

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Simulação por Dinâmica Molecular de um trímero de poliuretano em solventes orgânicos e em água

Molecular Dynamics Simulation of a polyurethane trimer in organic solvents and in water

Stêner Romanel Ambrozio

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2018**

Stêner Romanel Ambrozio

Simulação por Dinâmica Molecular de um trímero de poliuretano em solventes orgânicos e em água

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Físico-Química de Soluções e Polímeros.

Orientador: Prof(a). Dr. Eloi Alves da Silva

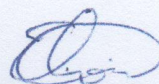
**VITÓRIA
2018**

Simulação por Dinâmica Molecular de um trímero de
poliuretano em solventes orgânicos e em água.

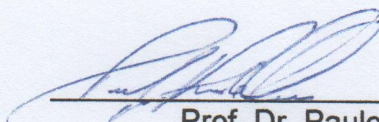
Stêner Romanel Ambrozio

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de
Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial
para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

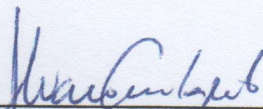
Aprovado em 27/03/2018 por:



Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador



Prof. Dr. Paulo José Pereira de Oliveira
Instituto Federal do Espírito Santo
Examinador Externo



Prof. Dr. Álvaro Cunha Neto
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador Interno

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, março de 2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

A496s Ambrozio, Stêner Romanel, 1989-
Simulação por dinâmica molecular de um trímero de
poliuretano em solventes orgânicos e em água / Stêner Romanel
Ambrozio. – 2018.
69 f. : il.

Orientador: Eloi Alves da Silva Filho.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Poliuretanas. 2. Dinâmica molecular. 3. Água. 4. Solventes
orgânicos. I. Silva Filho, Eloi Alves da. II. Universidade Federal do
Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

Elaborado por Perla Rodrigues Lôbo – CRB-6 ES-527/O

Dedico este trabalho a Silvana e Vanderlei, meus pais. Aos meus irmãos: Alan, Maycon e Stephany. A minha companheira Kássia.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Eloi e os professores convidados da banca, Álvaro e Paulo.

A Universidade Federal do Espírito Santo.

A capes pela bolsa de estudos cedida.

Ao laboratório de polímeros e soluções.

Ao núcleo de Competências em Química do Petróleo pelo computador utilizado nesse espaço.

Aos meus colegas de grupo.

Aos meus amigos pelo apoio e conversas.

Ao professor Arlan Gonçalves pela contribuição na discussão dos dados deste trabalho.

Não sou nem otimista, nem pessimista. Os otimistas são ingênuos, e os pessimistas amargos. Sou um realista esperançoso. Sou um homem da esperança. Sei que é para um futuro muito longínquo. Sonho com o dia em que o sol de Deus vai espalhar justiça pelo mundo todo.
Ariano Suassuna.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Unidade monomérica de poliuretano.....	15
Figura 2: Reação de formação de poliuretano entre di-isocianato e um poliol.....	16
Figura 3: Evolução do número de publicações de artigos científicos com a palavra “polyurethane” desde o ano de 2000.....	17
Figura 4: Estruturas de ressonância do grupo isocianato.....	17
Figura 5: Estruturas de ressonância do grupo isocianato com grupamento aromático.....	17
Figura 6: Estado de transição da formação de uretano. Reação de um isocianato com álcool.....	18
Figura 7: Estrutura do TDI (Diisocianato de Tolueno).....	18
Figura 8 : Esquema reacional para formação de TDI.....	19
Figura 9: Estrutura do MDI (Difenilmetano Diisocianato).....	20
Figura 10: Reações de obtenção do MDI.....	20
Figura 11: Exemplos de isocianatos alifáticos.....	21
Figura 12: Esquema mostrando os termos utilizados na equação (2.1) para modelar interações entre átomos: estiramento de ligações químicas (b), deformação angular entre três átomos ligados sucessivamente (θ), torções diedrais associadas a quatro átomos ligados sucessivamente (φ), torção imprópria, para manter a planaridade (ω).....	23
Figura 13: Ilustração gráfica potencial de Lennard-Jones e de Coulomb.....	24
Figura 14: Sistema periódico em representação bidimensional. As partículas podem entrar ou sair de cada caixa atravessando qualquer um dos lados da caixa.....	26
Figura 15 : Representação da estrutura 2D do TPU construído para as simulações.....	30
Figura 16: Solventes orgânicos. A) Tolueno. B) Benzeno. C) d-limoneno.....	30
Figura 16.1: Representação do modelo de água tetraédrico TIP4P.....	30
Figura 17: Curvas de RMSD. Sistema 1 (preto). Sistema 2 (vermelho). Sistema 3 (verde). Sistema 4 (azul).....	34
Figura 18: Raio de giro. Sistema 1 (preto). Sistema 2 (vermelho). Sistema 3 (verde). Sistema 4 (azul).....	35

Figura 19: Energia coulombiana. A) sistema 1. B) sistema 2. C) sistema 3. D) sistema 4.	36
Figura 20: Energia de Van der Waals. A) sistema 1. B) sistema 2. C) sistema 3. D) sistema 4.....	37
Figura 21: Sistema 1. A) distribuição das ligações hidrogênio durante a simulação. B) Ocorrência de ligações hidrogênio durante a simulação.....	38
Figura 22: ligações hidrogênio intramoleculares. A) sistema 1. B) sistema 2. C) sistema 3. D) sistema 4.....	39
Figura 23: Ocorrência de ligações hidrogênio. A) sistema 1. B) sistema 2. C) sistema 3. D) sistema 4.....	40
Figura 24: Área acessível ao solvente. A) sistema 1. B) sistema 2. C) sistema 3. D) sistema 4.	40
Figura 25: RDF entre TPU e solvente nos sistemas 1, 2, 3, e 4.....	41
Figura 26: RDF do sistema 1. (Superior) átomos de oxigênio ao redor dos hidrogênios ligados a oxigênio e nitrogênio do TPU. (Inferior) hidrogênios da água ao redor dos oxigênios do TPU.....	42
Figura 27: Sistema 1. A) RDF de todos os carbonos do TPU (C) com: H ₂ O (preto), OW (vermelho), e HW (azul). B) Carbonos sp ² do TPU (C _{sp2}) com: H ₂ O (preto), OW (vermelho), HW (azul). C) Carbono de carbonila (C _{carbonila}) com: H ₂ O (preto), HW (índigo), OW (vermelho) e Carbonos Aromáticos (C _{aromático}) com : OW (verde) e HW (azul).	43
Figura 28 : RDF Sistema 2. (Preto) moléculas de benzeno ao redor do TPU. (vermelho) carbonos do benzeno ao redor da molécula TPI. (verde) carbonos do benzeno ao redor de carbonos sp ² do TPU. (azul) distribuição de carbonos do benzeno ao redor de carbonos sp ³ do TPU.	45
Figura 29: Superior – RDF dos carbonos do benzeno C _B ao redor de: carbonos aromáticos C _{Aromáticos} (preto) e ao redor dos carbonos das carbonilas C _{carbonilas} (vermelho). Inferior – RDF dos carbonos do benzeno C _B ao redor de: todos os carbonos sp ³ do TPU C _{sp3} (preto); carbonos sp ³ entre os anéis aromáticos do TPU C _{sp3 a} ; carbonos sp ³ provenientes do etilenoglicol C _{sp3 b} (azul).....	46

Figura 30: RDF sistema 2. (vermelho) átomos de carbono ao redor de átomos de nitrogênio do TPU. (preto) átomos de benzeno ao redor de átomos de oxigênio do TPU.....	47
Figura 31: RDF sistema 3: (Preto) moléculas de d-limoneno ao redor do TPU. (vermelho) carbonos sp 2 do d-limoneno ao redor da molécula TPI. (verde) carbonos sp 3 do d-limoneno ao redor do TPU. (azul) distribuição de carbonos sp 2 do d-limoneno ao redor de carbonos sp 2 do TPU. (laranja) distribuição de carbonos sp 3 do d-limoneno ao redor de carbonos sp 2 do TPU. (índico) distribuição de carbonos sp 3 do d-limoneno ao redor de carbonos sp 3 do TPU.....	48
Figura 32: Rdf sistema 3. Distribuição de: carbonos sp 2 (preto), ligação pi entre C 1 e C 2 (vermelho) e ligação pi entre C 8 e C 9 (azul) ao redor de carbonilas do TPU.....	49
Figura 33: RDF sistema 3. Distribuição ao redor de carbonos aromáticos de : Carbonos sp 2 (preto), ligação pí entre C 1 e C 2 (vermelho) e ligação pi entre C 8 e C 9 (azul).....	50
Figura 34: RDF sistema 3. (Preto) carbonos sp 3 de d-limoneno ao redor carbonos sp 3 do TPU. (vermelho) carbonos sp 3 do d-limoneno ao redor de carbonos sp 3 a da molécula TPU. (rosa) carbonos sp 3 do d-limoneno ao redor de carbonos sp 3 b do TPU. (azul) distribuição de carbonos C 7 d-limoneno ao redor de carbonos sp 3 do TPU. (verde) distribuição de carbonos C 10 do d-limoneno ao redor de carbonos sp 3 do TPU.....	51
Figura 35 : RDF sistema 3. Distribuição de carbonos C 7 do d-limoneno ao redor de carbonos sp 3 a (preto) e distribuição de carbonos C 10 ao redor de carbonos sp 3 b (vermelho).....	51
Figura 36: RDF sistema 4.(Preto) moléculas de tolueno ao redor do TPU. (vermelho) carbonos sp 3 do tolueno ao redor da molécula TPU. (verde) carbonos sp 2 do tolueno ao redor do TPU. (azul) distribuição de carbonos sp 2 do tolueno ao redor de carbonos sp 2 do TPU. (índico) distribuição de carbonos sp 3 do tolueno ao redor de carbonos sp 2 do TPU. (laranja) distribuição de carbonos sp 3 do tolueno ao redor de carbonos sp 3 do TPU.....	52

Figura 37: RDF sistema 4. Distribuição: carbonos sp 2 (preto) e sp 3 (vermelho) ao redor de carbonilas. E carbonos sp 2 (azul) e sp 3 (laranja) ao redor de carbonos aromáticos53

Figura 38: RDF de sistema 4. (preto) carbonos sp 3 do tolueno ao redor de carbonos sp 3 do TPU, de carbonos sp 3 a (vermelho) e de sp 3 b (azul).....54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Primeira ocorrência e produção industrial de alguns polímeros comerciais.....	14
Tabela 2: Valores obtidos na equação (V , número de átomos) e valores inseridos (ρ , η e M).....	32
Tabela 3: Configuração dos sistemas construídos para as simulações.....	32
Tabela 4: Valores de Energia de Van der Waals e coulombiana para os sistemas 1-4.....	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Csp₃ – Carbonos sp₃

C_{sp3a} – Carbonos sp₃ TPU provenientes do etilenoglicol.

