito grande, pois apesar de resultar em oscilações menores, caso a temperatura esteja afastada do valor desejado, resultará em um tempo maior de simulação para haver sua estabilização. Segundo Leach (1997), a constante de tempo deve ser selecionada de tal modo que sua ordem de grandeza seja  $10^3$  vezes maior que o passo de tempo escolhido para a integração das equações de movimento.

A Tabela 3.5 apresenta os principais parâmetros de controle utilizados nas simulações NVT das caixas periódicas estudadas nessa tese.

Tabela 3.5 – Parâmetros de controle selecionados para os primeiros passos das simulações NVT.

Parâmetro	Elaidato de metila	Elaidato de metila	Ricinoleato de metila
Número de moléculas da caixa	91	186	188
Temperatura ( <i>set-point</i> )	293 K	293 K	293 K
Passo de tempo entre duas iterações sucessivas	$10^{-4}$ ps	$10^{-4}$ ps	$10^{-4}$ ps
Número de iterações entre escalonamentos das velocidades	200	200	200
Constante de tempo ( $\tau_T$ )	$10^{-2}$ ps	$10^{-2}$ ps	$10^{-2}$ ps
Raio de corte para o potencial de van der Waals	0,98 nm	1,6 nm	1,6 nm
Raio de corte para o potencial eletrostático	1,6 nm	2,1 nm	2,1 nm
Tempo total de simulação	1 ps	2 ps	2 ps

A próxima etapa consistiu em efetuar a simulação NPT, usando como configuração inicial, a que foi gerada no fim da simulação NVT. O algoritmo escolhido para estabilizar a pressão no nível desejado foi desenvolvido por Melchionna *et al.* (1993), que consiste em uma modificação do algoritmo de Hoover. Nesse algoritmo as posições e as velocidades das partículas do sistema são escalonadas sistematicamente, adotando a mesma filosofia, baseada em coeficientes de atrito, descrita anteriormente no termostato de Nosé-Hoover. Vale salientar que além das correções das velocidades e posições, na aplicação do barostato, o volume da caixa de simulação deve ser periodicamente modificado a fim de direcionar a pressão para o nível desejado. As equações a seguir descrevem o modelo matemático do barostato de Hoover.

$$\frac{d\vec{r}(t)}{dt} = \vec{v}(t) + \eta[\vec{r}(t) - \vec{R}_0] \quad (3.17)$$

$$\frac{d\vec{v}(t)}{dt} = \frac{\vec{f}(t)}{m} - [\chi(t) + \eta(t)]\vec{v}(t) \quad (3.18)$$

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{2E_{kin}(t) - 2\sigma}{q_{mass}} \quad (3.19)$$

$$q_{mass} = 2\sigma\tau_T^2 \quad (3.20)$$

$$\frac{d\eta(t)}{dt} = V(t) \frac{P - P_{ext}}{p_{mass}} \quad (3.21)$$

$$p_{mass} = 2\sigma\tau_P^2 \quad (3.22)$$

$$\frac{dV(t)}{dt} = [3\eta(t)]V(t) \quad (3.23)$$

O parâmetro  $\eta$  representa o coeficiente de atrito do barostato,  $\vec{R}_0$  é o vetor posição do centro de massa do sistema,  $q_{mass}$  e  $p_{mass}$  são as massas do termostato e do barostato,  $\tau_T$  e  $\tau_P$  são as constantes de tempo para flutuações da temperatura e da pressão respectivamente,  $P$  é a pressão instantânea do sistema e  $P_{ext}$  é a pressão do barostato que consiste no valor desejado para o sistema,  $V$  é o volume do sistema.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados das simulações NPT, bem como todos os detalhes práticos e parâmetros empregados no desenvolvimento das mesmas, dentre podem-se citar o tempo de simulação, constantes de tempo de barostatos e termostatos e raios de corte. Como tais parâmetros foram adaptados ao longo das simulações, de acordo com os resultados da dinâmica da energia e da temperatura, torna-se mais adequado sua apresentação no capítulo de resultados.

#### 4.5.2. Programa de Simulação de Dinâmica Molecular

O *software* escolhido para o desenvolvimento da simulação de dinâmica molecular foi o DL-POLY, versão 3.04, desenvolvida por Smith & Todorov (2005). O DL-POLY é um *software*, escrito em linguagem FORTRAN 90, constituído por diversas sub-rotinas, programas e arquivos de dados desenvolvidos para facilitar simulações de dinâmica molecular de macromoléculas, polímeros e soluções, em computadores de processamento paralelo de alto desempenho. O DL-POLY suporta realizar simulações de caixas periódicas contendo até 30.000 átomos.

O DL-POLY requer basicamente três arquivos de entrada para iniciar a simulação por dinâmica molecular, conhecidos como CONTROL, CONFIG e FIELD, que devem ser construídos pelo usuário. O arquivo CONTROL define todas as variáveis de controle para a execução da simulação, por meio do uso de diretivas e palavras-chave. Dentre as variáveis definidas nesse arquivo, citam-se a temperatura, pressão, número total de iterações, intervalo de tempo do passo, número de iterações na etapa de equilíbrio da temperatura e pressão, raios de corte, tipo de *ensemble* (NVT, NPT, NVE, etc), constantes de tempo para termostatos e barostatos, além de parâmetros que controlam quais e como serão impressos os resultados ao longo e no final da simulação. O Anexo I apresenta um dos arquivos CONTROL que foram utilizados na presente tese.

No arquivo CONFIG são definidas as dimensões da caixa periódica, o tipo de geometria da caixa, as coordenadas, velocidades e forças de cada um dos átomos do sistema a ser simulado. O Anexo II apresenta uma parte de uma dos arquivos CONFIG utilizado no presente estudo.

O arquivo FIELD contém todas as informações referentes ao campo de forças definido para o cálculo das energias potenciais de cada átomo do sistema durante a simulação. O Anexo III apresenta o arquivo FIELD utilizado para a molécula do oleato de metila no presente estudo. No FIELD, são definidas as massas atômicas e cargas parciais de todos os átomos da molécula a ser simulada, bem como os parâmetros geométricos da mesma, tais como comprimentos de ligações,

ângulos entre ligações e ângulos diédricos. No FIELD, existe a opção de manter fixos os parâmetros geométricos da molécula durante a simulação, deixando-a total ou parcialmente rígida.

Para desenvolver as simulações no DL-POLY foi usada uma máquina com processador AMD *dual-core* de 64 bits com 3 GHz de velocidade. Foram utilizados 4 GB de memória RAM e 160 GB de memória dividida em dois HD's de 80 GB cada.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### 4.1. Otimização da Geometria do *trans*-Oleato de Metila (elaidato de metila) e do Ricinoleato de Metila

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam as estruturas otimizadas das moléculas do elaidato de metila e ricinoleato de metila, após a aplicação do método semi-empírico AM1 na resolução das equações da mecânica quântica e determinação da energia dos orbitais moleculares da estrutura. O algoritmo selecionado para otimização da geometria das estruturas, a fim de se atingir o mínimo de energia total, foi o gradiente conjugado de Polak-Ribiere (Khoda & Storey, 1993). O valor limite de 0,01 kcal/Å.mol foi selecionado para o gradiente da energia como condição de parada do processo iterativo de otimização.

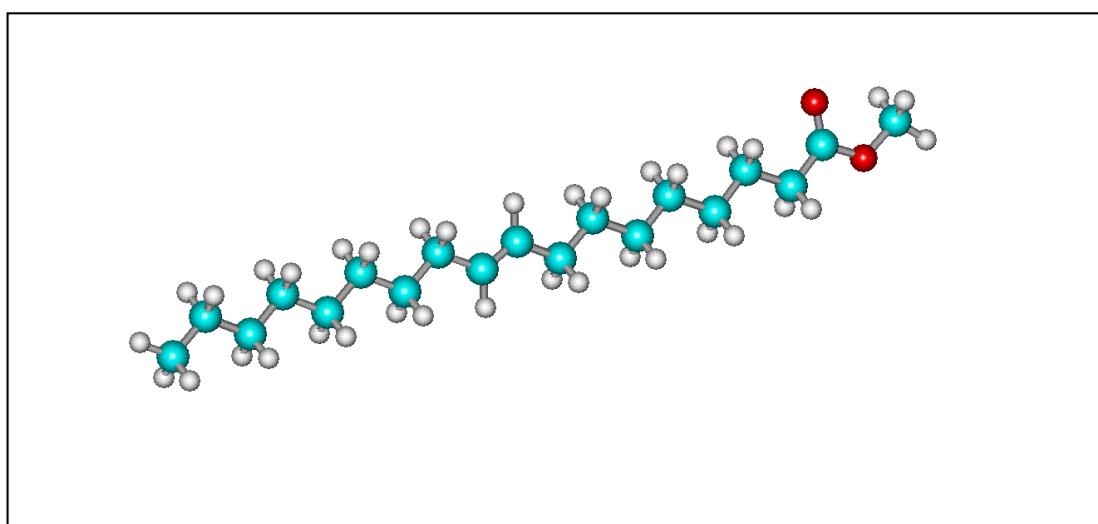


Figura 4.1 – Estrutura otimizada do *trans*-oleato de metila. ( ● carbono, ○ hidrogênio, ● oxigênio)

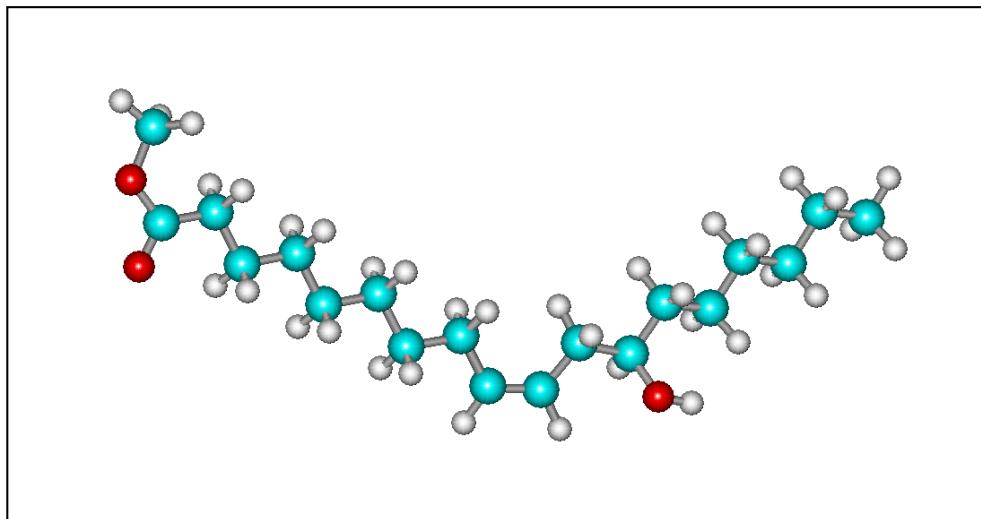


Figura 4.2 – Estrutura otimizada do ricinoleato de metila.

As Tabelas 4.1 e 4.2 contêm o resumo dos parâmetros de controle e resultados do processo de otimização da geometria das moléculas.

Tabela 4.1 – Parâmetros e resultados do processo de otimização da molécula do elaidato de metila.

<b>Parâmetro ou Resultado</b>	<b>Descrição ou Valor</b>
Método de otimização	Polak-Ribiere (gradiente conjugado)
Modelo para cálculo de energia dos orbitais moleculares	AM1 (Austin Model 1)
Gradiente de energia correspondente à condição de parada	0,01 kcal/mol.Å
Número total de iterações	201
Gradiente de energia obtido no último passo	0,0095 kcal/mol.Å

Tabela 4.2 – Parâmetros e resultados do processo de otimização da molécula do ricinoleato de metila.

<b>Parâmetro ou Resultado</b>	<b>Descrição ou Valor</b>
Método de otimização	Polak-Ribiere (gradiente conjugado)
Modelo para cálculo de energia dos orbitais moleculares	AM1 (Austin Model 1)
Gradiente de energia correspondente à condição de parada	0,01 kcal/mol.Å
Número total de iterações	340
Gradiente de energia obtido no último passo	0,008 kcal/mol.Å

Como resultado do processo de otimização da geometria molecular, foram também obtidas as cargas elétricas parciais de cada um dos átomos das duas estruturas, constantes nas Tabelas 4.3 e 4.4.

Tabela 4.3 – Cargas parciais dos átomos do elaidato de metila após otimização da sua geometria pelo método semi-empírico AM1.

Átomo (Grupo-CH <sub>3</sub> )	C1	H3	H4	H5
Carga	- 0.210	0.072	0.072	0.072
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C2	H6	H8	-
Carga	- 0.159	0.078	0.078	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C7	H10	H11	-
Carga	- 0.158	0.079	0.079	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C9	H13	H14	-
Carga	- 0.158	0.079	0.079	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C12	H16	H17	-
Carga	- 0.158	0.079	0.079	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C15	H19	H20	-
Carga	- 0.158	0.079	0.079	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C18	H22	H23	-
Carga	- 0.155	0.079	0.083	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C21	H25	H26	-
Carga	- 0.131	0.084	0.087	-
Átomo (Grupo-CH)	C24	H28	-	-
Carga	- 0.166	0.120	-	-
Átomo (Grupo-CH)	C27	H29	-	-
Carga	- 0.168	0.120	-	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C30	H32	H33	-
Carga	- 0.131	0.082	0.087	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C31	H35	H36	-
Carga	- 0.155	0.081	0.083	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C34	H38	H39	-
Carga	- 0.158	0.079	0.081	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C37	H41	H42	-
Carga	- 0.157	0.084	0.079	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C40	H44	H45	-
Carga	- 0.160	0.080	0.086	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C43	H47	H48	-
Carga	- 0.157	0.106	0.088	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C46	H50	H51	-
Carga	- 0.155	0.117	0.118	-
Átomo (Grupo-COO)	C49	O52	O53	-
Carga	0.300	- 0.352	- 0.282	-
Átomo (Grupo-CH <sub>3</sub> )	C54	H55	H56	H57
Carga	- 0.064	0.100	0.084	0.084

Os números dos átomos constantes na Tabela 4.3 mostrada anteriormente podem ser visualizados na estrutura apresentada na Figura 4.3.

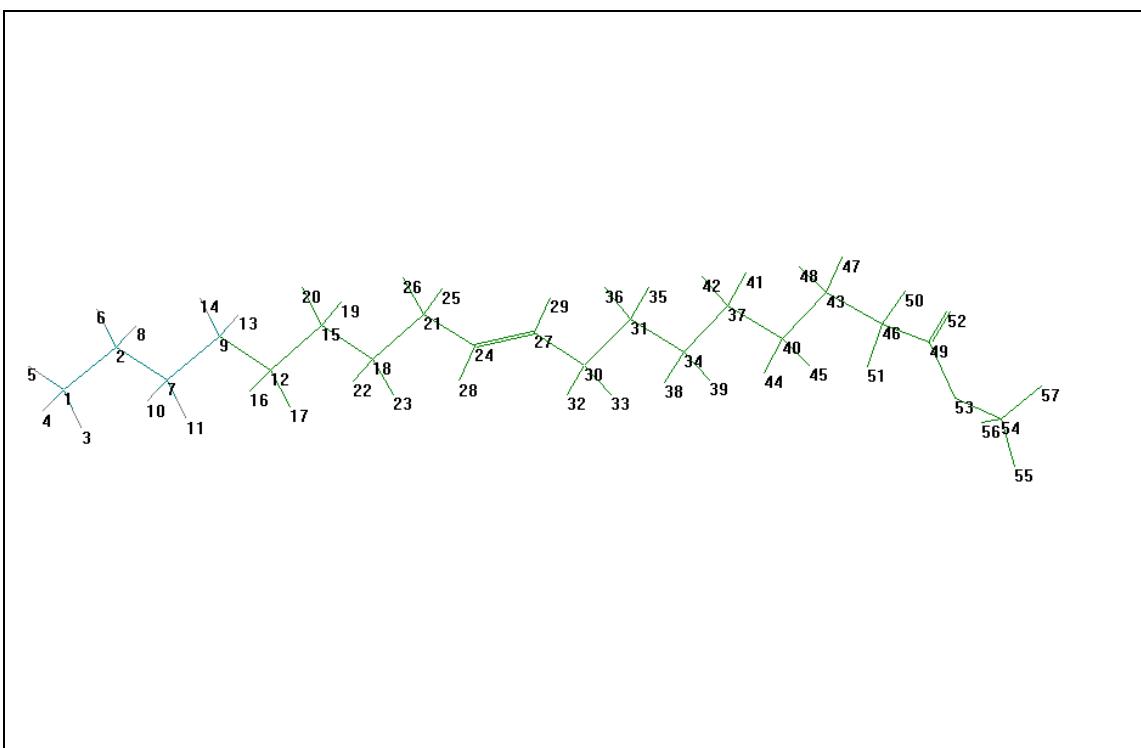


Figura 4.3 – Formula estrutural da molécula do elaidato de metila com visualização dos números associados a cada átomo

Avaliando-se os resultados da distribuição de cargas parciais apresentados na Tabela 4.3, verifica-se, como esperado, que os átomos de carbono pertencentes aos grupos  $\text{CH}_2$  apresentam diferenças ínfimas entre suas cargas elétricas, com exceção dos carbonos assinalados com os números 21 e 30 que estão ligados os carbonos da insaturação. Em relação aos demais, esses átomos de carbono apresentam uma pequena diminuição da sua carga parcial negativa, devido à influência atrativa que a ligação  $\pi$  apresenta. Observa-se na Tabela 4.3 que os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono da insaturação apresentam suas cargas positivas maiores que os átomos de hidrogênio dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , o que evidencia essa influência supramencionada da ligação  $\pi$ . Pode-se observar a forte polarização que ocorre naturalmente no grupo  $\text{COO}$ , devido à alta eletronegatividade dos átomos de oxigênio, fazendo com que o átomo de carbono desse grupo se apresente com carga positiva (+0,300). Nota-se que ambos os átomos de oxigênio se apresentam com carga negativa, sendo maior a carga do oxigênio da dupla ligação ( $\text{C} = \text{O}$ ). Essa polarização

influencia diretamente na intensidade das forças de atração intermoleculares, que por sua vez afetam as propriedades termodinâmicas da substância em estudo. Assim, as cargas elétricas presentes na molécula precisam ser consideradas na composição do campo de forças para uma estimativa mais realística da energia potencial durante a simulação por dinâmica molecular.

Tabela 4.4 – Cargas parciais dos átomos do ricinoleato de metila após otimização da sua geometria pelo método semi-empírico AM1.

Átomo (Grupo-CH <sub>3</sub> )	C1	H24	H25	H26
Carga	- 0.073	0.112	0.069	0.069
Átomo (Grupo-COO)	O2	C3	O4	-
Carga	-0.257	0.293	-0.297	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C5	H27	H28	-
Carga	-0.193	0.110	0.110	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C6	H29	H30	-
Carga	-0.154	0.100	0.100	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C7	H31	H32	-
Carga	-0.158	0.078	0.078	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C8	H33	H34	-
Carga	-0.158	0.084	0.084	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C9	H35	H36	-
Carga	-0.155	0.078	0.078	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C10	H37	H38	-
Carga	-0.156	0.084	0.081	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C11	H39	H40	-
Carga	-0.131	0.085	0.084	-
Átomo (Grupo-CH)	C12	H41	-	-
Carga	-0.175	0.122	-	-
Átomo (Grupo-CH)	C13	H42	-	-
Carga	-0.160	0.135	-	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C14	H43	H44	-
Carga	-0.128	0.088	0.105	-
Átomo(Grupo-CHOH)	C15	H45	O22	H23
Carga	0.031	0.074	-0.327	0.198
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C16	H46	H47	-
Carga	-0.198	0.089	0.096	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C17	H48	H49	-
Carga	-0.160	0.074	0.081	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C18	H50	H51	-
Carga	-0.157	0.080	0.081	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C19	H52	H53	-
Carga	-0.158	0.079	0.079	-
Átomo (Grupo-CH <sub>2</sub> )	C20	H54	H55	-
Carga	-0.159	0.078	0.078	-
Átomo (Grupo-CH <sub>3</sub> )	C21	H56	H57	H58
Carga	-0.211	0.073	0.072	0.072

Os números dos átomos constantes na Tabela 4.4 mostrada anteriormente podem ser visualizados na estrutura apresentada na Figura 4.4.

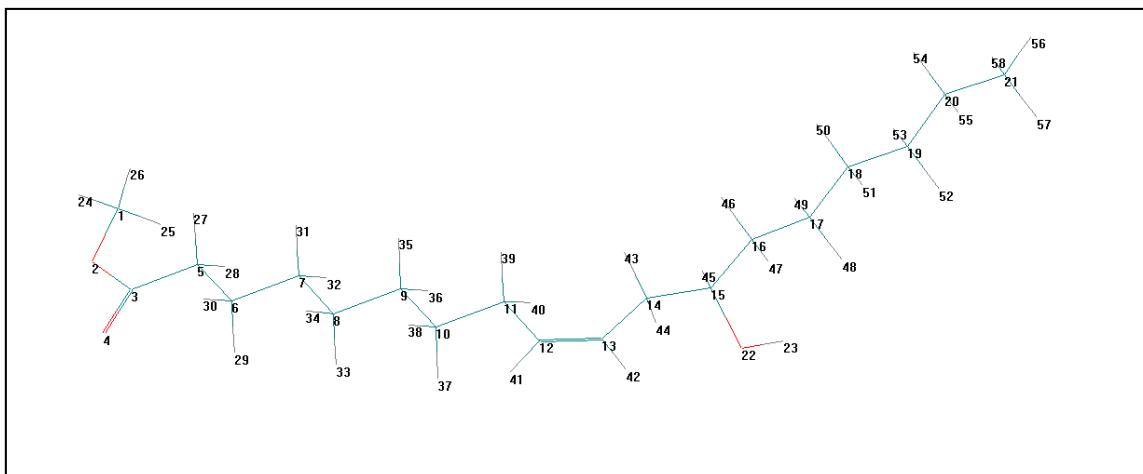


Figura 4.4 – Formula estrutural da molécula do ricinoleato de metila com visualização dos números associados a cada átomo.

Comparando-se os resultados das Tabelas 5.3 e 5.4, é possível notar que a distribuição de cargas elétricas dos grupos CH<sub>2</sub>, ao longo da cadeia carbônica do ricinoleato e do elaidato de metila é praticamente igual. A principal diferença entre as duas estruturas selecionadas reside na presença da hidroxila na molécula do ricinoleato. Como pode ser observado na Tabela 4.4, existe naturalmente uma forte polarização na ligação O-H, observando-se ainda, devido à elevada eletronegatividade do oxigênio, uma inversão do sinal da carga do átomo de carbono ligado a este grupo (C15), em relação aos demais carbonos da cadeia negativamente carregados.

#### 4.2. Pesquisa Conformatinal das Estruturas

As estruturas obtidas no processo de otimização das duas moléculas partiram de uma conformação que o próprio software (*HyperChem*) estabelece no momento da sua construção na área de trabalho. Durante o processo de otimização, são efetuadas, a cada iteração, apenas pequenas modificações nos comprimentos de ligações, bem como nos seus ângulos, no sentido do gradiente negativo da energia potencial. Dessa forma, a otimização, na melhor das hipóteses, permite alcançar apenas um mínimo local no espaço de fases que descreve o comportamento da energia potencial total da estrutura em função dos seus parâmetros geométricos. A estrutura final assim obtida é bem próxima da estrutura inicial proposta pelo próprio *software*.

Assim, para determinar uma estrutura mais estável, faz-se necessário realizar uma pesquisa conformacional, onde os ângulos torsionais são efetivamente alterados, através de rotações dos átomos em torno das ligações simples da cadeia carbônica, de modo a abranger uma maior superfície no espaço de fases, buscando, assim, a estrutura associada ao mínimo global de energia potencial.

O *software* apresenta uma sub-rotina que efetua sistematicamente rotações nos ângulos diédricos, previamente selecionados pelo usuário, para gerar diferentes confôrmeros. A cada rotação, realiza-se a otimização da geometria, encontrando-se o mínimo de energia do confôrmero assim construído. No fim do processo computacional, o *software* fornece uma lista completa dos possíveis confôrmeros da molécula, com suas respectivas energias. O método semi-empírico AM1 foi escolhido para a resolução das equações da mecânica quântica no sentido de estimar a energia das estruturas nessa pesquisa conformacional.

No presente estudo, todos os ângulos diédricos das cadeias carbônicas do elaidato de metila e ricinoleato de metila foram explorados simultaneamente na busca da combinação de ângulos que gerem as estruturas conformacionais mais estáveis. As geometrias dos três confôrmeros mais estáveis do elaidato de metila são apresentadas nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7.

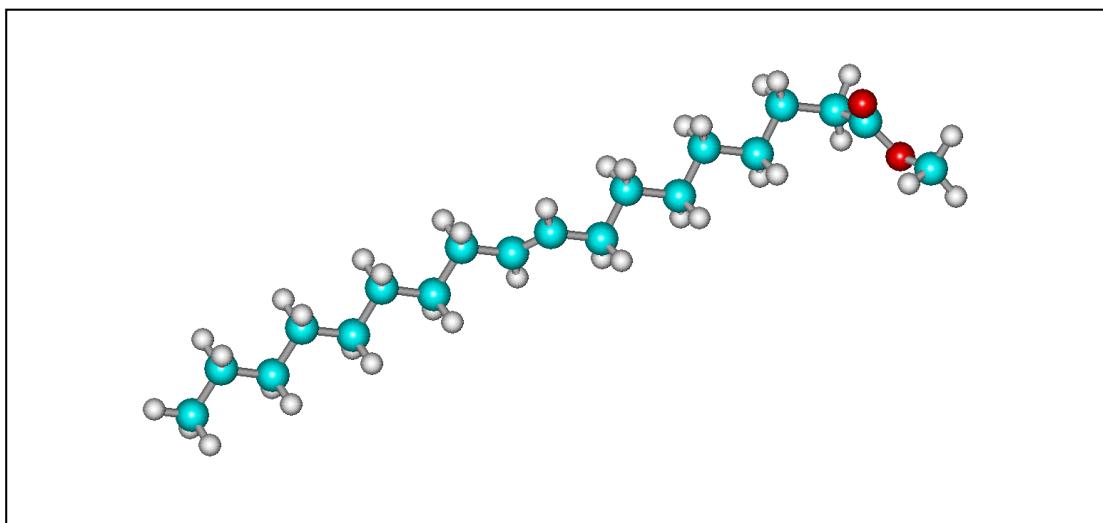


Figura 4.5 – 1º confôrmero mais estável do elaidato de metila obtido na pesquisa conformacional ( $E = -82395$  kcal/mol)

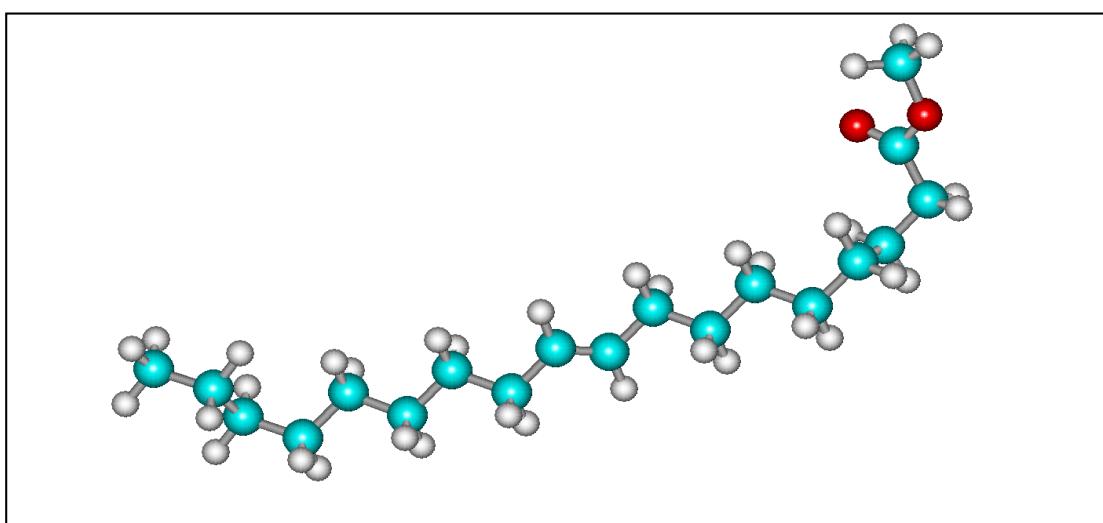


Figura 4.6 – 2º confôrmero mais estável do elaidato de metila obtido na pesquisa conformacional ( $E = -82393$  kcal/mol)

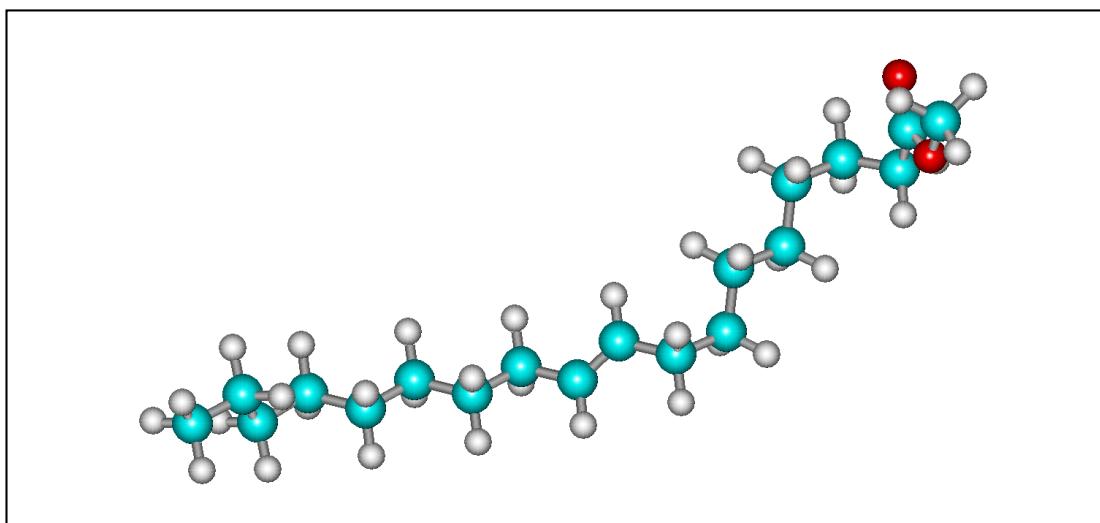


Figura 4.7 – 3º confôrmero mais estável do elaidato de metila obtido na pesquisa conformacional ( $E = -82393$  kcal/mol)

Pode-se observar nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 que, apesar de existirem diferenças significativas na geometria das três estruturas conformacionais mais estáveis do elaidato de metila, as diferenças de energia entre as mesmas são muito pequenas. Esse resultado indica que, no estado líquido, deve existir uma distribuição bastante diversificada de confôrmeros para as moléculas do elaidato de metila.

As Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 mostram a geometria dos três confôrmeros mais estáveis do ricinoleato de metila.

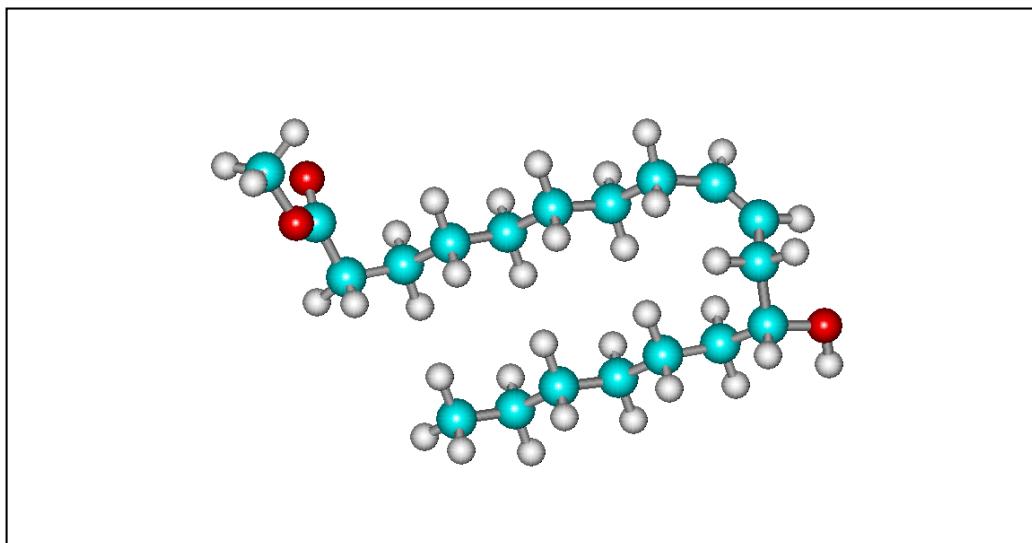


Figura 4.8 - 1º confôrmero mais estável do ricinoleato de metila obtido na pesquisa conformacional ( $E = - 5518,3$  kcal/mol)

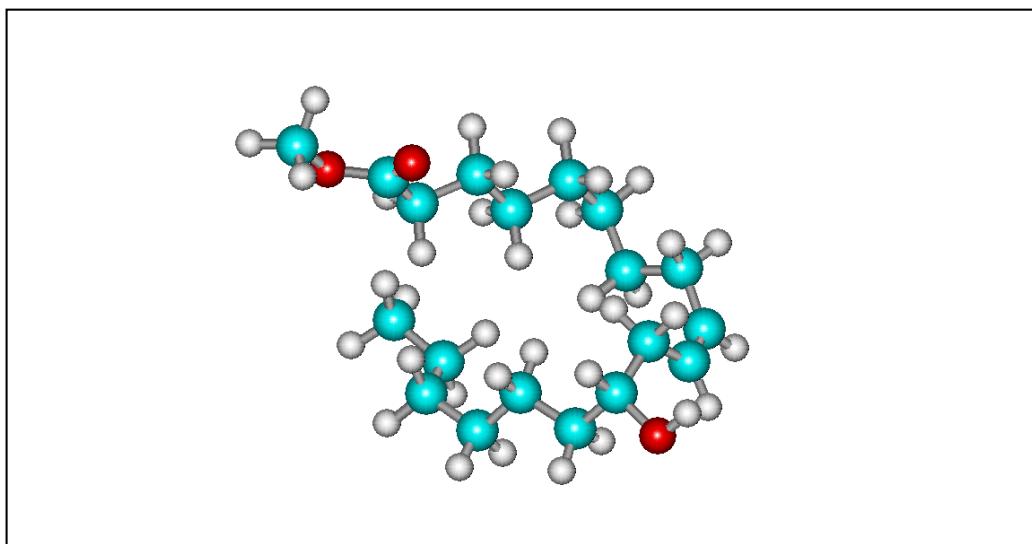


Figura 4.9 - 2º confôrmero mais estável do ricinoleato de metila obtido na pesquisa conformacional ( $E = - 5517,7$  kcal/mol)

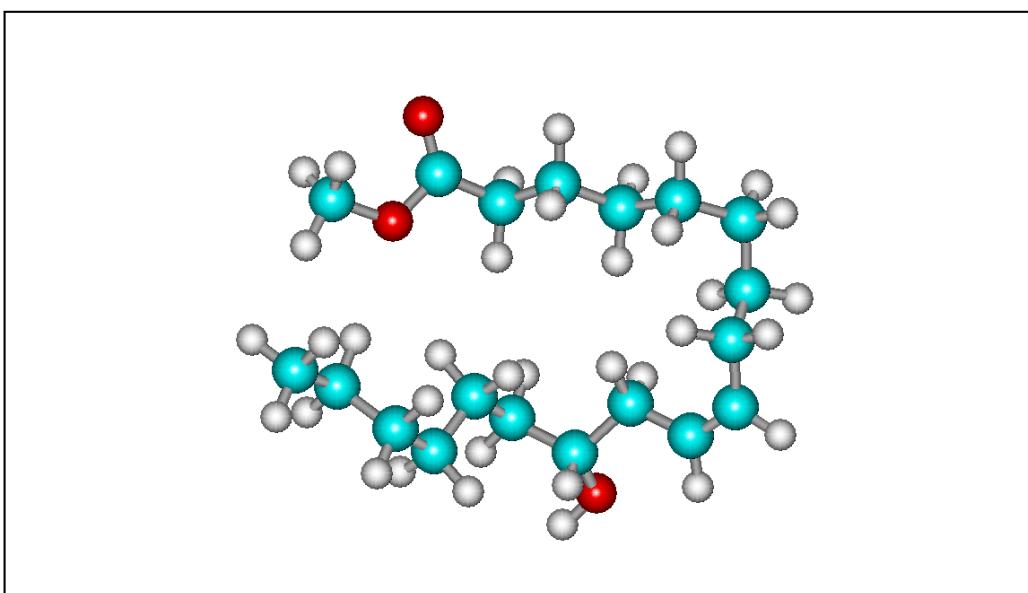


Figura 4.10 - 3º confôrmero mais estável do ricinoleato de metila obtido na pesquisa conformacional ( $E = -5516,7 \text{ kcal/mol}$ )

A observação das figuras anteriores evidencia que, diferentemente do elaidato de metila, o ricinoleato garante uma maior estabilidade quando sua cadeia carbônica apresenta-se fortemente arqueada, gerando uma grande aproximação das duas extremidades da molécula. Este resultado amplia consideravelmente as diferenças entre as duas moléculas selecionadas nessa tese, o que deverá gerar diferenças significativas em propriedades macroscópicas, dentre as quais a viscosidade. Tais diferenças são imprescindíveis na demonstração da eficácia da ferramenta de simulação por dinâmica molecular em predizer propriedades macroscópicas de estruturas distintas.

#### 4.3. Resultados da Simulação por Dinâmica Molecular do Elaidato de Metila (caixa com 186 moléculas)

A simulação por dinâmica molecular do elaidato de metila, na caixa contendo 186 moléculas, foi desenvolvida com um total de 582.000 passos, perfazendo um intervalo de tempo total de 101 ps. A primeira metade desses passos consistiu na etapa de equilíbrio da dinâmica molecular, onde as velocidades e posições das partículas foram periodicamente escalonadas a fim de estabilizar a pressão e a temperatura da caixa, segundo o barostato de Nosé-Hoover. A simulação foi iniciada a partir da caixa com configuração cristalina onde os centros de massa das moléculas estavam distribuídos segundo a célula unitária cúbica de corpo centrado, como mostra a Figura 4.11.