C_{sp3b} – Carbonos sp₃ entre anéis aromáticos do TPU.

Csp₂ – Carbonos sp₂

HW- hidrogênio da água

OW -oxigênio da água

RDF – Distribuição radial de pares.

RMSD – Do inglês “Root Mean Square deviation”.

TPU- Trímero de Poliuretano

LISTA DE SÍMBOLOS

V - energia potencial

k_b - constante de força

b - distância entre os átomos

b_0 - distância de equilíbrio entre os átomos

k_θ - representa a constante de força associada à deformação angular

θ - ângulo formado entre os átomos

θ_0 - ângulo de equilíbrio entre átomos

O terceiro termo da equação

$k_{\Phi n}$ - constante relacionada à altura da barreira potencial;

n - multiplicidade, número de pontos mínimos na curva, ao rotacionar a ligação completamente

φ - o valor do ângulo diedro;

δ_n - valor do ângulo de fase, que determina quando o ângulo torsional passa por um ponto de mínimo.

σ_{ij} - distância finita em que o potencial inter-partículas é nulo

ϵ_{ij} - corresponde ao valor de energia de equilíbrio no potencial de Lennard – Jones

RESUMO

Polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. Poliuretano (PU) é formado por unidades orgânicas de isocianatos e álcoois. A alta demanda de produção requer meios de reciclagem deste polímero. O estudo da interação de moléculas de poliuretano com solventes é de interesse acadêmico uma vez que esse estudo pode contribuir para novos processos envolvendo o poliuretano. O d-limoneno é um solvente orgânico quimicamente verde, e, estudá-lo como uma alternativa de solvente e comparar com outros solventes é relevante. Métodos computacionais são uma boa alternativa para estudo de propriedades diversas de materiais, pois, permitem construir e investigar em nível molecular. Além disso, podem ser empregados previamente à realização de experimentos em laboratório, ou após os experimentos, buscando confirmar e/ou elucidar os resultados encontrados. Uma metodologia bastante empregada no estudo de sistemas diversos é a Dinâmica Molecular (DM), que possibilita estudar interações em nível atômico. Este trabalho teve por objetivo simular computacionalmente a Dinâmica Molecular de um trímero de poliuretano a base de MDI e Etilenoglicol em: d-limoneno, água, benzeno e tolueno e comparar os resultados. Os resultados de raio de giro e RMSD mostraram que a molécula de TPU (Trímero de poliuretano) apresenta mudança de conformação significativa nos solventes estudados, principalmente no tolueno. Isto pode ser explicado pelo fato da molécula de TPU apresentar sítios polares e apolares, fazendo com que exista grande quantidade de atrações e repulsões nos solventes. Além disso, a molécula de TPU não apresenta tamanho considerável, desta forma seu centro de massa pode ser deslocado com certa facilidade. As análises energéticas mostram que no sistema 1 as interações da molécula TPU com a água são mais favoráveis que nos demais solventes orgânicos. Nos solventes orgânicos a molécula de TPU tem comportamento parecido. O d-limoneno pode ser indicado como solvente utilizado em meios reacionais contendo moléculas de poliuretano, pois, a molécula de TPU apresenta propriedades parecidas com as apresentadas em benzeno e tolueno. Além disso o d-limoneno apresenta a vantagem de ser um solvente quimicamente verde e possuir maior ponto de ebulição que os demais solventes, permitindo alcançar temperaturas mais elevadas em processos reacionais.

Palavras-chave: poliuretano, dinâmica molecular, água, solventes orgânicos, d-limoneno.

ABSTRACT

Polymer is a macromolecule composed of many (tens of thousands) of repeating units called meros, attached by covalent bond. Polyurethane (PU) is formed by organic units of isocyanates and alcohols. The high production demand requires means of recycling this polymer. The study of the interaction of polyurethane molecules with solvents is of academic interest since this study may contribute to new processes involving polyurethane. D-limonene is a chemically green organic solvent, and studying it as a solvent alternative and comparing it with other solvents is relevant. Computational methods are a good alternative for the study of diverse properties of materials, since they allow to construct and investigate at the molecular level. In addition, they can be used prior to conducting experiments in the laboratory, or after the experiments, seeking to confirm and / or elucidate the results found. A methodology widely employed in the study of diverse systems is the Molecular Dynamics (DM), which makes it possible to study interactions at the atomic level. The objective of this work was to simulate the Molecular Dynamics of a polyurethane trimer based on MDI and Ethylene Glycol in d-limonene, water, benzene and toluene, and to compare the results. The results of spinning radius and RMSD showed that the TPU molecule presents a significant conformation change in the solvents studied, mainly in toluene. This can be explained by the fact that the TPU molecule presents polar and nonpolar sites, causing a great amount of attractions and repulsions in the solvents. In addition, the TPU molecule does not have considerable size, so its center of mass can be moved with some ease. The energy analyzes show that in system 1 the interactions of the TPU molecule with water are more favorable than in other organic solvents. In organic solvents the TPU molecule behaves similarly. The d-limonene can be indicated as solvent used in reactive media containing polyurethane molecules, because the TPU molecule has properties similar to those presented in benzene and toluene. In addition, d-limonene has the advantage of being a chemically green solvent and having a higher boiling point than other solvents, allowing higher temperatures to be achieved in reaction processes.

Keyword: poliurethane, molecular dynamics, water, organic solvents, d-limonene.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	14
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1.Poliuretano (PU).....	15
2.1.1. Isocianatos.....	17
2.1.1.1.Diisocianato de Tolueno.....	18
2.1.1.2. Difenilmetano Diisocianato (MDI).....	19
2.1.1.3. Isocianatos Alifáticos.....	20
2.2.Dinâmica Molecular (DM).....	21
2.2.1.O campo de Forças OPLS/AA.....	25
2.2.2.Etapas em uma simulação de DM.....	25
2.2.3. Aplicações de Dinâmica Molecular.....	27
2.3.Solventes orgânicos.....	28
2.3.1.Benzeno.....	28
2.3.2.Tolueno.....	28
2.3.3.d-limoneno.....	29
3.OBJETIVOS.....	29
3.1.Objetivos específicos.....	29
4. METODOLOGIA.....	30
4.1.Trímero de poliuretano escolhido para simulação.....	30
4.2.Solventes.....	30
4.3.Construção das moléculas.....	31
4.4.Geração da topologia das moléculas para o campo de forças OPLS-AA.....	31
4.5.Construção das caixas dos solventes.....	31
4.6.Dinâmica Molecular.....	32
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
6.CONCLUSÃO.....	55
7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57
ANEXO A.....	62

1. INTRODUÇÃO

Polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição [1, 3].

O primeiro contato do homem com materiais poliméricos ocorreu na antiguidade, com os egípcios e romanos, que manipulavam materiais resinosos e graxas para uso em carimbos, colar documentos e vedar vasilhames. No século XVI, o primeiro contato com a borracha se deu com a coagulação do látex extraído de árvores por espanhóis e portugueses. A utilização da borracha foi bastante restrita até a descoberta da vulcanização por Charles Goodyear, em 1839. Em 1846 originou – se o primeiro polímero semi – sintético ao tratar o algodão com ácido nítrico, formando a nitrocelulose. Essa descoberta foi feita por Cristian Schönbien, um químico alemão. O primeiro polímero sintético foi produzido por Leo Baekeland em 1912, obtido através da reação entre fenol e formaldeído. Esta reação gerava um produto sólido (resina fenólica), hoje conhecido por baquelite, termo derivado do nome de seu inventor. Em 1920, Hermann Staudinger, cientista alemão propôs a teoria da macromolécula. Uma nova classe de materiais formado por moléculas de elevado peso molecular. Em 1937 Bayer e seus colaboradores começaram a produzir poliuretano industrialmente. Desde então, essa classe de materiais tem destaque no meio científico, com grandes cientistas e descobertas que mudaram o rumo da sociedade em relação ao uso de materiais. Antes de Staudinger todas as descobertas foram por acaso, empiricamente. A Tabela 1 mostra, de forma bastante resumida, a evolução dos principais polímeros comerciais [4].