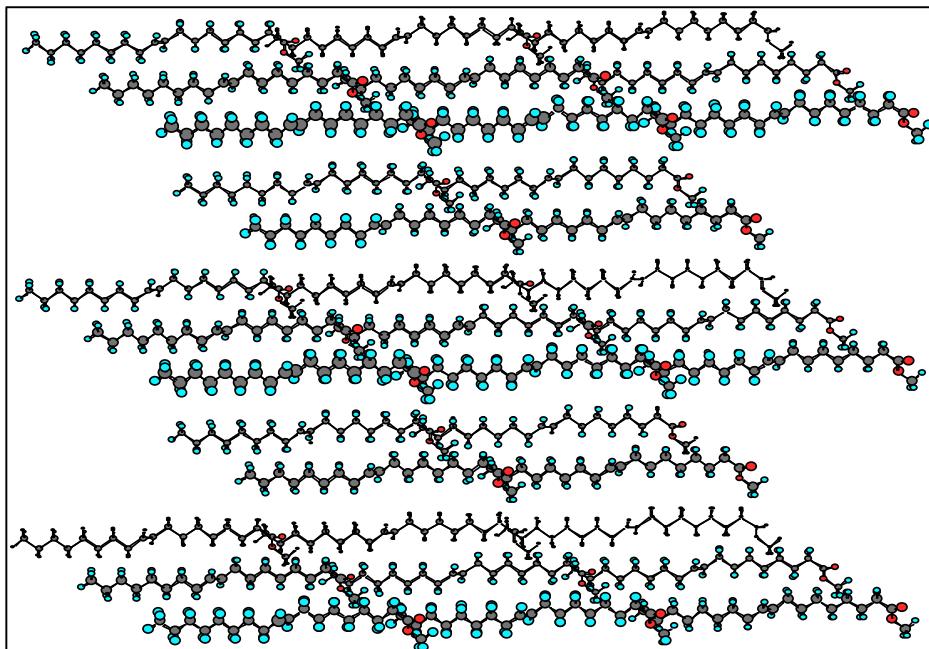


Figura 4.11 – Configuração inicial das 186 moléculas do elaidato de metila dentro da caixa periódica

A configuração inicial foi distribuída em uma caixa cúbica com aresta igual a 28 nm. Na composição do tempo total da dinâmica molecular, foram efetuadas 12 simulações em série, cujas diferenças estavam apenas no valor do *time step*. A configuração final de uma simulação, contendo as coordenadas cartesianas e velocidades das partículas, escritas pelo DL-POLY no arquivo de saída chamado de REVCON, era tomada como sendo a configuração inicial da simulação seguinte (CONFIG).

O objetivo principal da fragmentação da simulação total reside na possibilidade de gerar modificações sistemáticas do valor do *time step* que não seriam possíveis se fosse realizada uma única simulação com a quantidade total de passos escolhidos. Com essa flexibilidade, as primeiras simulações são realizadas com pequeno valor de *time step*, uma vez que o sistema pode estar longe da sua situação de equilíbrio. Um grande valor para o *time step* nas primeiras simulações poderia gerar divergências significativas nas temperaturas e pressões do sistema. Por exemplo, se na configuração inicial, existir uma sobreposição dos raios de van der Waals de duas partículas, de tal modo a formar uma alta energia potencial de natureza repulsiva, um grande valor de *time step*, dentro do qual a força e a aceleração são consideradas constantes, geraria um grande deslocamento de tais partículas resultando, no próximo passo, numa configuração molecular completamente instável. Um pequeno valor para o *time step* ajuda a evitar essas instabilidades que ocorrem, em geral, nos primeiros passos da simulação.

Após uma maior estabilização da energia, temperatura e pressão do sistema, pode-se aumentar o valor de *time step*, nas próximas simulações, a fim de acelerar o processo de otimização da energia, reduzindo assim o custo computacional. A Tabela 4.5 apresenta um resumo da progressão do *time step* ao longo das 12 simulações.

Tabela 4.5 – Variação do *time step* ao longo das simulações NPT da caixa 02.

<b>Simulações</b>	<b><i>Time step</i></b>
1 - 3	0,0001 ps
4	0,0002 ps
5	0,0003 ps
6 - 12	0,0005 ps

A Figura 4.12 apresenta o gráfico do comportamento dinâmico da energia total do sistema ao longo da simulação NPT.

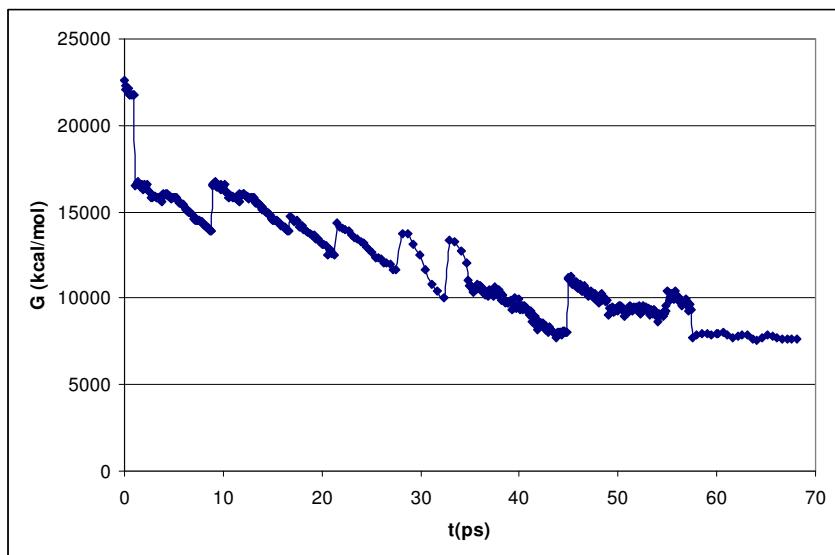


Figura 4.12 – Dinâmica da energia total do elaidato de metila ao longo da simulação NPT da caixa contendo 186 moléculas.

Observa-se na Figura 4.12 que a energia total sofre uma redução gradativa ao longo da simulação alcançando um mínimo estável após aproximadamente 58 ps de tempo. O mínimo de energia livre indica o alcance de uma configuração equilibrada para o sistema que foi simulado. Os saltos energéticos observados na Figura 4.12 demonstram singularidades associadas à transição entre duas simulações sucessivas. Isso ocorreu, pois, a cada simulação, os raios de corte para estimativa das interações de van der Waals e coulômbicas tinham seus valores alterados para se adequar às modificações dos volumes das caixas periódicas durante a simulação NPT. Dessa forma, no cálculo da energia potencial do sistema, as parcelas associadas com as interações intermoleculares eram significativamente alteradas.

Vale salientar que a energia do sistema simulado não é o único parâmetro que deve ser analisado como monitoramento do equilíbrio do sistema, uma vez que o mínimo obtido pode ser apenas um “poço” local de energia livre. Assim, no presente estudo, outros parâmetros foram estudados para se certificar de que a caixa periódica alcançou de fato uma configuração equilibrada e estável. A temperatura, cujo comportamento dinâmico encontra-se mostrado na Figura 4.13, foi um dos parâmetros escolhidos como forma de monitorar a simulação MD.

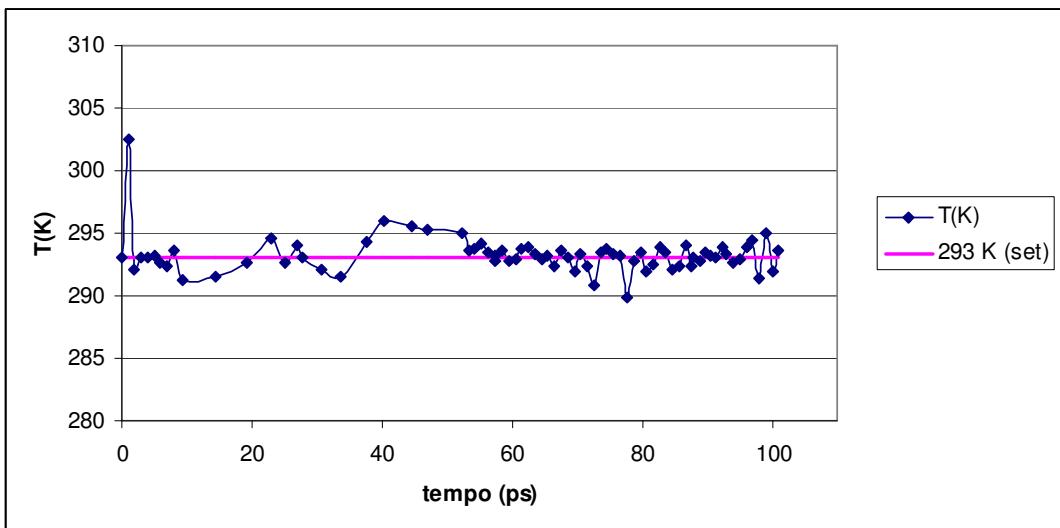


Figura 4.13 – Dinâmica da temperatura da caixa contendo 186 moléculas do elaidato de metila ao longo da simulação NPT ( $T = 293\text{ K}$ ).

Pode-se observar na Figura 4.13 que a temperatura do sistema apresenta-se durante toda a simulação estabilizada com pequenas oscilações em torno do valor desejado de 293 K (20°C). Apenas no início que a temperatura se apresentou um pouco distante do valor de equilíbrio. Após a fase de equilibração da simulação, a temperatura média obtida foi de 293,04K, com desvio padrão igual a 0,89K, que corresponde a apenas 0,3 % do valor médio. O baixo desvio padrão dos dados em relação à média evidencia a efetividade do algoritmo de Nosé-Hoover na sua utilização como termostato, alcançando uma distribuição equilibrada de energias cinéticas das partículas do sistema.

A temperatura do sistema durante a simulação foi estimada pela determinação da energia cinética das partículas dentro da caixa periódica (equação 4.1).

$$E_k = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|}{2m_i} = \frac{k_B T}{2} (3N - N_c) \quad (4.1)$$

Na equação (4.1),  $\vec{p}_i$  e  $m_i$  representam, respectivamente, o momento linear e a massa de cada partícula;  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $N$  é o número de átomos, enquanto  $N_c$  consiste no número total de restrições físicas do sistema. Em simulação por dinâmica molecular, o momento linear total do sistema deve ser igual à zero, uma vez que se considera que a amostra líquida da substância esteja macroscopicamente em repouso. Assim, retiram-se três graus de liberdade do sistema que corresponde às três componentes cartesianas do movimento, o que resulta em  $N_c = 3$ .

A função de distribuição radial (RDF) foi também utilizada para avaliar se a dinâmica molecular atingiu uma configuração equilibrada do estado líquido do elaidato de metila. A função RDF consiste em um parâmetro associado com as características estruturais do sistema molecular, descrevendo como moléculas vizinhas, em torno de cada molécula, se distribuem no espaço. A função de distribuição radial,  $g(r)$ , fornece a probabilidade de encontrar uma dada molécula a uma distância,  $r$ , de uma outra molécula que está no centro de uma esfera de raio  $r$ . Em um cristal perfeito, a função de distribuição radial tem um número infinito de picos estreitos cuja separação e alturas são características do tipo de célula unitária da estrutura. No caso do estado gasoso ideal, o RDF apresenta-se como uma reta praticamente horizontal, dada à falta total de ordem na distribuição espacial das moléculas. O estado líquido apresenta um RDF com comportamento intermediário entre o cristal perfeito e o gás ideal, com pequenos picos a curtas distâncias, que diminuem sua altura a longas distâncias até praticamente permanecer constante. Esse comportamento indica certo grau de ordem a curtas distâncias característica do estado líquido.

Segundo Leach (1996), a análise da RDF durante a simulação representa um excelente parâmetro de monitoramento do estado de equilíbrio do sistema. Na presente tese, a simulação partiu de uma configuração típica de um cristal, com as moléculas completamente alinhadas e com seus centros de massa igualmente espaçados. A análise do RDF, no final da simulação, permite certificar se o sistema se desordenou adequadamente, de tal modo a alcançar o estado líquido natural do mesmo na temperatura escolhida de 20°C. Uma RDF atípica pode ser um indício de que a simulação por MD não atingiu o equilíbrio do sistema. A Figura 4.14 apresenta a função de distribuição radial dos centros de massas das moléculas do elaidato de metila dentro da caixa periódica após um intervalo de 1ps de simulação NPT.

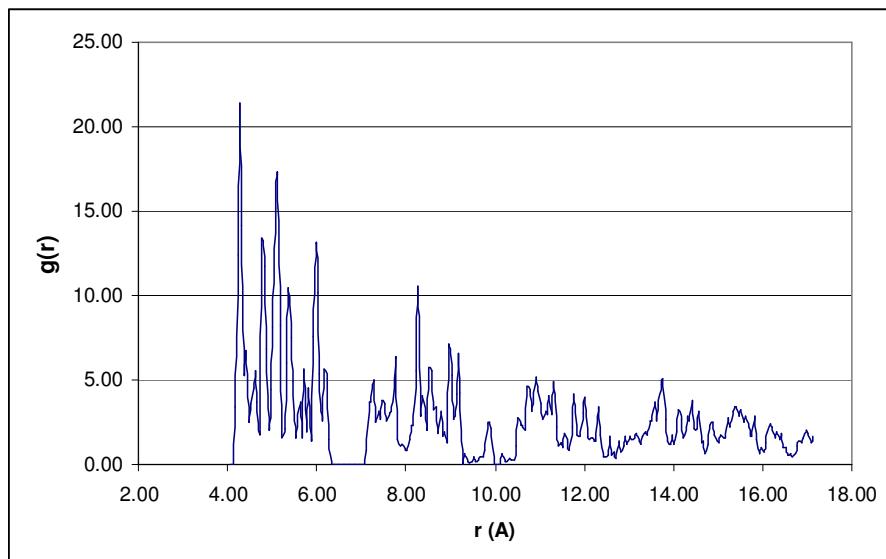


Figura 4.14 – Função de distribuição radial (RDF) dos centros de massas das moléculas de elaidato de metila após 1 ps de simulação NPT na caixa com 186 réplicas.

A Figura 4.15 apresenta a distribuição radial dos centros de massas das moléculas dentro da caixa com configuração obtida na segunda metade do tempo de simulação.

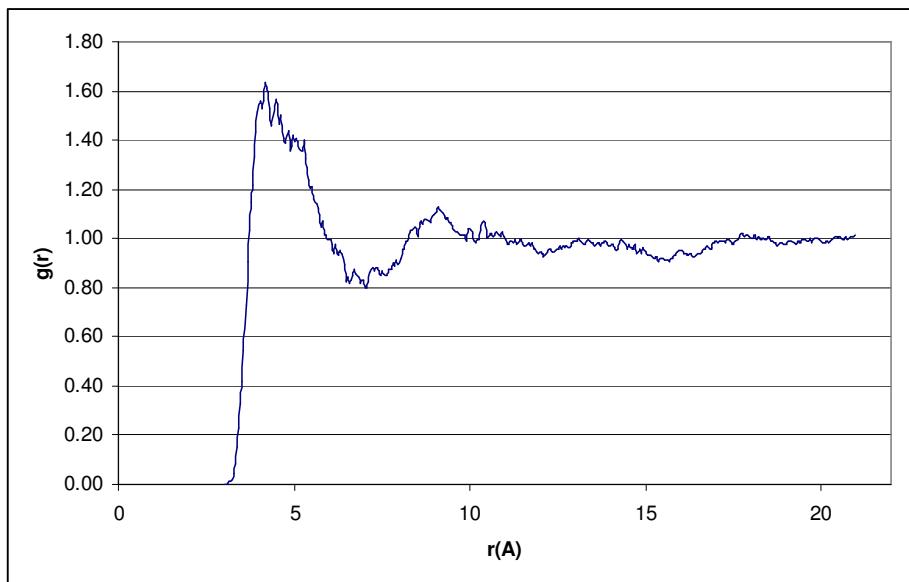


Figura 4.15 - Função de distribuição radial (RDF) dos centros de massas das moléculas de elaidato de metila obtida na segunda metade do tempo de simulação NPT na caixa com 186 moléculas.

Observando-se a Figura 4.14, verifica-se que, após 1 ps de dinâmica molecular, a configuração da caixa periódica mantém uma grande ordem na distribuição espacial dos centros de massas das moléculas, resultado evidenciado pela alternância entre grandes picos e poços de valores nulos na função de distribuição radial. Verifica-se que, mesmos a longas distâncias, existem fortes picos na curva RDF, característica do estado sólido conhecido como ordem de longo alcance. Esses resultados demonstram que ainda existe um espaçamento relativamente regular entre as moléculas do elaidato de metila, o que significa que o intervalo de tempo de apenas 1 ps não foi suficiente para “liquefazer” o cristal.

No final da simulação total, após 101 ps de dinâmica molecular, observa-se, de acordo com a Figura 4.15, que a função de distribuição radial do sistema apresenta um comportamento típico do estado líquido, dada a existência de dois pequenos picos a curtas distâncias radiais, demonstrando a existência de uma ordem de pequeno alcance característica desse estado físico. Nota-se que, ao contrário do RDF do estado cristalino, mostrado na Figura 4.14, a longas distâncias, a função de distribuição radial apresenta-se praticamente constante, sem picos ou poços, evidenciando outra

característica do estado líquido, onde não se estabelece ordem de longo alcance na distribuição espacial das moléculas.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.14 e 4.15 demonstram que, apesar da simulação ter partido de uma configuração, onde as moléculas do elaidato de metila estavam perfeitamente organizadas como em um cristal, o algoritmo de dinâmica molecular, com *ensemble* NPT, convergiu para uma estrutura mais caótica típica do estado líquido.

Segundo Leach (1996), a função de distribuição radial pode ser utilizada como parâmetro eficaz para monitorar o equilíbrio do sistema, inclusive na identificação da presença de duas fases durante a simulação, situação em que o RDF se caracteriza pela presença de um primeiro pico muito largo, associado ao fato do  $g(r)$  não decair para o valor unitário a longas distâncias. Como esse comportamento não foi observado, a existência do estado líquido como única fase do sistema fica comprovada, fato que está de acordo com o estado físico real do elaidato de metila a 20°C temperatura e 1 bar de pressão. O comportamento do RDF atingido no final dos 101 ps de dinâmica molecular é uma evidência do alcance de uma configuração equilibrada para a caixa periódica e, portanto, mais realística, a partir da qual as propriedades físico-químicas do elaidato de metila podem ser estimadas com maior precisão.

O deslocamento médio quadrático dos centros de massas das moléculas é um parâmetro dinâmico que pode ser utilizado como meio de constatar se a rede cristalina sólida, inicialmente construída para dar a partida à simulação, atingiu o estado líquido. A equação (4.2) mostra como se determina esse parâmetro.

$$\Delta r^2(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2 \quad (4.2)$$

Na equação (4.2),  $\vec{r}_i$  representa o vetor posição do centro de massa da molécula  $i$ , enquanto  $N$  consiste no número total de moléculas dentro da caixa periódica.

A Figura 4.16 mostra o deslocamento médio quadrático dos centros de massas das moléculas do elaidato de metila ao longo da simulação NPT.

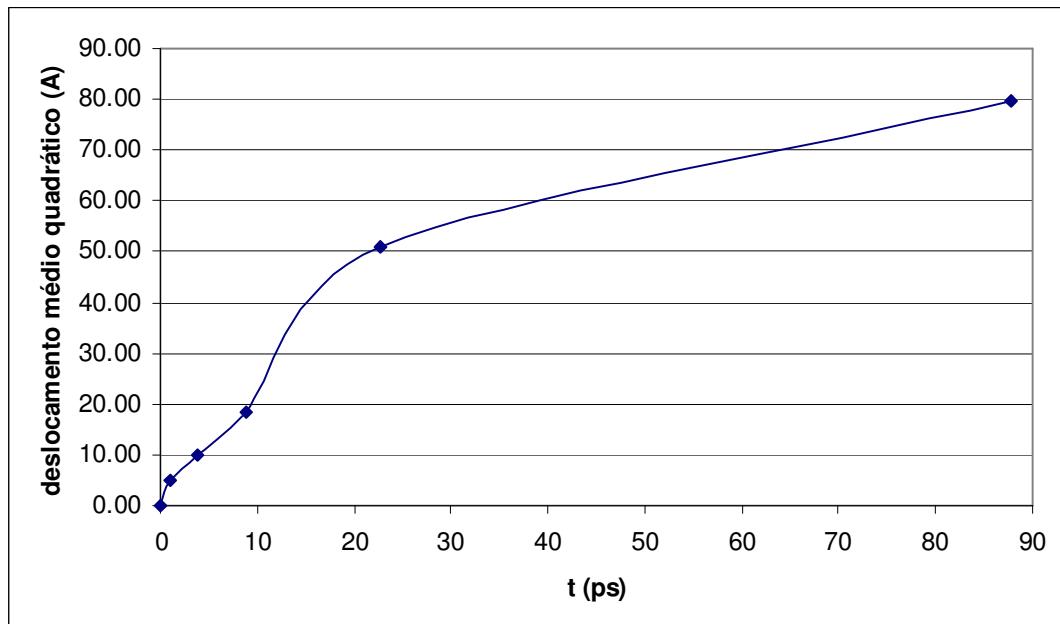


Figura 4.16 – Deslocamento médio quadrático dos centros de massa das moléculas do elaidato de metila ao longo da simulação NPT da caixa contendo 186 réplicas.

Para um fluido, sem nenhuma estrutura regular, o deslocamento quadrático médio gradualmente aumenta com o tempo, dado a existência de graus de liberdade para os movimentos translacionais das moléculas. Diferentemente, em um sólido as partículas apresentam basicamente apenas movimentos vibracionais, o que resulta em um deslocamento quadrático médio com comportamento oscilante em torno de um valor médio ao longo do tempo. Assim, a visualização do resultado, mostrado na Figura 4.16, constata que o sistema, inicialmente cristalino, foi, de fato, transformado em uma configuração típica do estado líquido durante a dinâmica molecular, tornando esse parâmetro mais uma evidência da equilíbrio da estrutura dentro da caixa periódica simulada no presente estudo.

Ao longo da simulação NPT, o comportamento dinâmico do volume da caixa periódica foi acompanhado com o intuito de monitorar e corroborar a equilibração da estrutura do sistema. O gráfico da Figura 4.17 apresenta o resultado desse comportamento.

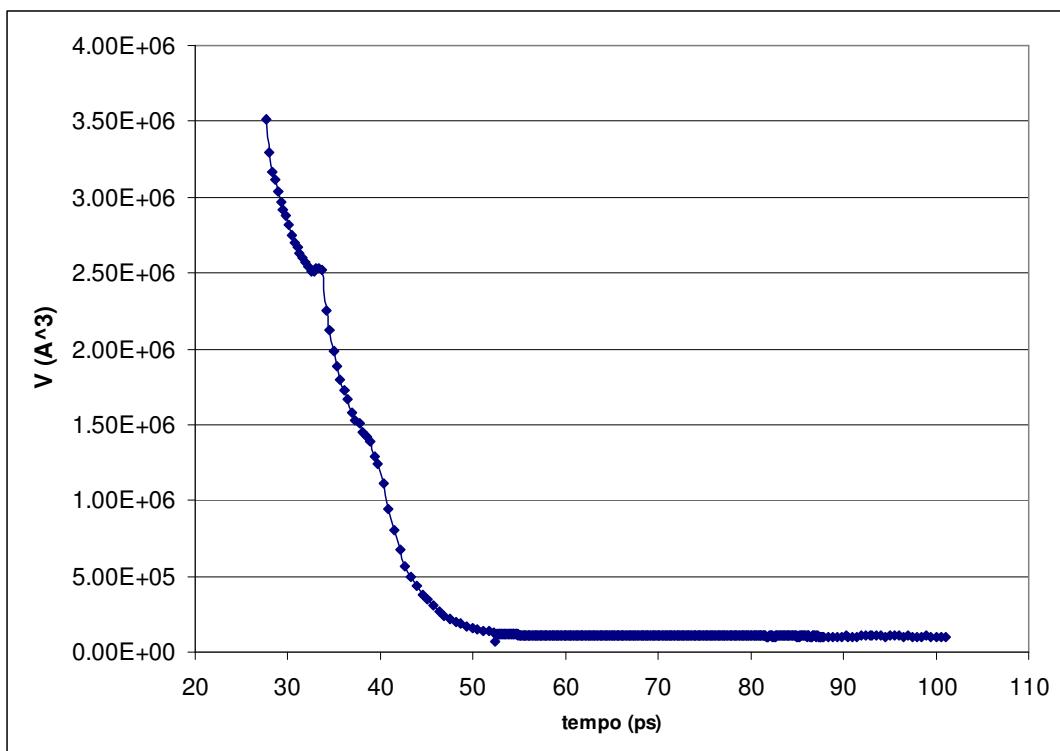


Figura 4.17 – Comportamento dinâmico do volume total da caixa periódica contendo 186 moléculas ao longo da simulação NPT.

Através de uma simples visualização da Figura 4.17, comprova-se uma acentuada queda do volume na primeira metade da simulação total, e uma forte estabilização na outra metade. Como houve uma mudança na ordem de grandeza do volume, a escala apresentada na Figura 4.17 não permite visualizar as flutuações do volume da caixa na segunda metade da simulação, podendo resultar em uma falsa interpretação de que o volume foi realmente estabilizado. Assim, foi construído o gráfico da Figura 4.18 que apresenta a dinâmica do volume ao longo da segunda metade.

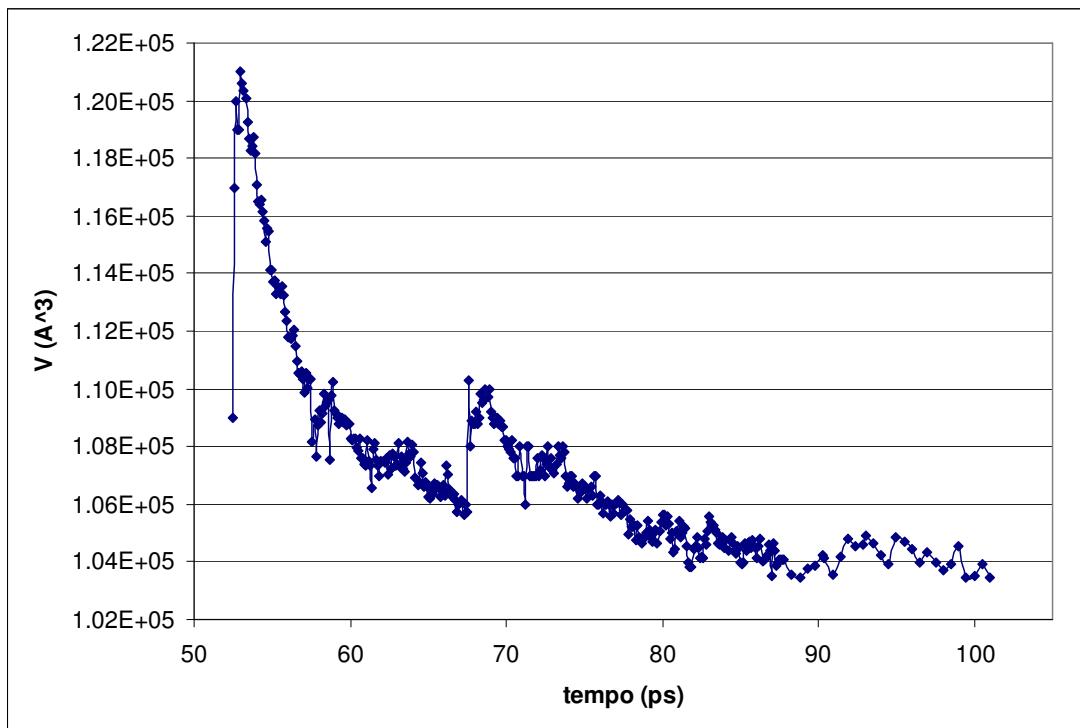


Figura 4.18 - Comportamento dinâmico do volume total da caixa periódica contendo 186 moléculas ao longo da simulação NPT entre 50 e 100 ps.

Verifica-se no resultado mostrado na Figura 4.18 que, de fato, o volume da caixa sofreu uma redução gradativa até atingir uma estabilização, com pequenas flutuações, em cerca dos 15 ps finais da simulação. Esse intervalo foi escolhido para obter o valor médio do volume que foi igual a  $1,0456 \times 10^5 \text{ Å}^3$ , com desvio padrão de  $5,29 \times 10^2 \text{ Å}^3$ , correspondente a uma flutuação de cerca 0,5% em relação ao valor médio. O reduzido valor do desvio padrão é mais um indicativo de que o estado de equilíbrio do sistema foi alcançado no final da simulação.

O resultado do valor médio do volume da caixa, obtido na sua estabilização, corresponde a uma massa específica, para o elaidato de metila a 20°C, igual a  $874,2 \text{ kg/m}^3$ . Comparado ao valor experimental de  $875,0 \text{ kg/m}^3$ , o valor obtido para a massa específica do elaidato, através da simulação por dinâmica molecular, apresentou um desvio relativo de cerca de 0,09%, o que constata a grande eficácia do algoritmo NPT, bem como do campo de forças que foi empregado no presente estudo para estimativa das energias potenciais de interações intra e intermoleculares.

Deve-se salientar que, apesar da pequena complexidade associada com o seu próprio conceito físico, a densidade é uma propriedade físico-química importante para constatação da eficácia da simulação molecular e dos modelos matemáticos que compõem o campo de forças, pois a mesma está diretamente relacionada com a distribuição espacial das moléculas do sistema, que, por sua vez, depende fortemente da magnitude e da distribuição das forças atrativas e repulsivas entre todas as partículas do sistema. Além disso, deve-se lembrar que, durante a simulação, todos os graus de liberdade de movimento das moléculas foram permitidos, deixando-as completamente flexíveis. Assim, a densidade é um reflexo não apenas da distribuição espacial dos centros de massa das moléculas, mas também da forma como as cadeias carbônicas das mesmas se entrelaçam através das rotações dos átomos em torno das ligações simples, que ocorrem por modificações dos ângulos diédricos da cadeia carbônica. Um campo de forças inadequado poderia gerar, devido às forças de natureza atrativas, um entrelaçamento entre as cadeias carbônicas que geraria uma compactação das distâncias entre os centros de massa das moléculas, gerando valores de densidade distantes do valor experimental.

#### 4.4. Distribuição dos Ângulos Diédricos do Elaidato de Metila na Caixa Periódica

Na configuração final da caixa periódica, após o curso total da simulação, foi determinado como cada ângulo diédrico do elaidato de metila estava distribuído entre as réplicas que compõem a caixa. Foi tomada uma amostra de 30 moléculas da caixa periódica, escolhidas de modo completamente aleatório, sendo todos os seus ângulos diédricos calculados. As Figuras 4.19 a 4.50 a seguir mostram a estrutura da molécula do elaidato de metila, onde se encontram destacados, na cor verde, os átomos que compõem cada ângulo diédrico. Logo após cada figura, apresenta-se o histograma mostrando como esse ângulo diédrico está distribuído dentro da amostra escolhida.

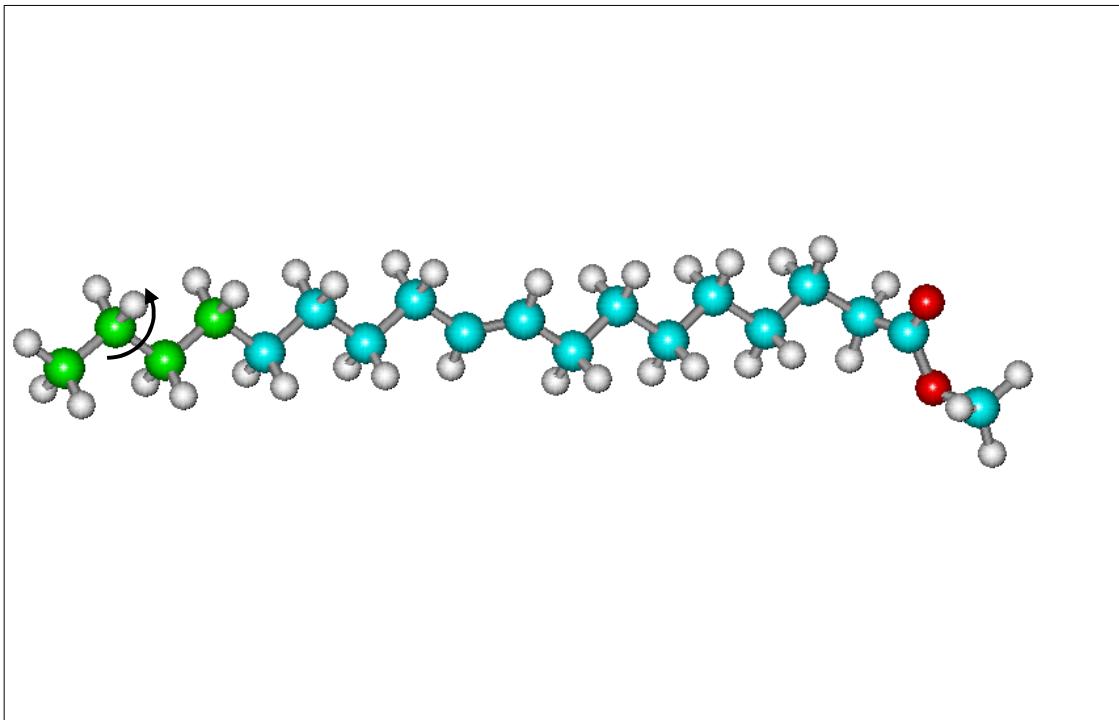


Figura 4.19 – Diedro 1 do elaidato de metila

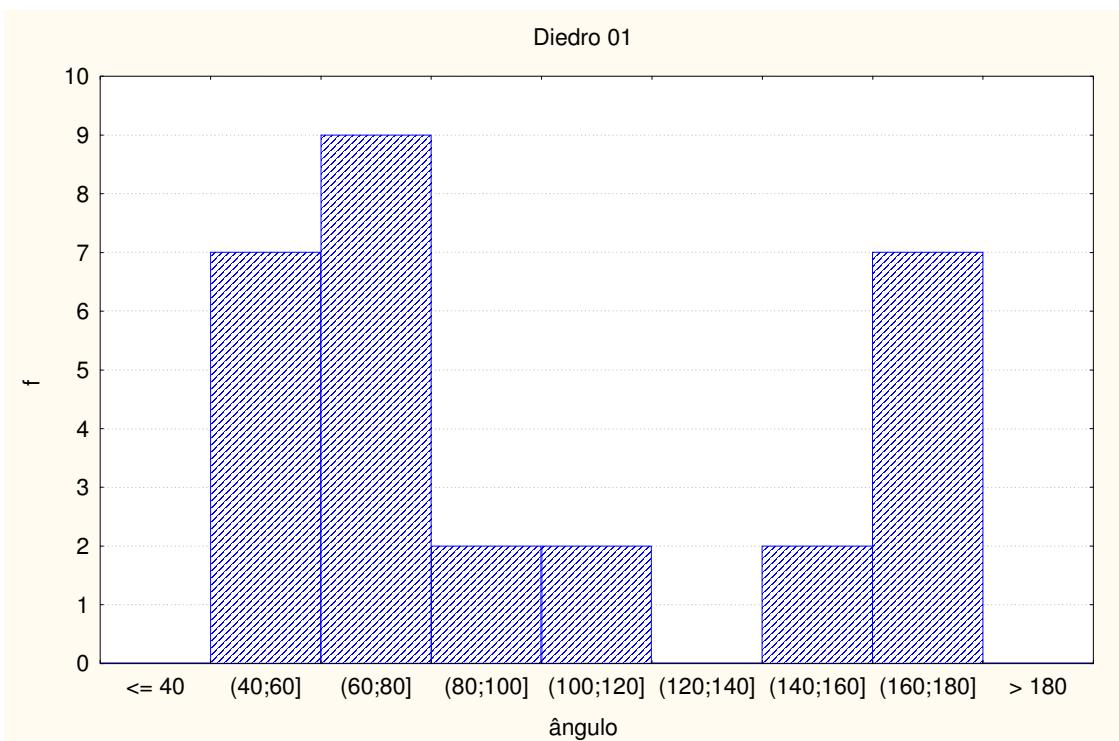


Figura 4.20 – Histograma de distribuição do diedro 1 entre as moléculas no fim da simulação NPT

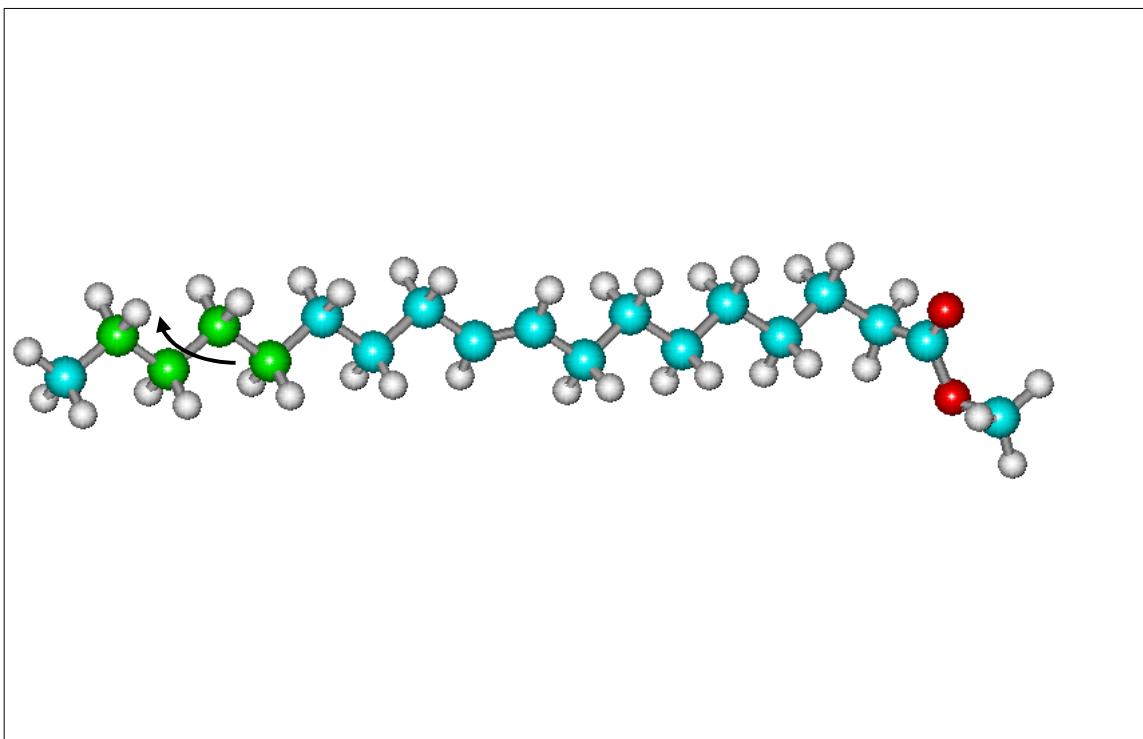


Figura 4.21 – Diedro 02 do elaidato de metila

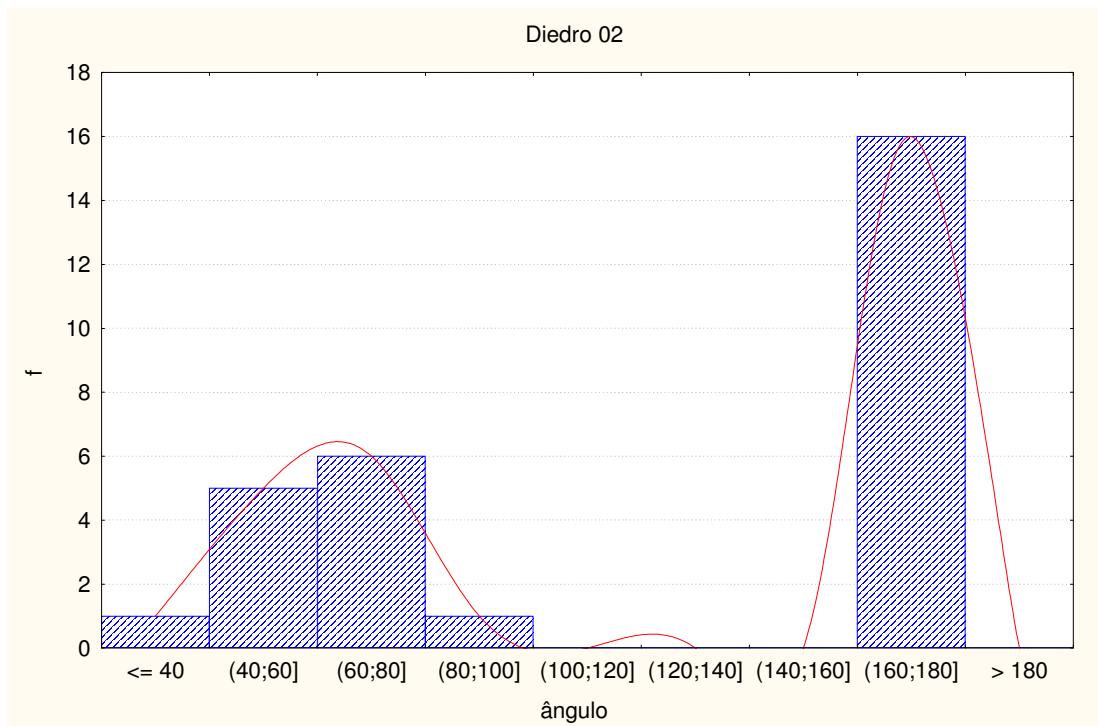


Figura 4.22 – Histograma de distribuição do diedro 2 entre as moléculas no fim da simulação NPT

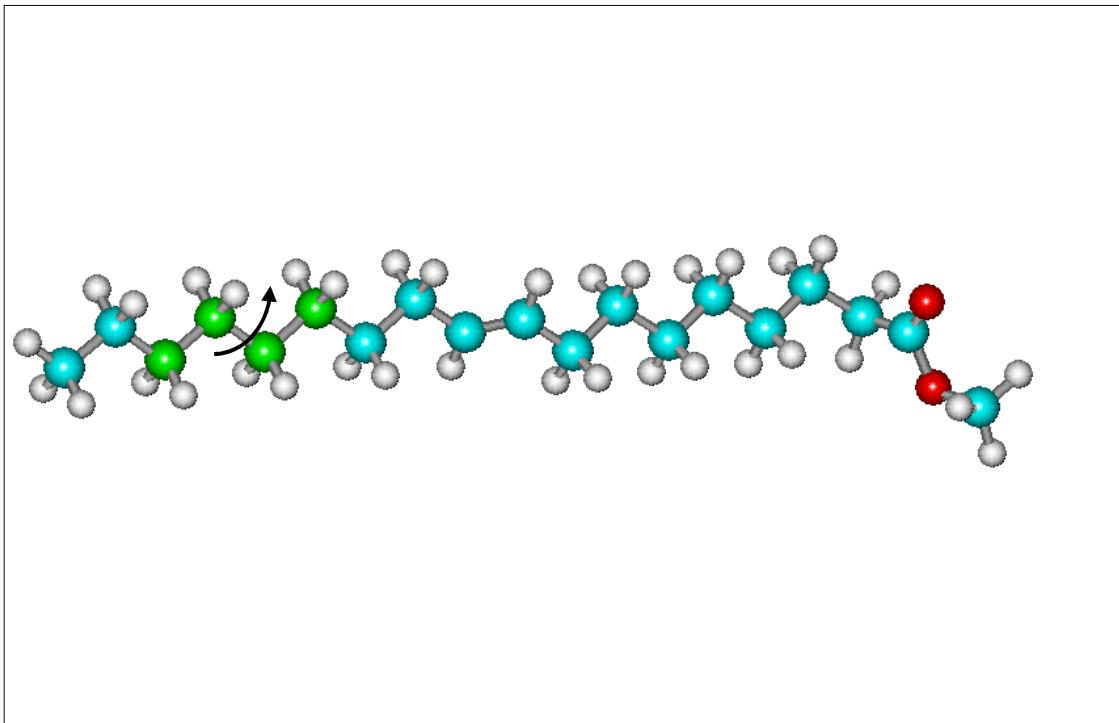


Figura 4.23 – Díedro 3 do elaidato de metila

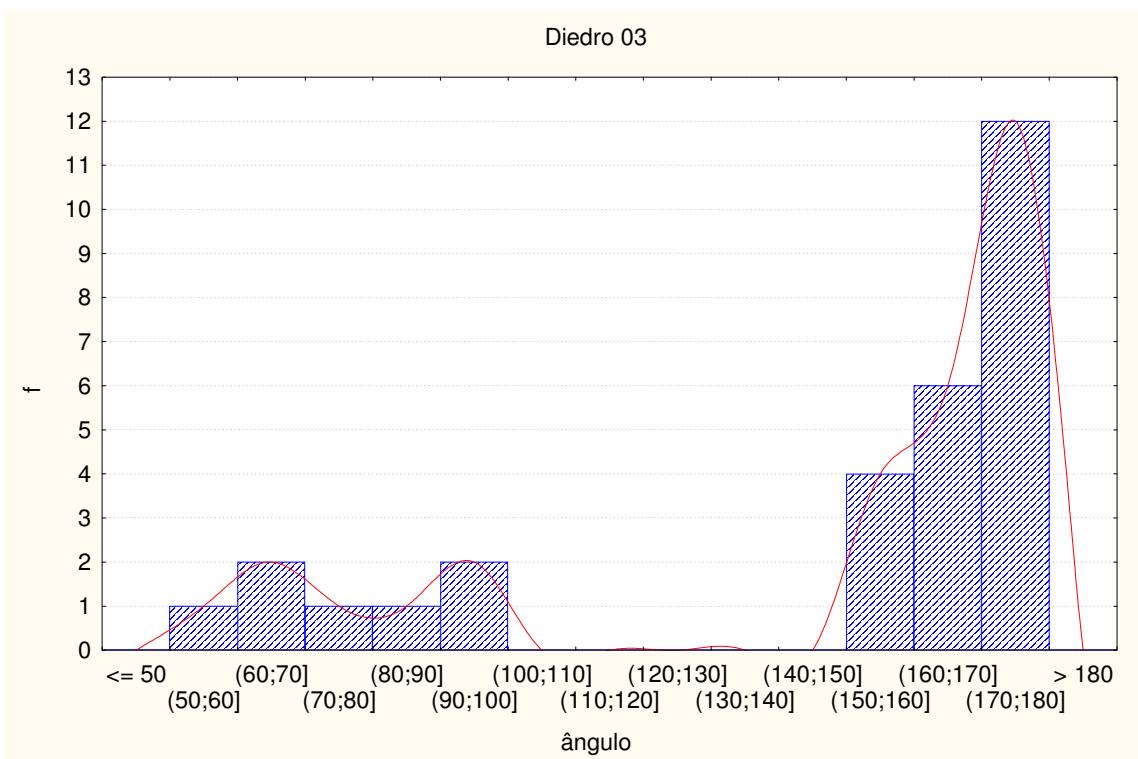


Figura 4.24 – Histograma de distribuição do díedro 3 entre as moléculas no fim da simulação NPT

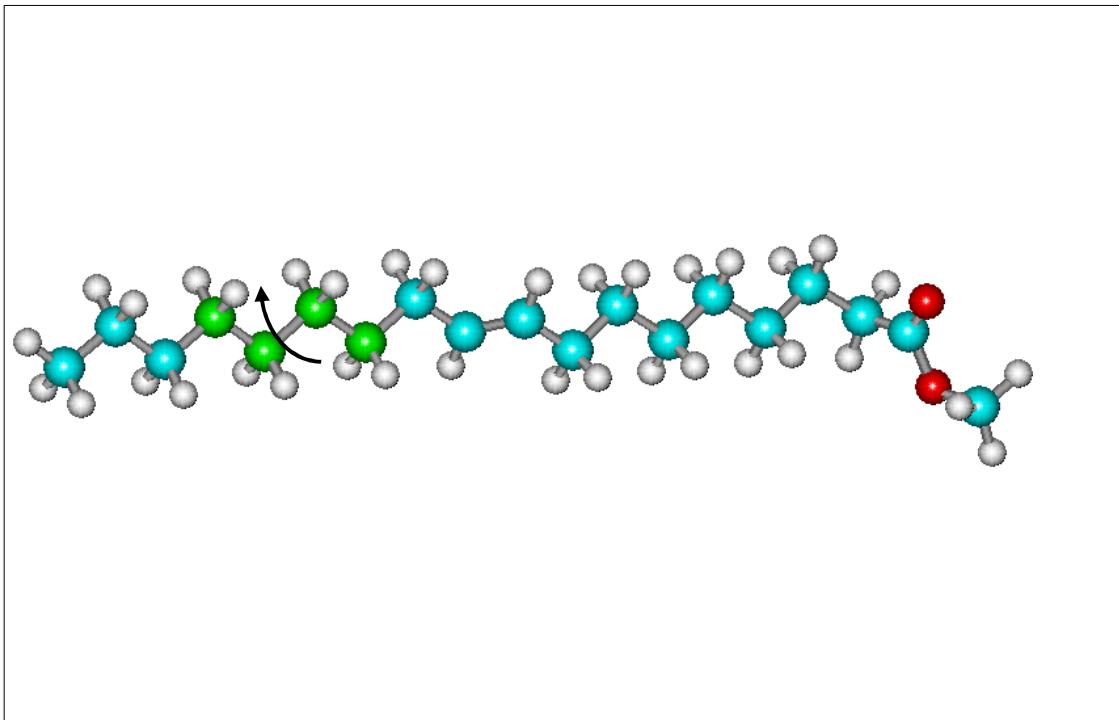


Figura 4.25 – Díedro 4 do elaidato de metila

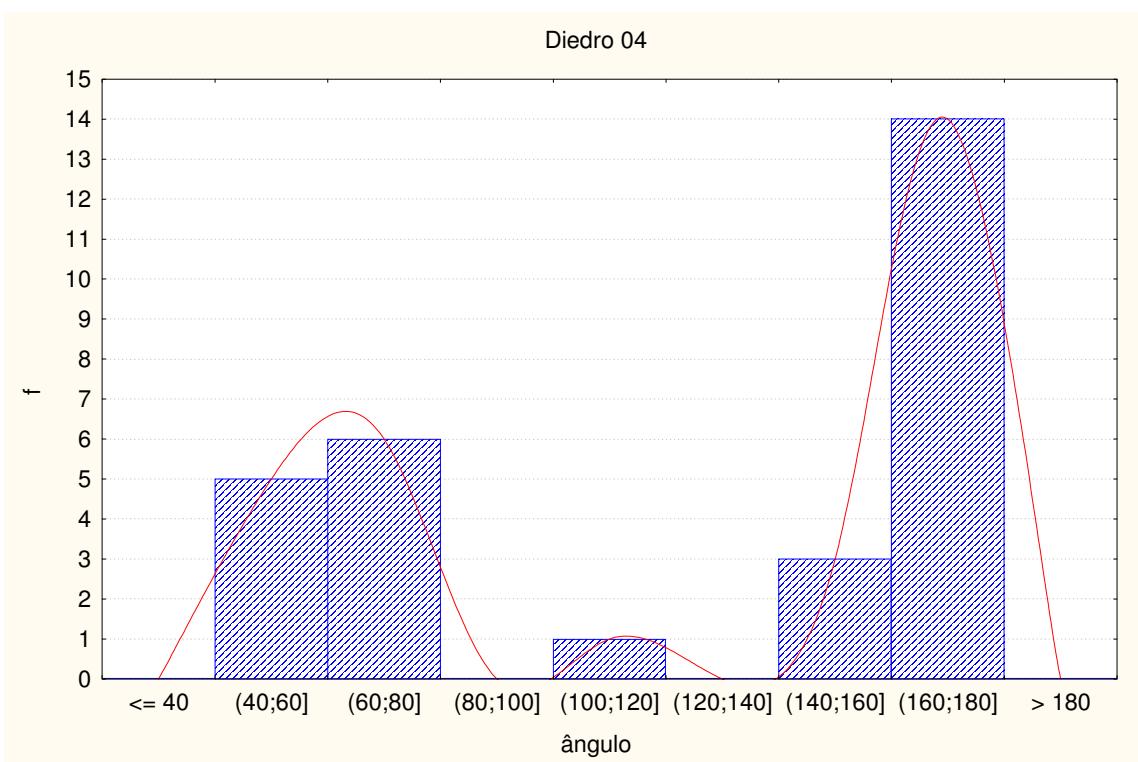


Figura 4.26 – Histograma de distribuição do díedro 4 entre as moléculas no fim da simulação NPT

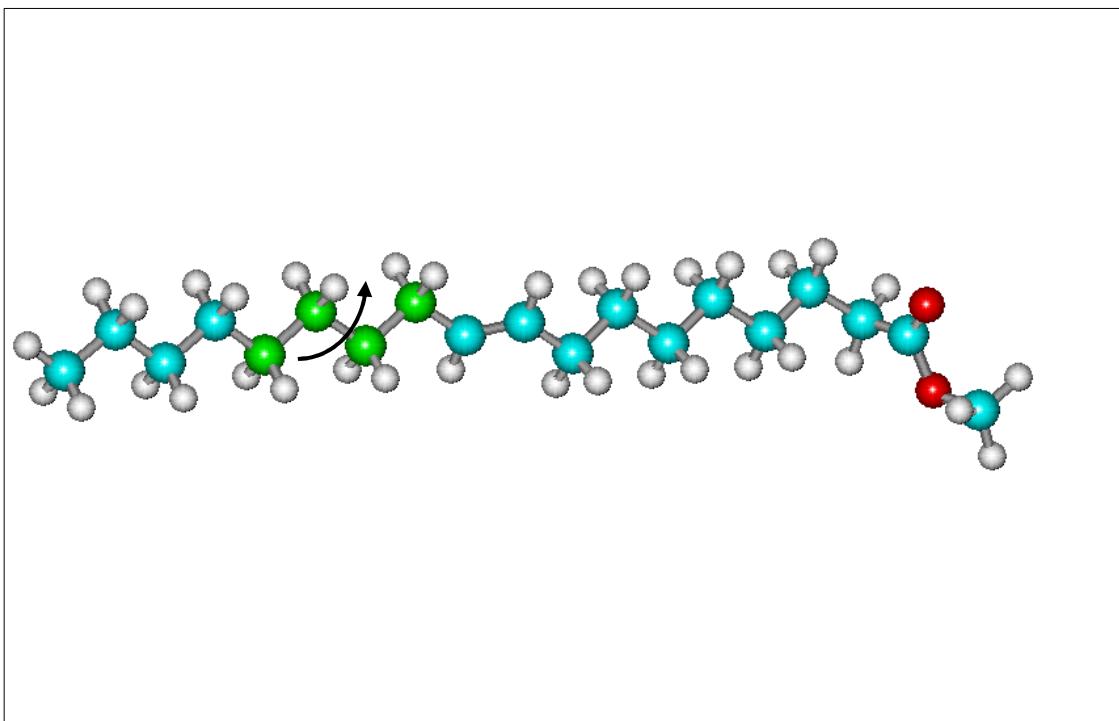


Figura 4.27 – Diedro 5 do elaidato de metila

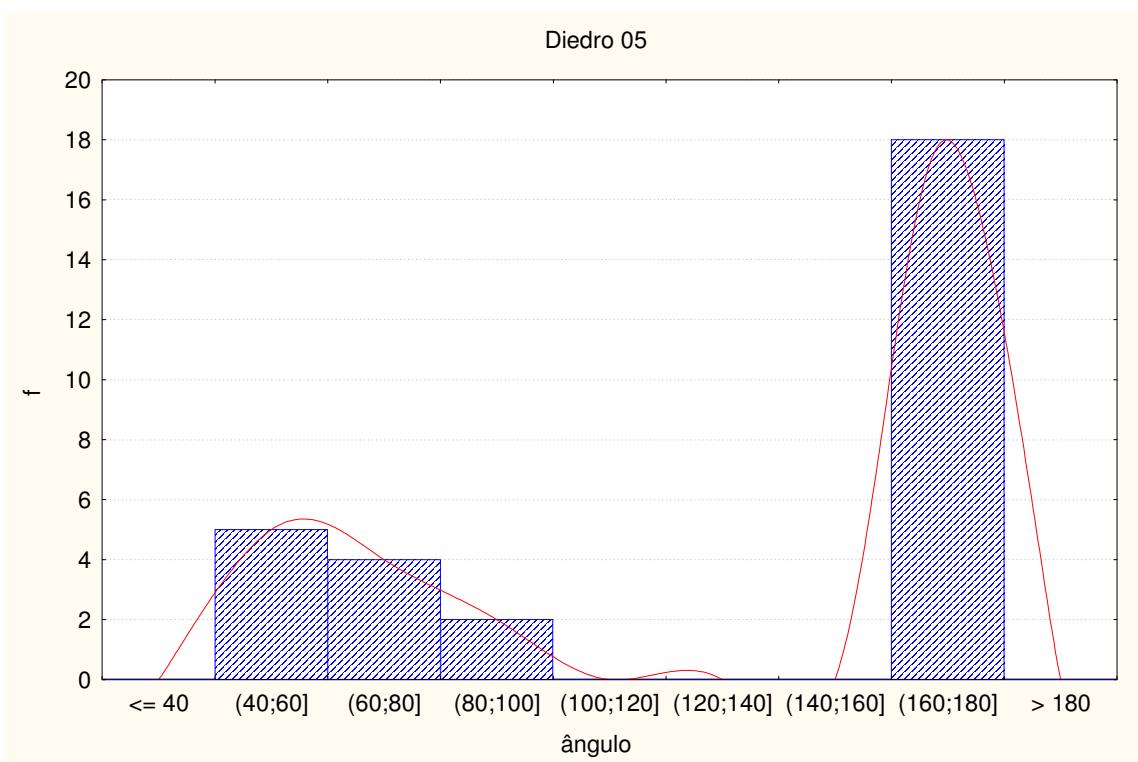


Figura 4.28 – Histograma de distribuição do diedro 5 entre as moléculas no fim da simulação NPT

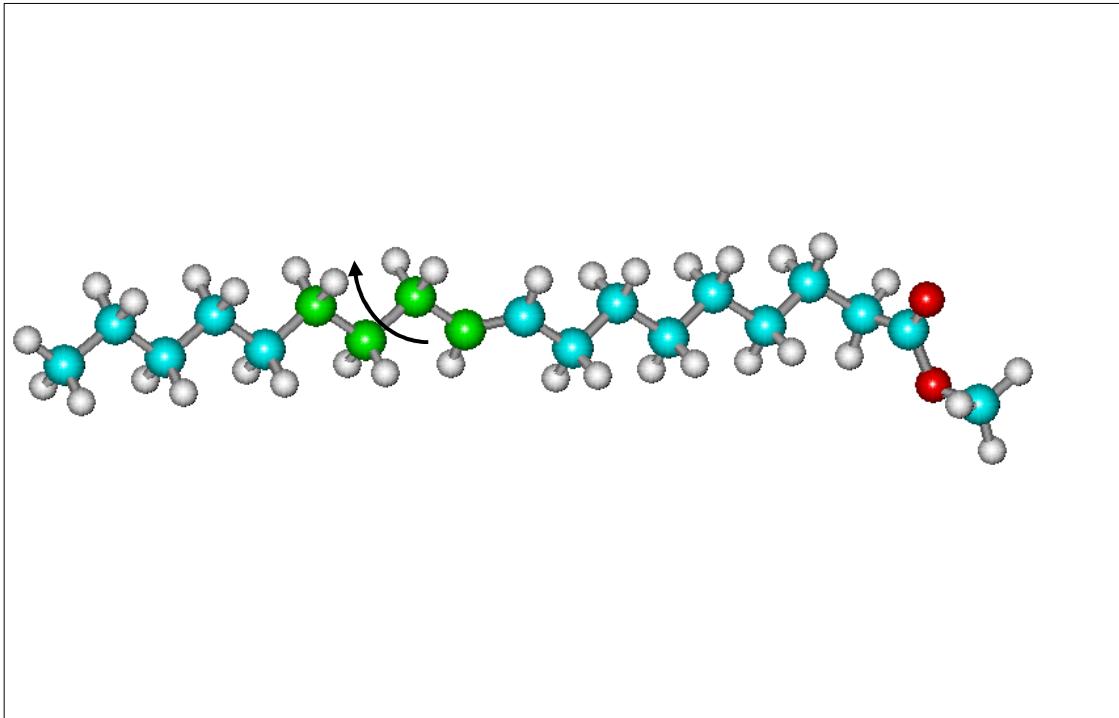


Figura 4.29 – Díedro 6 do elaidato de metila

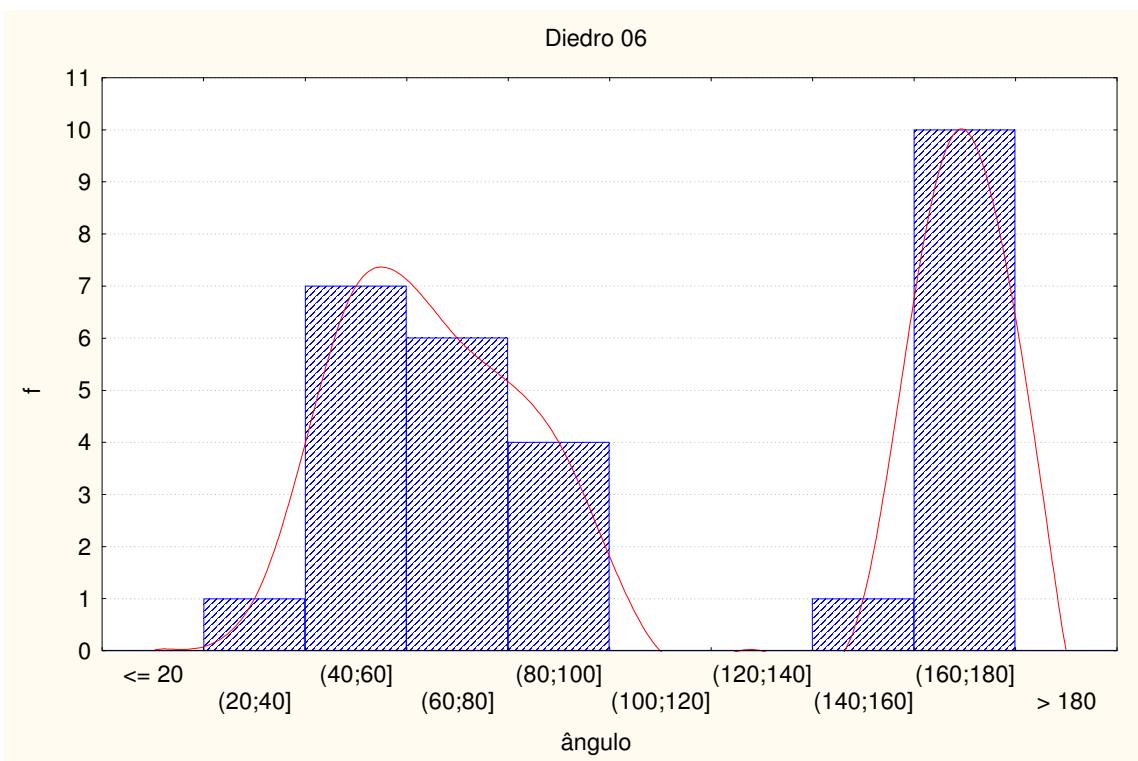


Figura 4.30 – Histograma de distribuição do díedro 6 entre as moléculas no fim da simulação NPT

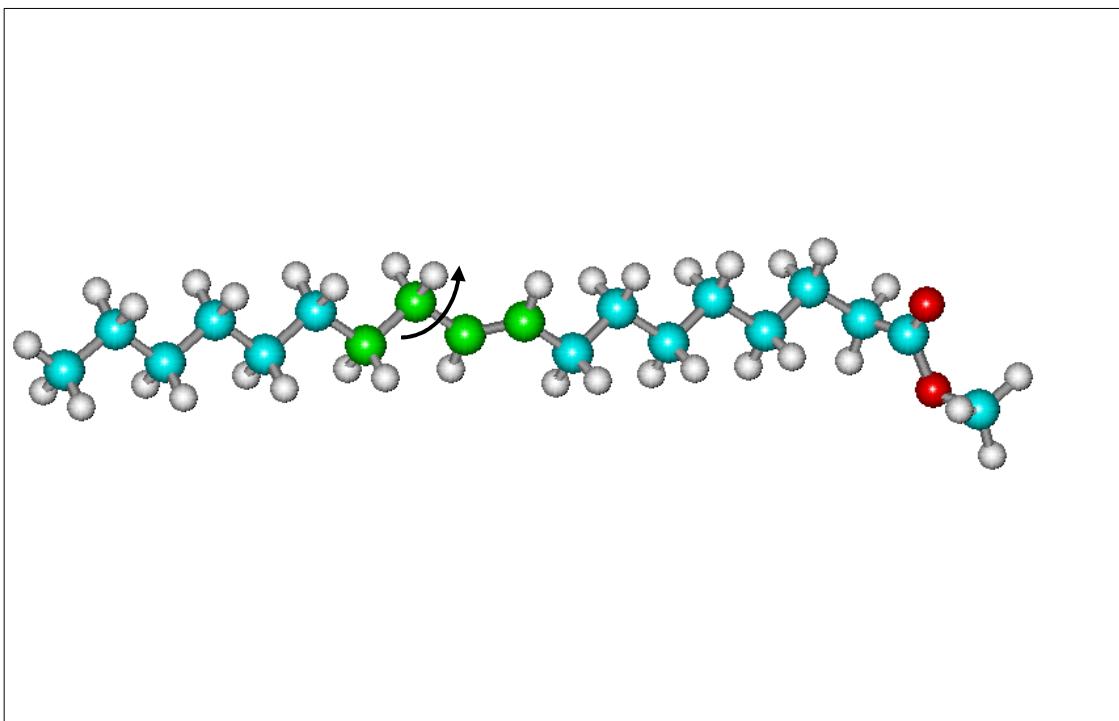


Figura 4.31 – Díedro 7 do elaidato de metila

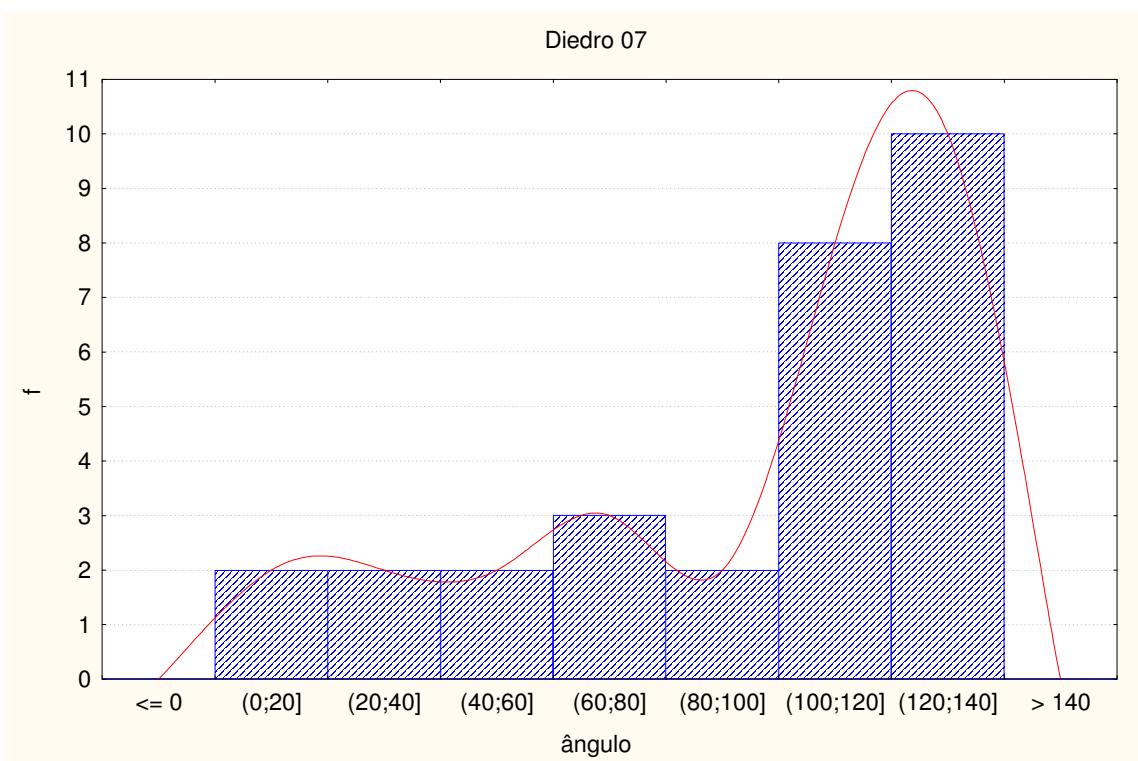


Figura 4.32 – Histograma de distribuição do díedro 7 entre as moléculas no fim da simulação NPT

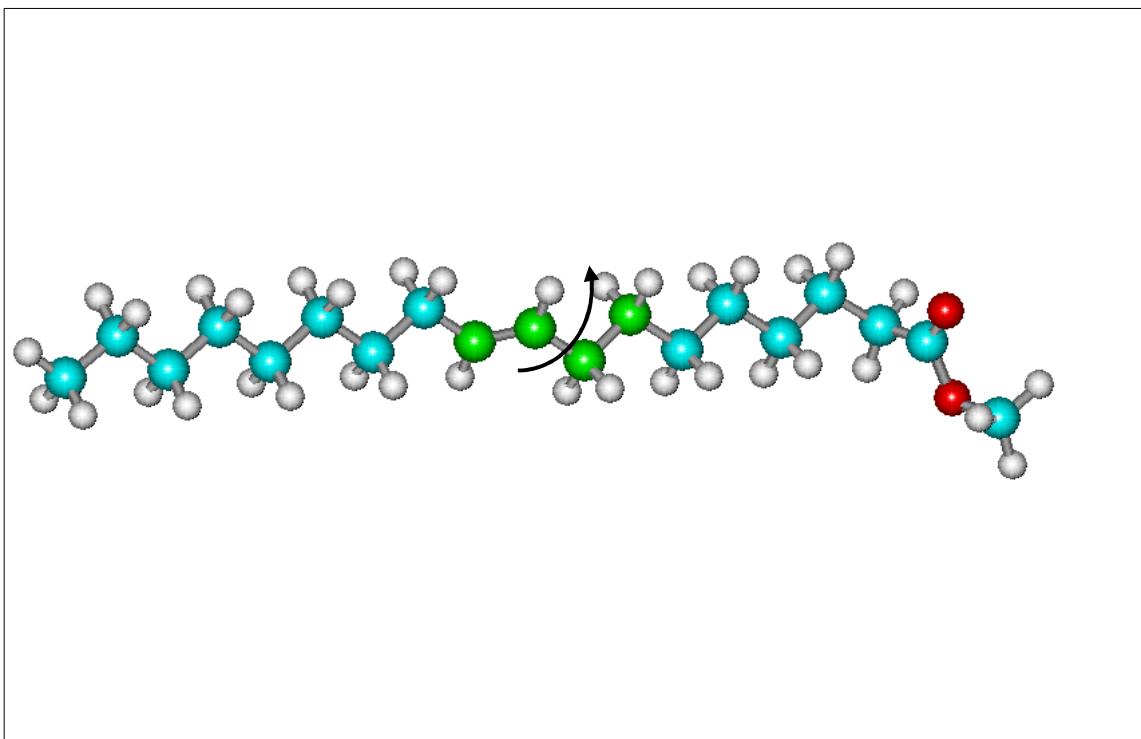


Figura 4.33 – Diedro 09 do elaidato de metila

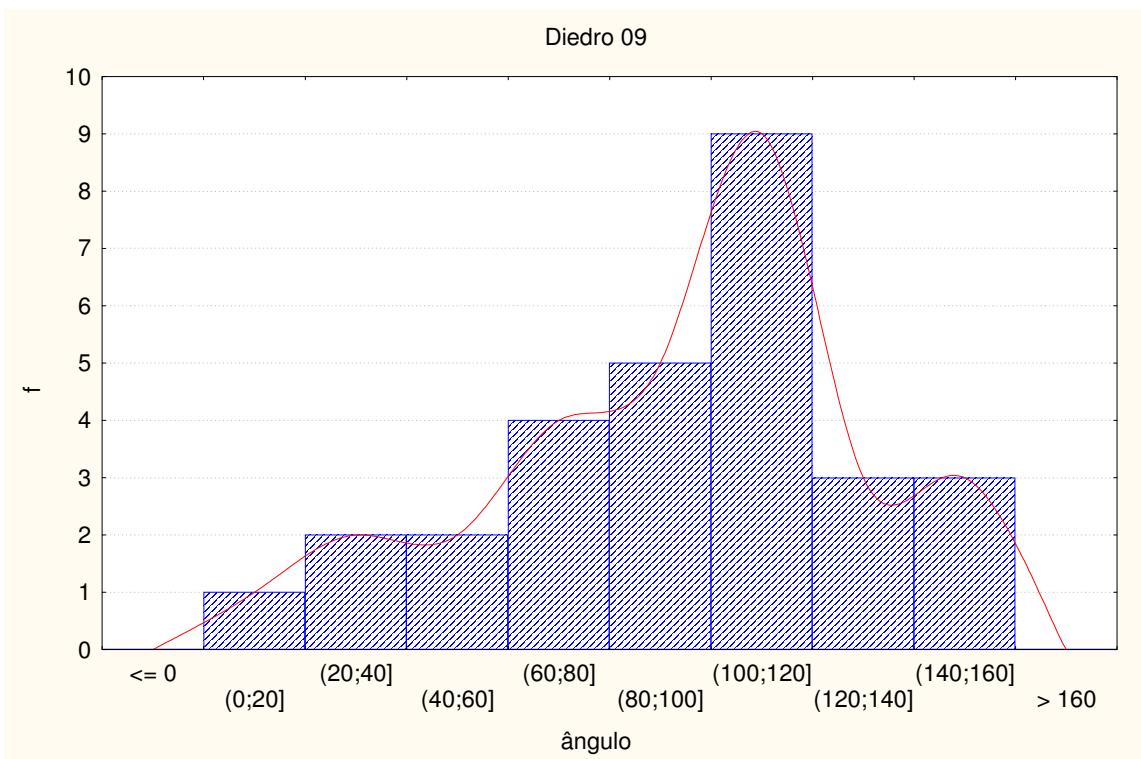


Figura 4.34 – Histograma de distribuição do diedro 9 entre as moléculas no fim da simulação NPT

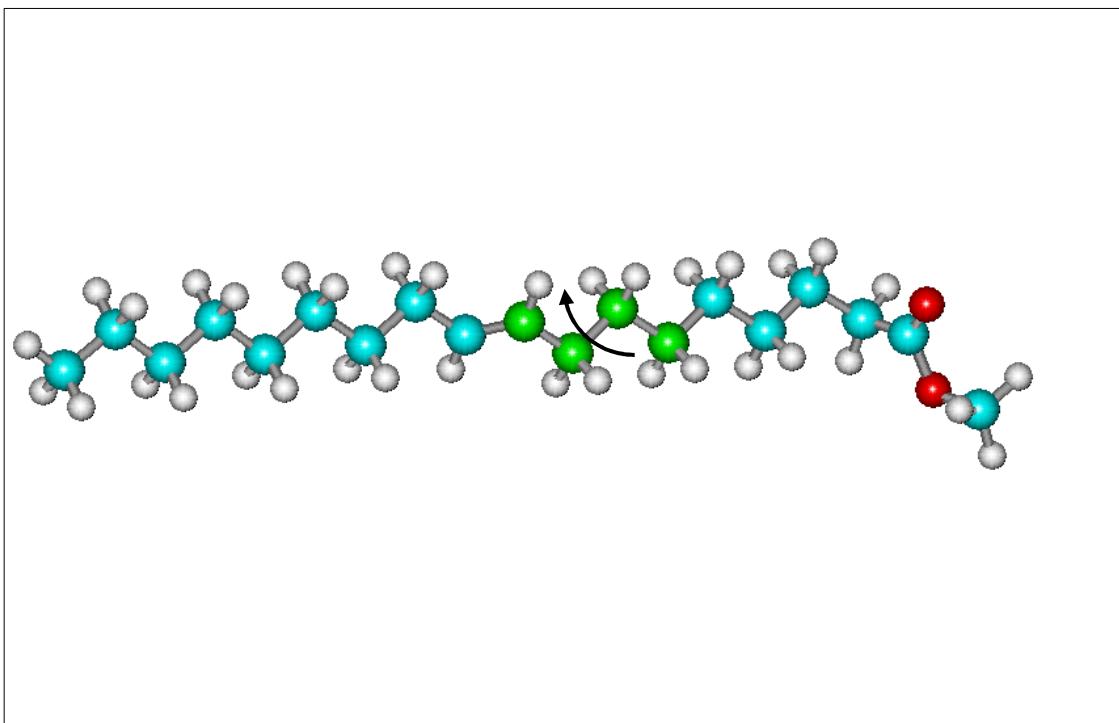


Figura 4.35 – Díedro 10 do elaidato de metila



Figura 4.36 – Histograma de distribuição do díedro 10 entre as moléculas no fim da simulação NPT