Tabela 1: Primeira ocorrência e produção industrial de alguns polímeros comerciais

Polímero	1ª Ocorrência	1ª Produção Industrial
PVC	1915	1933
PS	1900	1936/7
PEBD (LDPE)	1933	1939
Nylon	1930	1940
PU (poliuretano)	1849	1937

Métodos computacionais são uma boa alternativa para estudo de propriedades diversas de materiais, pois, permitem construir e investigar em nível molecular, além disso, podem ser empregados previamente à realização de experimentos em laboratório, ou após os experimentos, buscando confirmar e/ou elucidar os resultados encontrados. Uma metodologia bastante empregada no estudo de sistemas biológicos é a Dinâmica Molecular (DM), que possibilita estudar interações em nível atômico.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Poliuretano (PU)

O Poliuretano (PU) é formado por unidades orgânicas de isocianatos e álcoois. Os Diisocianatos como 2,4-diisocianoxi-tolueno ("*Toluene Diisocyanate*"- *TDI*) e di-(-4-diisocianoxi-fenil) metano ("*Methylene Diisocyanate*"- *MDI*), e em alguns casos isocianatos alifáticos são os mais utilizados devido sua alta reatividade proveniente das duas unidades de isocianatos presentes em sua estrutura [2,3].

O poliuretano (PU) é um grupo especial de polímero de hétero cadeias caracterizadas pela seguinte unidade estrutural:

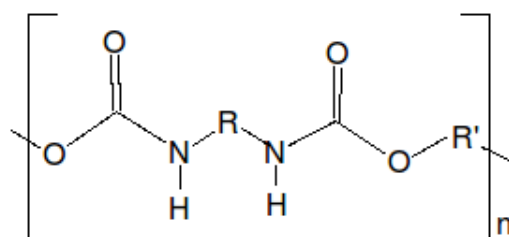


Figura 1: Unidade monomérica de poliuretano.

A reação que caracteriza este polímero é conhecida como uretânica onde o isocianato reage com um álcool. A reação é descrita pela equação 1: 2



Onde R pode ser uma cadeia alifática ou aromática, podendo apresentar dupla funcionalidade no caso de di-isocianatos. No caso do álcool, os mais utilizados são os polióis, por apresentarem também dupla funcionalidade. A escolha do poliol é determinante na reação para obtenção do produto desejado, pois, polióis de cadeias

maiores conferem propriedades diferentes ao produto da reação. Geralmente polióis com cadeias longas são utilizados em membranas poliméricas. A figura 2 exemplifica a reação de um di-isocianato com poliol [2].

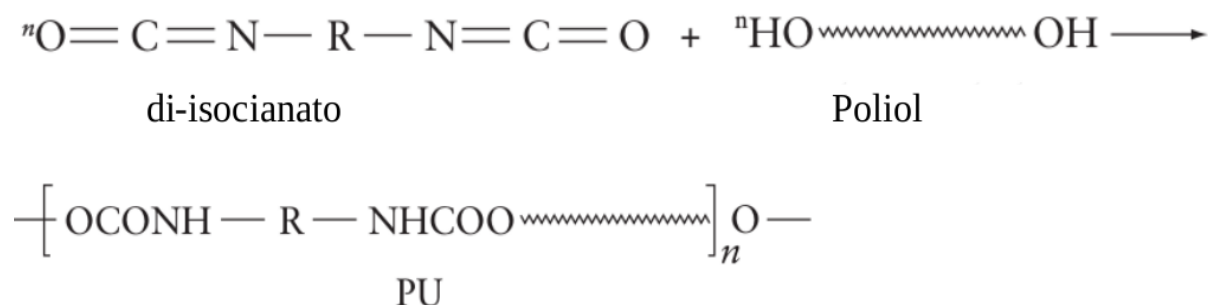


Figura 2: Reação de formação de poliuretano entre di-isocianato e um poliál.

Desde o trabalho pioneiro sobre poliuretanos (PUs) conduzido por Bayer e colaboradores em 1937, uma grande variedade de produtos com propriedades versáteis foram produzidos e utilizados extensivamente, como espumas rígidas e flexíveis, elastômeros, adesivos, revestimentos, resinas e outros. Entre estas aplicações, espumas rígidas e flexíveis são predominantes e principalmente usadas em construção, transporte, roupas de cama e indústrias de embalagens [4,5]. Devido a isto, o interesse em estudar e propor novos materiais cresce a cada ano. No ano 2000 foram 1592 e em 2017, 4585 artigos publicados com a palavra “polyurethane”. A figura 3 ilustra a evolução de publicações a partir do ano 2000 a 2017 obtidos na base de dados ScienceDirect [6].

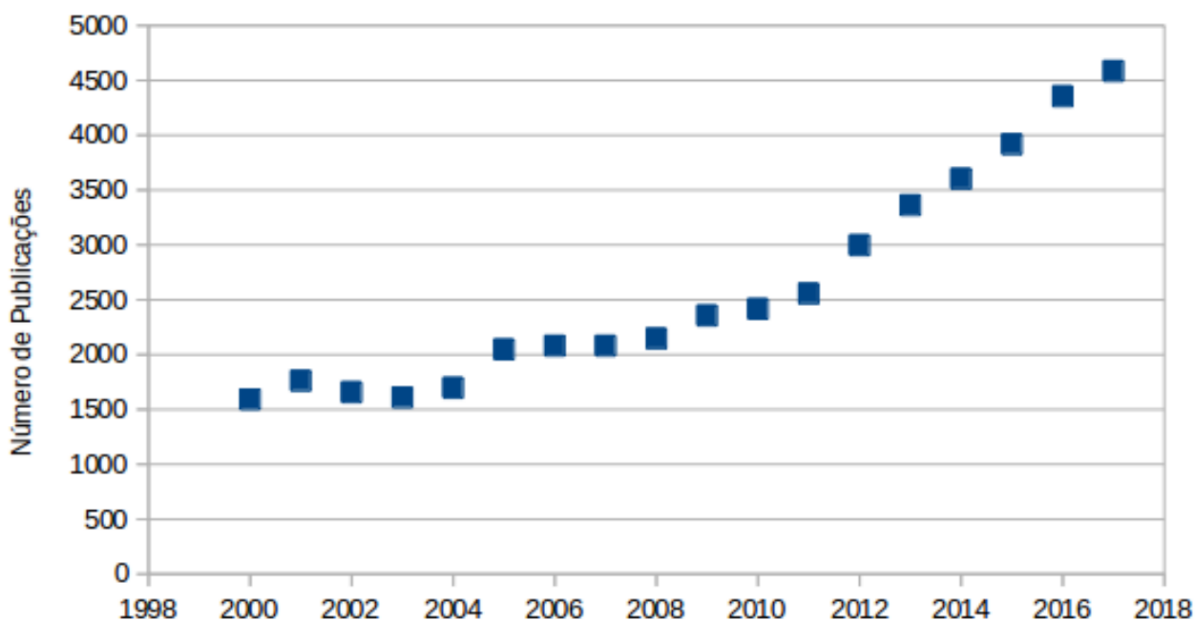


Figura 3: Evolução do número de publicações de artigos científicos com a palavra “polyurethane” desde o ano de 2000.

2.1.1. Isocianatos

A química envolvida na síntese de um poliuretano está baseada nas reações do grupo isocianato, altamente reativo. Os isocianatos podem ser representados pela fórmula geral $R(N=C=O)_n$ onde R poderá ser grupos aromáticos, alifáticos ou cíclicos e “n” representa a funcionalidade do isocianato, podendo variar de 2 (diisocianato) até 4 (poliisocianatos). A alta reatividade do grupo isocianato ($-N=C=O$) deve-se à carga positiva do átomo de carbono provocada pela eletronegatividade dos átomos de nitrogênio e oxigênio ligados ao carbono [7,8, 9] (Figura 4).

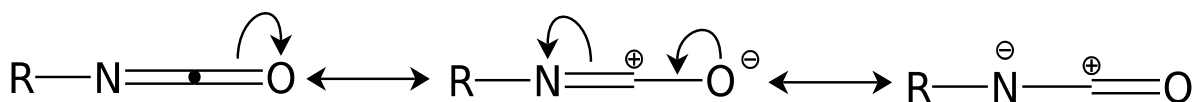


Figura 4: Estruturas de ressonância do grupo isocianato

Quando o grupamento R é aromático ocorre maior estabilização na carga positiva do carbono do isocianato, aumentando assim sua reatividade comparado a grupos alifáticos (Figura 5):

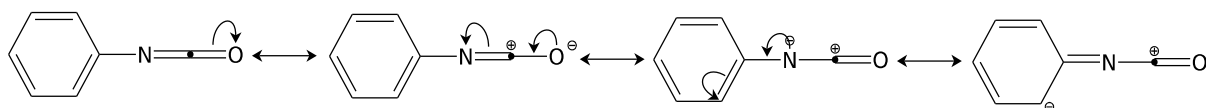


Figura 5: Estruturas de ressonância do grupo isocianato com grupamento aromático

Os isocianatos apresentam alta reatividade, devido ao carbono eletrofílico com uma densidade de carga positiva, fazendo com que a reação com espécies químicas que contem nucleófilos seja muito favorecida. Na produção de poliuretanos são mais comumente utilizados di-isocianatos, devido sua bifuncionalidade. Na figura 6 ilustra – se a reação e seu estado de transição de isocianato com um álcool, reação típica da formação de poliuretano [7,10].

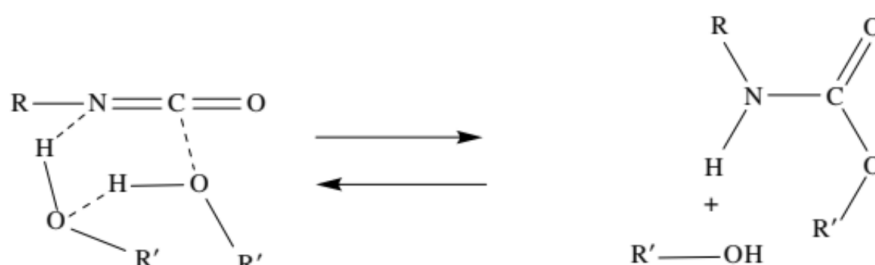


Figura 6: Estado de transição da formação de uretano. Reação de um isocianato com álcool.