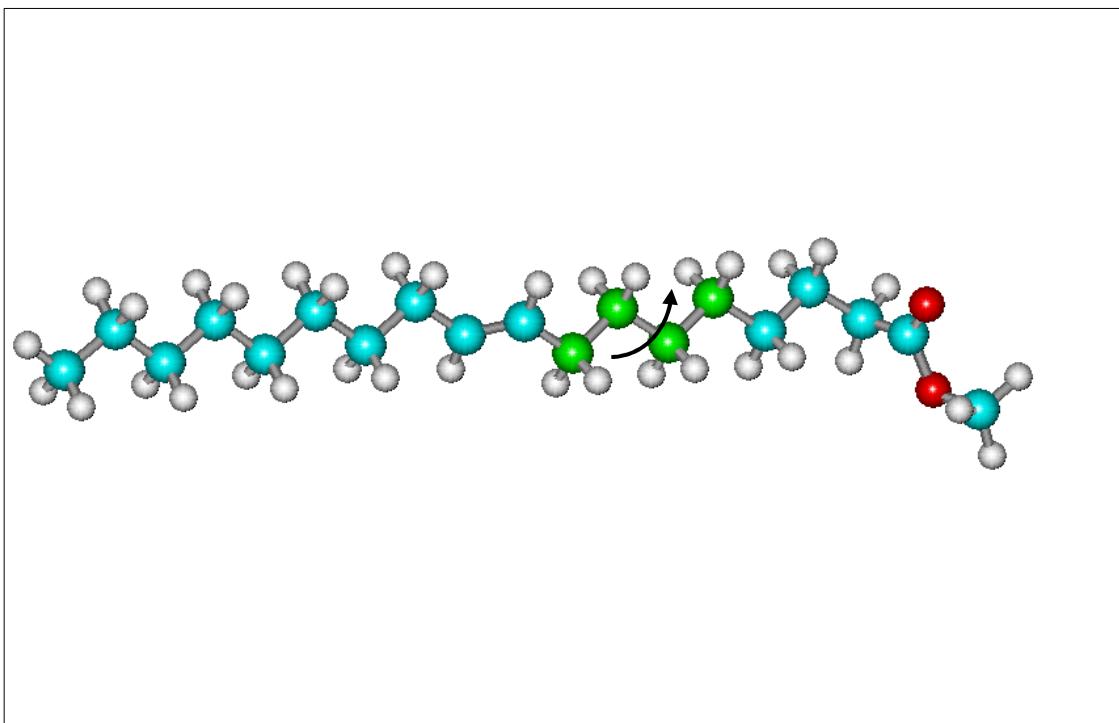


Figura 4.37 – Díodo 11 do elaidato de metila

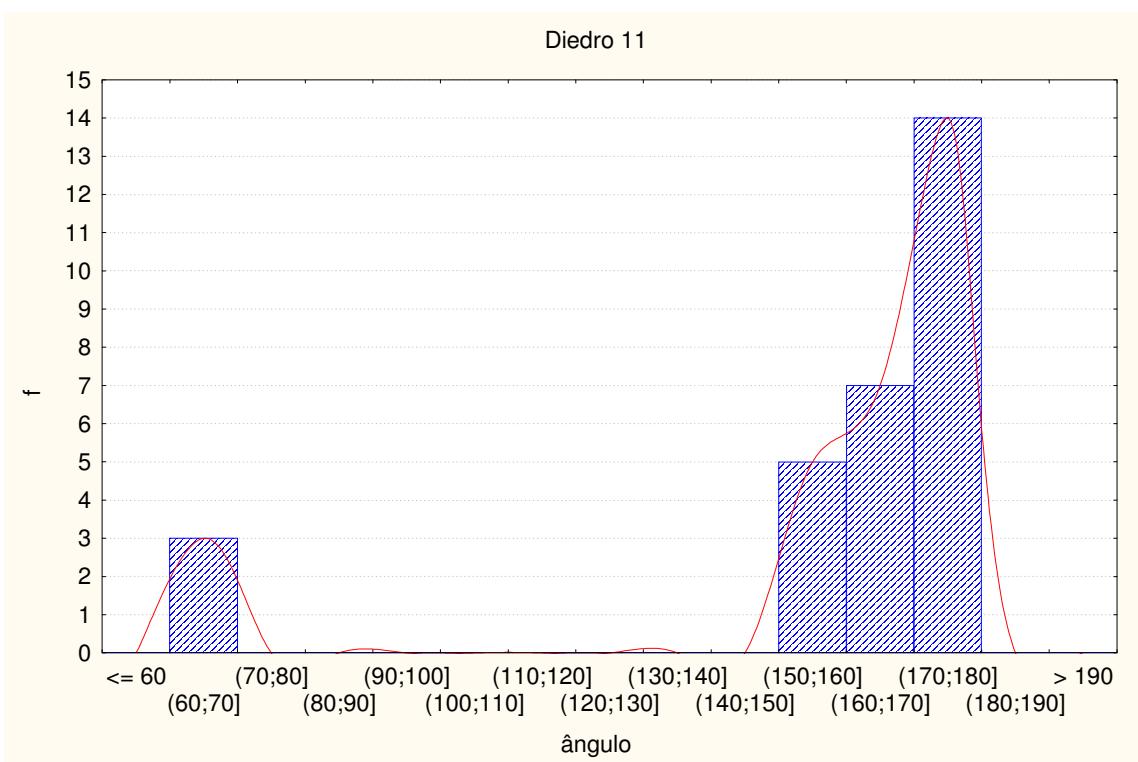


Figura 4.38 – Histograma de distribuição do díodo 11 entre as moléculas no fim da simulação NPT

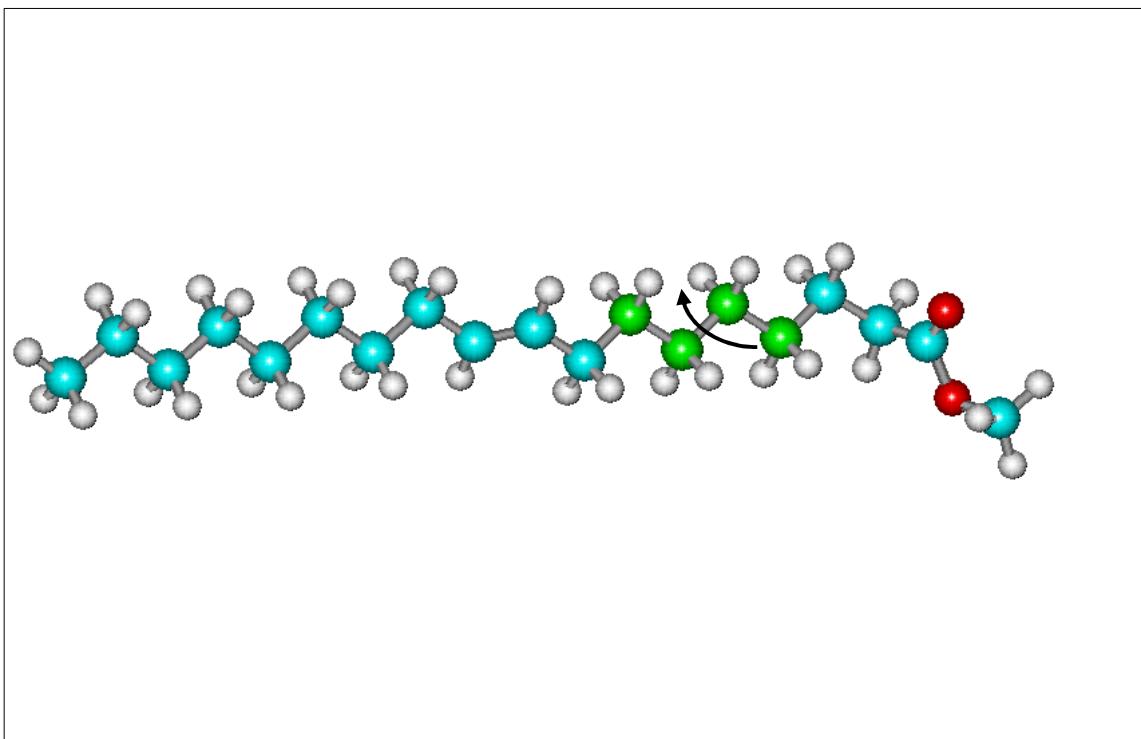


Figura 4.39 – Díedro 12 do elaidato de metila

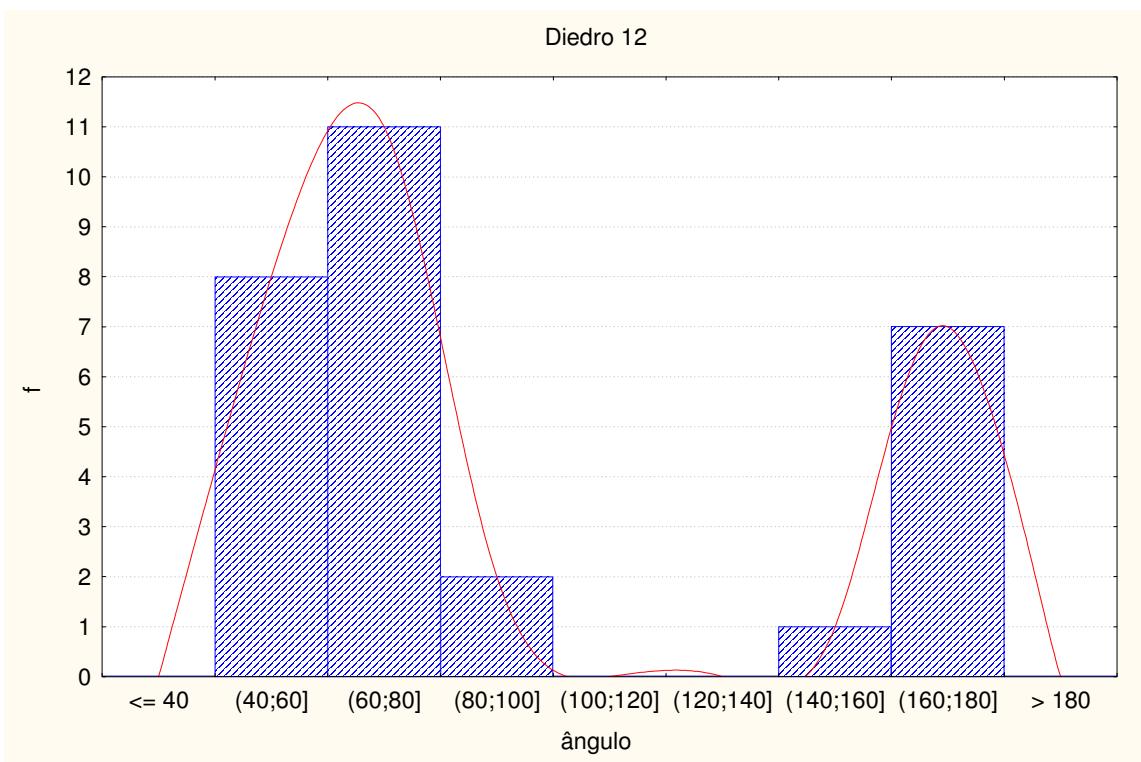


Figura 4.40 – Histograma de distribuição do díedro 12 entre as moléculas no fim da simulação NPT

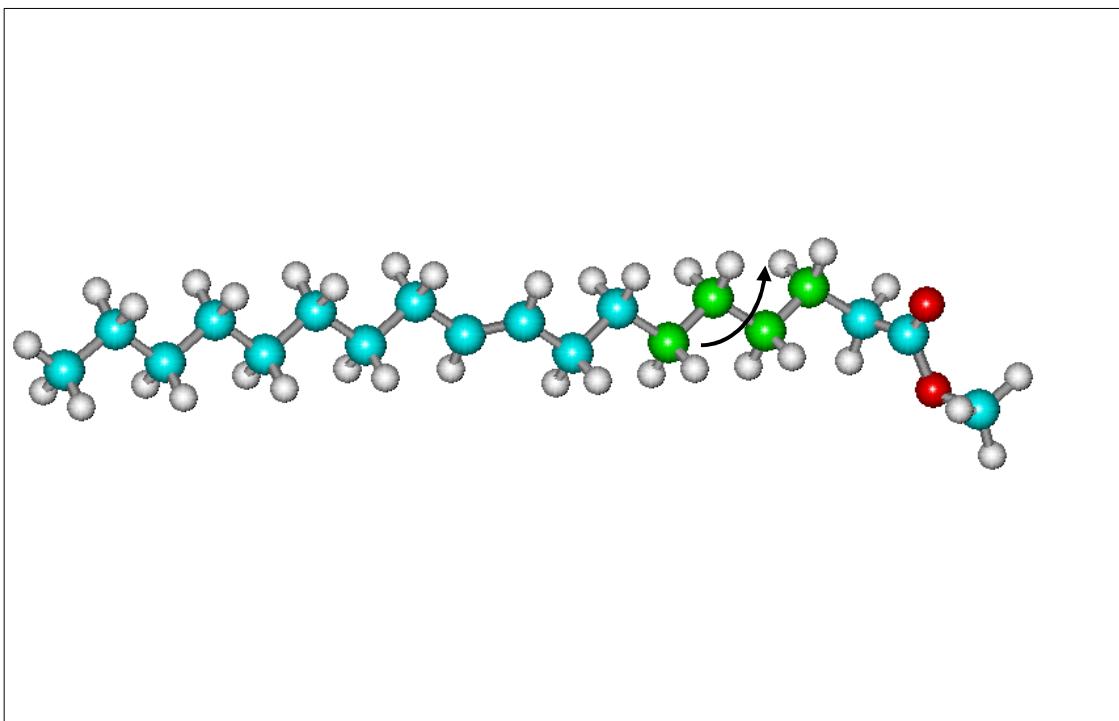


Figura 4.41 – Dídro 13 do elaidato de metila



Figura 4.42 – Histograma de distribuição do dídro 13 entre as moléculas no fim da simulação NPT

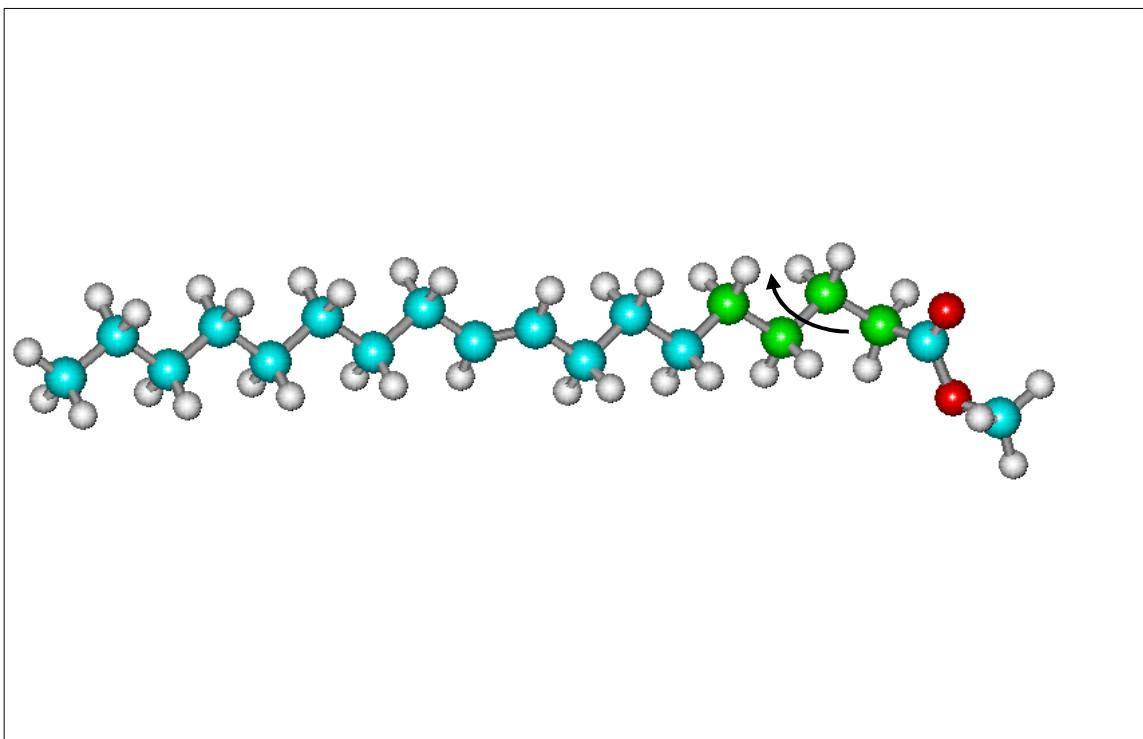


Figura 4.43 – Díedro 14 do elaidato de metila

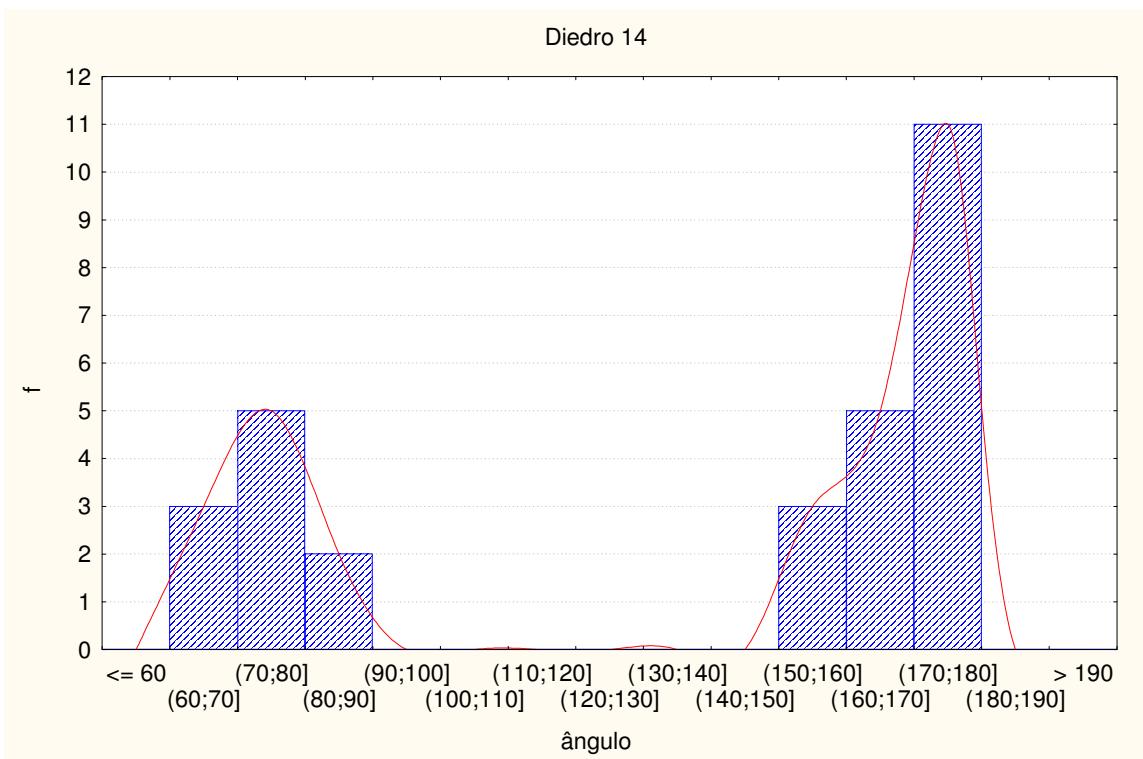


Figura 4.44 – Histograma de distribuição do díedro 14 entre as moléculas no fim da simulação NPT

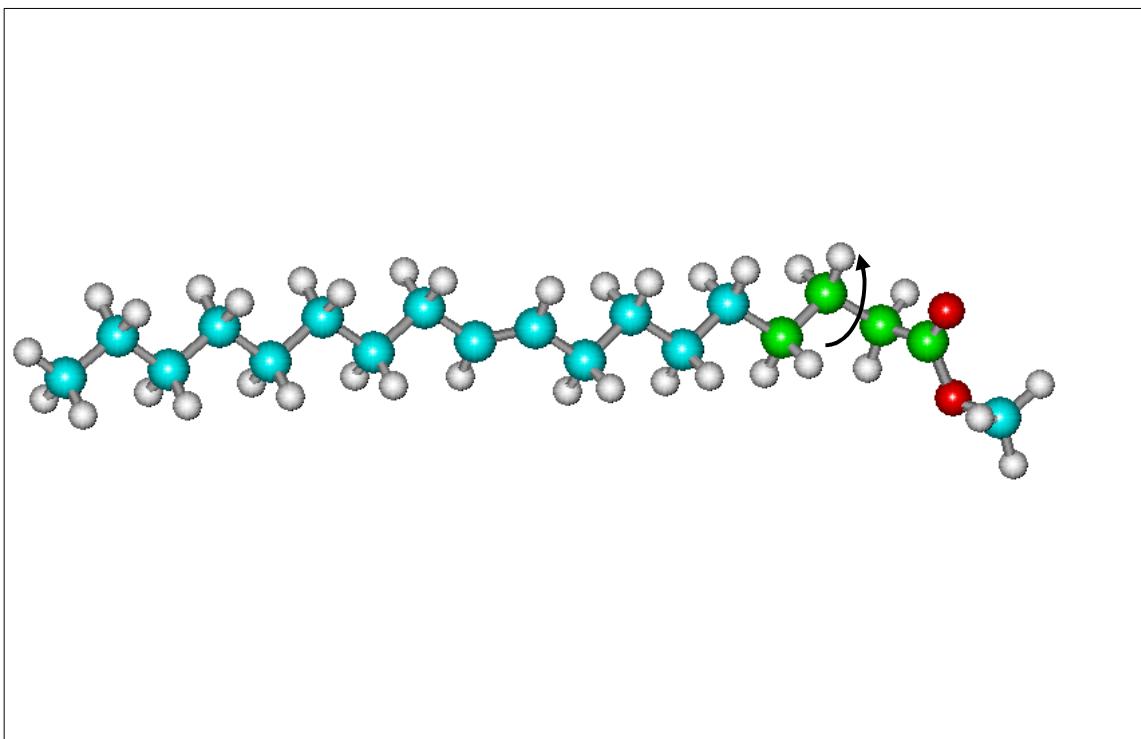


Figura 4.45 – Diedro 15 do elaidato de metila

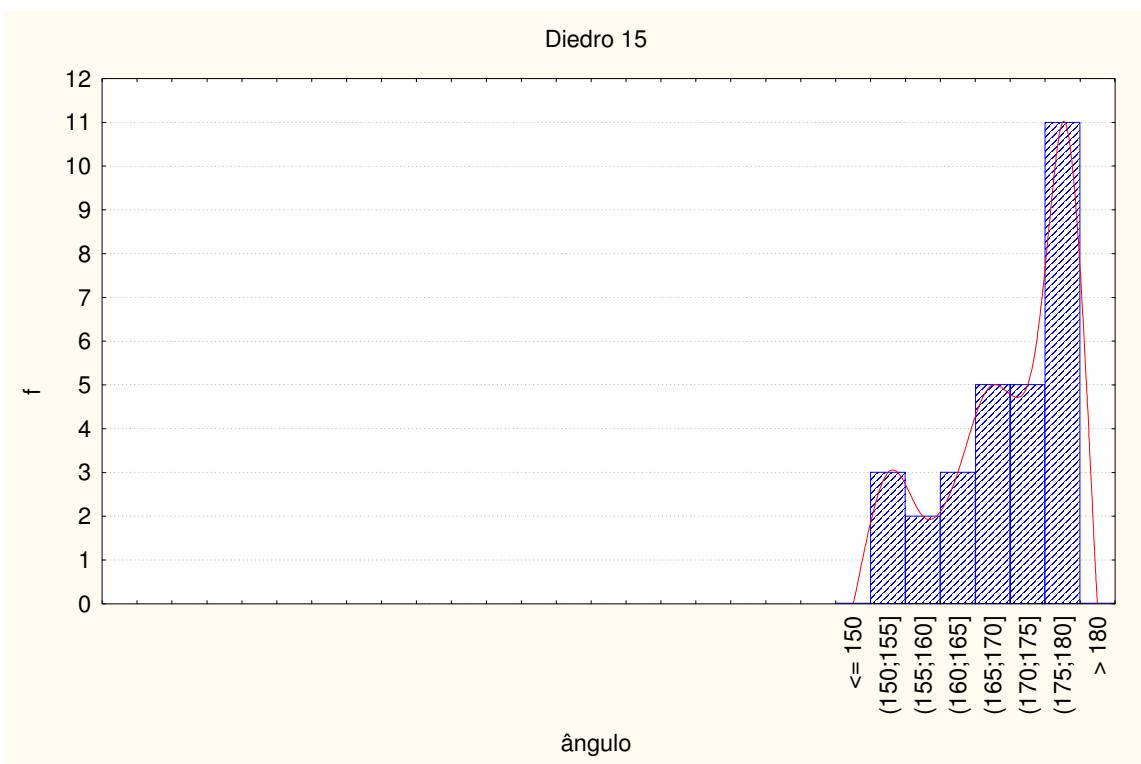


Figura 4.46 – Histograma de distribuição do diedro 15 entre as moléculas no fim da simulação NPT

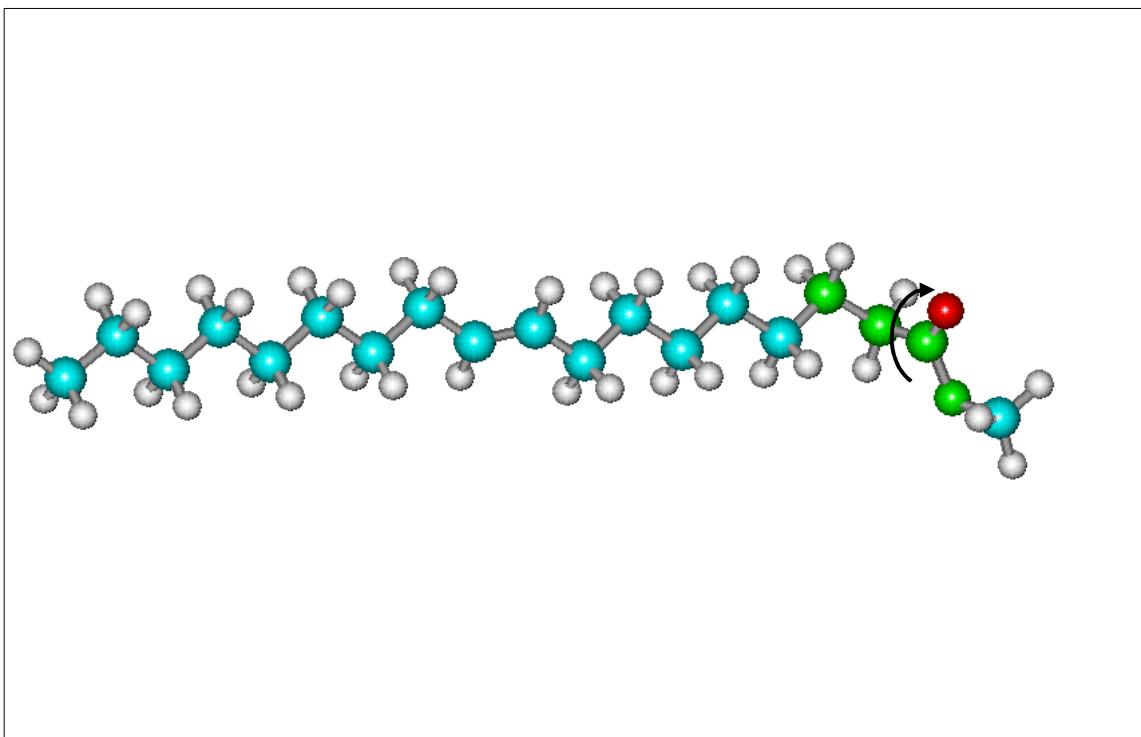


Figura 4.47 – Díedro 16 do elaidato de metila



Figura 4.48 – Histograma de distribuição do díedro 16 entre as moléculas no fim da simulação NPT

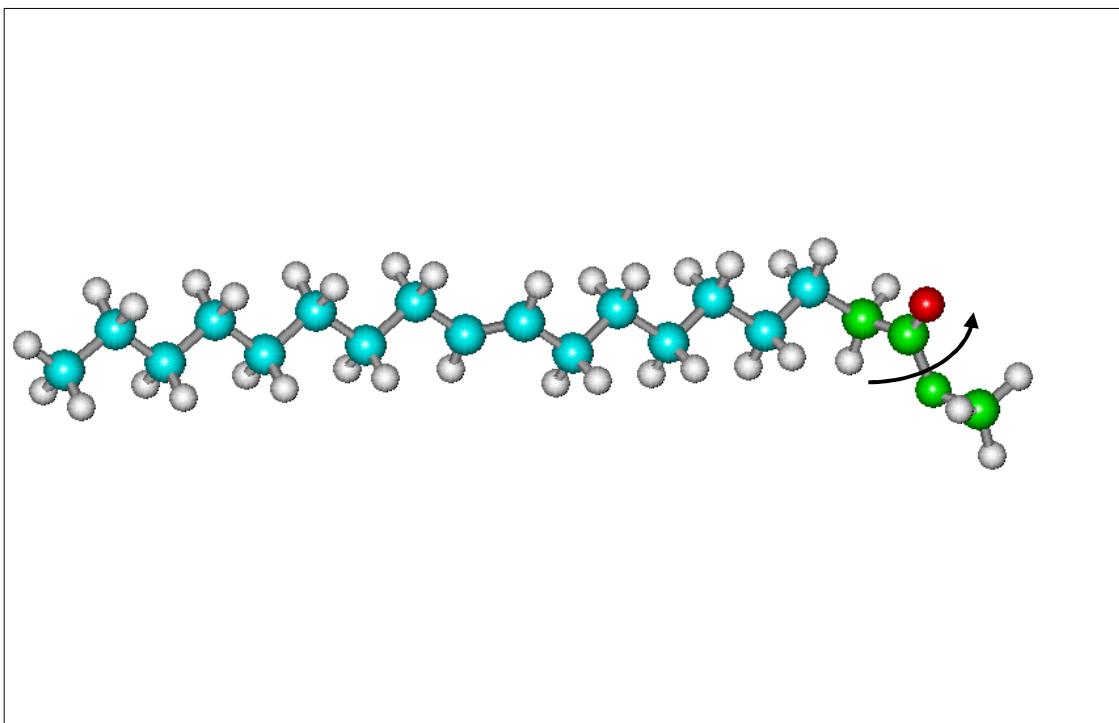


Figura 4.49 – Díedro 17 do elaidato de metila

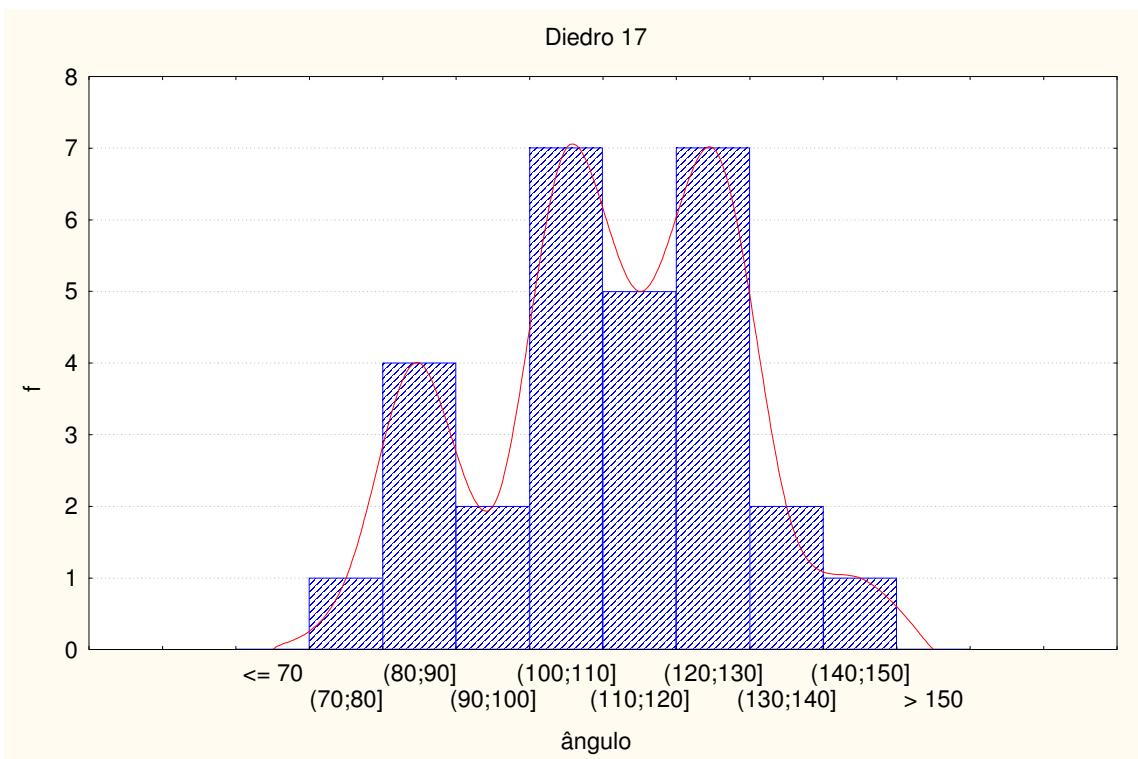


Figura 4.50 – Histograma de distribuição do díedro 17 entre as moléculas no fim da simulação NPT

Praticamente em todos os histogramas apresentados anteriormente, observa-se uma grande dispersão dos valores dos ângulos diédricos da cadeia molecular do elaidato de metila, comprovando assim a contribuição de diversas estruturas conformacionais na composição da configuração de equilíbrio do sistema. No vácuo, a pesquisa conformacional, naturalmente, gera um único confôrmero mais estável para a estrutura. Quando se coloca essa molécula em contato com outras, formando um estado fluido, a existência de flutuações espaciais e temporais nas interações intermoleculares pode alterar a conformação da molécula, por rotações dos ângulos diédricos, gerando outros confôrmeros que, apesar de serem menos estáveis, resultam em uma combinação de potenciais que minimizam a energia total do sistema, ou seja, em muitas situações, quando se analisa uma população de partículas que interagem intimamente, a estabilidade da população pode ser alcançada sem necessariamente combinar moléculas com suas estruturas mais estáveis quando estão sozinhas.

Os resultados mostrados nos histogramas comprovam a necessidade de considerar a molécula do elaidato de metila com suas ligações químicas completamente flexíveis, usando assim um modelo de campo de forças completo, com todas as possíveis contribuições para a composição da energia potencial das partículas do sistema durante a simulação.

Observando a Figura 4.46, verifica-se que o diedro de número 15 da molécula, diferentemente dos demais, apresenta uma pequena dispersão entre as réplicas analisadas, demonstrando que nesse caso, não ocorrem grandes oscilações desse ângulo. O diedro 15 oscila em um intervalo de cerca de  $30^\circ$ , entre  $150^\circ$  e  $180^\circ$ , que, na estrutura corresponde ao confôrmero no qual o átomo de oxigênio do grupo C=O está próximo aos dois átomos de hidrogênio do grupo CH<sub>2</sub> identificados como H47 e H48. Esse resultado evidencia o estabelecimento de uma interação de dipolo elétrico intramolecular entre o oxigênio e os átomos de hidrogênio que dificulta uma rotação acentuada em do diedro 15 do elaidato de metila.

#### 4.5. Resultados da Simulação por Dinâmica Molecular do Elaidato de Metila (caixa com 91 moléculas)

A dinâmica molecular na caixa contendo 91 moléculas foi fragmentada em 8 simulações sucessivas, perfazendo um total de 410.000 passos, correspondentes a um intervalo de tempo igual a 115 ps. Em todas as simulações, foi selecionado um intervalo de 200 passos entre dois escalonamentos sucessivos das posições e velocidades das partículas do sistema. A primeira simulação foi desenvolvida usando o algoritmo NVT, a fim de, inicialmente, estabilizar a temperatura do sistema, pois, usando o algoritmo NPT, no início, verificaram-se grandes instabilidades na energia e na temperatura, fato constatado pelos seus valores, alcançados durante a simulação, que apresentavam ordens de grandeza sem significado físico ( $T > 10^{100}$  K).

A simulação NVT foi desenvolvida com um *time step* de  $10^{-5}$  ps, perfazendo um total de 20.000 passos. A temperatura selecionada para estabilizar o sistema foi de 900 K, dado que, no início, as moléculas estavam relativamente afastadas, e com uma alta temperatura, o forte movimento das moléculas poderia gerar mais rapidamente uma estrutura caótica, mais próxima do estado fluido. As Figuras 4.51 e 4.52 mostram a dinâmica da energia e da temperatura ao longo da simulação NVT. A configuração inicial para a caixa foi construída segundo uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado.

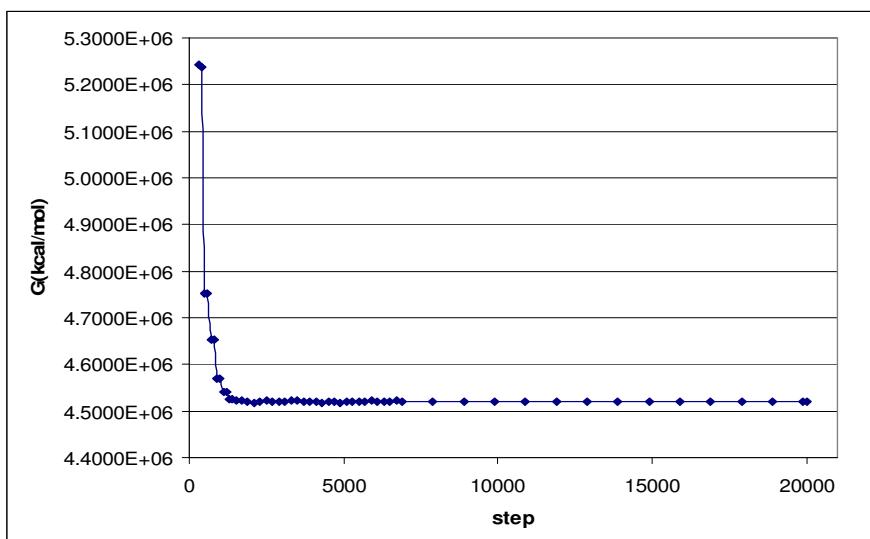


Figura 4.51 – Dinâmica da energia total do elaidato de metila ao longo da primeira simulação NVT da caixa contendo 91 moléculas.

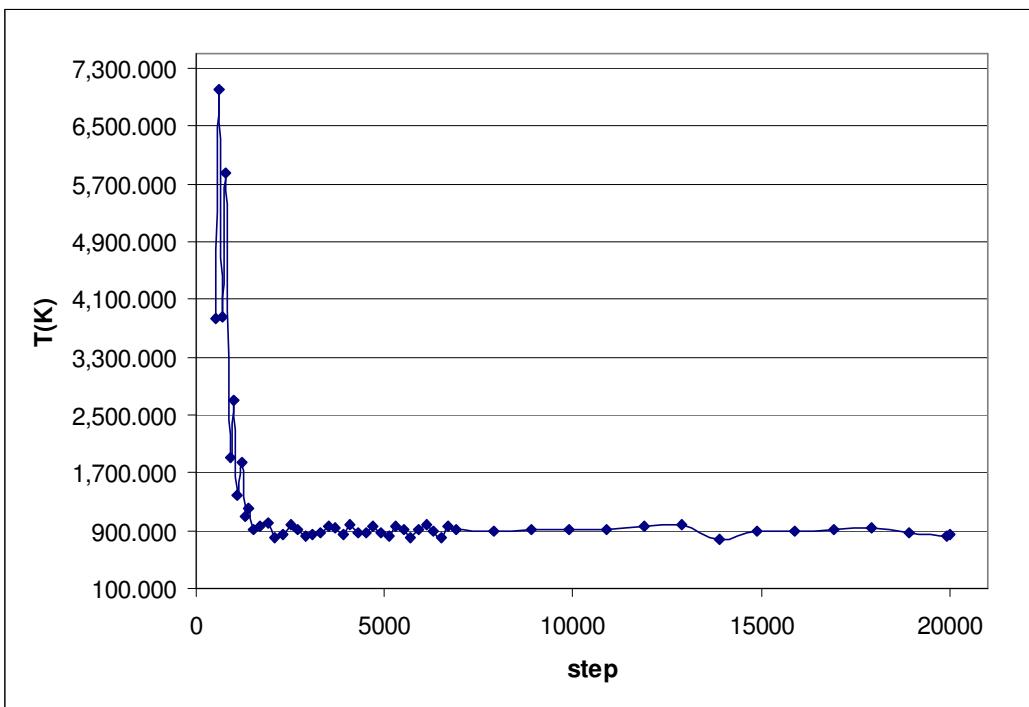


Figura 4.52 – Dinâmica da temperatura do elaidato de metila ao longo da primeira simulação NVT da caixa contendo 91 moléculas ( $T_{set} = 900K$ ).

Pode-se constatar diretamente que a simulação NVT aplicada à caixa periódica, logo nos primeiros passos, fez o sistema molecular atingir um estado de equilíbrio com evidente a estabilização da energia e da temperatura.

A segunda simulação, usando agora o algoritmo NPT, foi desenvolvida com 20.000 passos e o mesmo *time step* da primeira simulação. Vale salientar que a configuração das moléculas no início dessa simulação corresponde à configuração obtida no último passo da primeira de modo a manter uma seqüência temporal. A temperatura foi selecionada em 700 K e a pressão em 1 bar. Apesar do valor que se deseja alcançar para a temperatura do sistema ser de 293 K, uma redução muito brusca de temperatura entre duas simulações sucessivas gera instabilidades no escalonamento periódico das velocidades das moléculas durante a simulação. Grandes diferenças entre as energias cinéticas do termostato e do sistema resultam em valores altos para o coeficiente de atrito, resultando, portanto, em fortes oscilações nas velocidades das partículas. As Figuras 4.53 e 4.54 mostram a dinâmica da energia e da temperatura ao longo dessa simulação.

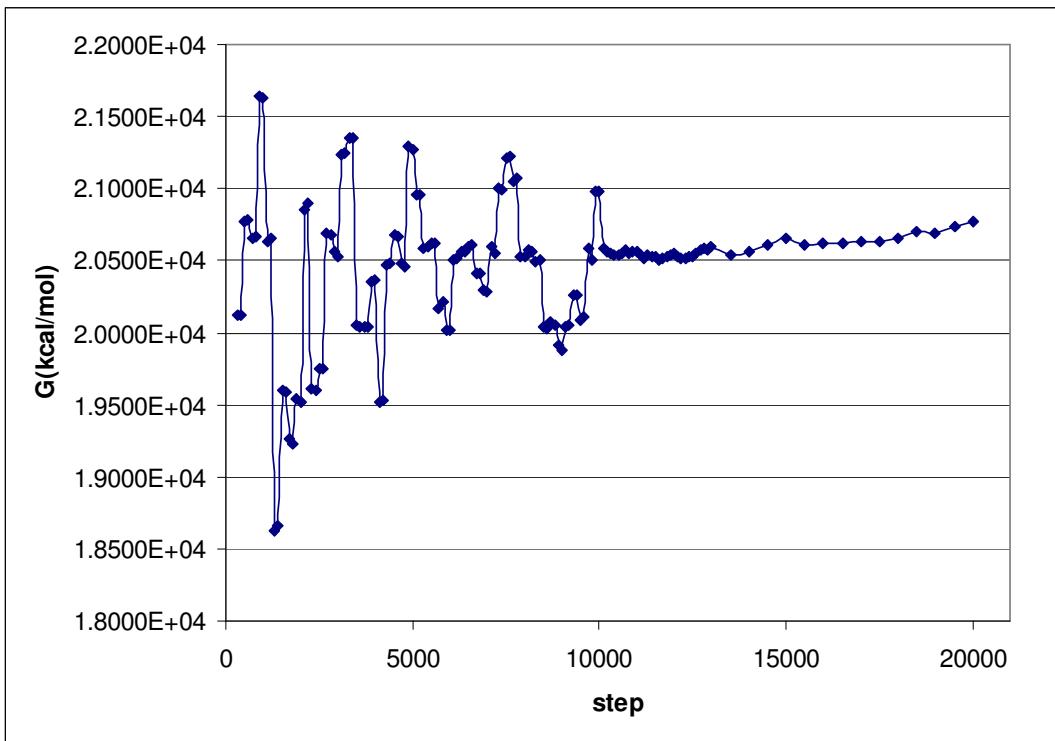


Figura 4.53 – Dinâmica da energia total do elaidato de metila ao longo da segunda simulação NPT da caixa contendo 91 moléculas.

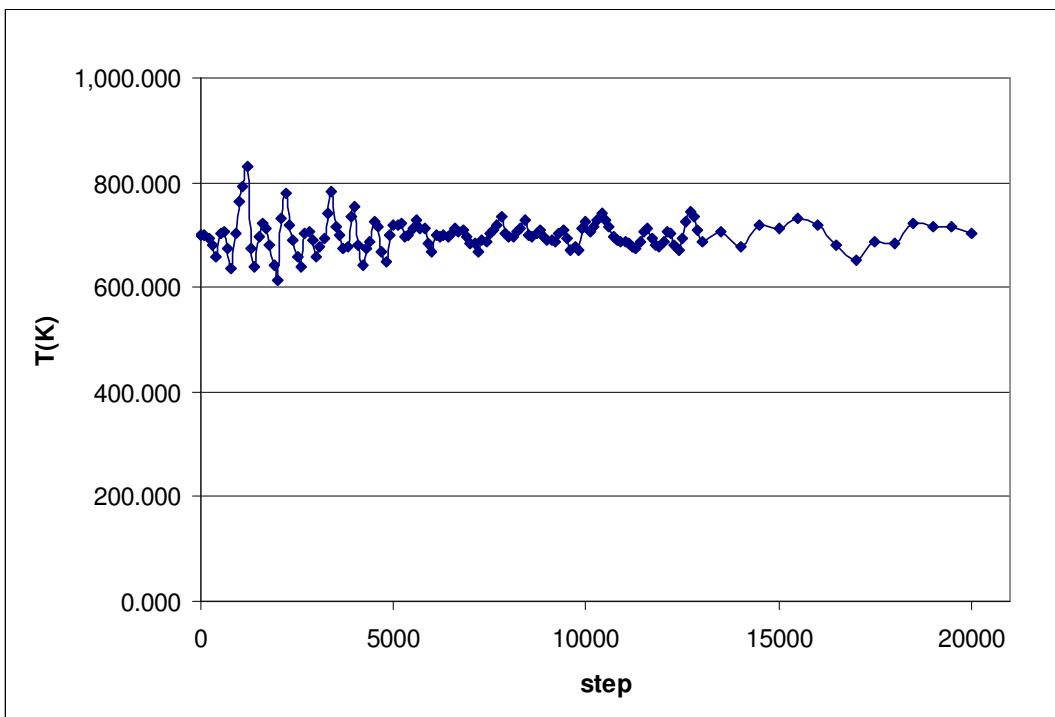


Figura 4.54 - Dinâmica da temperatura do elaidato de metila ao longo da segunda simulação NPT da caixa contendo 91 moléculas ( $T_{set} = 700$  K).

Pode-se constatar que no início dessa simulação houve uma forte oscilação da energia livre do sistema nos primeiros 10.000 passos, estabilizando na próxima metade da simulação. Apesar da temperatura do elaidato de metila ter estabilizado no valor desejado (ver Figura 4.54), a energia livre mostra uma tendência a um crescimento no final da simulação, o que indica que o equilíbrio não foi alcançado. Como o valor de 700 K não é ainda a temperatura que se deseja alcançar na simulação para determinação das propriedades físico-químicas do elaidato, não foi necessário que o sistema alcançasse o equilíbrio.

Seguindo uma redução gradativa e sistemática da temperatura entre as simulações para evitar instabilidades, a simulação 3 foi desenvolvida com uma temperatura desejada igual a 500 K. As Figuras 4.55 e 4.56 mostram os resultados da dinâmica da energia livre e da temperatura ao longo dessa simulação.

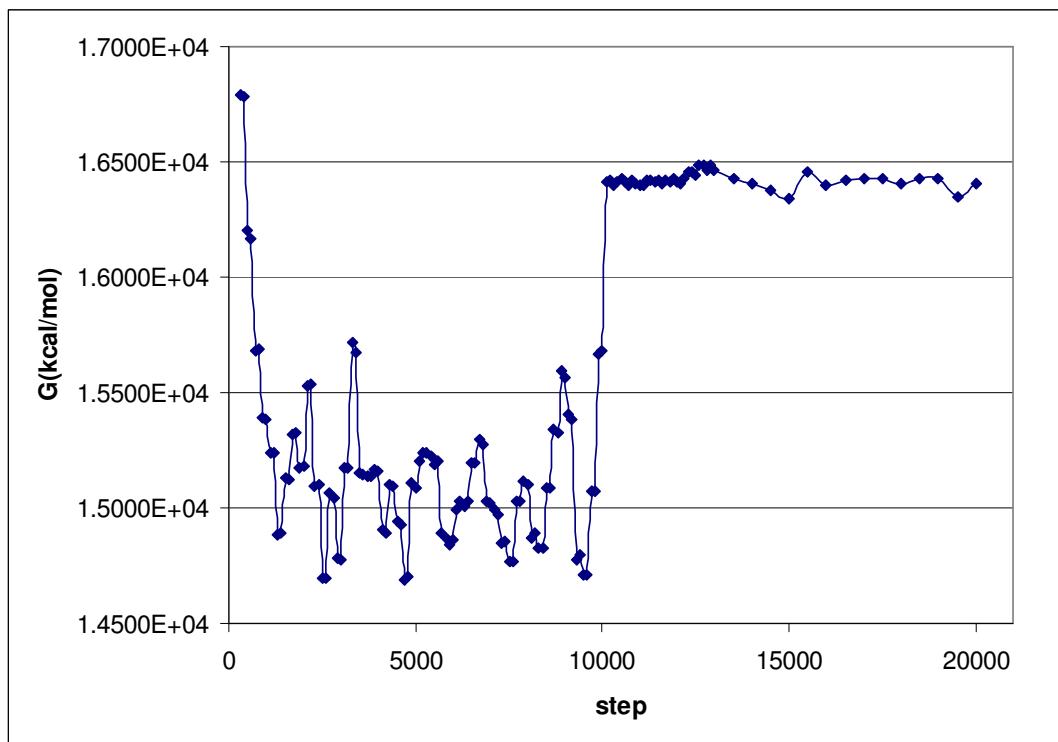


Figura 4.55 – Dinâmica da energia total do elaidato de metila ao longo da simulação 3 NPT da caixa contendo 91 moléculas.

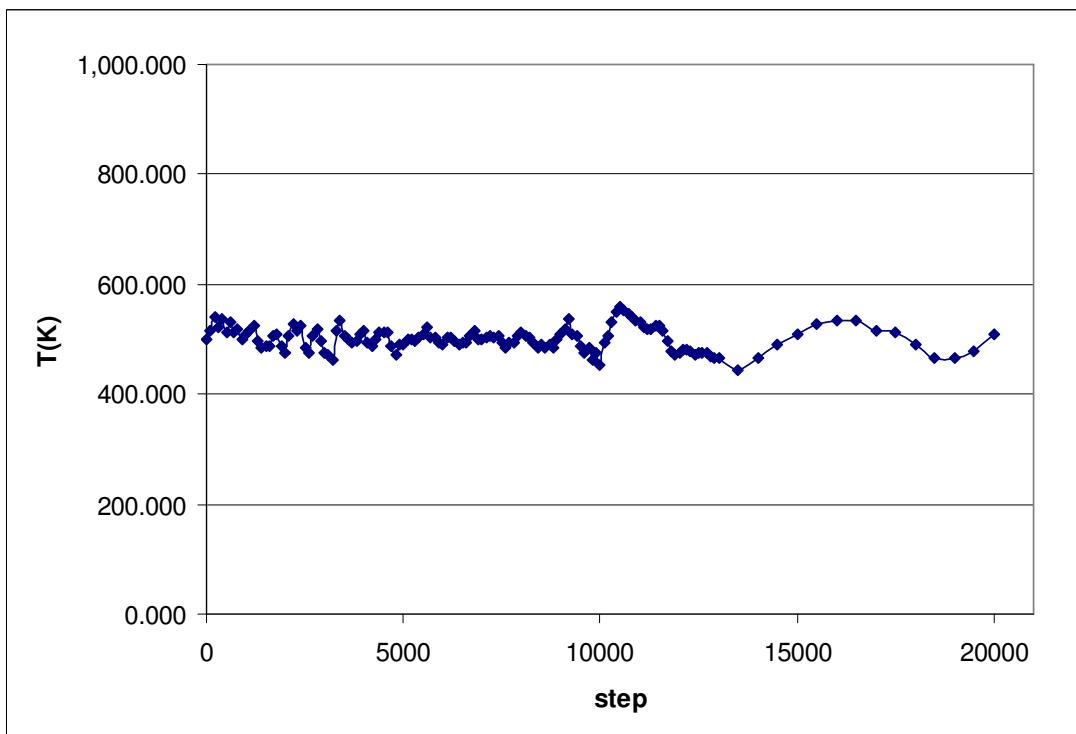


Figura 4.56 – Dinâmica da temperatura do elaidato de metila ao longo da simulação 3 NPT na caixa contendo 91 moléculas ( $T_{\text{set}} = 500$  K).

Pode-se observar nas Figuras 4.55 e 4.56 que, apesar da temperatura ter se estabilizado no valor desejado de 500 K, a energia livre de Gibbs para o elaidato de metila não alcançou ainda um poço característico do equilíbrio de um sistema.

As próximas três simulações NPT (4, 5 e 6) foram desenvolvidas com uma temperatura desejada de 300 K e pressão de 1 bar. Foi usado um total de 128.500 passos e um *time step* de  $10^{-4}$  ps. As Figuras 4.57 e 4.58 mostram os resultados combinados dessas simulações para a dinâmica da temperatura e da energia.

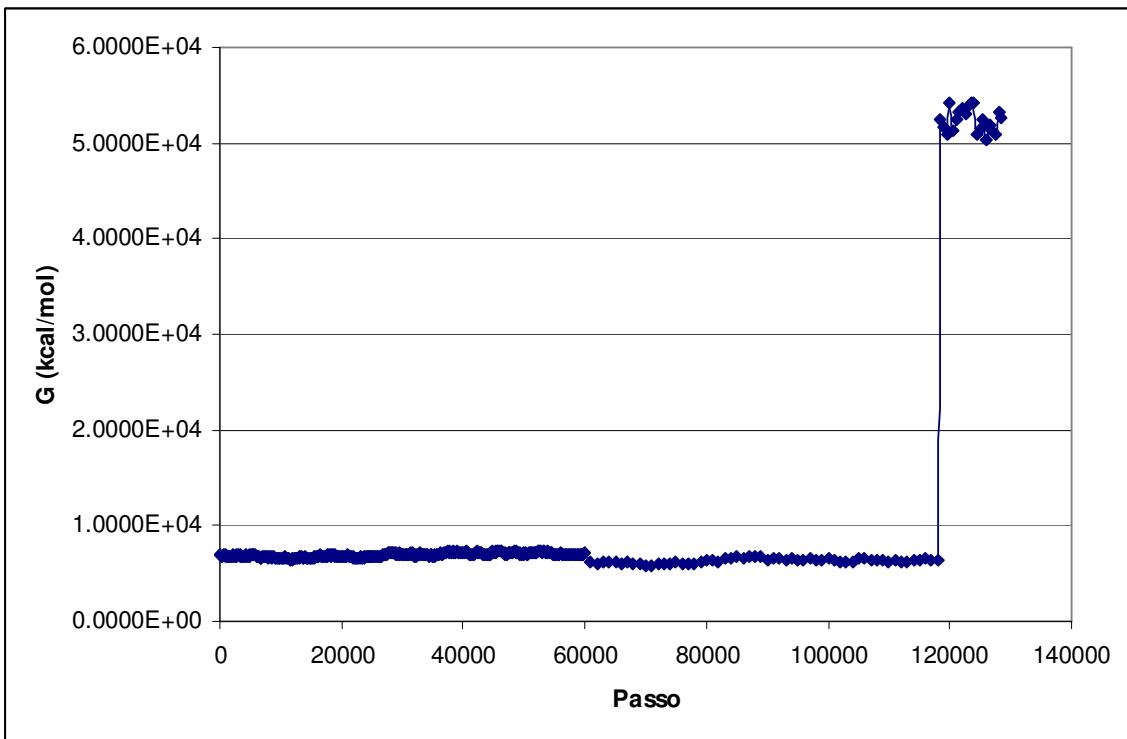


Figura 4.57 – Dinâmica da energia total do elaidato de metila ao longo das simulações 4,5 e 6 na caixa contendo 91 moléculas.

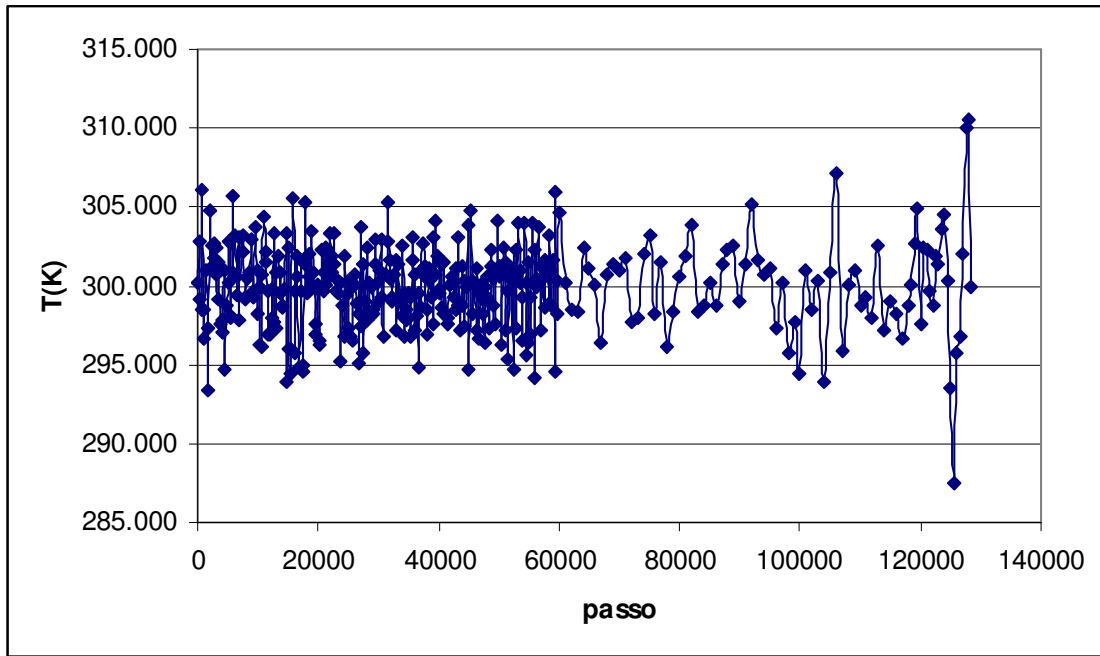


Figura 4.58 - Dinâmica da temperatura para o elaidato de metila ao longo das simulações 4,5 e 6 na caixa contendo 91 moléculas ( $T_{\text{set}} = 300 \text{ K}$ ).

As últimas simulações (7 e 8) NPT da caixa periódica foram desenvolvidas com um *set* de temperatura igual a 293 K (20°C), que corresponde à temperatura na qual foram, de fato, estimadas as propriedades do elaidato de metila. A Figura 4.59 mostra a dinâmica da energia livre do elaidato nas duas simulações combinadas.

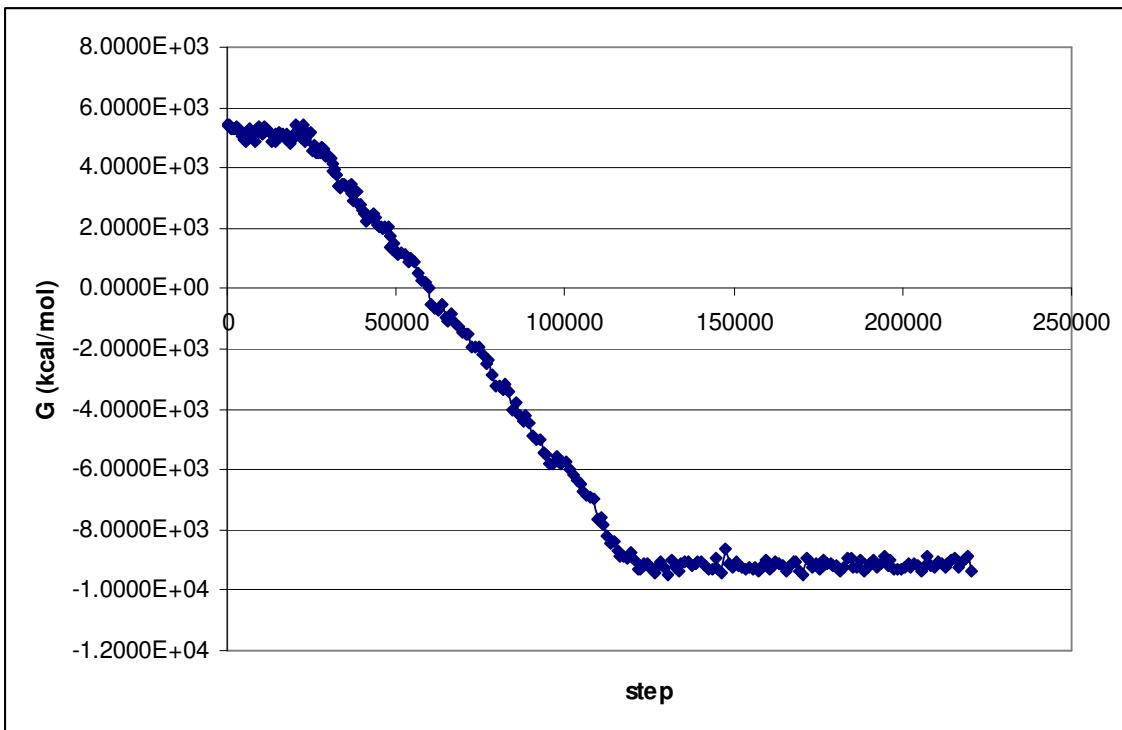


Figura 4.59 – Dinâmica da energia total do elaidato de metila ao longo das simulações 7 e 8 da caixa contendo 91 moléculas

Segundo o resultado mostrado na Figura 4.59, verifica-se o alcance de um poço de energia livre, no qual se observa apenas pequenas flutuações dessa energia, o que comprova a equilíbrio da configuração das 91 moléculas dentro da caixa periódica.

A etapa de equilíbrio nessas últimas simulações (7 e 8), dentro da qual ocorre a aplicação dos modelos de termostato e barostato, a fim de equilibrar a temperatura e a pressão, foi desenvolvida nos primeiros 120.000 passos, de um total de 220.000 passos. Ao longo dos passos subsequentes, a dinâmica do sistema evoluiu sem os escalonamentos sistemáticos das posições e velocidades das partículas.

Exatamente após a etapa de equilibração, a energia do elaidato de metila alcançou a estabilização mostrada na Figura 4.59, onde o desvio padrão da energia livre, em relação ao valor médio, foi de  $\pm 100$  kcal/mol, valor que corresponde a flutuações máximas de apenas 1%.

A dinâmica da temperatura ao longo dessas simulações está apresentada na Figura 4.60 a seguir.

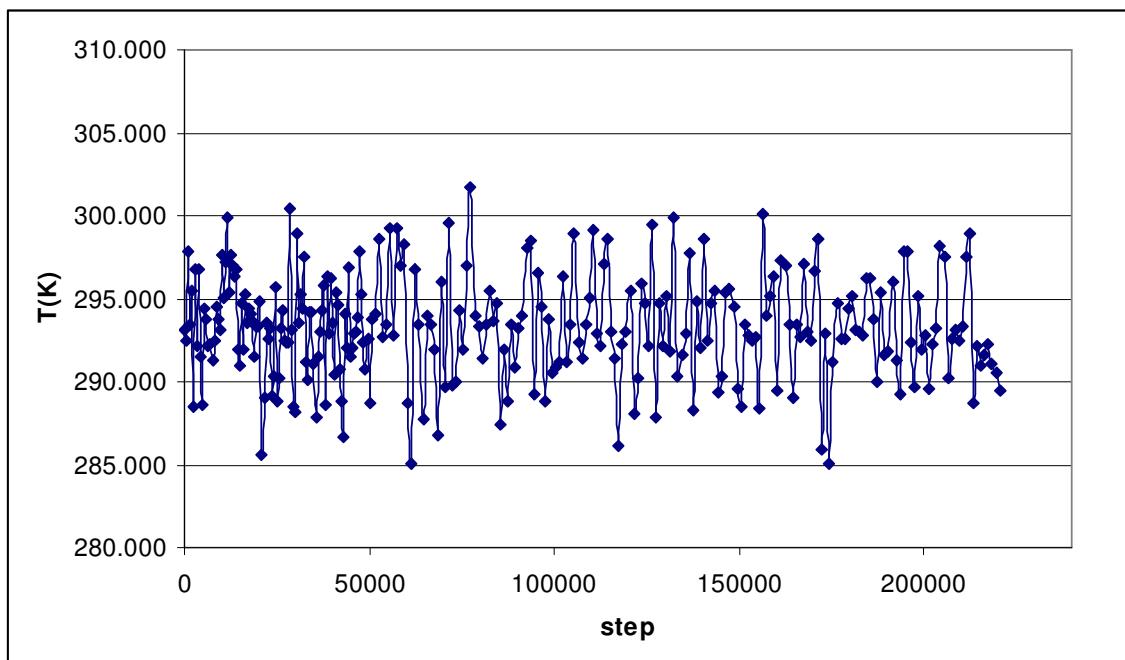


Figura 4.60 – Dinâmica da temperatura das 91 moléculas de elaidato de metila ao longo das simulações 7 e 8.

A análise da dinâmica da temperatura, segundo a Figura 4.60, mostra sua estabilização, fato evidenciado pelo pequeno desvio padrão de  $\pm 3,14$  K, em torno de um valor médio de 293,27 K, muito próximo do *set point*.

Usando a configuração das moléculas obtida no fim da simulação, obteve-se a função de distribuição radial dos centros de massas das moléculas do elaidato de metila dentro da caixa (Figura 4.61).

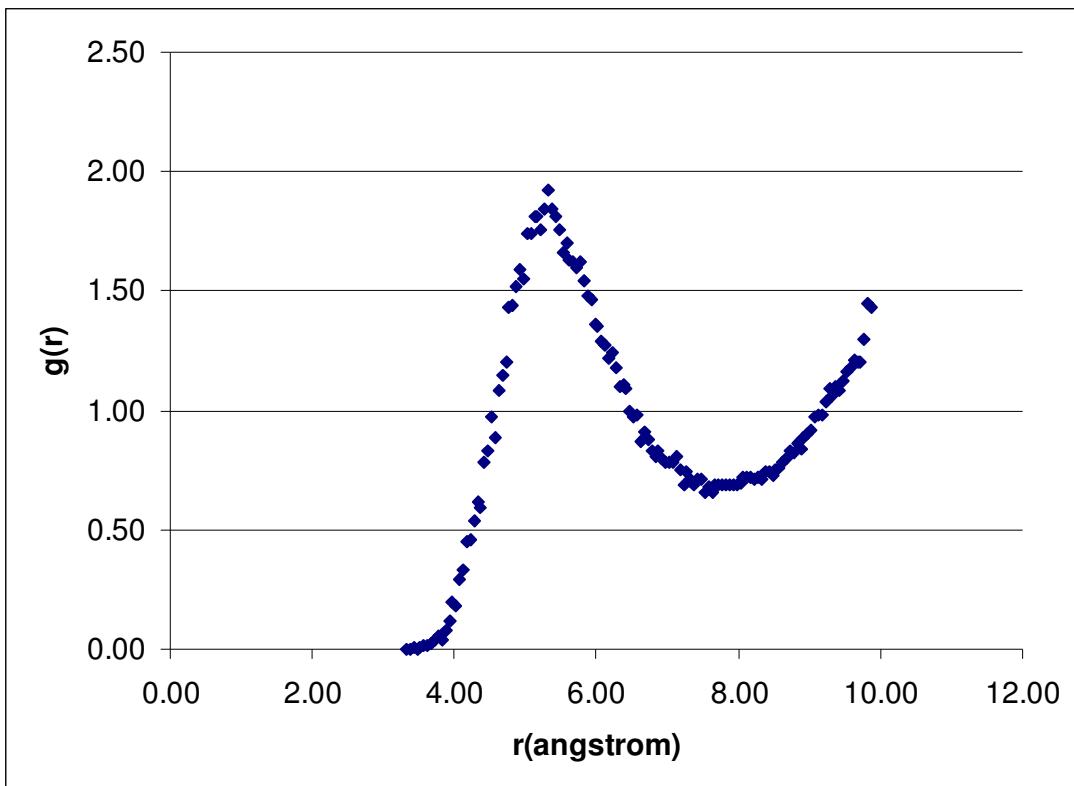


Figura 4.61 – Função de distribuição radial dos centros de massa das moléculas do elaidato de metila dentro da caixa contendo 91 réplicas no final da simulação NPT.

A Figura 4.61 mostra uma função de distribuição típica do estado líquido, o que comprova que a caixa com 91 moléculas, no final da simulação NPT, perdeu totalmente a estrutura cristalina construída como configuração de partida. Assim, pode-se constatar que a simulação por dinâmica molecular desenvolvida no presente estudo foi eficaz na evolução do sistema ao seu estado natural, na temperatura e pressão estabelecidas na simulação.

As Figuras 4.62 e 4.63 apresentam a dinâmica do volume da caixa e da densidade do elaidato de metila ao longo dessas duas últimas simulações.

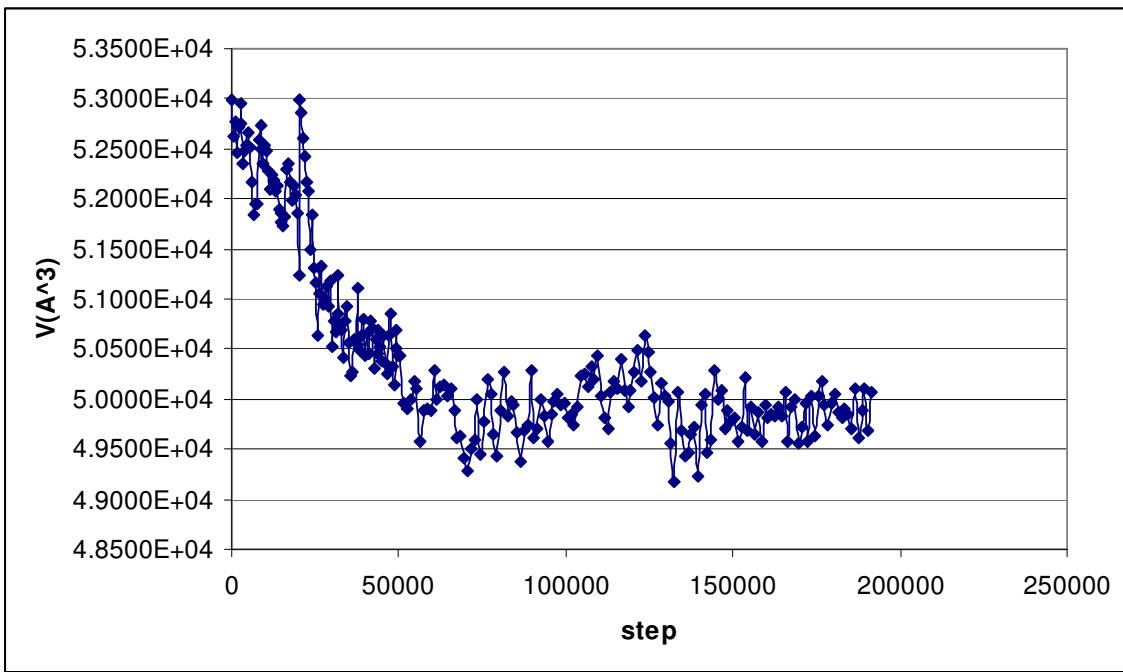


Figura 4.62 – Dinâmica do volume da caixa contendo 91 moléculas de elaidato de metila ao longo das duas últimas simulações NPT.

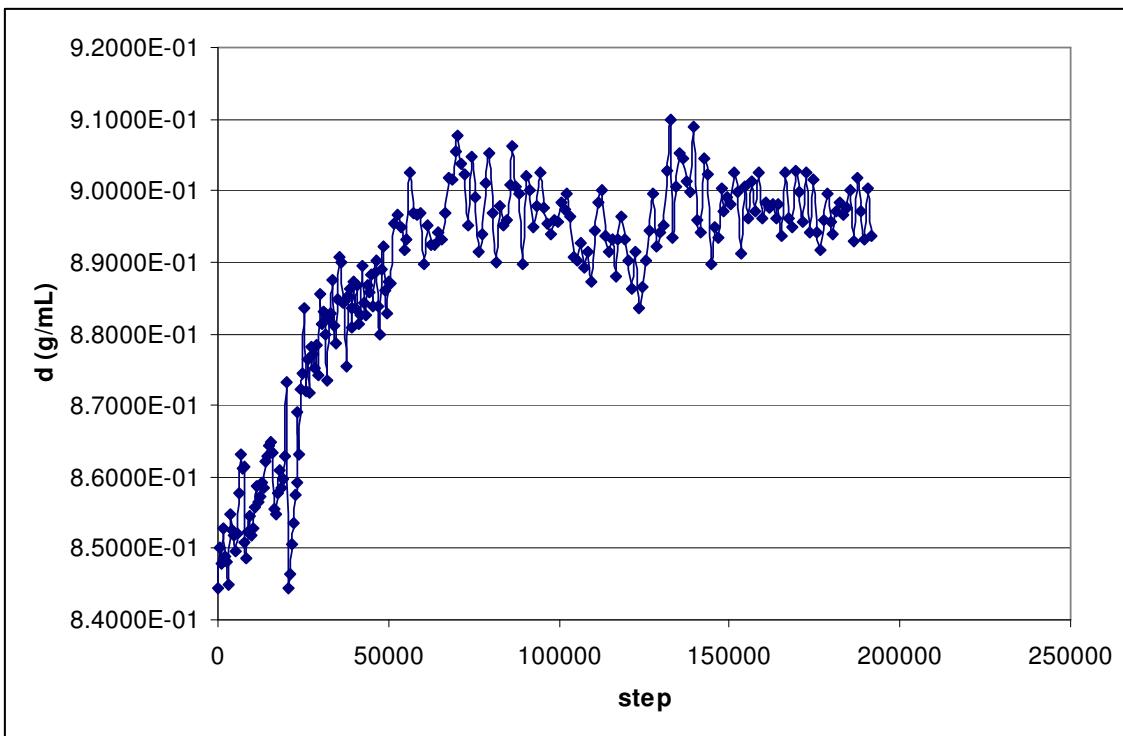


Figura 4.63 – Dinâmica da densidade do elaidato de metila ao longo das duas últimas simulações NPT da caixa contendo 91 moléculas ( $T = 20^\circ\text{C}$ )

Observa-se nas Figuras 4.62 e 4.63 que o volume da caixa e a densidade do elaidato de metila atingiram um equilíbrio após, aproximadamente, 150.000 passos de simulação.

A massa específica média do elaidato de metila foi calculada ao longo da simulação, após a etapa de equilibração. O valor obtido foi de  $897 \text{ kg/m}^3$ , com flutuações correspondentes a um desvio padrão de  $\pm 4,8 \text{ Kg/m}^3$ . O desvio relativo entre o valor da densidade, obtido pela simulação NPT da caixa com 91 moléculas, e o valor experimental ( $875 \text{ kg/m}^3$ ), foi igual a 2,51%.

A comparação entre as densidades do elaidato de metila, obtidas nas simulações das duas caixas (186 e 91 moléculas), mostra que, usando a caixa periódica com 186 moléculas, a simulação NPT, após a etapa de equilibração, foi bem mais eficaz na predição da densidade, visto que o erro em relação ao valor experimental foi, nesse caso, de apenas 0,09%. Esses resultados comprovam que a amostra contendo 186 moléculas de elaidato de metila pode ser empregada de modo mais eficaz na predição das propriedades físico-químicas macroscópicas do elaidato de metila, ou seja, a caixa com 186 moléculas corresponde a uma amostragem mais representativa da estrutura macroscópica da fase líquida do elaidato de metila.