2.1.1.1. Diisocianato de Tolueno

O di-isocianato de tolueno ou 2,4-diisocianoxi-tolueno (“Toluene Diisocyanate”- TDI), é um dos precursores mais utilizados e conhecidos na produção de poliuretanos [8].

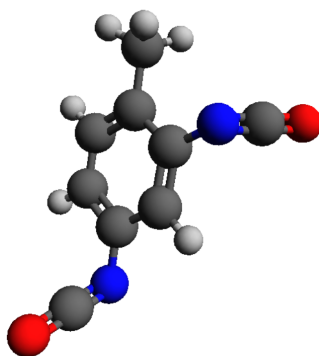


Figura 7: Estrutura do TDI (Diisocianato de Tolueno).

O TDI é obtido através de etapa inicial envolvendo a nitração do tolueno, a redução dos grupos nitro a aminas e depois reage – se com cloretos de acila formando os isocianatos (Figura 8) [9].

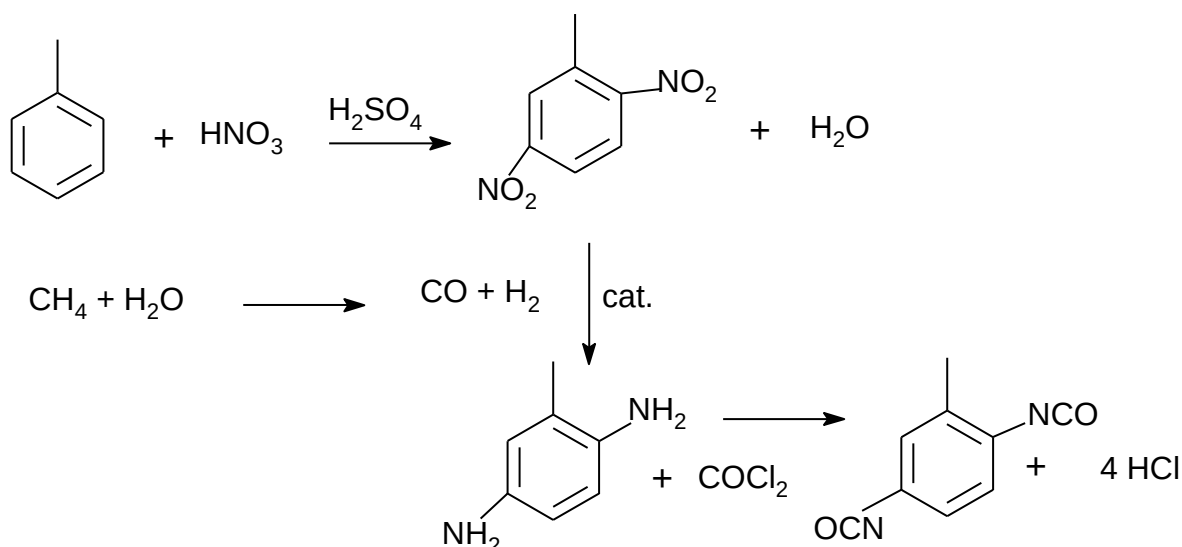


Figura 8 : Esquema reacional para formação de TDI.

2.1.1.2. Difenilmetano Diisocianato (MDI)

Inicialmente o MDI foi desenvolvido para utilização nas aplicações em que a volatilidade do TDI causa problemas devido à toxicidade. [9,10].

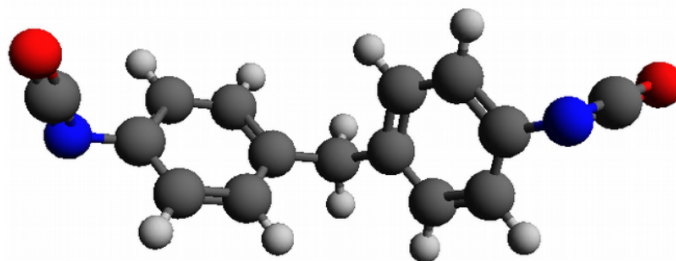


Figura 9: Estrutura do MDI (Difenilmetano Diisocianato)

O processo de produção do MDI consiste na nitração do benzeno formando nitrobenzeno na primeira etapa, então ocorre hidrogenação do nitrobenzeno formando anilina. A seguir ocorre a condensação da anilina com formaldeído, catalisada pelo ácido clorídrico, formando uma mistura de difenilmetano dianilinas (MDAs) contendo diferentes isômeros com dois ou mais anéis aromáticos. Posteriormente é feita fosgenação das MDAs formando o MDI cru [9] (Figura 8).

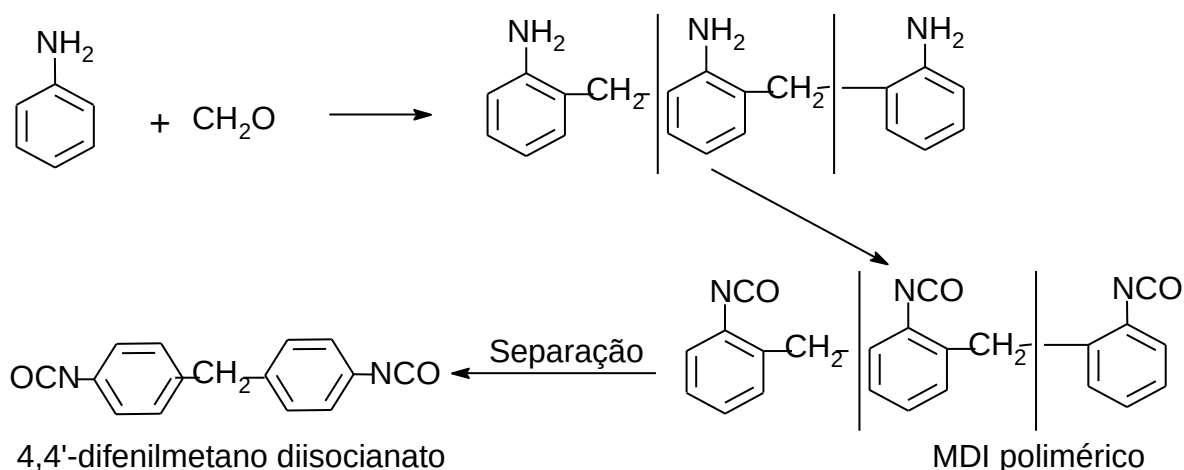


Figura 10: Reações de obtenção do MDI.

MDI é o isocianato com maior produção mundial. Passando de 4600 mil toneladas métricas em 2011 e atingiu quase 6000 mil toneladas métricas em 2016 com uma taxa de crescimento anual implícita de cerca de 5%. O maior uso o para MDI são espumas rígidas, adesivos, selantes, revestimentos, elastômeros e espuma de poliuretano flexível. As aplicações de espuma rígida monopolizam cerca de 60% do volume total de MDI produzido [9].

2.1.1.3. Isocianatos Alifáticos

Os PU's produzidos com isocianatos aromáticos mostram tendência a amarelar sem perda das propriedades mecânicas. Quando a manutenção da cor é um fator importante, os isocianatos alifáticos devem ser utilizados. Os diisocianatos alifáticos mais utilizados são o hexametileno diisocianato (HDI), o isoforona diisocianato (IPDI), o dicitclohexilmetano diisocianato (HMDI), e o tetrahidroperfluorohexametileno diisocianato (TFDI). Os isocianatos alifáticos são menos reativos do que os aromáticos pois neles não existe o efeito ativador do anel aromático no grupo NCO. Alguns isocianatos utilizados na produção de poliuretano [10] são mostrados na figura 11:

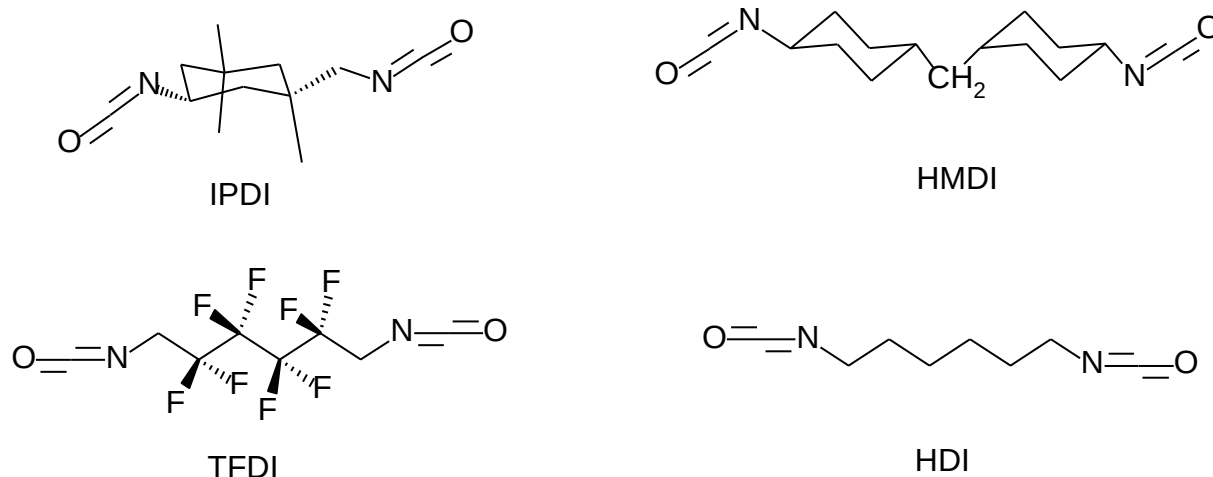


Figura 11: Exemplos de isocianatos alifáticos

2.2. Dinâmica Molecular (DM)

A dinâmica molecular (DM), fundamentada na mecânica clássica de Newton, fornece informações da dinâmica dependente do tempo dos átomos individualmente. A aplicação da mecânica estatística possibilita obter as propriedades macroscópicas do sistema a partir de propriedades microscópicas [12, 13].