Um dos fatores que aumenta essa eficácia está relacionado com a possibilidade de, em uma caixa maior, desenvolver a simulação com raios de corte também maiores, o que reduz consideravelmente as flutuações na distribuição espacial das moléculas dentro desse raio de corte ao longo da dinâmica. Com pequenos raios de corte, a própria dinâmica das moléculas pode fazer com que, em instantes diferentes da simulação, o número de moléculas e a forma como elas estão distribuídas no espaço sejam diferentes. Isso causa flutuações significativas nas parcelas da energia potencial que estão relacionadas com as interações intermoleculares, já que as mesmas são avaliadas entre as moléculas que estão dentro desse raio de corte. Como essas interações intermoleculares determinam diretamente as forças atrativas e, portanto, o grau de compactação das moléculas do sistema, a densidade é fortemente influenciada pela eficácia na estimativa da energia potencial de cada partícula associada com essas interações. Raios de corte pequenos podem não ser suficientes para estimar a energia potencial atrativa e/ou repulsiva de cada átomo, uma vez que,

podem ser desprezadas as influências de átomos que estejam fora do raio de corte. Além desse fator, a grande flutuação da configuração espacial das moléculas dentro do raio gera naturalmente grandes flutuações nas energias potenciais de cada átomo, que pode resultar em uma caixa com um arranjo espacial cuja densidade não esteja de acordo com o valor experimental. Na caixa contendo 91 moléculas, o raio de corte utilizado foi de 9,8 Å, enquanto na caixa com 186 moléculas a simulação foi desenvolvida com raio de corte igual a 21 Å. Apesar de ambas as simulações, segundo os resultados obtidos, terem alcançado uma configuração de equilíbrio, o maior raio de corte resultou em uma predição mais eficaz da densidade.

#### 4.6. Resultados da Simulação por Dinâmica Molecular do Ricinoleato de Metila

Os resultados obtidos nas simulações do elaidato de metila nortearam a seleção de alguns parâmetros da simulação desenvolvida para o estudo do ricinoleato de metila. A começar pela construção da caixa periódica de simulação. O melhor resultado obtido para a massa específica do elaidato através da simulação da caixa contendo 186 moléculas, determinou a escolha pela construção de uma caixa periódica para o ricinoleato de metila, contendo um número de réplicas próximo desse valor. A configuração inicial da simulação consistiu em uma caixa contendo 188 moléculas de ricinoleato de metila, com seus centros de massa distribuídos espacialmente em uma estrutura cúbica de corpo centrado, idêntica a que foi empregada nas simulações do elaidato de metila.

Na configuração inicial da caixa, a geometria molecular das réplicas do ricinoleato de metila foi escolhida como sendo a do confôrmero de menor energia, encontrado na pesquisa conformacional (Figura 4.8). A forma acentuadamente arqueada da cadeia carbônica desse confôrmero, com consequente aumento da sua esfericidade em relação à da molécula do elaidato, permitiu construir uma configuração espacial com menor distanciamento entre os centros de massa das réplicas, sem o risco de surgir pontos de alta energia potencial (*hot-spots*) devido à sobreposição

de átomos dentro dos limites do raio de van der Waals dos átomos periféricos. Dessa forma, foi possível iniciar a simulação do ricinoleato com uma caixa cúbica de dimensões menores que as que foram utilizadas como partida da simulação do elaidato. A Tabela 4.6 apresenta o comparativo entre as dimensões e densidades das configurações iniciais do ricinoleato e elaidato.

Tabela 4.6 – Quadro comparativo das dimensões e densidades das configurações iniciais do elaidato e ricinoleato de metila

Molécula	Número de réplicas da caixa	Dimensões iniciais da caixa	Massa específica inicial
Elaidato de metila	186	28 nm x 28 nm x 28 nm	0,004164 g/cm <sup>3</sup>
Ricinoleato de metila	188	15 nm x 15 nm x 15 nm	0,028855 g/cm <sup>3</sup>

A maior compactação da caixa periódica, no início da simulação do ricinoleato de metila, representa uma grande vantagem, uma vez que se reduz o tempo necessário para que, através das mudanças sistemáticas do volume da caixa, na aplicação do algoritmo NPT, a configuração alcance um estado de equilíbrio característico de um líquido, cujas densidades são bem superiores às iniciais.

A grande heterogeneidade de estruturas conformacionais presente na configuração de equilíbrio do elaidato de metila, que ficou demonstrada na análise da distribuição dos ângulos diédricos da cadeia carbônica entre as réplicas moleculares da caixa de simulação, demonstrou que a composição de qualquer propriedade macroscópica desse tipo de sistema depende de uma combinação de características estruturais e energéticas de uma grande variedade de confômeros da molécula. Assim, não se pode deixar de destacar a relevância de considerar a geometria molecular completamente flexível durante o processo de simulação MD de estruturas que apresentam uma cadeia longa como as que foram estudadas nessa tese. Sendo assim, na simulação do ricinoleato de metila, também foram considerados todos os graus de liberdade de movimentos internos da molécula, deixando-a completamente flexível.

A dinâmica molecular completa do ricinoleato de metila foi fracionada em 7 simulações consecutivas, sendo a primeira desenvolvida com *ensemble* NVT, enquanto nas demais empregou-se o algoritmo NPT. Na simulação NVT, utilizada apenas com o intuito de destruir a configuração inicial “cristalina” através de rotações livres das moléculas da caixa, foram empregados 50.000 passos, com *time step* igual a  $10^{-4}$  ps, perfazendo um tempo total de simulação de 5 ps. A Tabela 4.7 mostra um resumo dos parâmetros de controle usados na simulação NVT inicial.

Tabela 4.7 – Principais parâmetros de controle da simulação NVT do ricinoleato de metila

Parâmetro	Valor/Descrição
Temperatura ( <i>set-point</i> )	298 K
<i>Timestep</i>	$10^{-4}$ ps
<i>Ensemble</i>	NVT
Algoritmo do termostato	Hoover
Número total de passos	50000
Constante de tempo ( $\tau_T$ )	$10^{-3}$ ps
Raio de corte para o potencial de van der Waals	2 nm
Raio de corte para o potencial coulômbico	2 nm
Número de passos entre escalonamentos das velocidades	100
Tempo total de simulação	5 ps

As Figuras 4.64 e 4.65 apresentam os gráficos da dinâmica da energia total e temperatura ao longo da simulação NVT do ricinoleato de metila.

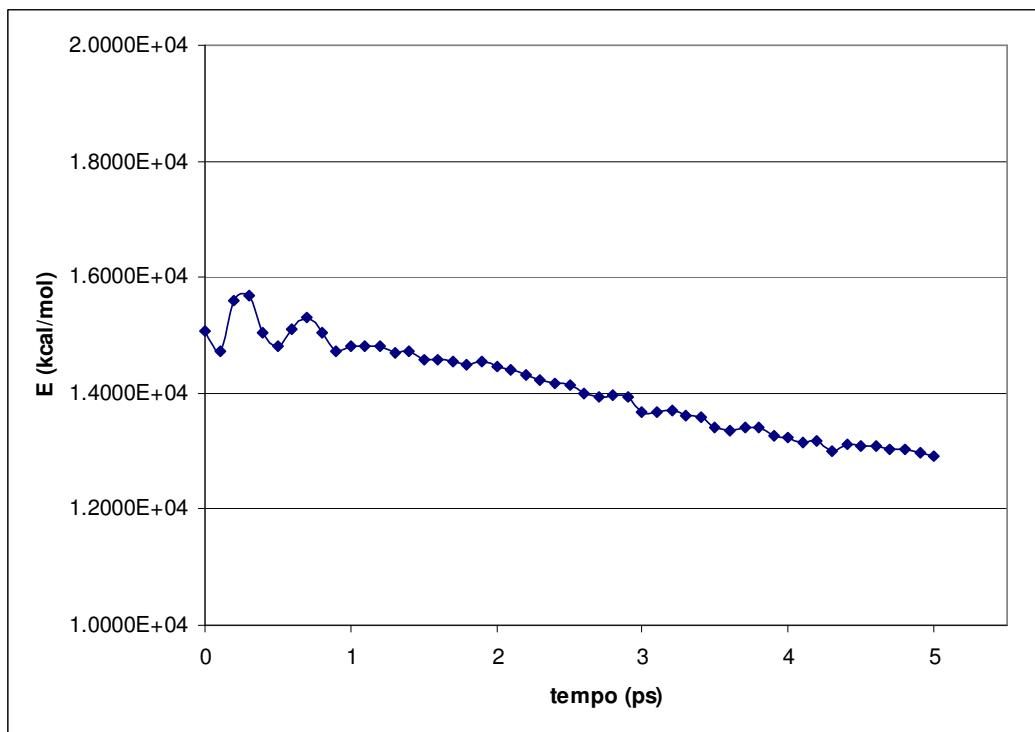


Figura 4.64 – Dinâmica da energia total da configuração do ricinoleato de metila ao longo da simulação NVT

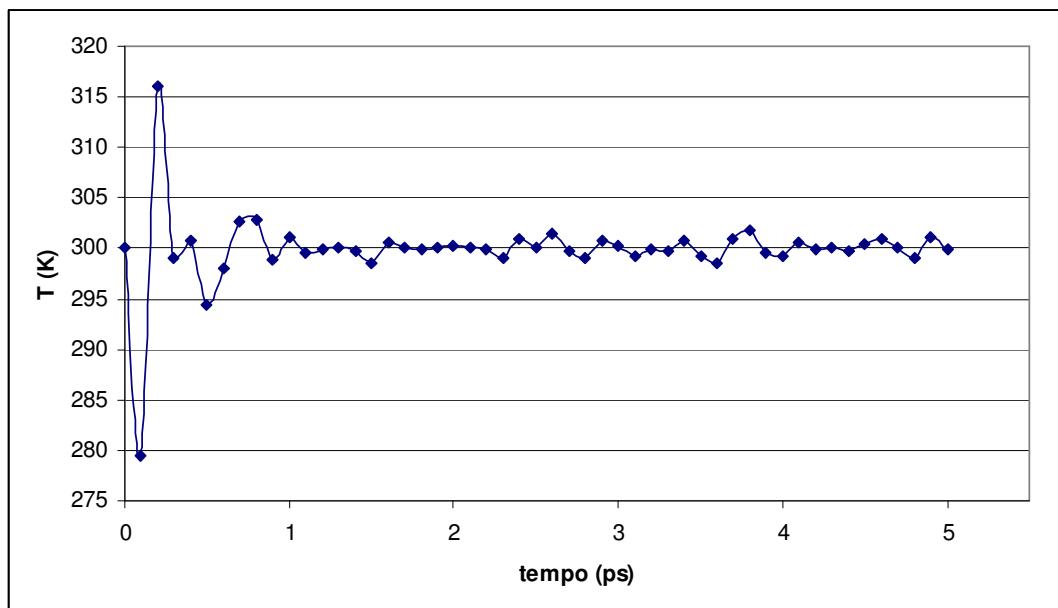


Figura 4.65 – Dinâmica da temperatura do ricinoleato de metila ao longo da simulação NVT

O gráfico apresentado na Figura 4.64 evidencia uma redução gradativa da energia total do sistema ao longo da simulação NVT, mostrando inclusive que essa tendência de queda permanece nos últimos passos. Como o objetivo desta primeira simulação NVT não está relacionado com a obtenção de uma configuração de equilíbrio, o fato de não se ter alcançado uma estabilização da energia total não possui relevância. Observando-se a Figura 4.65, verifica-se uma forte estabilização da temperatura da caixa do ricinoleato de metila, após o primeiro picosegundo de simulação, demonstrando a grande eficácia do termostato de Hoover em atingir e manter a temperatura com pequenas oscilações em torno do valor desejado de 300 K. Efetuando-se o cálculo da média dos valores ao longo de toda a simulação NVT,  $\Delta t = 5$  ps, obtém-se um valor igual a 299,87 K, e um desvio padrão igual a  $\pm 3,89$  K, correspondente a cerca de 1,30% da temperatura média, o que corrobora a pequena amplitude de oscilação da temperatura.

Com a configuração obtida no último passo da simulação NVT, foi iniciada a seqüência de 6 simulações, agora usando o algoritmo NPT. O *set-point* selecionado para a temperatura e pressão do sistema foi de 298K e 1 bar respectivamente. No total, essa seqüência de simulações foi constituída por 858.000 passos, perfazendo um tempo total de 137,7 ps, dos quais foram utilizados 117,7 ps na fase de equilibração do sistema, restando os 10 ps finais para aquisição das propriedades do sistema, tais como a densidade, função de distribuição radial, coeficientes de auto-difusão e viscosidade. Nas 3 primeiras simulações NPT, foi empregado um *time step* igual a  $10^{-4}$  ps, aumentando-se para  $2 \times 10^{-4}$  ps no desenvolvimento das demais etapas.

Vale salientar que, como a configuração inicial apresentava-se com uma densidade muito menor que o valor característico do estado líquido, a aplicação do algoritmo de barostato produzia reduções gradativas do volume da caixa. Dessa forma, paralelamente a este efeito, foi necessário desenvolver reduções sistemáticas do raio de corte do sistema, entre duas simulações consecutivas, a fim de que seu valor não ultrapassasse o limite máximo estabelecido pela convenção de imagem mínima, correspondente à metade do comprimento da aresta da caixa. A Tabela 4.8 apresenta um resumo das reduções do raio de corte empregadas na seqüência de simulações NPT.

Tabela 4.8 – Variação do raio de corte ao longo das simulações NPT do ricinoleato de metila.

Simulação	Raio de corte
1 e 2	2,0 nm
3 e 4	1,5 nm
5 e 6	1,3 nm

O gráfico apresentado na Figura 4.66 mostra a evolução da energia livre de Gibbs molar do ricinoleato ao longo da simulação NPT.

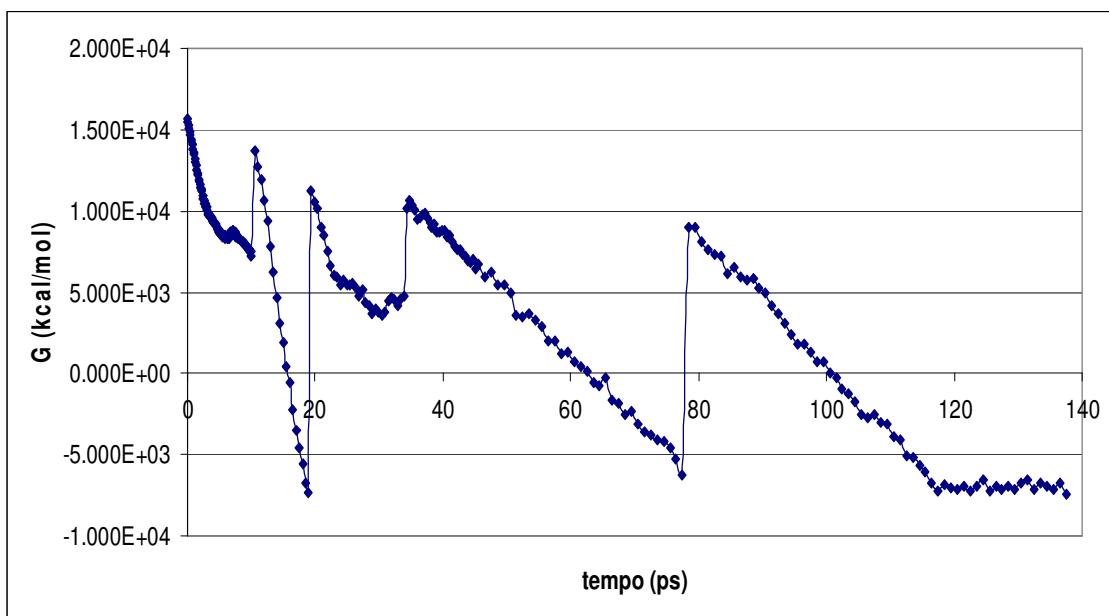


Figura 4.66 – Evolução da energia total do ricinoleato de metila ao longo da simulação NPT.

Observa-se no gráfico da Figura 4.66 uma estabilização da energia livre de Gibbs do ricinoleato de metila nos últimos 20 ps, intervalo correspondente à fase de aquisição de dados, ao longo da qual a simulação evolui livremente sem os rescalonamentos sistemáticos das velocidades e posições dos átomos efetuados na aplicação do algoritmo NPT. A Figura 4.67 a seguir apresenta o gráfico da evolução da energia do sistema nos 20 ps finais para uma melhor visualização das oscilações da mesma nessa fase da simulação.

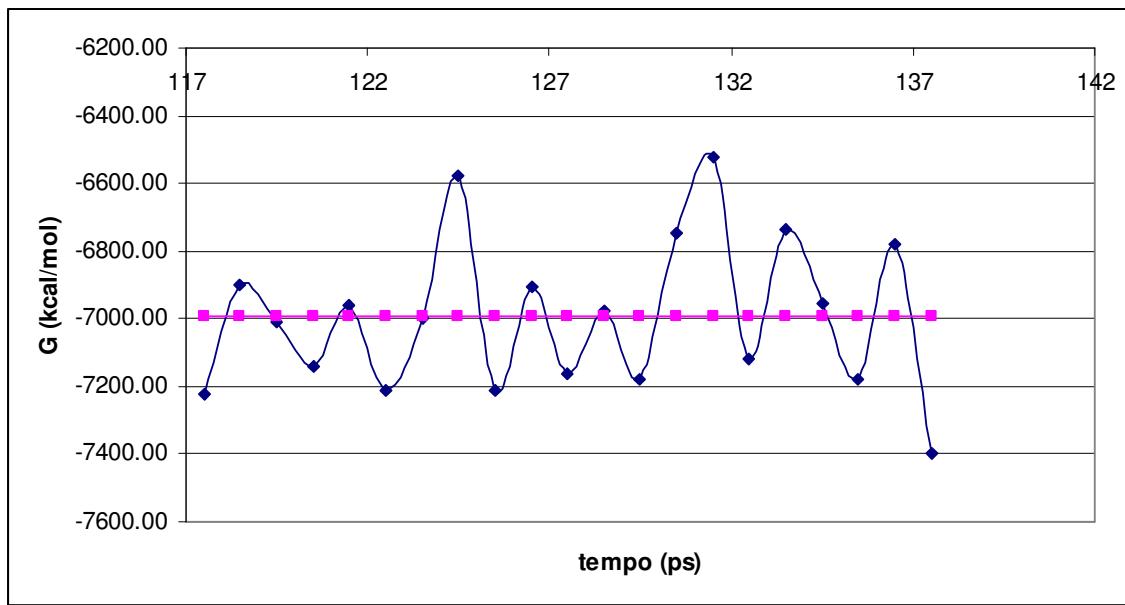


Figura 4.67 – Evolução da energia total do ricinoleato de metila nos últimos 20 ps da simulação (a linha horizontal representa a média da energia nesse intervalo)

A média da energia total do ricinoleato, avaliada nesse intervalo final, correspondeu a um valor de -6995 kcal/mol, com desvio padrão igual a  $\pm 227$  kcal/mol, o que representa oscilações máximas de  $\pm 3,2\%$  em relação ao valor médio.

A fim de complementar as evidências do alcance de uma configuração de equilíbrio para o ricinoleato de metila, são apresentados a seguir o gráfico da função de distribuição radial do sistema (Figura 4.68) e uma “fotografia” da caixa periódica (Figura 4.69), mostrando a configuração das 188 moléculas, ambas obtidas no final da simulação NPT.

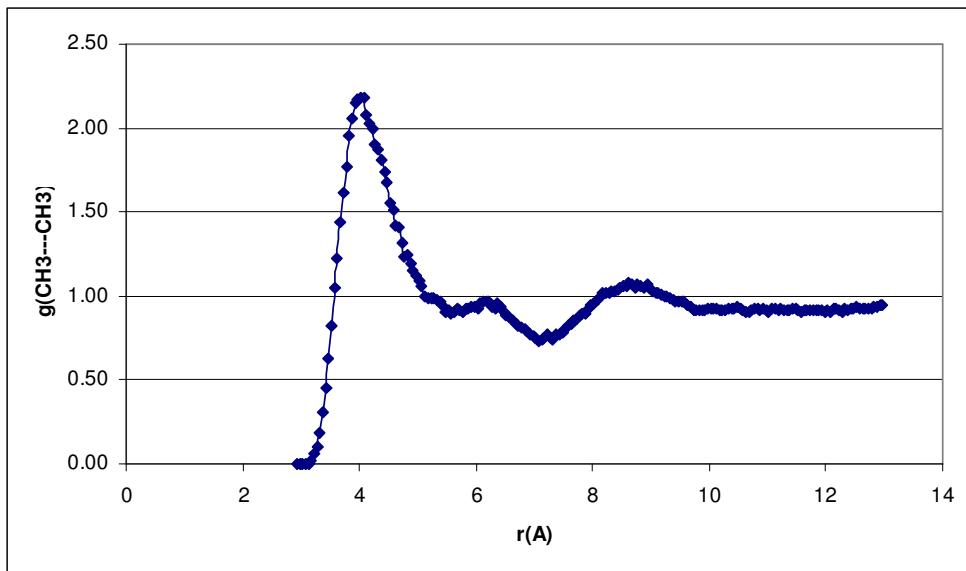


Figura 4.68 – Função de distribuição radial entre grupos metila do ricinoleato ( $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3$ ) avaliada nos 20 ps finais da simulação NPT.

A função de distribuição radial apresentada na Figura 4.68 demonstra que uma configuração típica do estado líquido foi alcançada no final da simulação, fato corroborado pela visualização da Figura 4.69, que mostra um estado de alta compactação das moléculas, e uma desordem superior ao estado cristalino inicial.

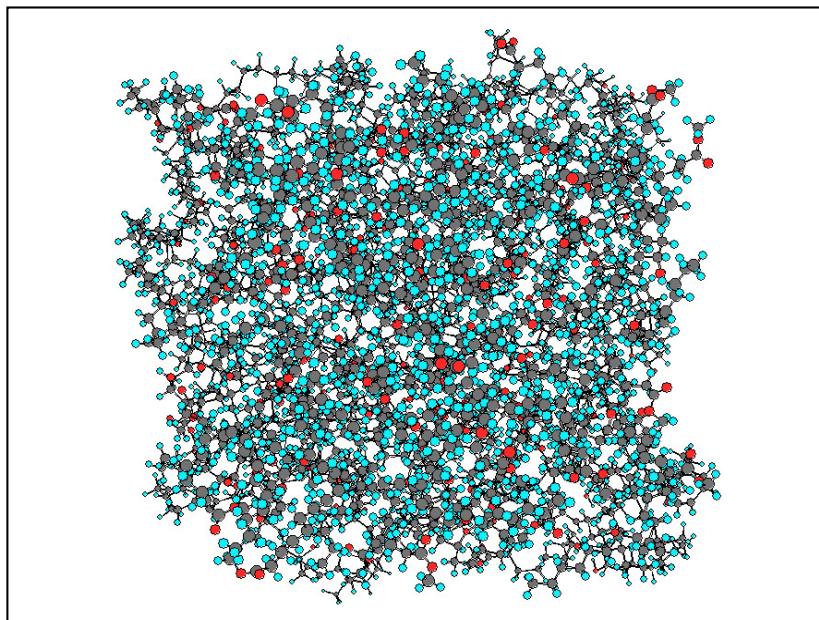


Figura 4.69 – Configuração espacial das moléculas do ricinoleato de metila na caixa ao final de 137,7 ps de simulação NPT.

Assim como ocorreu com o elaidato de metila, a consideração de completa flexibilidade das ligações químicas do ricinoleato, estabelecida na construção do campo de forças para a simulação, deve gerar não só uma desordem intermolecular na sua fase líquida, já evidenciada pela grande heterogeneidade nas orientações relativas dos eixos principais das cadeias carbônicas, como pôde ser observado na Figura 4.69, mas também uma grande diversidade de estruturas conformacionais, mostrando que esse tipo de desordem também contribui na determinação de propriedades macroscópicas de moléculas com cadeia carbônica longa como as que foram estudadas nessa tese.

Na pesquisa conformacional realizada para o ricinoleato de metila, cujo isômero geométrico considerado foi o *cis*, verificou-se que as estruturas conformacionais mais estáveis apresentavam uma forma fortemente arqueada em relação à ligação dupla da cadeia carbônica, o que, naturalmente, resulta em uma pequena distância entre os grupos metila presentes nas duas extremidades da molécula. No 1º confôrmero mais estável, a distância entre as extremidades foi de 7,4 Å, no 2º de 6,8 Å, enquanto no 3º foi de 3,8 Å. Apesar da sua simplicidade, a análise da distribuição dessas distâncias entre as réplicas moleculares da caixa pode ser usada adequadamente como um parâmetro na avaliação do grau de desordem conformacional do sistema. Por exemplo, uma grande dispersão na distribuição dessas distâncias indicaria a presença de uma elevada diversidade de confôrmeros na configuração de equilíbrio. Dessa forma, as distâncias entre as extremidades da cadeia de cada uma das moléculas da caixa, no final da simulação, foram calculadas, sendo seus resultados apresentados no histograma da Figura 4.70.

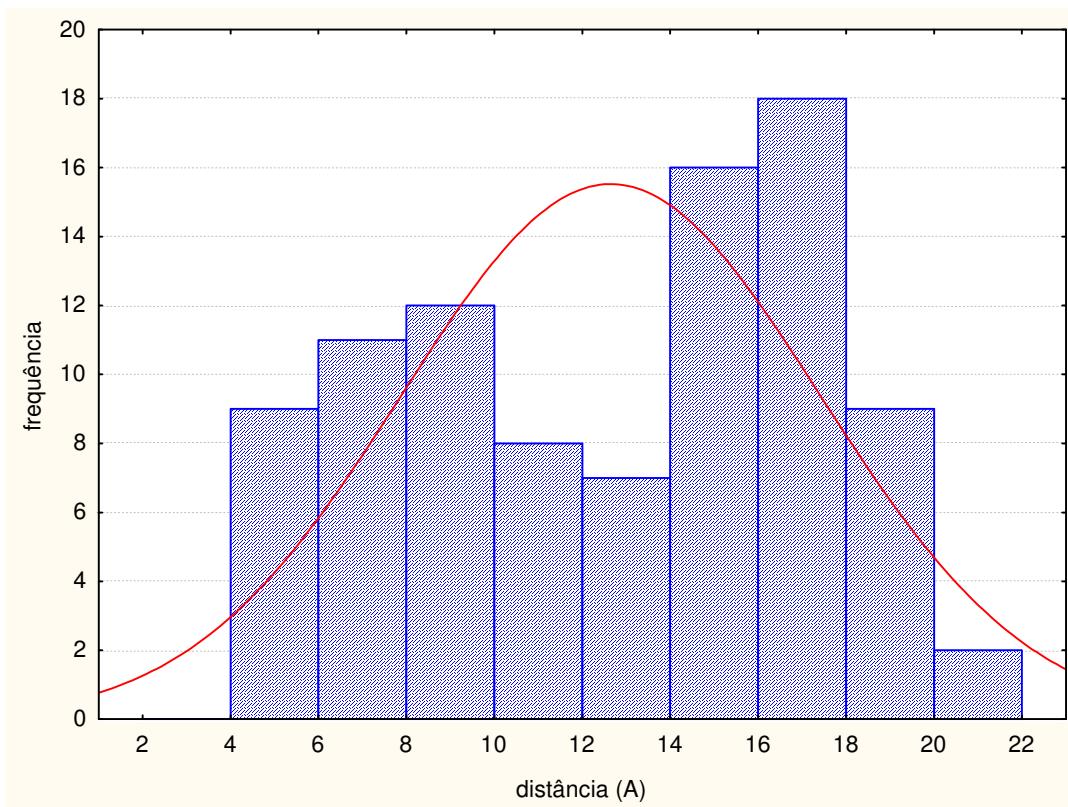


Figura 4.70 – Histograma de distribuição das distâncias entre as extremidades da cadeia carbônica do ricinoleato de metila

A simples visualização do histograma da Figura 4.70 leva à constatação da grande diversidade de estruturas conformacionais presentes no estado líquido do ricinoleato de metila, onde podem ser observadas tanto geometrias fortemente arqueadas, com distância entre extremidades da cadeia menor que 8 Å, como estruturas com forma alongada, algumas das quais apresentando uma distância entre extremidades superior a 20 Å.

Esse resultado reforça a importância em se efetuar a simulação por dinâmica molecular desse tipo de estrutura, considerando a total liberdade de oscilação de todos os ângulos diédricos da cadeia carbônica. Dessa forma, obtém-se uma configuração estrutural com características mais próximas do estado líquido real do sistema, podendo-se, portanto, efetuar previsões mais eficazes das suas propriedades macroscópicas.

A Figura 4.61 mostra o gráfico da evolução da densidade da caixa do ricinoleato ao longo da simulação NPT.

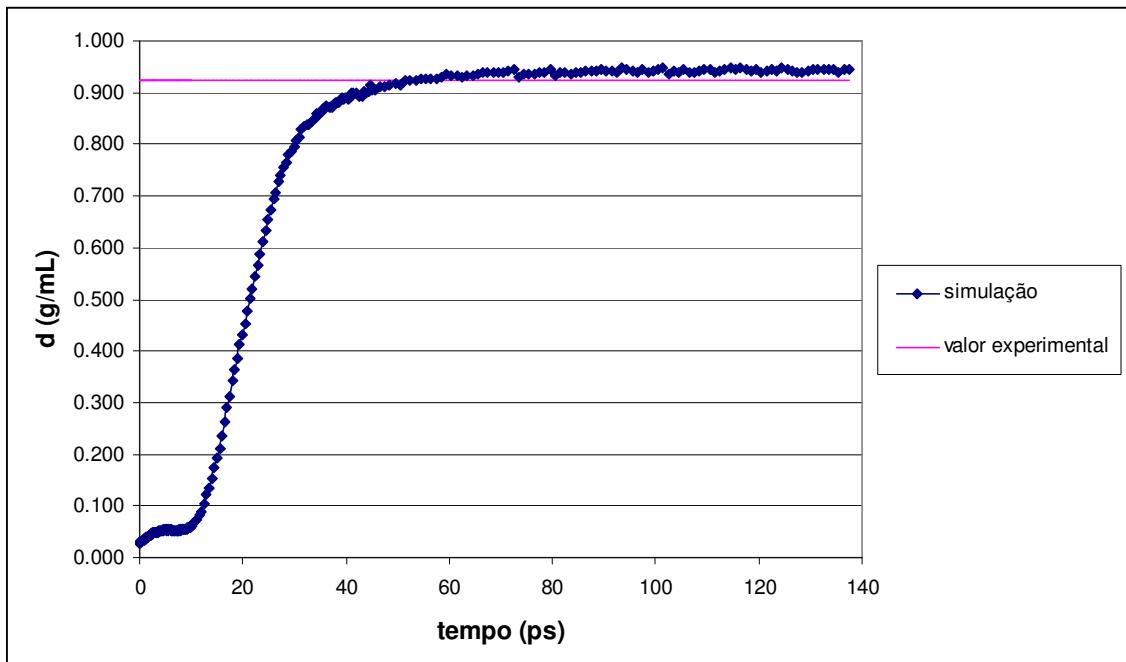


Figura 4.71 – Evolução da densidade da caixa do ricinoleato de metila ao longo da simulação NPT ( $T=293\text{ K}$ ).

Na visualização do gráfico da Figura 4.71, nota-se, após a fase de equilíbrio (últimos 20 ps), uma perfeita estabilização da densidade, resultado comprovado pelo valor do desvio padrão que foi de apenas  $\pm 0,0023\text{ g/cm}^3$ , o que representa uma flutuação de  $\pm 0,24\%$  em relação ao valor médio. Efetuando-se o cálculo da densidade média ao longo da fase de equilíbrio, obteve-se um valor igual a  $0,943\text{ g/mL}$ , que, comparado ao valor experimental ( $0,925\text{ g/cm}^3$ ), representa um desvio relativo de apenas 1,9%.

Apesar da predição da massa específica do ricinoleato de metila não ter sido melhor que o resultado obtido pela simulação para a densidade do elaidato de metila, cujo desvio relativo foi de apenas 0,09%, pode-se considerar ainda um resultado bastante satisfatório.

#### 4.7. Predição da Viscosidade a partir da Teoria Hidrodinâmica

Na exploração das fontes bibliográficas, ficou evidenciado que a predição da viscosidade através da técnica de simulação MD depende da aplicação de métodos de elevado custo computacional e que, quase sempre, geram desvios significativos em relação aos dados experimentais da viscosidade, mesmo quando tais métodos são aplicados a moléculas simples com pequenas cadeias carbônicas.

Pode-se citar o método de Green-Kubo, o qual determina a viscosidade do fluido a partir da integração da função de auto-correlação temporal das tensões de cisalhamento ao longo da simulação EMD. Como no estado de equilíbrio ocorrem naturalmente flutuações acentuadas nos valores dessas tensões, a integração temporal está passível de erros estatísticos significativos, que só seriam minimizados aplicando-se uma simulação por um longo período de tempo, o que demandaria um elevado custo computacional. Já o método SLLOD, baseado em simulação NEMD, só apresenta resultados satisfatórios quando são aplicados elevados gradientes de velocidade à caixa periódica, deixando o sistema longe das condições de escoamento Newtoniano. Assim, para predizer a viscosidade nas condições Newtonianas ( $\partial v_x / \partial y \rightarrow 0$ ), seria necessário realizar uma extrapolação que pode gerar erros apreciáveis.

No desenvolvimento da pesquisa bibliográfica, também foram apresentados alguns estudos envolvendo correlações matemáticas, derivadas da teoria hidrodinâmica, entre o coeficiente de difusão de solutos e a viscosidade de solventes no estado líquido ou em condições supercríticas. O grande interesse nessas correlações se justificaria na complexidade envolvendo as técnicas experimentais usadas na medição confiável do coeficiente de difusão. Assim, tais correlações foram empregadas para realizar predições a partir da viscosidade do solvente. Os resultados satisfatórios apontam naturalmente que as mesmas correlações podem ser empregadas na direção inversa, ou seja, para efetuar predições da viscosidade de um solvente a partir do conhecimento do coeficiente

de difusão de um soluto, sendo este último estimado a partir da sua trajetória ao longo da simulação molecular. A ferramenta desenvolvida e avaliada na presente tese fundamenta-se nesse pressuposto.

No presente estudo, foi usado como soluto o tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) para realizar previsões da viscosidade do ricinoleato de metila. A polaridade nula e a pequena dimensão da molécula escolhida, comparada às dimensões do solvente, um éster de ácido graxo, garantem o estabelecimento de fracas interações entre o soluto e o solvente, condição necessária à aplicação da correlação de Davis *et al.* (1980) dada pela Equação 2.38. Essas características também garantem que as moléculas do solvente não se agreguem ao soluto durante seu movimento difusivo, condição que permite empregar a correlação de Sutherland (Equação 2.36).

Dada a simetria de sua estrutura geométrica, a molécula do tetracloreto de carbono foi considerada como uma esfera de Lennard-Jones, desprezando-se os graus de liberdade intramoleculares associados com os movimentos vibracionais de seus átomos. Assim, na construção da expressão analítica para o potencial do soluto, foi considerado apenas o termo relacionado com as interações de dipolo induzido que se estabelece entre o soluto e os átomos da molécula do solvente. O modelo clássico de Lennard-Jones foi adotado como função analítica para o potencial.

A Tabela 4.9 apresenta os parâmetros de Lennard-Jones para o tetracloreto de carbono.

Tabela 4.9 – Parâmetros de Lennard-Jones do soluto

Soluto	$\sigma_i$ (Å)	$\epsilon_i$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	Referência
$\text{CCl}_4$	6,241	0,807	Atkins (2001)

Para estimativa dos parâmetros cruzados de interação soluto-solvente foi empregada a regra clássica de combinação de Lorentz-Berthelot (Equação 2.42).

A caixa periódica para a simulação do movimento difusivo do tetracloreto de carbono foi construída a partir da configuração equilibrada obtida ao final da seqüência de simulações desenvolvidas com o ricinoleato de metila puro (Figura 4.69). Uma das 188 moléculas do ricinoleato foi extraída da caixa equilibrada, deixando uma lacuna na qual foi inserido a molécula do

sólido, assumindo-se, para o mesmo, as mesmas coordenadas cartesianas do átomo 9 de carbono da molécula retirada. Esse procedimento de substituição evita a possibilidade de inserção do novo átomo em posições que gerem superposição de sua nuvem eletrônica com a dos átomos das moléculas de ricinoleato de metila, o que provocaria instabilidades indesejáveis ao longo da simulação MD. A inserção de uma única partícula do soluto garante a condição de diluição infinita válida para aplicação da correlação de Davis.

A grande diferença entre os volumes moleculares do ricinoleato de metila e do tetracloreto de carbono faz surgir, naturalmente, após a substituição, um volume vazio significativo em torno deste último, gerando um desequilíbrio local na configuração, acompanhada de uma pequena redução da massa específica da estrutura. Assim, a fim de reequilibrar a configuração e ajustar sua massa específica, foi desenvolvida uma simulação na qual foi empregado o acoplamento do barostato-termostato de Nosé-Hoover (*ensemble* NPT) com 150.000 passos. A Tabela 4.10 apresenta os detalhes desta simulação.

Tabela 4.10 – Principais parâmetros de controle da simulação NPT do ricinoleato de metila com o soluto

Parâmetro	Valor/Descrição
Temperatura ( <i>set-point</i> )	298 K
<i>Timestep</i>	$5 \cdot 10^{-4}$ ps
Algoritmo do termostato	Nosé-Hoover
Número de passos de equilibração	150.000
Constante de tempo ( $\tau_T$ )	$10^{-3}$ ps
Constante de tempo ( $\tau_P$ )	$10^{-2}$ ps
Raio de corte para o potencial de van der Waals	1,3 nm
Raio de corte para o potencial coulômbico	1,3 nm
Número de passos entre escalonamentos das velocidades	200
Tempo total de simulação	45 ps

A evolução da energia total e da massa específica da configuração ao longo da simulação do ricinoleato com a presença do tetracloreto de carbono pode ser visualizada nas Figuras 4.62 e 4.63.