As moléculas podem ser descritas em termos de um conjunto de potenciais de interação que é conhecido como campo de forças. Este campo é conhecido como uma função de energia potencial e permite que a energia potencial total ($V(r)$) do sistema seja calculada [14].

Um campo de forças pode ser representado como a soma de todas as contribuições energéticas estudadas no sistema ($V(r)$) [15]. Um campo de forças usual está representado na equação abaixo:

$$V(r) = V(r)^{\text{ligado}} + V(r)^{\text{não-ligado}} \quad (2)$$

Onde $V(r)^{\text{ligado}}$ é a energia dos átomos ligados covalentemente, e não-ligados, $V(r)^{\text{não-ligados}}$.

Na equação 2.1 são mostrados os potenciais que modelam as ligações covalentes entre os átomos de um campo de forças típico. Os termos da equação 2.1 são utilizados

para representar estiramento de ligação química, deformação angular, torção diedral e torção diedral imprópria respectivamente [15].

$$V(r)^{\text{ligados}} = \sum_{\text{ligações}} k_b(b-b_0)^2 + \sum_{\text{ângulos}} k_\theta(\theta-\theta_0)^2 + \dots$$

$$+ \sum_{\text{diedros}} k_{\Phi n}[1 + \cos(n\phi - \delta_n)] + \sum_{\text{diedros impróprios}} k_\omega(\omega - \omega_0)^2$$

(2.1)

No primeiro termo da equação 2.1, que representa o estiramento de uma ligação química, k_b é a constante de força, b a distância entre os átomos 1 e 2 (Figura 12) e b_0 , a distância de equilíbrio entre esses átomos. No segundo termo, k_θ representa a constante de força associada à deformação angular, θ é o ângulo formado entre os átomos 1, 2 e 3 (Figura 12) e θ_0 é o ângulo de equilíbrio entre esses átomos. O terceiro termo da equação 2.1, é relativo às torções diedrais e é descrito por uma soma de cossenos, em que $k_{\Phi n}$ é a constante relacionada à altura da barreira potencial; n é a multiplicidade, que determina o número de pontos mínimos na curva, ao rotacionar a ligação completamente; ϕ é o valor do ângulo diedro; δ_n é o valor do ângulo de fase, que determina quando o ângulo torsional passa por um ponto de mínimo. O quarto termo da equação 2.1, responsável pelas torções impróprias é usado para tratar distorções fora do plano, como as que ocorrem nos hidrogênios aromáticos, por exemplo. k_ω é a constante de força e $\omega - \omega_0$ é o ângulo fora do plano [14,15].

As interações entre átomos não-ligados são descritas pelos potenciais de Lennard-Jones e de Coulomb (Figura 13), conforme equação 2.2.

$$V(r)^{\text{não-ligados}} = \left(4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \quad (2.2)$$

O primeiro termo da equação 2.2, é o potencial de Lennard-Jones, descreve as interações de van der Waals entre dois átomos i e j , separados por uma distância r_{ij} onde σ_{ij} é a distância finita em que o potencial inter-partículas é nulo [15].

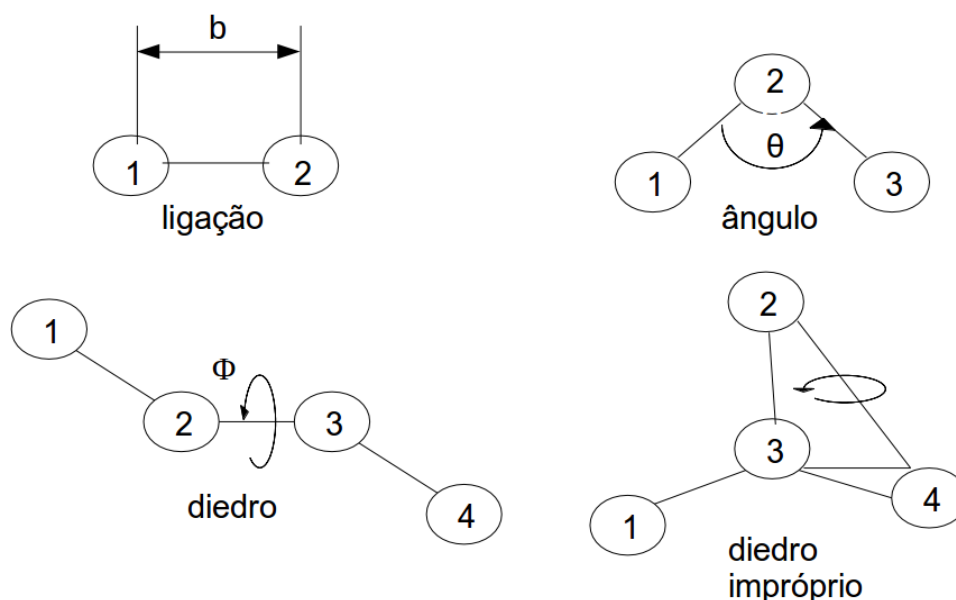


Figura 12: Esquema mostrando os termos utilizados na equação (2.1) para modelar interações entre átomos: estiramento de ligações químicas (b), deformação angular entre três átomos ligados sucessivamente (θ), torções diedrais associadas a quatro átomos ligados sucessivamente (ϕ), torsão imprópria, para manter a planaridade (ω).

O potencial de Lennard-Jones é uma combinação de um termo repulsivo com um atrativo. O termo repulsivo, depende de σ_{ij}^{-12} , desta forma ele é significativo quando a distância entre os átomos é muito pequena (r_{ij} muito pequeno); o termo atrativo, depende de σ_{ij}^{-6} e domina o potencial em distâncias maiores. A combinação desses dois termos dá origem a um poço de potencial cuja energia é ϵ_{ij} e corresponde ao valor de equilíbrio, ou seja, neste ponto a força resultante exercida entre os átomos é nula. O segundo termo da equação 2.2 descreve as interações eletrostáticas entre dois átomos i e j , com cargas parciais q_i e q_j , respectivamente, separados por uma distância r_{ij} . O potencial de Lennard-Jones decai rapidamente a medida que r_{ij} aumenta, muito mais que o potencial de Coulomb, desta forma as interações de Lennard-Jones (van der Waals) são consideradas de curto alcance e as eletrostáticas de longo alcance [15].

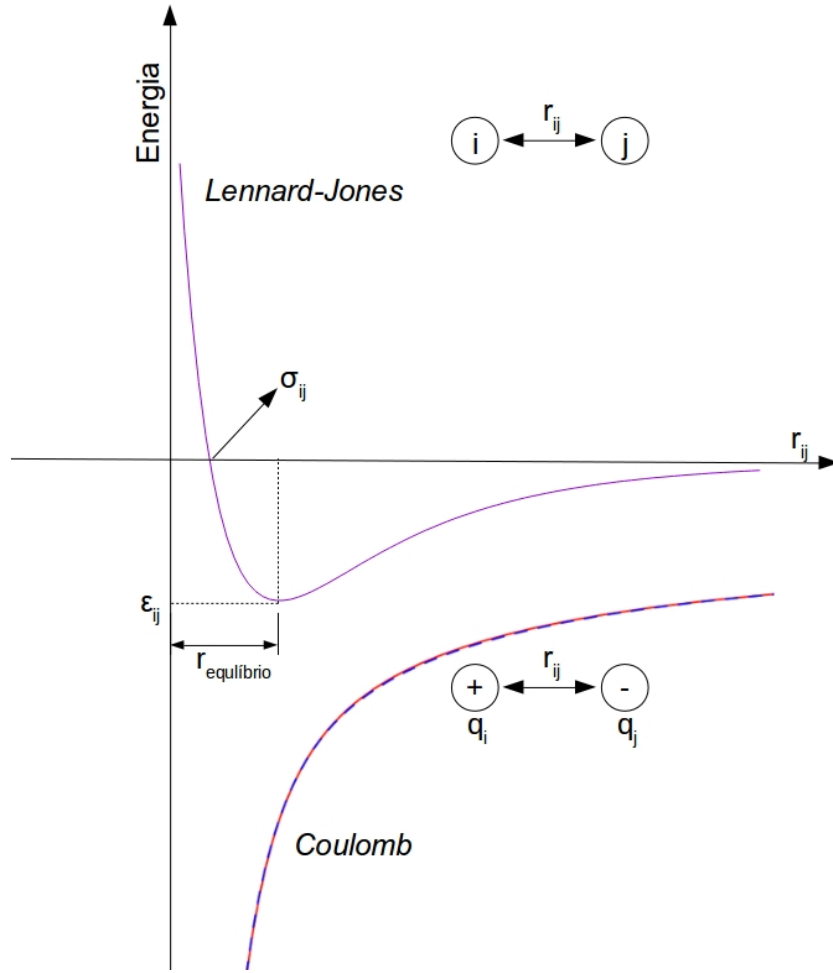


Figura 13: Ilustração gráfica potencial de Lennard-Jones e de Coulomb.

Neste sistema as moléculas são tratadas como coleções de átomos descritas por forças newtonianas, ou seja, mantidas por forças harmônicas ou elásticas que obedecem a equação de movimento descrita na equação 3.

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{t}) = m_i \mathbf{a}_i \quad (3)$$

Onde $\mathbf{F}_i$ é a força que atua sobre cada partícula do sistema em um instante de tempo t e $\mathbf{a}_i$ é a aceleração do átomo i de massa m_i . Uma vez, escolhido um campo de forças pode-se calcular as forças que atuam sobre cada átomo. Calculando-se a derivada primeira da energia potencial, obtida do campo de força escolhido em relação a posição dos átomos, é possível calcular as forças que atuam sobre cada átomo (Equação 4) [12].

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{t}) = \partial \mathbf{V}(\mathbf{r}_i) / \partial \mathbf{r}_i \quad (4)$$

A partir da aceleração obtida da equação 4 integrando as equações de movimento,

pode-se obter as velocidades cujo resultado é a mudança de posição do átomo. Com as novas posições e velocidades obtêm-se as energias potencial e cinética do sistema. A trajetória do sistema, ou seja, o conjunto de posições e velocidades é obtido aplicando este procedimento sucessivamente. Esta integração é efetuada através de algoritmos baseados no método das diferenças finitas, nos quais a integração é dividida em pequenos intervalos de tempo Δt chamados de passos de integração. O algoritmo de Verlet é um dos mais utilizados em dinâmica molecular. Ele utiliza posições e acelerações dos átomos no tempo t e as posições anteriores $r(t-\Delta t)$ para determinar as posições no tempo $(t+\Delta t)$ (equação 5) [16, 17].

$$r(t+\Delta t) = 2r(t) - r(t-\Delta t) + a(t)\Delta t^2 \quad (5)$$

2.2.1. O campo de Forças OPLS/AA.

O campo de forças OPLS-AA (all atoms), se caracteriza por tratar todos os átomos da molécula estudada como sítios geradores de potencial. Desta forma, todos os átomos são considerados explicitamente na descrição da interação durante a simulação, o que aumenta o tempo de cálculo, mas leva a um resultado mais preciso e realista [18]. Este campo de força difere do seu antecessor, chamado de OPLS-UA (united atoms), que descreve um grupo de átomos através de um único sítio de potencial. Como por exemplo: um grupo metil.

2.2.2. Etapas em uma simulação de DM

Para uma simulação de DM são necessárias algumas técnicas específicas e etapas específicas:

- Geração da configuração inicial das moléculas.
- Cálculo das forças exercidas sobre cada partícula devido as interações intermoleculares.
- Movimentação das partículas
- *Ensembles* e controles de simulação
- Análise ou armazenamento de configurações (trajetórias).

Em simulação de proteínas, obter as configurações iniciais do sistema pode ser relativamente simples, uma vez que é possível obter essas estruturas disponíveis em

banco de dados como o *Protein Data Bank* [19]. Neste banco de dados é possível encontrar as estruturas de proteínas com parâmetros disponíveis para a maioria dos campos de forças mais conhecidos. Todavia, obter as configurações iniciais de moléculas não disponíveis em bancos de dados requer atribuição de cada parâmetro de ligação, interação e torção do campo de forças, procedimento esse muito trabalhoso. Felizmente existem softwares como *ACPYPE* (or *AnteChamber PYthon Parser interfacE*) [20] e *MKTOP* [21] que atribuem esses parâmetros de campo de forças como *OPLS/AA* e geram essas configurações em pouquíssimo tempo. O *ACEPYPE*, além de atribuir parâmetros de ângulos, diedros, constantes de força, tem disponível vários métodos de calculo de cargas parciais como, método *Gasteiger* [22] *AM1-bcc* [23].

Após etapa de atribuição de campo de forças, o procedimento mais usual é criar uma “caixa de simulação” onde se encerram as N moléculas do sistema. As dimensões da caixa são escolhidas de tal modo que a densidade numérica, N/V , corresponda àquela do sistema real nas condições termodinâmicas desejadas [15].

Condições periódicas de contorno são empregadas para minimizar efeitos de fronteira. Réplicas idênticas da caixa de simulação (Figura 14) são consideradas dispostas ao redor da caixa principal, formando um sistema que tenda ao limite termodinâmico, onde as partículas se movimentam de maneira idêntica a movimentação na célula principal [15].

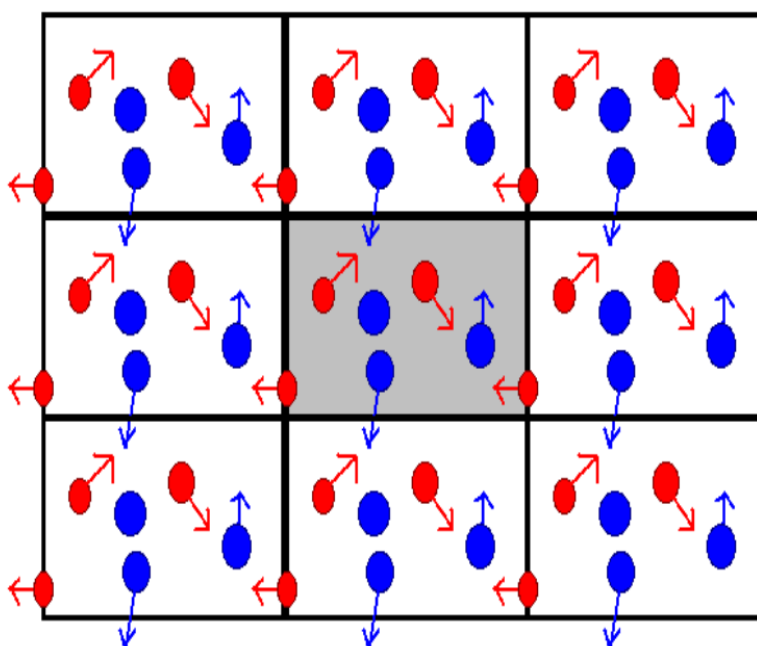


Figura 14: Sistema periódico em representação bidimensional. As partículas podem entrar ou sair de cada caixa atravessando qualquer um dos lados da caixa.

Essas configurações iniciais podem ser geradas com variada complexidade com o programa PACKMOL, desenvolvido na UNICAMP (Universidade Estadual de Campinas). O programa é capaz de gerar configurações iniciais de sistemas complexos em poucos minutos [24].

Construída a condições iniciais aplica – se a minimização energética do sistema para ajustar as posições dos átomos e aliviar maus contatos. Geralmente são empregados Steepest Descent e Método dos Gradientes Conjugados [11]. Após a minimização da energia do sistema é que de fato “roda -se a dinâmica molecular, para isso são utilizados *ensembles*. Os mais utilizados são os Isotérmicos isobáricos NPT (número de partículas, pressão e temperatura constantes) o canônico NVT (número de partículas, Volume e temperatura constantes) mas existem também o microcanônico NVE (número de partículas, volume e energia constantes) e grand canônico μ VT (potencial químico, volume e temperatura constantes). Estes conjuntos de parâmetros caracterizam *ensembles* diferentes e definem uma equação de estado para o sistema. Um *ensemble* é um grande conjunto de réplicas de um sistema de interesse que diferem entre si quanto a coordenadas e momentos das partículas. Se o sistema for *ergódico*, ou seja, se depois de um tempo grande o suficiente cada réplica do sistema passar por todas as regiões do espaço de fases , onde a densidade de probabilidade não é nula, a média temporal das funções termodinâmicas pode ser segundo Gibbs, substituídas por médias de *ensemble*. Desta maneira, a dinâmica molecular utiliza *ensembles* para obtenção de informações macroscópicas (pressão, temperatura, energia) através de informações microscópicas do sistema. A escolha do *ensemble* deve ser acordada com as propriedades termodinâmicas de interesse a serem aplicadas ao sistema [14, 15].

Após a etapa de equilibração e escolha do *ensemble* são realizadas as simulações e as trajetórias dos átomos são armazenadas para serem analisadas posteriormente e obter as propriedades de interesse do sistema.

2.2.3. Aplicações de Dinâmica Molecular

Uma característica importante deste método de simulação computacional refere-se a grande quantidade de sistemas que podem ser estudados por este método, podendo ser sistemas homogêneos e mais simples, passando por moléculas de origem biológica, até sistemas biológicos mais complexos [25 -30].

Walter et al. em 2010 estudaram hidrogéis de poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) em água através de estudos experimentais e de dinâmica molecular. O trabalho tinha como objetivo verificar as mudanças conformacionais do polímero em função da temperatura. Os estudos de DM foram realizados utilizando diferentes campos de força e modelos para a água, e posteriormente, comparados com resultados obtidos experimentalmente. Com isso, foi possível verificar o modelo teórico de melhor acordo com os resultados experimentais [31].

A DM é um método de simulação computacional poderoso para investigar propriedades diversas de sistemas moleculares [32 - 42]. Yang, H. e colaboradores fizeram um estudo da reação de cristalização de uma molécula de poliuretano por simulação de dinâmica molecular, demonstrando que o processo ocorre em três etapas e as ligações hidrogênio intermoleculares tem influência no processo de cristalização do polímero [43].

2.3. Solventes orgânicos

2.3.1. Benzeno

O benzeno é um composto orgânico volátil, altamente inflamável, possui odor característico, possível de ser identificado no ar. Apresenta ponto de ebulição de 80,1°C, sendo sua massa molar de 78,11 g.mol⁻¹ e sua densidade de 0,8765 g.cm⁻³. No ambiente, o benzeno é encontrado no ar, na água e solo, sendo pela via respiratória que se dá a exposição humana, ou por absorção da pele, quando na forma líquida [44].

2.3.2. Tolueno

O tolueno é um composto orgânico volátil, altamente inflamável, possui odor característico, possível de ser identificado no ar. Apresenta ponto de ebulição de 110,6°C, sendo sua massa molar de 92,14 g.mol⁻¹ e sua densidade de 0,87 g.cm⁻³. Assim como o benzeno, no ambiente, o tolueno é encontrado no ar, na água e solo, sendo pela via respiratória que se dá a exposição humana, ou por absorção da pele, quando na forma líquida [44]. O tolueno assim como benzeno é um composto carcinogênico.