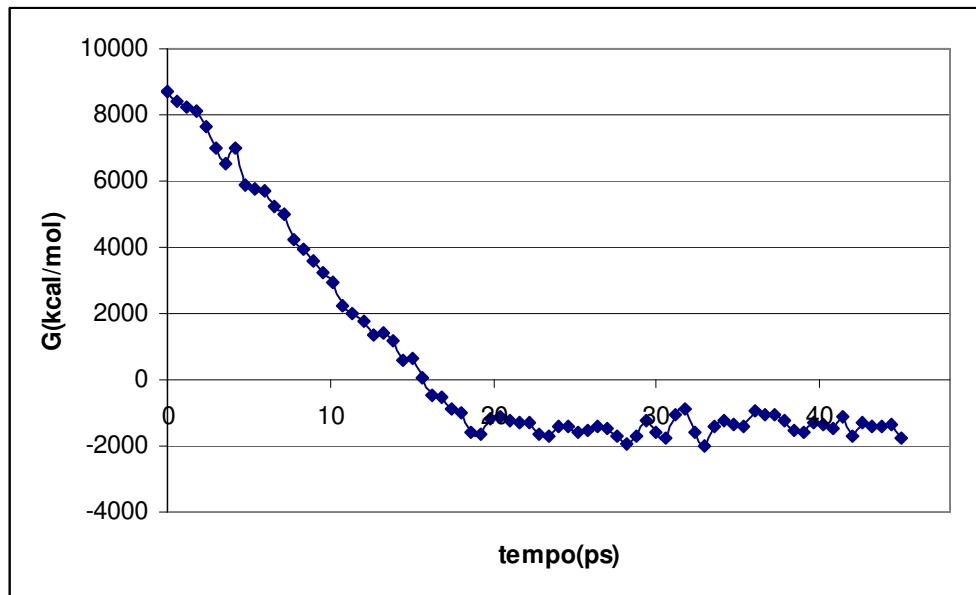


Figura 4.72 – Evolução da energia total da mistura ricinoleato de metila+tetracloreto de carbono ao longo da simulação NPT.

Verifica-se na Figura 4.72 uma queda acentuada da energia da mistura ao longo dos primeiros 20 ps de simulação, após os quais nota-se sua estabilização, evidenciando a eficiência do algoritmo NPT em alcançar o reequilíbrio da configuração molecular após a inserção do soluto. A confirmação do restabelecimento do equilíbrio pode ser reforçada com o acompanhamento da evolução da massa específica do sistema, como apresentado no gráfico da Figura 4.73.

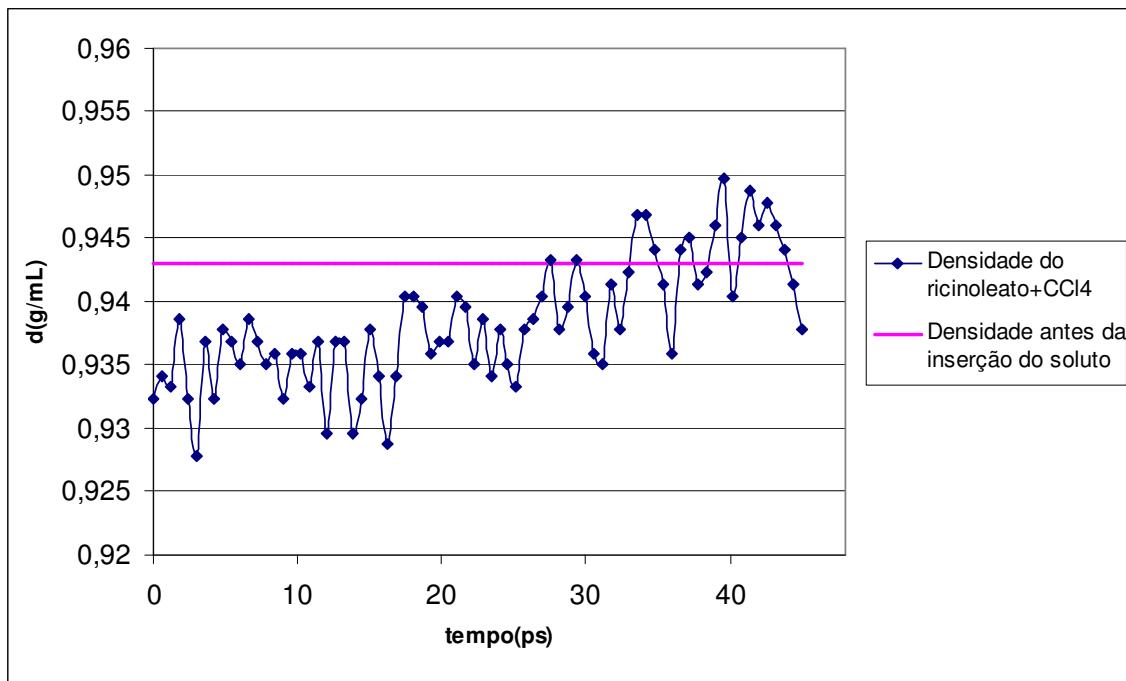


Figura 4.73 – Evolução da massa específica da mistura ricinoleato+CCl<sub>4</sub> ao longo da simulação NPT.

O gráfico apresentado na Figura 4.73 evidencia, no início da simulação, a queda esperada da massa específica devido à substituição de uma das 188 moléculas do ricinoleato de metila pelo tetracloreto de carbono. Entretanto, verifica-se um aumento gradativo da massa específica ao longo da simulação, até atingir um estado de oscilações aleatórias em torno do mesmo valor apresentado antes da substituição, demonstrando a eficiência do algoritmo NPT em efetuar reescalonamentos do volume da caixa e restabelecer a configuração espacial molecular, preenchendo parte da lacuna deixada pela molécula subtraída.

Após a etapa de equilíbrio do sistema, foi desenvolvida uma simulação ao longo de 400.000 passos, correspondendo a um tempo total de 200 ps. Para construir a trajetória do soluto, suas coordenadas espaciais foram extraídas em intervalos iguais de 1 ps.

Considerando intervalos de tempos iguais, a dinâmica caótica das partículas e de suas interações gera naturalmente oscilações no deslocamento do soluto. Assim, não se pode afirmar, por exemplo, que o deslocamento do soluto no intervalo  $[t_n; t_{n+1}]$  seja igual ao verificado no intervalo  $[t_{n+1}; t_{n+2}]$ . Dessa forma, para uma estimativa com maior exatidão, o deslocamento médio quadrático foi avaliado como uma média do deslocamento em intervalos de tempo iguais (equação 4.3).

$$\Delta \bar{r}^2(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N [\vec{r}(t_i + t) - \vec{r}(t_i)]^2 \quad (4.3)$$

O gráfico da Figura 4.74 apresenta a evolução do deslocamento médio quadrático (DMQ) assim calculado.

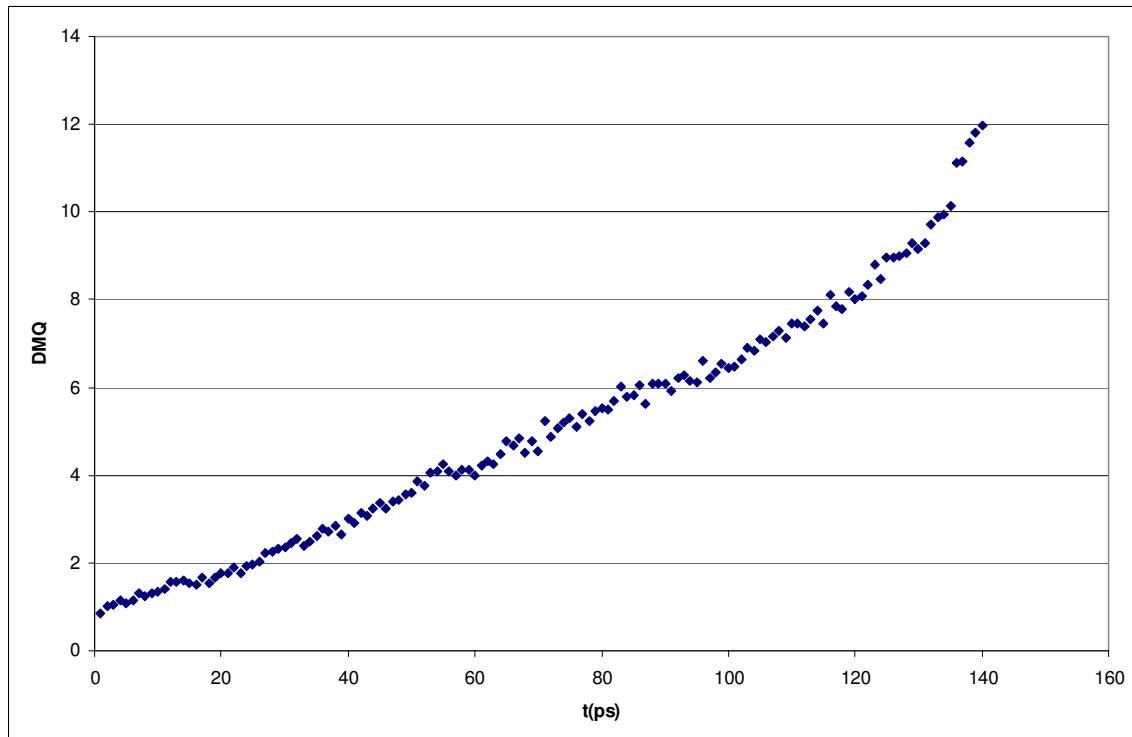


Figura 4.74 – Deslocamento médio quadrático do tetracloreto de carbono ao longo da simulação a 25°C.

Uma simples visualização da Figura 4.74 demonstra que a linearidade do deslocamento médio quadrático do soluto não se estende em todo o intervalo considerado (0; 140 ps). Verifica-se nos últimos passos da simulação um desvio ascendente do DMQ em relação à linearidade. Vale salientar que uma das características mais evidentes do estado líquido real de qualquer sistema molecular consiste em apresentar um deslocamento médio quadrático de suas moléculas linearmente crescente ao longo do tempo. Comportamentos não lineares e não oscilantes não têm significado físico real quando se trata da dinâmica molecular de sistemas líquidos em equilíbrio e, portanto, devem ser desprezados no estudo da auto-difusão ou difusão binária de solutos em solventes. Assim, diante desse fato, faz-se necessário efetuar uma exploração, por regressão linear dos pontos da curva obtida, a fim de se avaliar o intervalo de tempo dentro do qual existe um maior grau de linearidade do deslocamento quadrático e que, portanto, representa mais satisfatoriamente o comportamento difusivo do soluto.

As Figuras 4.75, 4.76, 4.77 e 4.78 mostram as retas ajustadas aos pontos em diferentes intervalos de simulação.

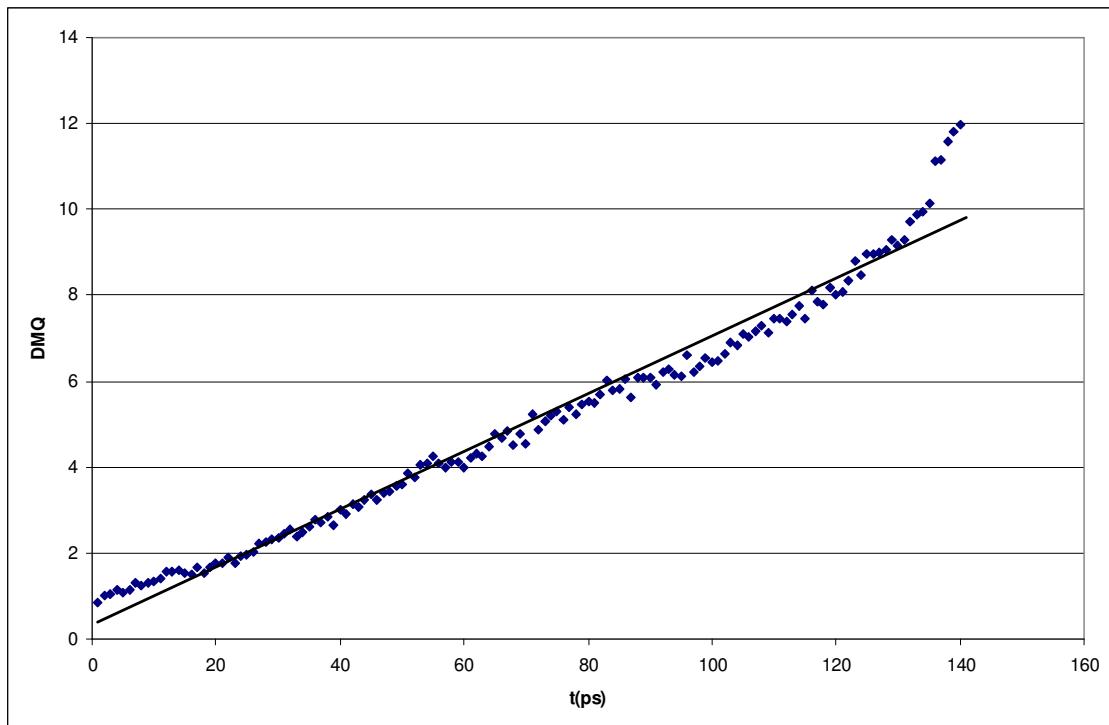


Figura 4.75 - Deslocamento médio quadrático do tetracloreto de carbono ao longo da simulação no intervalo [0; 140 ps].

A Figura 4.75 evidencia o desvio ascendente do deslocamento médio quadrático do soluto em relação à linearidade ao final da simulação.

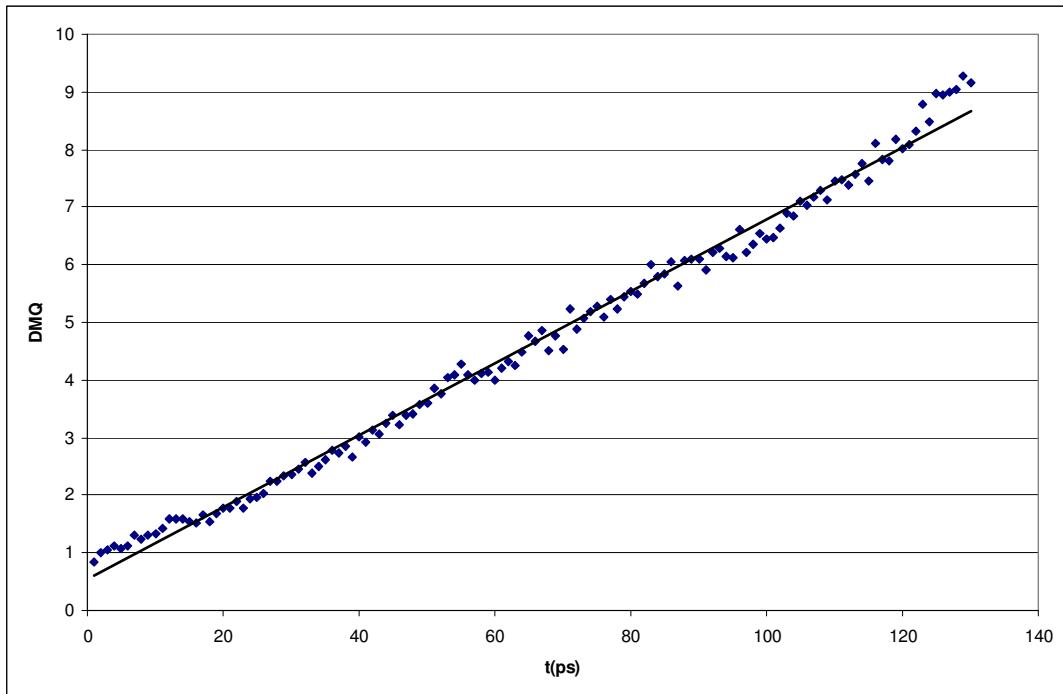


Figura 4.76 - Deslocamento médio quadrático do tetracloreto de carbono ao longo da simulação no intervalo [0; 130 ps].

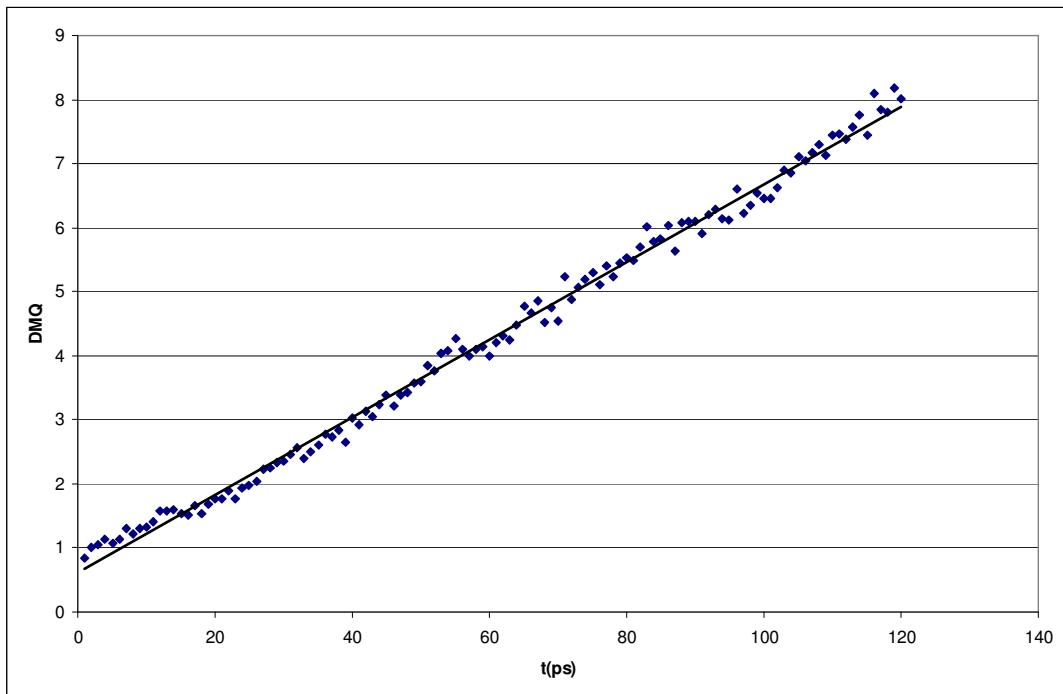


Figura 4.77 - Deslocamento médio quadrático do tetracloreto de carbono ao longo da simulação no intervalo [0; 120 ps].

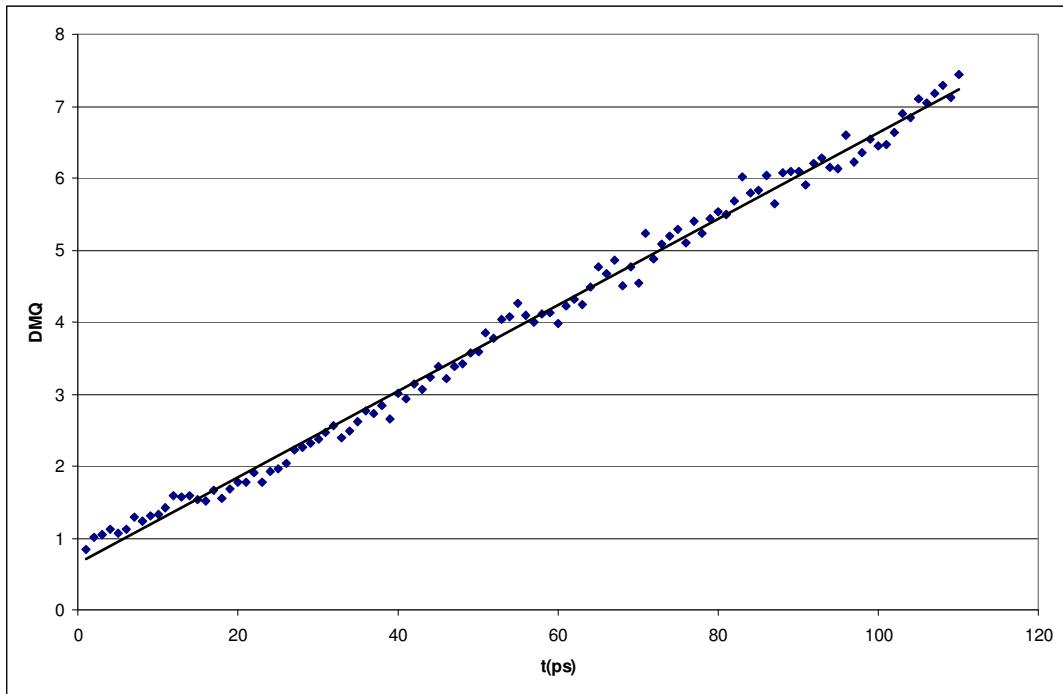


Figura 4.78 - Deslocamento médio quadrático do tetracloreto de carbono ao longo da simulação no intervalo [0; 110 ps].

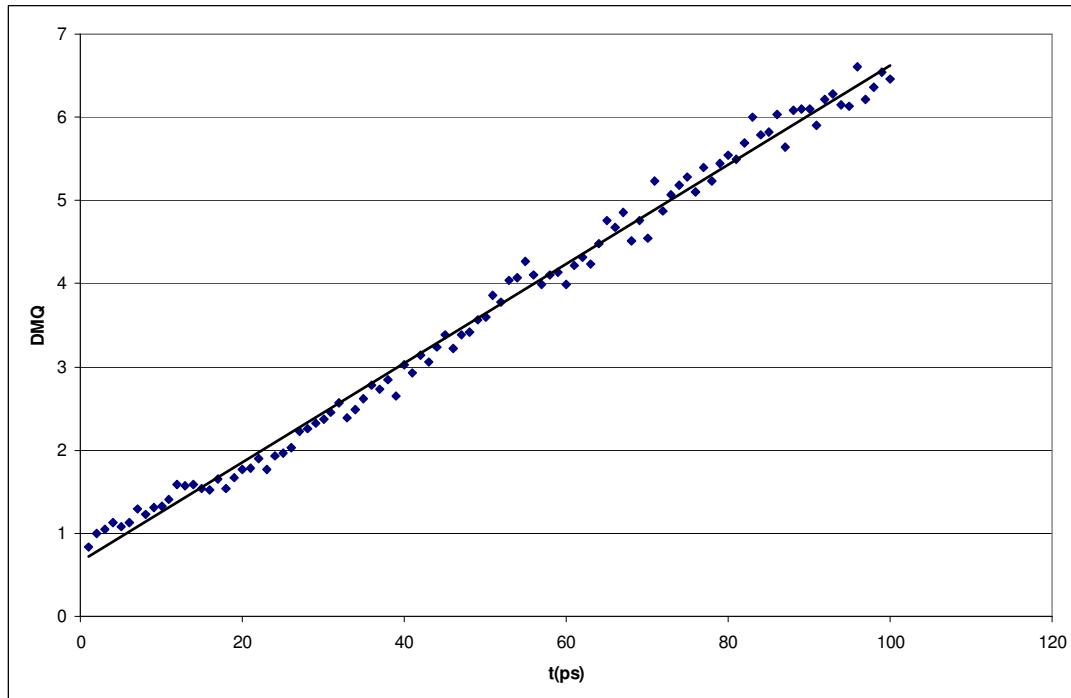


Figura 4.79 - Deslocamento médio quadrático do tetracloreto de carbono ao longo da simulação no intervalo [0; 100 ps].

A Tabela 4.11 mostra os resultados da regressão linear dos valores de deslocamento médio quadrático dentro dos intervalos de tempo considerados.

Tabela 4.11 – Resultados da regressão linear do deslocamento médio quadrático do soluto ao longo da simulação a 25°C

Intervalo de simulação	Equação da reta	Coeficiente de correlação ( $R^2$ )
0 – 140 ps	$DMQ = 0,0636t + 0,3193$	0,9705
0 – 130 ps	$DMQ = 0,0626t + 0,5378$	0,9917
0 – 120 ps	$DMQ = 0,0606t + 0,6191$	0,9942
0 – 110 ps	$DMQ = 0,0599t + 0,6472$	0,9936
0 – 100 ps	$DMQ = 0,0597t + 0,6564$	0,9921

Os resultados da Tabela 4.11 demonstram que o maior grau de linearidade do deslocamento quadrático do soluto é alcançado quando se considera a simulação até 120 ps. O desvio em relação à linearidade observado ao final da simulação se deve provavelmente à redução da quantidade de dados de deslocamento do soluto disponíveis na obtenção de sua média, quando se avalia essa propriedade em um grande intervalo de tempo. Enquanto que, para intervalos de 1 ps, estão disponíveis 200 dados, para intervalos de 140 ps existem apenas 60 deslocamentos para avaliação da sua média. Com uma menor população de valores para inferir a média, erros estatísticos podem se intensificar, resultando em desvios do comportamento linear como observado na Figura 4.65.

Partindo-se da configuração da caixa obtida ao final dos 200 ps de simulação, foi realizada uma nova simulação, acoplando-se novamente o algoritmo NPT, a fim de equilibrar o sistema a uma nova temperatura de 30°C. Nessa etapa, foram empregados 100.000 passos correspondentes a um tempo de 50 ps de dinâmica molecular. As oscilações da massa específica do sistema ao longo dessa etapa de equilibração foram monitoradas e são apresentadas no gráfico da Figura 4.80.

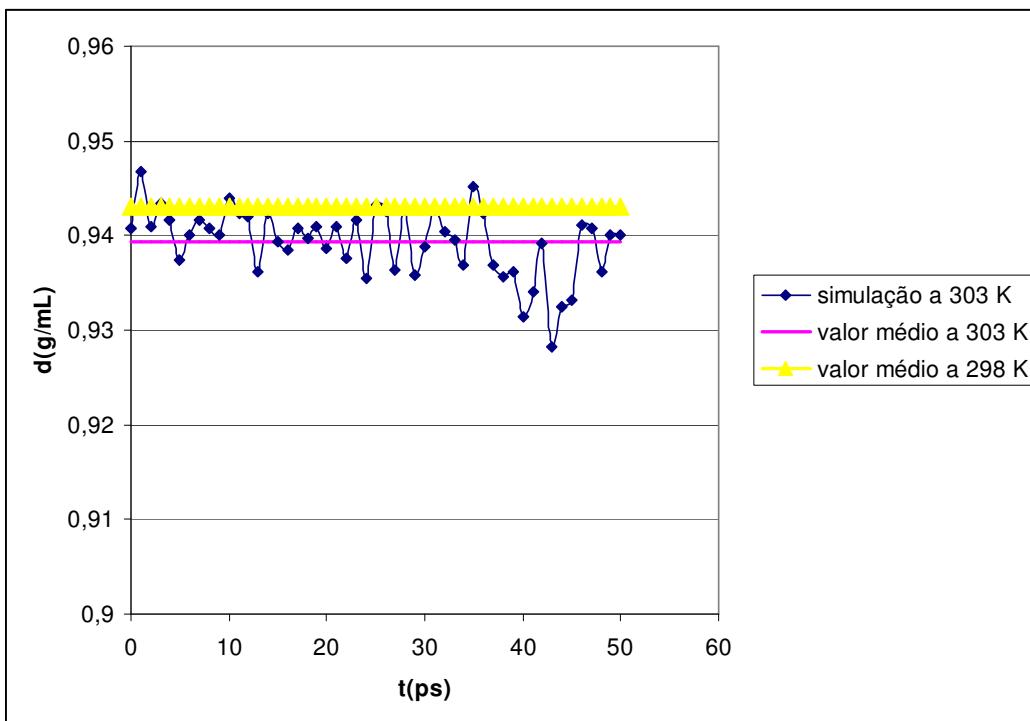


Figura 4.80 – Dinâmica da massa específica do ricinoleato de metila+CCl<sub>4</sub> ao longo da simulação NPT a 30°C

A simulação NPT ao longo dos 50 ps foi capaz de produzir uma condição equilibrada de pequenas oscilações na massa específica do sistema em torno de um valor médio de 0,939 g/cm<sup>3</sup>, naturalmente, menor que o obtido na simulação desenvolvida a 25°C (0,943 g/cm<sup>3</sup>). O desvio padrão obtido em torno da média foi igual a 0,003 g/cm<sup>3</sup>. A pequena diferença entre as duas massas específicas é naturalmente esperada para sistemas líquidos, dado que tais sistemas, quando distantes das condições críticas, estão associados a baixos coeficientes de expansão térmica.

Após a etapa de equilíbrio, foi desenvolvida uma simulação, com barostato-termostato desacoplado, ao longo de 200 ps, monitorando-se a trajetória do soluto. Com o mesmo procedimento adotado no estudo da difusão do soluto a 25°C, seu deslocamento médio quadrático foi avaliado ao longo de 140 ps, plotando-se os resultados como mostra o gráfico da Figura 4.81. A Figura 4.82 apresenta no mesmo gráfico o deslocamento médio quadrático nos dois estados diferentes de temperatura estudados.

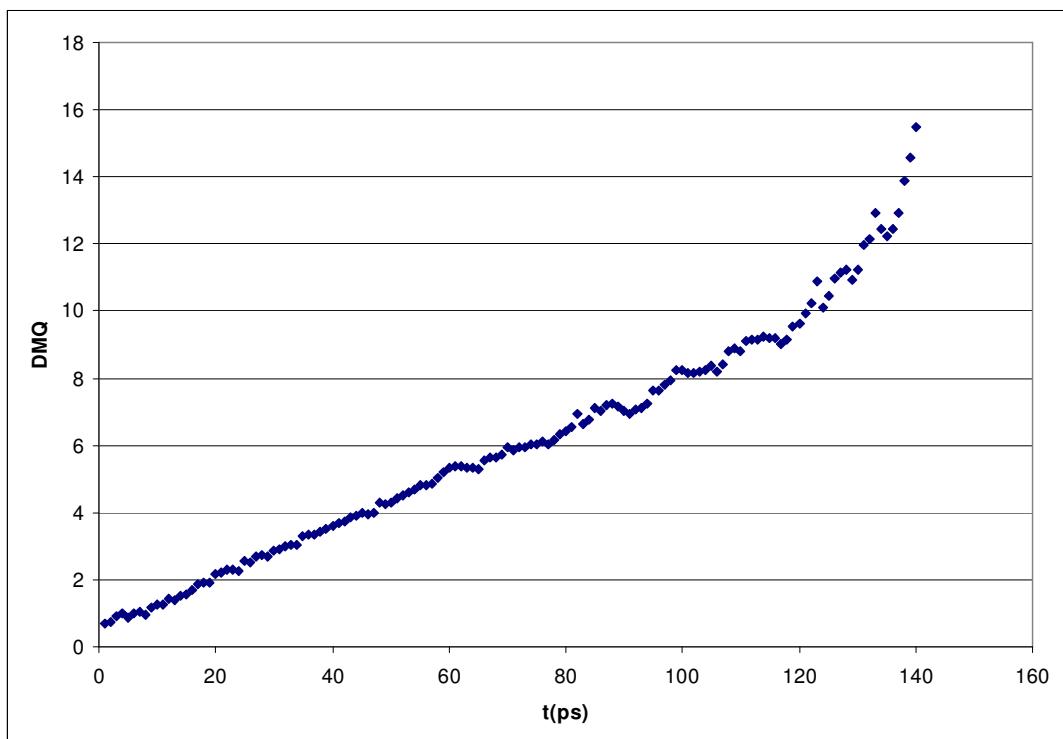


Figura 4.81 – Evolução do deslocamento médio quadrático do  $\text{CCl}_4$  ao longo da simulação a  $30^\circ\text{C}$ .

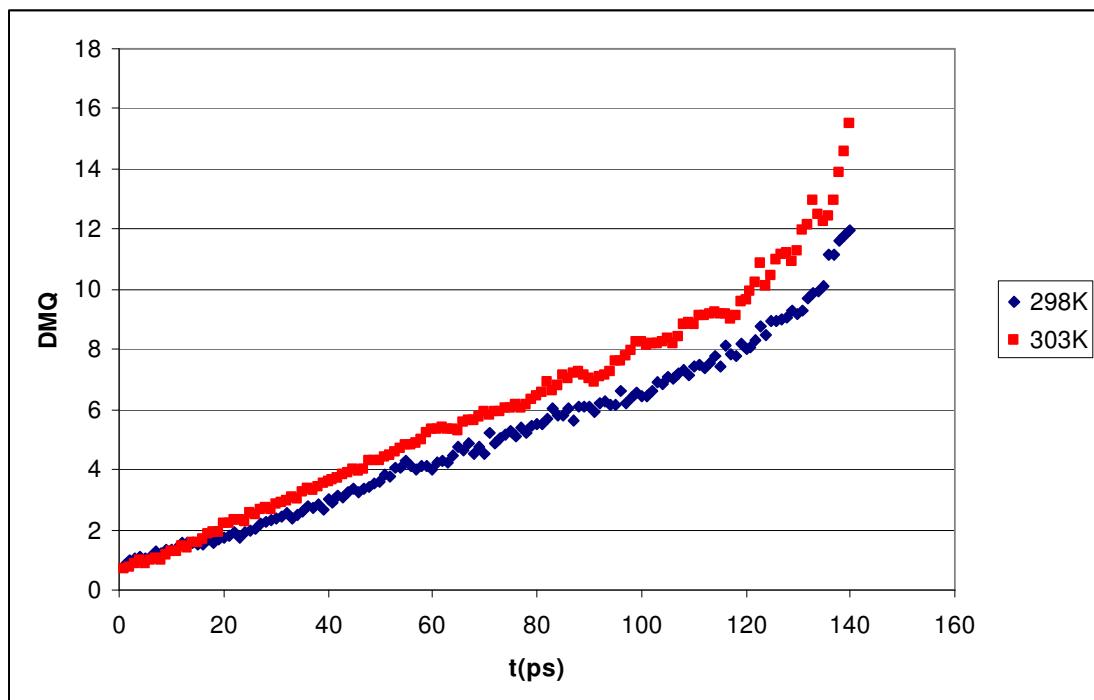


Figura 4.82 - Evolução do deslocamento médio quadrático do  $\text{CCl}_4$  ao longo da simulação a  $25^\circ\text{C}$  e a  $30^\circ\text{C}$ .

O gráfico mostrado na Figura 4.82 evidencia um pequeno aumento da inclinação do deslocamento quadrático do soluto devido ao aumento de temperatura, resultado naturalmente esperado uma vez que, em temperaturas mais altas, a maior velocidade translacional média das moléculas do solvente e do soluto permite deslocamentos mais acentuados. Vale observar que no intervalo correspondente aos 20 ps iniciais de simulação, as duas curvas são praticamente coincidentes, demonstrando que, para pequenos aumentos de temperatura, a avaliação confiável da mudança do comportamento difusivo do soluto não pode ser efetuada ao longo de pequenos intervalos de simulação.

De forma similar ao que foi constatado a 25°C, a Figura 4.81 mostra um desvio positivo do deslocamento quadrático do soluto em relação à linearidade nos instantes finais do intervalo de tempo explorado. Esse resultado leva mais uma vez à necessidade de realizar estudos de regressão linear dos pontos da curva, em diferentes intervalos de tempo, a fim de estimar a equação da reta que representa mais satisfatoriamente o comportamento difusivo do tetracloreto de carbono. A Tabela 4.12 apresenta os resultados da regressão linear obtidos em diferentes intervalos da simulação a 30°C.

Tabela 4.12 – Resultados da regressão linear do deslocamento médio quadrático do soluto ao longo da simulação a 30°C

<b>Intervalo de simulação</b>	<b>Equação da reta</b>	<b>Coeficiente de correlação (<math>R^2</math>)</b>
0 – 140 ps	$DMQ = 0,0834t + 0,1843$	0,9684
0 – 130 ps	$DMQ = 0,0770t + 0,4738$	0,9929
0 – 120 ps	$DMQ = 0,0744t + 0,5846$	0,9972
0 – 110 ps	$DMQ = 0,0741t + 0,5947$	0,9969
0 – 100 ps	$DMQ = 0,0741t + 0,5977$	0,9962

A comparação dos coeficientes de correlação apresentados na Tabela 4.12 mostra que o intervalo (0;120 ps) corresponde ao maior grau de linearidade para o deslocamento médio quadrático do tetracloreto de carbono, mesmo resultado obtido na simulação a 25°C.

Empregando-se a equação derivada por Einstein (equação 4.4), é possível estimar o coeficiente de difusão do tetracloreto de carbono dentro do ricinoleato de metila.

$$D_{CCL4-ricinoleato} = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\Delta \bar{r}^2(t)}{t} \quad (4.4)$$

Na equação 4.4, a aplicação do valor limite, em um intervalo de tempo tendendo a infinito, se faz necessária para garantir que grandes oscilações no deslocamento da partícula, sempre constatadas quando se acompanha a dinâmica da mesma em pequenos intervalos de tempo, sejam reduzidas para um estado de pequenas oscilações em torno de um comportamento linear e crescente. Em termos práticos, o limite da equação 4.4 exige que seja desenvolvida a simulação em um intervalo de tempo suficientemente grande para alcançar o comportamento linear da curva de deslocamento médio quadrático. As Figuras 4.74 e 4.81 mostram claramente que o tempo total empregado nas simulações, tanto a 25°C como a 30°C, foi mais do que satisfatório para alcançar tal comportamento. Nota-se também que, uma vez alcançado esse estado, o termo  $(\Delta \bar{r}^2 / t)$  da equação 4.4 corresponde exatamente ao coeficiente angular da reta obtida pela regressão linear dos pontos da curva DMQ.

A Tabela 4.13 mostra os resultados da difusividade do tetracloreto de carbono, obtidos com base nos coeficientes angulares das retas correspondentes ao intervalo de simulação com melhor ajuste por regressão linear (0→120 ps).

Tabela 4.13 – Coeficiente de difusão do tetracloreto de carbono no ricinoleato de metila.

Temperatura	Coeficiente angular da reta ajustada	$D_{CCl_4-ricinoleato}$
25°C	<b>0,0606 Å².ps⁻¹</b> ( $6,06 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	<b>1,01.10⁻¹⁰ m².s⁻¹</b>
30°C	<b>0,0744 Å².ps⁻¹</b> ( $7,44 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	<b>1,24.10⁻¹⁰ m².s⁻¹</b>

Os coeficientes de difusão obtidos como resultados da simulação por dinâmica molecular foram então aplicados nas correlações de Suhterland (equação 2.36) e Davis (equação 2.38) para estimar a viscosidade dinâmica do ricinoleato de metila. A Tabela 4.14 apresenta os resultados obtidos pelas duas correlações.

Tabela 4.14 – Valores preditos para a viscosidade dinâmica do ricinoleato de metila.

Temperatura	Viscosidade dinâmica ( $\eta$ )	
	Sutherland	Davis
25°C	<b>0,01039 kg.m⁻¹.s⁻¹</b>	<b>0,02541 kg.m⁻¹.s⁻¹</b>
30°C	<b>0,008465 kg.m⁻¹.s⁻¹</b>	<b>0,01977 kg.m⁻¹.s⁻¹</b>

É importante ressaltar que, nas duas correlações, o diâmetro de van der Waals ( $\sigma = 6,24 \text{ \AA}$ ) do tetracloreto de carbono foi empregado como diâmetro molecular.