2.3.3. d-limoneno

O d-limoneno é um terpeno monocíclico (monoterpeno) utilizado em solventes, resinas terpênicas, aromatizantes, pesticidas, entre outros. Seu ponto de ebulição é de 176 °C, possui massa molar de 136,24 g/mol e sua densidade é de 841 kg/m³. Essa substância é o componente mais expressivo presente na casca da laranja, correspondendo por 95% do óleo, além de ser o principal responsável pelo odor sentido próximo a uma planta de processamento de suco em episódios de poluição odorífera [45, 46].

3. OBJETIVOS

Compreender as interações a nível molecular do TPU com os solventes: d-limoneno, água, benzeno e tolueno.

3.1. Objetivos específicos

- Identificar a mudança na estrutura do TPU durante a simulação
- Mensurar a ocorrência (%) de ligações hidrogênio
- Mensurar a energia eletrostática e de Lennard-Jones entre TPU e os solventes
- Identificar quais interações são predominantes entre TPU e os solventes

4. METODOLOGIA

4.1. Trímero de poliuretano escolhido para simulação

O trímero de poliuretano utilizado como molécula de estudo foi construído baseando-se na reação de um isocianato MDI com etilenoglicol. A molécula teve nome atribuído de TPU com estrutura contendo 127 átomos (Figura 15).

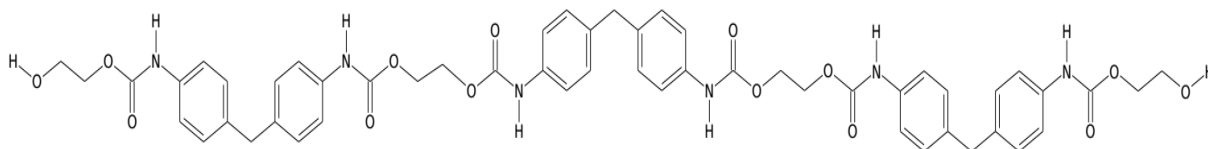


Figura 15 : Representação da estrutura 2D do TPU construído para as simulações.

4.2. Solventes

Os solventes orgânicos utilizados são ilustrados na Figura 16.

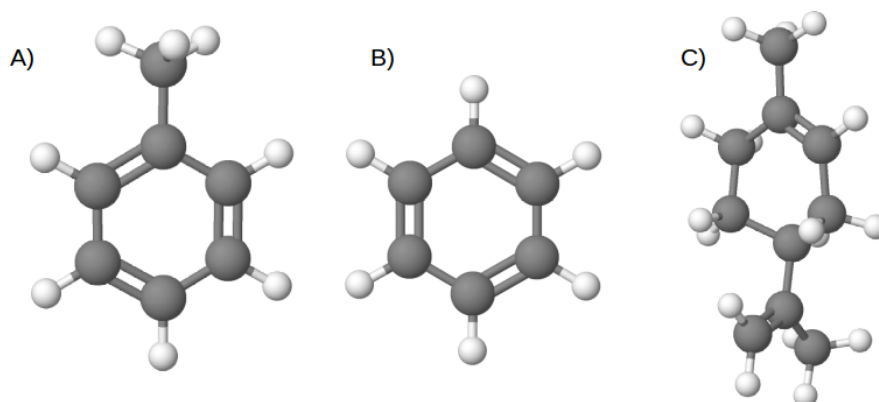


Figura 16: Solventes orgânicos. A) Tolueno. B) Benzeno. C) d-limoneno.

Foi utilizado modelo TIP4P de água nas simulações Figura 16.1.

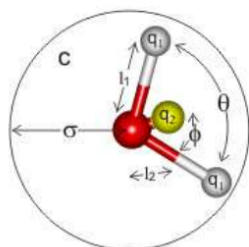


Figura 16.1: Representação do modelo de água tetraédrico TIP4P.

Este modelo apresenta 4 sítios de interação, com a carga negativa deslocada do átomo de oxigênio na bissetriz do ângulo H-O-H. [47]

4.3. Construção das moléculas

Todas as moléculas, exceto as de água, foram desenhadas no programa Avogadro, versão 1.1.1 [48], posteriormente, todas elas foram minimizadas energeticamente, utilizando o campo de forças MMFF94s [49]. Após estas etapas, foram gerados arquivos de saída para cada molécula em formato *pdb*. Estes arquivos foram convertidos em extensão *mop* (extensão de arquivo utilizada como entrada do programa MOPAC) e foram inseridas as palavras-chave (keywords) nestes arquivos. Os arquivos *.mop* foram utilizados como arquivos entrada para realização da otimização geométrica com cálculo semiempírico utilizando programa MOPAC (**Anexo A**) [50]. As palavras-chave utilizadas nos arquivos de entrada do MOPAC foram: *EF PM7 GEO-OK*.

4.4. Geração da topologia das moléculas para o campo de forças OPLS-AA.

De posse das estruturas otimizadas foram gerados arquivos de saída em formato *pdb* com as novas coordenadas das moléculas. Estes arquivos foram utilizados como entrada no software ACPYPE para geração das topologias contendo os parâmetros de ligação e ângulos das moléculas. Para cada molécula foram gerados os arquivos com extensão *itp* (*include topology*), *gro* (arquivo de coordenadas utilizado como entrada para posterior simulação) contendo os parâmetros de ligação, ângulos e ângulos diedros. Estas extensões de arquivos foram utilizadas posteriormente para a simulação de Dinâmica Molecular.

4.5. Construção das caixas dos solventes

Foram construídas caixas cúbicas de cada solvente orgânico com o software PACKMOL. O volume (nm³) das caixas foi definido pela razão N/V (número moléculas por volume), utilizando os valores de densidade de cada solvente de acordo com a equação 6. Desta forma bastou – se inserir os valores de densidade (ρ) em Kg/m³ e o número de moléculas a serem inseridas para obter – se o volume adequado. Os arquivos utilizados no PACKMOL estão incluídos no **ANEXO A**.

$$V_{caixa} = \frac{M \eta}{\rho N} \left(\frac{10^{27} \text{ nm}^3}{\text{m}^3} \right) \quad (6)$$

Onde N é o número de Avogadro, M é a massa molar em kg/mol, ρ a densidade em kg/m³ e η é o número de moléculas.

A tabela 2 apresenta os valores utilizados para cada caixa.

Tabela 2: Valores obtidos na equação (V, número de átomos) e valores inseridos (ρ , η e M).

Caixa	ρ (kg/m ³)	η	M * 10 ⁻³	V (nm ³)	n _a (número de átomos)
Benzeno	877	500	78,11	74,28	6000
d-limoneno	841	500	136,24	134,95	13000
Tolueno	870	500	92,14	88,23	7500

Não houve necessidade da construção da caixa de simulação de água com PACKMOL [, uma vez que ela está disponível nos arquivos do software GROMACS, utilizado nas simulações.

4.6. Dinâmica Molecular

Todas as simulações foram realizadas no pacote de simulações Gromacs versão 5.12.

Através da ferramenta *gmx solvate* do programa gromacs foi possível introduzir a molécula de TPU em cada caixa de solvente. Desta forma as caixas de simulação foram construídas de acordo com a tabela 3.

Tabela 3: Configuração dos sistemas construídos para as simulações.

Sistema	Solvente	Nº de moléculas solvente	Nº moléculas TPU	Número de átomos
1	Água	1723	1	7019
2	Benzeno	379	1	4675
3	d-limoneno	176	1	4703
4	Tolueno	313	1	4822

Cada sistema foi minimizado energeticamente em primeira etapa pelo método Minimizacao Steepest Descent com restrição de posição dos átomos do TPU, logo após executou – se o mesmo método, porém com os átomos do TPU soltos. Posteriormente Minimização através do método de Gradientes Conjugados sem restrição de posição. Por fim foi executada uma dinâmica com os átomos do TPU soltos e a dinâmica final de cada sistema com todos os átomos do sistema soltos.

Após estas etapas foram realizadas as análises de RMSD através da ferramenta *gmx rms*. As energias foram calculadas pela ferramenta *gmx energy*. O número de ligações hidrogênio calculado pela ferramenta *gmx hbond* e nas análises de rdf foi utilizada a ferramenta *gmx rdf*.

Todos os gráficos foram plotados utilizando o programa Grace-5.1.25 (Copyright 1996-2015 Grace Development Team) 2018.

As simulações foram realizadas em computador com processador Intel Xeon E5 2690 octa core, Placa mãe Intel, 32 gb DDR3 Kingston 1600 MHz, ECC Gabinete com duas fontes redundantes de 750W Intel, HD sata 3 de 1 terabyte 7200 RPM, HD SSD 120gb sata 3, Gravador de DVD.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva de RMSD (Figura 17) para o sistema 4 (azul) apresenta dois saltos: o primeiro, em 10000 ps e o segundo, em 25000 ps de simulação, aproximadamente. No sistema 3 (verde), a curva apresenta uma diminuição em 5000 ps e após isso não ocorre flutuação considerável. A curva do sistema 1 (preto), apresenta pequeno salto de 15000 ps a 20000 ps aproximadamente. A curva em vermelho representada pelo sistema 2 apresenta baixa flutuação dos valores e não há aumento significativo até 25000 ps.