No estudo realizado por Knothe & Steidley (2007), são encontradas as viscosidades cinemáticas a baixas temperaturas de alguns ésteres de ácido graxos, entre os quais o ricinoleato de metila. Assim, a fim de avaliar a eficácia da ferramenta preditiva desenvolvida nessa tese, foram calculadas as viscosidades cinemáticas ( $\nu$ ) do ricinoleato de metila e comparadas com os dados experimentais. A Tabela 4.15 mostra as viscosidades cinemáticas preditas e experimentais do ricinoleato de metila.

Tabela 4.15 – Valores preditos e experimentais da viscosidade cinemática do ricinoleato de metila.

<b>Temperatura</b>	<b>Massa específica</b>	<b>Viscosidade cinemática (<math>\nu = \eta/\rho</math>)</b>		
		<b>Sutherland</b>	<b>Davis</b>	<b>Experimental</b>
<b>25°C</b>	943 kg.m <sup>-3</sup>	11,02 mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	27,30 mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	29,77 mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
<b>30°C</b>	939 kg.m <sup>-3</sup>	9,01 mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	21,26 mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	23,83 mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>

As massas específicas apresentadas na Tabela 4.15 foram obtidas ao final da etapa de equilíbrio das simulações NPT nas temperaturas consideradas.

Os resultados apresentados na Tabela 4.15 mostram que a aplicação da correlação de Sutherland, derivada diretamente da teoria hidrodinâmica, não é capaz de representar a relação entre a viscosidade do solvente e o coeficiente de difusão do soluto. Entretanto, com a aplicação da correlação empírica de Davis, os resultados preditivos para a viscosidade cinemática do ricinoleato de metila foram bastante satisfatórios, com desvio de cerca de 8% a 25°C e de 10% a 30°C, em relação aos valores experimentais. Como já fora comentado na revisão bibliográfica, a correlação desenvolvida por Davis apresenta sua aplicação restrita ao estudo do comportamento difusivo de solutos que não apresentem fortes interações com as moléculas do solvente e que estejam em condição de diluição infinita. Na presente tese, a escolha de um soluto apolar (CCl<sub>4</sub>) e a inserção de apenas uma molécula do mesmo, em meio a 187 moléculas do solvente, foram procedimentos que garantiram as condições de aplicabilidade da correlação de Davis.

Os resultados alcançados não só corroboraram o sucesso na aplicação dessa correlação, mas, o que é mais importante, mostraram que a simulação por dinâmica molecular, desenvolvida na presente tese, constitui uma ferramenta promissora no estudo preditivo de coeficientes de difusão de solutos em ésteres de ácidos graxos, propriedade cuja medição experimental requer técnicas relativamente complexas. Vale salientar que o procedimento desenvolvido e aplicado para previsão da viscosidade, quando comparado aos métodos clássicos explorados na literatura (Green-Kubo e SLLOD), apresenta uma formulação matemática bem mais simples e, por ser baseado no

monitoramento do deslocamento médio quadrático do soluto ao longo da simulação, ele está isento de flutuações acentuadas que poderiam gerar erros estatísticos significativos, como os que geralmente ocorrem na integração temporal das funções de auto-correlação das tensões de cisalhamento nos métodos clássicos de determinação da viscosidade.

É importante lembrar que, em vários estudos apresentados e discutidos na revisão bibliográfica, os métodos clássicos resultavam em previsões de viscosidade com erros relativos superiores a 10%, mesmo quando aplicados na exploração de moléculas bem mais simples que as que foram selecionadas neste trabalho. Pode-se citar o estudo desenvolvido por Zhang & Ely (2004), onde se aplicou o método SLLOD na determinação da viscosidade de alguns álcoois e alguns alcanos, obtendo-se, em alguns casos, desvios acentuados em relação aos dados experimentais (20% para o *n*-nonano e 18% para o 2-butanol). Em outro estudo, inclusive bastante recente (Kelkar *et al.*, 2007), o método conhecido como RNEMD, que surgiu como alternativa de aprimoramento do método SLLOD, foi empregado para determinar a viscosidade de 5 álcoois poliidroxilados, obtendo-se resultados satisfatórios apenas para dois deles (1,2-butanodiol e 1,2,4-butanodiol), enquanto que, para os demais (1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2-metil-1,3-butanodiol), os desvios foram superiores a 10%.

Os resultados apresentados na literatura científica mostram que a previsão da viscosidade por técnicas baseadas em simulação por dinâmica molecular não é tão simples e pode, dependendo da estrutura da molécula produzir erros apreciáveis em relação aos dados experimentais. Entretanto, na presente tese, apesar da complexidade da estrutura estudada, cujo esqueleto carbônico apresenta 18 átomos combinado com a presença da hidroxila que aumenta consideravelmente as interações intermoleculares, os resultados satisfatórios apontam para o sucesso do método desenvolvido como ferramenta preditiva e exploratória de propriedades viscosimétricas de estruturas derivadas de pequenas modificações químicas da cadeia de ésteres de ácidos. Os resultados satisfatórios apresentados na Tabela 4.15 mostram que o método desenvolvido neste trabalho, baseado na teoria hidrodinâmica, representa uma ferramenta promissora para efetuar previsões de viscosidade de

biolubrificantes potenciais, já que estes, sendo estruturas derivadas de pequenas modificações químicas de ésteres de ácidos graxos, são bastante semelhantes às que foram exploradas nessa tese.

## **CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Foi observado que, apesar das simulações terem iniciado de configurações com as moléculas perfeitamente alinhadas, com seus centros de massa distribuídos em células unitárias cúbicas de corpo centrado, características típicas do estado sólido cristalino, os termostatos e barostatos de Nosé-Hoover foram eficazes em gerar uma evolução temporal que resultasse em uma configuração mais caótica, característica do estado líquido na temperatura e pressão definidas para a simulação. A comprovação do alcance do estado líquido no final das simulações foi evidenciada na forma da curva da função de distribuição radial (RDF) dos centros de massa das moléculas do elaidato de metila e ricinoleato de metila. Nessas curvas, verifica-se o estabelecimento de uma ordem de curto alcance, fato comprovado pela existência de picos suaves de probabilidade de encontrar uma dada molécula a pequenas distâncias de uma outra molécula. A longa distância, as curvas de RDF tendem a adquirir um comportamento constante, evidenciando a falta de ordem de longo alcance. Essas são características típicas do estado líquido.

A análise da evolução da energia total do elaidato de metila, ao longo da dinâmica molecular das duas caixas periódicas estudadas (91 e 186 moléculas), mostra que o equilíbrio da fase líquida foi atingido em ambas as caixas nos passos finais da simulação, fato evidenciado pelo alcance de um mínimo de energia livre, a partir do qual pequenas flutuações da energia foram observadas. A simulação da caixa contendo 91 moléculas necessitou de um intervalo de tempo de cerca de 75 ps, correspondente a um total de 310.000 passos, para a dinâmica molecular alcançar o equilíbrio, a partir da estrutura sólida cristalina, enquanto que a caixa contendo 186 moléculas do elaidato precisou de apenas 58 ps para equilíbrio da energia livre, partindo-se de uma mesma configuração cristalina inicial usada na caixa contendo 91 moléculas.

O deslocamento médio quadrático dos centros de massas das moléculas do elaidato de metila, ao longo da simulação da caixa contendo 186 réplicas, é mais um parâmetro que comprova o estabelecimento da fase líquida equilibrada. No estado líquido, o deslocamento médio das

moléculas apresenta um crescimento praticamente linear ao longo do tempo, exatamente de acordo com o resultado mostrado na Figura 4.16.

No caso da simulação NPT do ricinoleato de metila, desenvolvida com um intervalo total de 137 ps, os primeiros 117 ps foram suficientes para o sistema alcançar o “poço” de energia total, no qual as pequenas oscilações energéticas demonstram uma dinâmica molecular equilibrada.

A análise conformacional efetuada entre as moléculas de elaidato de metila ao final da simulação NPT, desenvolvida na caixa contendo 186 réplicas, mostrou uma dispersão significativa dos valores de todos os ângulos torsionais da cadeia carbônica, demonstrando que diversos confôrmeros participam da constituição da estrutura equilibrada do estado líquido do elaidato de metila. Esse resultado corrobora a necessidade de considerar todos os graus de liberdade de movimento dos átomos na composição do campo de forças do sistema, deixando a molécula completamente flexível ao longo do processo de dinâmica molecular. O único diedro que apresentou uma pequena oscilação foi o de número 15 (Figura 4.45), fato ocorrido devido à formação de uma interação dipolo-dipolo entre o oxigênio do C = O e os átomos de hidrogênio 47 e 48, que impede uma grande rotação relativa entre esses átomos.

A análise das distâncias entre as extremidades da cadeia do ricinoleato de metila, calculadas para as réplicas moleculares, após a fase de equilíbrio da caixa, mostrou uma dispersão acentuada dos valores. Esse fato representa um forte indício de que, embora os resultados da pesquisa conformacional desenvolvida no vácuo para uma única molécula mostrem que os confôrmeros mais estáveis apresentam uma forma fortemente arqueada, no estado líquido do ricinoleato de metila, existe uma grande diversidade de estruturas conformacionais, existindo tanto cadeias arqueadas, como também cadeias com forma alongada.

O monitoramento da dinâmica do volume da caixa periódica contendo 91 moléculas de elaidato de metila mostrou uma queda gradativa ao longo da simulação NPT, alcançando uma estabilização logo após a etapa de equilíbrio. Com o volume da caixa equilibrado, foi obtida a massa específica do elaidato de metila, através do cálculo da média das densidades ao longo dos

passos subseqüentes à etapa de equilibração. O valor obtido foi de 0,897 g/cm<sup>3</sup> que, em relação ao valor experimental, representa um desvio de 2,51%.

A simulação NPT da caixa contendo 186 moléculas do elaidato de metila resultou, após a etapa de equilibração, em uma densidade média igual a 0,8742 g/mL, a 20°C e 1 bar de pressão, valor bastante próximo da densidade experimental nas mesmas condições de temperatura e pressão. O desvio relativo foi de apenas 0,09%. Pode-se concluir que a simulação NPT sobre a caixa com 186 moléculas de elaidato de metila, apesar de aumentar o custo computacional, é mais eficaz na predição dessa propriedade físico-química. Esse resultado alcançado na simulação do elaidato de metila orientou a construção de uma caixa, para simulação do ricinoleato de metila, com praticamente o mesmo número de réplicas (188 moléculas).

Na simulação da caixa do ricinoleato de metila, após a etapa de equilibração, foi também calculada a média das massas específicas da caixa ao longo da mesma, sob temperatura de 25°C e pressão de 1 bar, obtendo-se um valor igual a 0,943 g/cm<sup>3</sup>, que, comparado à massa específica experimental nessa temperatura (0,925 g/cm<sup>3</sup>), representa um desvio relativo de 1,9%.

Os resultados mostrados anteriormente comprovam que a ferramenta de simulação por dinâmica molecular, combinada com o algoritmo NPT de Nosé-Hoover, apresentou sucesso na predição das densidades das estruturas estudadas, além de permitir o alcance de uma configuração molecular equilibrada típica do estado líquido. Vale salientar que, nas simulações desenvolvidas, foi empregado um campo de forças em que todas as parcelas de interações inter e intramoleculares foram consideradas na composição da função analítica da energia potencial atômica, procedimento que certamente contribuiu para alcançar resultados satisfatórios.

Fundamentando-se na teoria hidrodinâmica, foi proposta e aplicada uma técnica para efetuar previsões da viscosidade newtoniana de líquidos. A técnica consistiu em inserir uma única partícula de soluto na caixa devidamente equilibrada, contendo as moléculas do ricinoleato de metila, desenvolvendo-se então a simulação EMD dessa mistura éster-soluto. A inserção de uma única partícula representa de maneira aproximada a condição de diluição infinita. Como resultado

da simulação, o deslocamento médio quadrático do soluto foi monitorado, ficando constatado um comportamento linear e crescente ao longo do tempo, característica típica do estado líquido. O coeficiente angular da reta ajustada aos pontos da curva do DMQ foi então usado na determinação do coeficiente de difusão binária do soluto em duas temperaturas diferentes (25°C e 30°C). Para estimar a viscosidade do ricinoleato de metila, empregaram-se duas correlações, derivadas da teoria hidrodinâmica (Sutherland e Davis), que originalmente eram usadas para estimar coeficientes de difusão de solutos a partir do conhecimento da viscosidade do solvente. Na presente tese, os resultados da difusividade do soluto foram aplicados em tais correlações, constatando-se que apenas a correlação de Davis foi satisfatória em produzir resultados preditivos bem próximos dos valores experimentais da viscosidade cinemática.

Tais resultados evidenciam a eficácia do método, fazendo do mesmo uma ferramenta promissora a ser aplicada como modelo preditivo da viscosidade de estruturas derivadas de modificações químicas de ésteres de ácidos graxos. Assim, é possível explorar propriedades viscosimétricas de novas estruturas químicas ainda não sintetizadas, com intuito de selecionar aquelas cujas propriedades as tornam biolubrificantes em potencial, o que representa uma significativa economia de tempo e recursos naturalmente associados a qualquer processo de formulação de novas substâncias para aplicações tecnológicas específicas. Vale salientar que os resultados corroboram também a eficácia do método proposto em explorar comportamentos difusivos de solutos imersos nesse tipo de líquido, permitindo realizar previsões de coeficientes de difusão binária, cuja medição experimental está normalmente associada a técnicas experimentais relativamente complexas.

Resumidamente, o presente estudo confirmou que a simulação por dinâmica molecular, combinada com o campo de forças utilizado, é uma ferramenta poderosa na previsão de propriedades estruturais e físico-químicas de ésteres de ácidos graxos, dentre os quais foram estudados, nesse caso, o elaidato de metila e ricinoleato de metila. A próxima etapa consiste em desenvolver métodos capazes de explorar outras propriedades imprescindíveis na caracterização da

aplicabilidade de um lubrificante, tais como o ponto de fluidez, o comportamento da viscosidade com a temperatura e a pressão.

Outra característica importante que pode ser avaliada através dinâmica molecular está relacionada com o estudo das interações atrativas entre as moléculas do biolubrificante e as superfícies metálicas a serem lubrificadas. Deve-se prever se o biolubrificante é capaz de formar uma camada protetora que impeça o contato entre as peças metálicas mesmo que estejam submetidas a altas pressões e altos gradientes de velocidade.

Outra etapa futura consiste em propor um universo maior de estruturas químicas diferentes, derivadas de triacilgliceróis, aplicando-se simulações MD sobre as mesmas, a fim de se explorar suas propriedades físico-químicas e, portanto, avaliar quais seriam as estruturas mais promissoras para serem sintetizadas e avaliadas como lubrificante para uma determinada aplicação.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADHVARYU, A., ERHAN, S., PEREZ, J. – Tribological studies of thermally and chemically modified vegetable oils for use as environmentally frendly lubricants, *Wear*, 2004, p.01-09.
- ALLEN, M. P. & TILDESLEY, D.J. – *Computer Simulation of Liquids*, 1987, Ed. Clarendon Press
- ALLINGER, N., YUH, Y., LII, J. – Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, p.8551-8566
- BARTZ, W. – Lubricants and the environment, *Tribology International*, 1998, p.35-47.
- BURNS, K., GARRITY, S., JORISSEN, D., MACPHERSON, J., STOELTING, M., TIERNEY, J., YELLE-SIMMONS, L. – The galeta oil spill II: unexpected persistence of oil trapped in mangrove sediment, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1994, p.349-364.
- BURNS, K., MERCURIO, P., NEGRI, A. – Testing the ecotoxicology of vegetable versus mineral based lubricanting oils: 1. Degradation rates using tropical marine microbes, *Environmental Pollution*, 2004, p.165-173.
- CERMAK, S. & ISBELL, T. – Improved oxidative stability of estolides esters, *Industrial Crops and Products*, 2003, p.223-230.
- CHHIBA, M., TRISTAM, F., VERGOTEN, G. – The SPASIBA force field of esters, *Journal of Molecular Structure*, 1997, p.113-122.
- CORNELL, W., CIEPLAK, P., BAYLY, C., GOULD, I., MERZ, K., FERGUSON, D., SPELLMEYER, D., FOX, T., CALDWELL, J., KOLLMAN, P. – A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, p.5179-5197.
- CUMMINGS, P. – Molecular simulation of complex systems using massively parallel supercomputers, *Fluid Phase Equilibria*, 1998, p. 331-342.

- DEWAR, M.J.S., JIE, C., YU, T. – AM1: A new general purpose quantum mechanical model, *Journal of the American Chemical Society*, 1985, p.3902-3909
- DOSSAT, V., COMBES, D., MARTY, A. – Lipase-catalysed transesterification of high oleic sunflower oil, *Enzyme and Microbial Technology*, 2002, p.90-94.
- EISENTRAEGER, A., SCHMIDT, M., MURRENHOFF, H., DOTT, W., HAHN, S. – Biodegradability testing of synthetic ester lubricants – effects of additives and usage, *Chemosphere*, p.89-96.
- EVANS, D.J., MORRISS, G.P. – *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*, Academic Press, London, 1990.
- FERNÁNDEZ, G., VRABEC, J., HASSE, H. – A molecular simulation study of shear and bulk viscosity and thermal conductivity of simple real fluids, *Fluid Phase Equilibria*, 2004, p.157-163.
- FILGUEIRAS, C. A. – As eletronegatividades dos gases nobres, *Química Nova*, 1980, p.104-107.
- FUNAZUKURI, T., KONG, Z., KAGEI, S. – Predictive correlation of binary diffusion and self-diffusion coefficients under supercritical and liquid conditions, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2008, p.280-284.
- GUBBINS, K., SHING, K., STREETT, W. – Fluid phase equilibria: experiment, computer simulation and theory. *J. Phys. Chem.*, 1983, p.4573.
- GUBZICA, L., BARTHA, L., EHRENSTEIN, U., BAKO, K., DORMO, N. – Manufacture of an environmental-safe biolubricant from fusel oil by enzymatic esterification in solvent-free system, *Biochemical Engineering Journal*, 2004, p.229-234.
- GUPTA, S., COCHRAN, H., CUMMING, P. – Nanorheology of liquid alkanes, *Fluid Phase Equilibria*, 1998, p.125-131.

HESS, B. – Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations, *Journal of Chemical Physics*, 2002, p.209-217.

IWAI, Y., HIGASHI, H., UCHIDA, H., ARAI, Y. – Molecular dynamics simulation of diffusion coefficients of naphthalene and 2-naphtol in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 1997, p.251-261.

JIANG, B., KEFFER, D., EDWARDS, B.J. – Estimation and analysis of the rheological properties of a perfluoropolyether through molecular dynamics simulation, *Journal of Fluorine Chemistry*, 2006, p.787-795.

JORGENSEN, W.L. – Optimized intermolecular potential function for liquids alcohols, *Journal of Physical Chemistry*, 1986, p.1276-1284.

KAMEI, D., ZHOU, H., SUZUKI, K., KONNO, K., TAKAMI, S., KUBO, M., MIYAMOTO, A. – Computational chemistry study on the dynamics of lubricant molecules under shear conditions, *Tribology International*, 2003, p.297-303.

KELKAR, M., RAFFERTY, J., MAGINN, E., SIEPMANN, J. – Prediction of viscosities and vapor-liquid equilibria for five polyhydric alcohols by molecular simulation, *Fluid Phase Equilibria*, 2007, p.218-231.

KIM, J.M., KEFFER, D.J., KROGER, M., EDWARDS, B.J. – Rheological and entanglement characteristics of linear-chain polyethylene liquids in planar Coutte and planar elongational flows, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2008, p.168-183.

KIOUPIS, L. & MAGINN, E. – Molecular simulation of poly- $\alpha$ -olefin synthetic lubricants: impact of molecular architecture on performance properties, *J. Phys. Chem.*, 1999, p.10781-10790.

KIOUPIS, L. & MAGINN, E. – Impact of molecular architecture on the high-pressure rheology of hydrocarbons fluids, *J. Phys. Chem. B*, 2000, p.7774-7783.

- KHODA, K. M., & STOREY, C. – Efficient implementation of a generalized polka-ribière algorithm for nonlinear optimization, *International Journal of Computer Mathematics*, 1993, p.53-61.
- KOSTER, R., MOGERT, M., LEEUW, E., POELS, E., BLIEK, A. – *J. Mol. Catal. A: Chem.* , 1998, p. 159-167.
- KNOTHE, G., STEIDLEY, K.R. – Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures, *Fuel*, 2007, p.2560-2567.
- LAMB, H. – *Hydrodynamics*, 1975, Cambridge University Press, London.
- LEACH, A. – *Molecular Modelling. Principles and Applications*, 1996, Ed. Longman.
- LIPKOWITZ, K. & BOYD, D. – *Reviews in Computational Chemistry*, 1995, Ed. Wiley-Uch, New York.
- MacCABE, C., SHENGTING, C., CUMMINGS, P. - Characterizing the viscosity-temperature dependence of lubricants by molecular simulation, *Fluid Phase Equilibria*, 2001, p.363-370.
- MOORE, J., CUI, S., COCHRAN, H., CUMMINGS, P. – A molecular dynamics study of a short-chain polyethylene melt. I. Steady-state shear, *Journal of Non-newtonian Fluid Mechanics*, 2000, p.83-99.
- MULLER-PLATHE, F. – A simple nonequilibrium molecular dynamics methodfor calculating the thermal conductivity, *Journal of Chemical Physics*, 1997, p.6082.
- NAKAGAWA, T. YAMANAKA, S., URAKAWA, H., KAJIWARA, K., MAEDA, H., HAYASHI, S. – Temperature dependence of single particle dynamics of flexible liquid tetrachloromethane using molecular dynamics simulation, *Journal of Molecular Liquids*, p.127-142.
- ODUN, W. & JOHANNES, R., The responses of mangroves to man-induced environmental stress, *Tropical Marine Pollution*, 1975, p.52-62.

PAVEL, D., SHANKS, R., Molecular dynamics simulation of diffusion of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in blends of amorphous poly(ethylene terephthalate) and related polyesters, *Polymer*, 2005, p.6135-6147.

PLATHE, F. – Reversing the perturbation in nonequilibrium molecular dynamics: an easy way do calculate the shear viscosity, *Physical Review E*, 1999, p.4894-4898.

PRAUSNITZ, J., LICHTENTHALER, R., AZEVEDO, E., *Molecular Thermodynamics of Fluid Equilibria*, 1986, 2<sup>a</sup> ed., Prentice-Hall.

RAVASIO, N., ZACCHERIA, F., GARGANO, M., RECCHIA, S., FUSI, A., POLI, N., PSARO, R. – Environmental friendly lubricants through selective hydrogenation of rapeseed oil over copper catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 2002, p.1-6.

SUAREZ-IGLESIAS, O., MEDINA, I., PIZARRO, C., BUENO, J. – On predicting self-diffusion coefficients from viscosity in gases and liquids, *Chemical Engineering Science*, 2007, p.6499-6515.

TAMURA, H., YOSHIDA, M., KUSAKABE, K., YOUNG-MO, C., MIURA, R., KUBO, M., TERAISHI, K., CHATTERJEE, A., MIYAMOTO, A. – Molecular dynamics simulation of friction of hydrocarbons thin films, *Langmuir*, 1999, p. 7816-7821.

TANFORD, C. – *Physical Chemistry of Macromolecules*, 1961, John Wiley & Sons, New York.

UNGERER, P., NIETO-DRAGHI, C., ROUSSEAU, B., AHUNBAY, G., LACHET, V. – Molecular simulation of the thermophysical properties of fluids: from understanding toward quantitative predictions, *Journal of Molecular Liquids*, 2007, p.71-89.

WAGNER, H., LUTHER, R., MANG, T. – Lubricant base fluids based on renewable raw materials. Their catalytic manufacture and modification, *Applied Catalysis A: General*, 2001, p.429-442.

WILLING, A. – Lubricants based on renewable resources – an environmentally compatible alternative to mineral products, *Chemosphere*, 2001, p.89-98.

ZHANG, H. & ELY, J. – AUA model NEMD and EMD simulations of shear viscosity of alkane and alcohol systems, *Fluid Phase Equilibria*, 2004, p.111-118.

ZHAO, L., WANG, X., WANG, L., SUN, H. – Prediction of shear viscosities using periodic perturbation method and OPLS force field, *Fluid Phase Equilibria*, 2007, p.212-217.

ZHOU, J., LU, X., WANG, Y., SHI, J. – Molecular dynamics investigation on the infinite dilute diffusion coefficients of organic compounds in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 2000, p.279-291.

## **ANEXOS**

## ANEXO I– ARQUIVO DE ENTRADA DO DL-POLY (CONTROL)

O arquivo CONTROL define todas as variáveis de controle para a simulação, tais como temperatura, pressão, tipo de *ensemble*, número de iterações, tamanho do passo de cada iteração, raios de corte, tempo de equilíbrio, tempo de aquisição dos dados, entre outras. O arquivo CONTROL inicialmente criado para a simulação da dinâmica do oleato de metila é apresentado a seguir.

Title Record: Arquivo de controle da simulação do oleato de metila

#state parameters

#(target) temperature

temperature 300.0 (kelvin)

#(target) pressure

pressure 0.001 (kbars)

#integration options

#ensemble and options

ensemble npt hoover 0.01 0.1 (ps)

#integration timestep

timestep 0.00001 (ps)

#simulation options

#full length of simulation

steps 10000

#length of equilibration

equilibration 5000 (steps)

#temperature scaling interval (during the equilibration)

scale 100 (steps)

#electrostatic forces using Coulombic sum

coul

#cutoffs

#long-ranged interactions cutoff (coulombic interactions)

cut 10.0 (angstroms)

#short-ranged interactions cutoff (Van der Waals interactions)

rwdw 7.0 (angstroms)

#statistics controls

#print controller for OUTPUT

print 200 (steps)

```
#statistics averaging interval
stack 200 (deep)

#statistics collection interval for STATIS
stats 5000 (steps)

#trajectory sampling controls for HISTORY
#start step, step interval, level of information
trajectory 20000 200 3

#job time and permitted wind-up time
job time 360000 (seconds)
close time 30 (seconds)

finish
```

## **ANEXO II – ARQUIVO DE ENTRADA DO DL-POLY (CONFIG)**

O arquivo de dados CONFIG contém as dimensões da caixa periódica, as coordenadas, velocidades e forças da configuração inicial dos átomos do sistema a ser simulado. Uma parte do arquivo construído para a simulação é mostrada a seguir.

1995 → Número total de átomos presentes na caixa

CH3	1		
-32.120056	-20.071438	-22.245564	→ coordenadas cartesianas do átomo (x,y,z)
-0.170020	-0.580517	1.556532	→ componentes da velocidade inicial do átomo ( $v_x$ , $v_y$ , $v_z$ )
CH2	2		
-30.860674	-20.892544	-21.938450	
0.233935	-0.961213	-0.941684	
H	3		
-31.983217	-19.452969	-23.161854	
0.000000	0.000000	0.000000	
H	4		
-32.368729	-19.386959	-21.402531	
0.000000	0.000000	0.000000	
H	5		
-32.999161	-20.735590	-22.412830	
0.000000	0.000000	0.000000	

### **ANEXO III – ARQUIVO DE ENTRADA DO DL-POLY (FIELD)**

É no arquivo FIELD onde são apresentados todos os parâmetros dos modelos de mecânica molecular utilizados na estimativa da função de energia potencial das partículas do sistema a ser simulado. A seguir é apresentado o arquivo FIELD inicialmente utilizado na simulação do oleato de metila.

Arquivo de FIELD do oleato de metila para MD (91 moléculas)

UNITS kcal

MOLECULES 1  
oleato de metila

NUMMOLS 91 → Número de moléculas presentes na caixa periódica  
ATOMS 57

CH3 12.0100 -0.2105 → Massa atômica e carga elétrica  
CH2 12.0100 -0.1587  
H 1.0080 0.0718  
H 1.0080 0.0718  
H 1.0080 0.0718  
H 1.0080 0.0777  
CH2 12.0100 -0.1579  
H 1.0080 0.0777  
CH2 12.0100 -0.1577  
H 1.0080 0.0788  
H 1.0080 0.0788  
CH2 12.0100 -0.1575  
H 1.0080 0.0787  
H 1.0080 0.0787  
CH2 12.0100 -0.1582  
H 1.0080 0.0789  
H 1.0080 0.0794  
CH2 12.0100 -0.1548  
H 1.0080 0.0792  
H 1.0080 0.0787  
CH2 12.0100 -0.1315  
H 1.0080 0.0794  
H 1.0080 0.0829  
CH 12.0100 -0.1650  
H 1.0080 0.0832  
H 1.0080 0.0873  
CH 12.0100 -0.1684  
HC 1.0080 0.1201  
HC 1.0080 0.1199  
CH2 12.0100 -0.1305  
CH2 12.0100 -0.1548  
H 1.0080 0.0831  
H 1.0080 0.0869  
CH2 12.0100 -0.1582  
H 1.0080 0.0799  
H 1.0080 0.0836  
CH2 12.0100 -0.1577

H	1.0080	0.0800
H	1.0080	0.0792
CH2	12.0100	-0.1575
H	1.0080	0.0815
H	1.0080	0.0820
CH2	12.0100	-0.1556
H	1.0080	0.0814
H	1.0080	0.0819
CH2	12.0100	-0.1548
H	1.0080	0.0971
H	1.0080	0.0913
COO	12.0100	0.2994
H	1.0080	0.1172
H	1.0080	0.1157
Od	16.0000	-0.3509
O	16.0000	-0.2798
CH3O	12.0100	-0.0643
HCH3	1.0080	0.1010
HCH3	1.0080	0.0843
HCH3	1.0080	0.0842

BONDS 20 → Número de ligações químicas flexíveis da molécula

harm 1 2 620 1.526 → harm (modelo harmônico), 1 2 (índices dos átomos ligados), 620 (constante de força), 1.526 (comprimento de equilíbrio da ligação)

harm	2	7	620	1.526
harm	7	9	620	1.526
harm	9	12	620	1.526
harm	12	15	620	1.526
harm	15	18	620	1.526
harm	18	21	620	1.526
harm	21	24	634	1.510
harm	24	27	1098	1.350
harm	27	30	634	1.510
harm	30	31	620	1.526
harm	31	34	620	1.526
harm	34	37	620	1.526
harm	37	40	620	1.526
harm	40	43	620	1.526
harm	43	46	620	1.526
harm	46	49	634	1.522
harm	49	52	1390	1.210
harm	49	53	620	1.360
harm	53	54	490	1.470

CONSTRAINTS 36 → ligações químicas mantidas rígidas durante a simulação

1	3
1	4
1	5
2	6
2	8
7	10
7	11
9	13
9	14
12	16
12	17
15	19

15 20  
18 22  
18 23  
21 25  
21 26  
24 28  
27 29  
30 32  
30 33  
31 35  
31 36  
34 38  
34 39  
37 41  
37 42  
40 44  
40 45  
43 47  
43 48  
46 50  
46 51  
54 55  
54 56  
54 57

#### ANGLES 106

harm 1 3 5 70 109.5 → 1 3 5 (índices dos átomos que formam o ângulo), 70 (constante de força),  
109.5 (ângulo de equilíbrio)

harm 1 3 4 70 109.5  
harm 1 5 4 70 109.5  
harm 1 2 3 100 109.5  
harm 1 2 5 100 109.5  
harm 1 2 4 100 109.5  
harm 2 6 8 70 109.5  
harm 2 1 6 100 109.5  
harm 2 1 8 100 109.5  
harm 2 6 7 100 109.5  
harm 2 1 7 80 109.5  
harm 2 7 8 100 109.5  
harm 7 2 9 80 109.5  
harm 7 10 11 70 109.5  
harm 7 2 10 100 109.5  
harm 7 2 11 100 109.5  
harm 7 9 11 100 109.5  
harm 7 9 10 100 109.5  
harm 9 7 12 80 109.5  
harm 9 13 14 70 109.5  
harm 9 7 14 100 109.5  
harm 9 7 13 100 109.5  
harm 9 12 13 100 109.5  
harm 9 12 14 100 109.5  
harm 12 9 15 80 109.5  
harm 12 16 17 70 109.5  
harm 12 9 16 100 109.5  
harm 12 9 17 100 109.5  
harm 12 15 17 100 109.5  
harm 12 15 16 100 109.5  
harm 15 12 18 80 109.5  
harm 15 19 20 70 109.5

harm 15 12 19 100 109.5  
harm 15 12 20 100 109.5  
harm 15 18 19 100 109.5  
harm 15 18 20 100 109.5  
harm 18 15 21 80 109.5  
harm 18 22 23 70 109.5  
harm 18 15 22 100 109.5  
harm 18 15 23 100 109.5  
harm 18 21 23 100 109.5  
harm 18 21 22 100 109.5  
harm 21 18 24 80 109.5  
harm 21 25 26 70 109.5  
harm 21 18 26 100 109.5  
harm 21 18 25 100 109.5  
harm 21 24 25 100 109.5  
harm 21 24 26 100 109.5  
harm 24 21 28 70 119.7  
harm 24 27 28 70 119.7  
harm 24 21 27 140 119.7  
harm 27 24 29 70 119.7  
harm 27 29 30 70 119.7  
harm 27 24 30 140 119.7  
harm 30 27 31 80 109.5  
harm 30 32 33 70 109.5  
harm 30 27 32 100 109.5  
harm 30 27 33 100 109.5  
harm 30 31 33 100 109.5  
harm 30 31 32 100 109.5  
harm 31 30 34 80 109.5  
harm 31 35 36 70 109.5  
harm 31 30 36 100 109.5  
harm 31 30 35 100 109.5  
harm 31 34 35 100 109.5  
harm 31 34 36 100 109.5  
harm 34 31 37 80 109.5  
harm 34 38 39 70 109.5  
harm 34 31 38 100 109.5  
harm 34 31 39 100 109.5  
harm 34 37 39 100 109.5  
harm 34 37 38 100 109.5  
harm 37 34 40 80 109.5  
harm 37 41 42 70 109.5  
harm 37 34 41 100 109.5  
harm 37 34 42 100 109.5  
harm 37 40 41 100 109.5  
harm 37 40 42 100 109.5  
harm 40 37 43 80 109.5  
harm 40 44 45 70 109.5  
harm 40 37 44 100 109.5  
harm 40 37 45 100 109.5  
harm 40 43 45 100 109.5  
harm 40 43 44 100 109.5  
harm 43 40 46 80 109.5  
harm 43 47 48 70 109.5  
harm 43 40 48 100 109.5  
harm 43 40 47 100 109.5  
harm 43 46 47 100 109.5  
harm 43 46 48 100 109.5  
harm 46 43 49 126 111.1  
harm 46 50 51 70 109.5

harm 46 43 51 100 109.5  
 harm 46 43 50 100 109.5  
 harm 46 49 51 100 109.5  
 harm 46 49 50 100 109.5  
 harm 49 46 52 160 120.4  
 harm 49 52 53 200 125.0  
 harm 49 46 53 200 112.2  
 harm 53 49 54 60 114.0  
 harm 54 55 56 70 109.5  
 harm 54 56 57 70 109.5  
 harm 54 55 57 70 109.5  
 harm 54 53 56 240 109.0  
 harm 54 53 57 240 109.0  
 harm 54 53 55 240 109.0

## DIHEDRALS 17

cos3 1 2 5 7 0.000 0.000 0.280 → 1 2 5 7 (índices dos átomos que formam o diedro), parâmetros  
 do

coseno triplo

cos3 1 2 7 9 0.185 0.170 0.520  
 cos3 2 7 9 12 0.185 0.170 0.520  
 cos3 7 9 12 15 0.185 0.170 0.520  
 cos3 9 12 15 18 0.185 0.170 0.520  
 cos3 12 15 18 21 0.185 0.170 0.520  
 cos3 15 18 21 24 0.185 0.170 0.520  
 cos3 18 21 24 27 0.000 0.000 -0.372  
 cos3 24 27 30 31 0.000 0.000 -0.372  
 cos3 27 30 31 34 0.185 0.170 0.520  
 cos3 30 31 34 37 0.185 0.170 0.520  
 cos3 31 34 37 40 0.185 0.170 0.520  
 cos3 34 37 40 43 0.185 0.170 0.520  
 cos3 37 40 43 46 0.185 0.170 0.520  
 cos3 40 43 46 49 0.185 0.170 0.520  
 cos 43 46 49 52 0.130 0.000 3  
 cos 46 49 53 54 -1.175 180.0 2

## VDW 45 → interações de Van der Waals

H H lj 0.030 2.500 → lj – Lennard-Jones, 0.030 (parâmetro de energia), 2.500 (raio de Van der  
 Waals)

H CH3 lj 0.044 3.000  
 H CH2 lj 0.044 3.000  
 H CH lj 0.048 3.025  
 H COO lj 0.056 3.125  
 H Od lj 0.079 2.730  
 H O lj 0.065 2.700  
 H CH3O lj 0.044 3.000  
 H HCH3O lj 0.030 2.500  
 CH3 CH3 lj 0.066 3.500  
 CH3 CH2 lj 0.066 3.500  
 CH3 CH lj 0.071 3.525  
 CH3 COO lj 0.083 3.625  
 CH3 Od lj 0.118 3.230  
 CH3 O lj 0.096 3.200  
 CH3 CH3O lj 0.066 3.500  
 CH3 HCH3O lj 0.044 3.000  
 CH2 CH2 lj 0.066 3.500  
 CH2 CH lj 0.071 3.525  
 CH2 COO lj 0.083 3.625

CH2 Od lj 0.118 3.230  
CH2 O lj 0.096 3.200  
CH2 CH3O lj 0.066 3.500  
CH2 HCH3O lj 0.044 3.000  
CH CH lj 0.076 3.550  
CH COO lj 0.089 3.650  
CH Od lj 0.126 3.255  
CH O lj 0.103 3.225  
CH CH3O lj 0.071 3.525  
CH HCH3O lj 0.048 3.025  
COO COO lj 0.105 3.750  
COO Od lj 0.148 3.355  
COO O lj 0.121 3.325  
COO CH3O lj 0.083 3.625  
COO HCH3O lj 0.056 3.125  
Od Od lj 0.210 2.960  
Od O lj 0.171 2.930  
Od CH3O lj 0.118 3.230  
Od HCH3O lj 0.079 2.730  
O O lj 0.140 2.900  
O CH3O lj 0.096 3.200  
O HCH3O lj 0.065 2.700  
CH3O CH3O lj 0.066 3.500  
CH3O HCH3O lj 0.044 3.000  
HCH3O HCH3O lj 0.030 2.500

FINISH

CLOSE