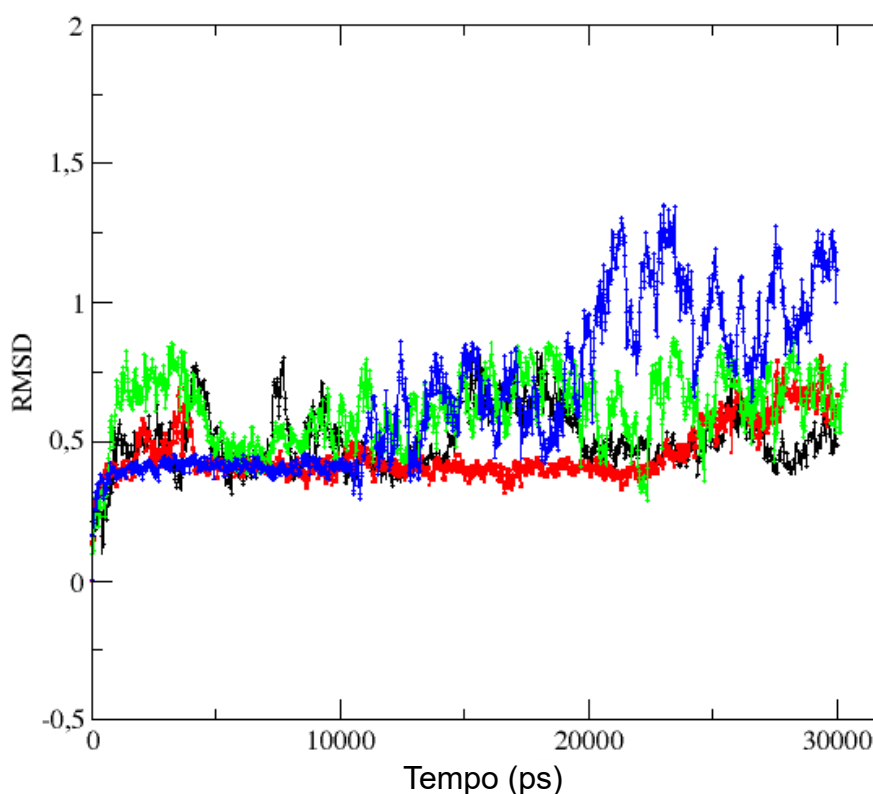


Figura 17: Curvas de RMSD. Sistema 1 (preto). Sistema 2 (vermelho). Sistema 3 (verde). Sistema 4 (azul).

O Raio de giro (Figura 18) apresenta perfil semelhante ao RMSD e mostra que o trímero no sistema 4 (azul) tem aumento significativo em 10000 e 25000 ps, indicando que nesses valores a molécula sofre uma abertura em sua estrutura. A molécula no sistema 3 (verde) tem uma diminuição em 5000 ps e depois retorna a um valor médio em aproximadamente 0,8 até 30000 ps. O sistema 1 com (preto) mantém uma flutuação baixa com um pequeno salto de 15000 a 20000 ps assim como a curva de RMSD, não indicando abertura muito elevada durante a simulação. A curva em vermelho (sistema 4) mantém comportamento uniforme até 25000 ps, indicando que ocorre pequena abertura da estrutura neste valor.

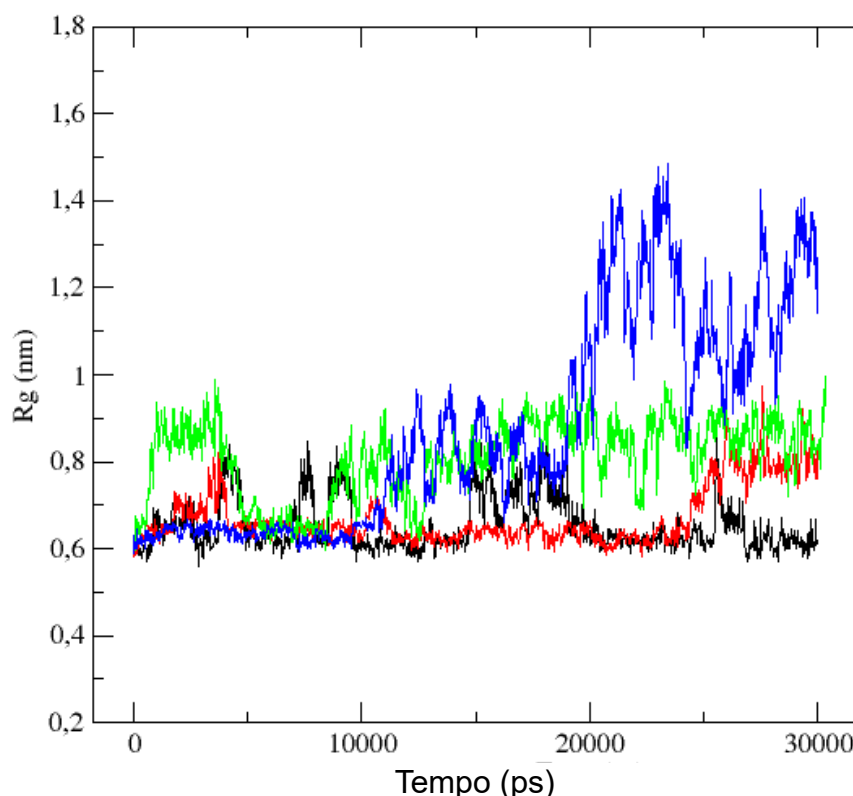


Figura 18: Raio de giro. Sistema 1 (preto). Sistema 2 (vermelho). Sistema 3 (verde). Sistema 4 (azul).

O valor da energia coulombiana entre água e trímero (Figura.19.A) de poliuretano foi demasiadamente menor em relação aos outros solventes devido as ligações hidrogênio, que são descritas por um potencial coulombiano. A curva que representa o sistema 2 não apresentou grande flutuação dos valores durante a simulação, com uma pequena queda de energia em 25000 ps aproximadamente (Figura 19.B). O sistema 3 (Figura.19.C) não apresentou mudança significativa durante a simulação. O sistema com tolueno apresentou ligeira queda em 20000 ps de simulação.

Na figura 20 (A-D) fica evidenciado a grande diferença entre o sistema 1 e os demais sistemas, devido à polaridade da água. O valor de energia muito maior para o sistema 1 é devido a interação dos dipolos da água com os dipolos do trímero. A curva de energia de Van der Waals do sistema 1 (Figura 20.A) não apresentou grande variação durante a simulação, diferente dos demais sistemas.

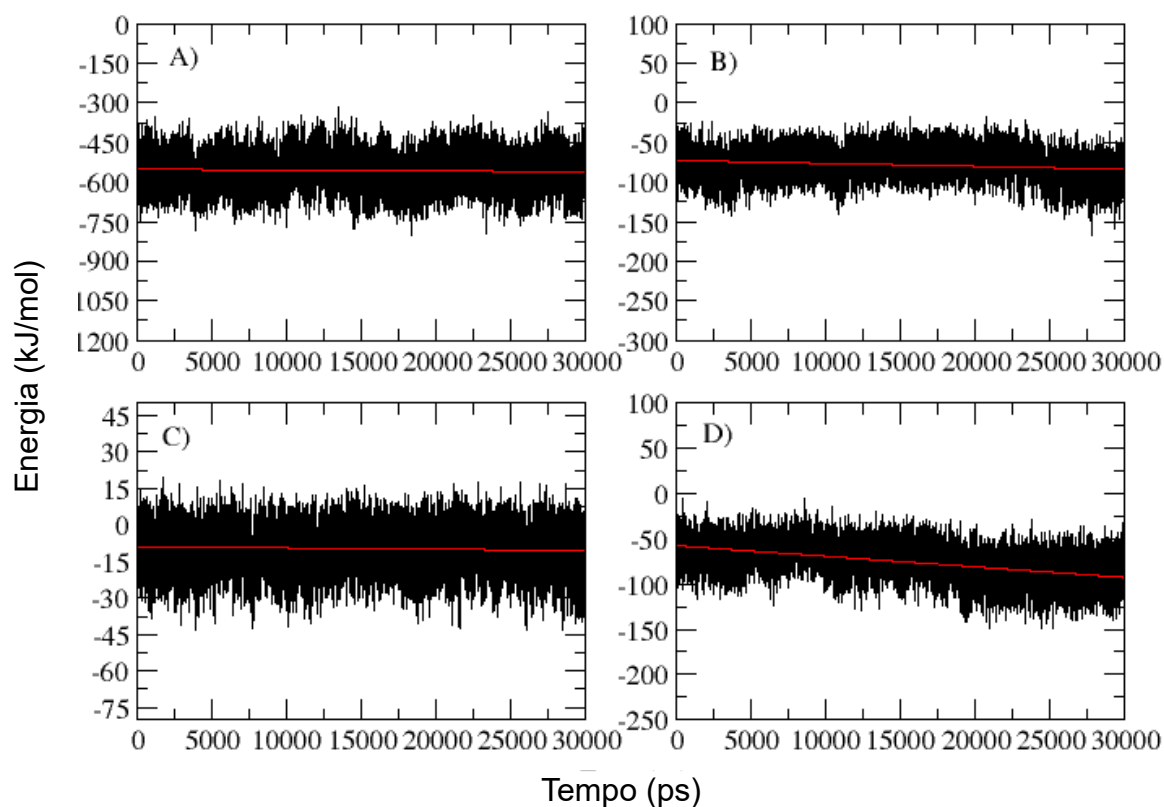


Figura 19: Energia coulombiana. A) sistema 1. B) sistema 2. C) sistema 3. D) sistema 4.

O trímero no sistema 2 (Figura 20.B) apresenta variação brusca em 25000 ps aproximadamente, com uma queda no valor de energia. O sistema 3 (figura 20. C) tem um salto na energia em 2500, 7000 e 10000 ps aproximadamente, com uma queda em 2500 ps, um aumento de energia em 7000 ps e uma nova queda em 10000 ps, mantendo – se quase constante até o final da simulação. No sistema 4 o trímero apresenta queda de energia em 20000 ps, mantendo – se até 30000 ps, indicando interação mais forte da molécula de poliuretano com o solvente neste intervalo.

As variações de energia de Van der Waals na Figura 20 (A-D) ocorrem aproximadamente nos mesmos tempos de simulação que houve variações significativas nas curvas de RMSD (Figura 17.A-D) e raio de giro (Figura 18 (A-D)). Isso indica que variações energéticas significativas foram acompanhadas das variações da geometria do trímero durante a simulação.

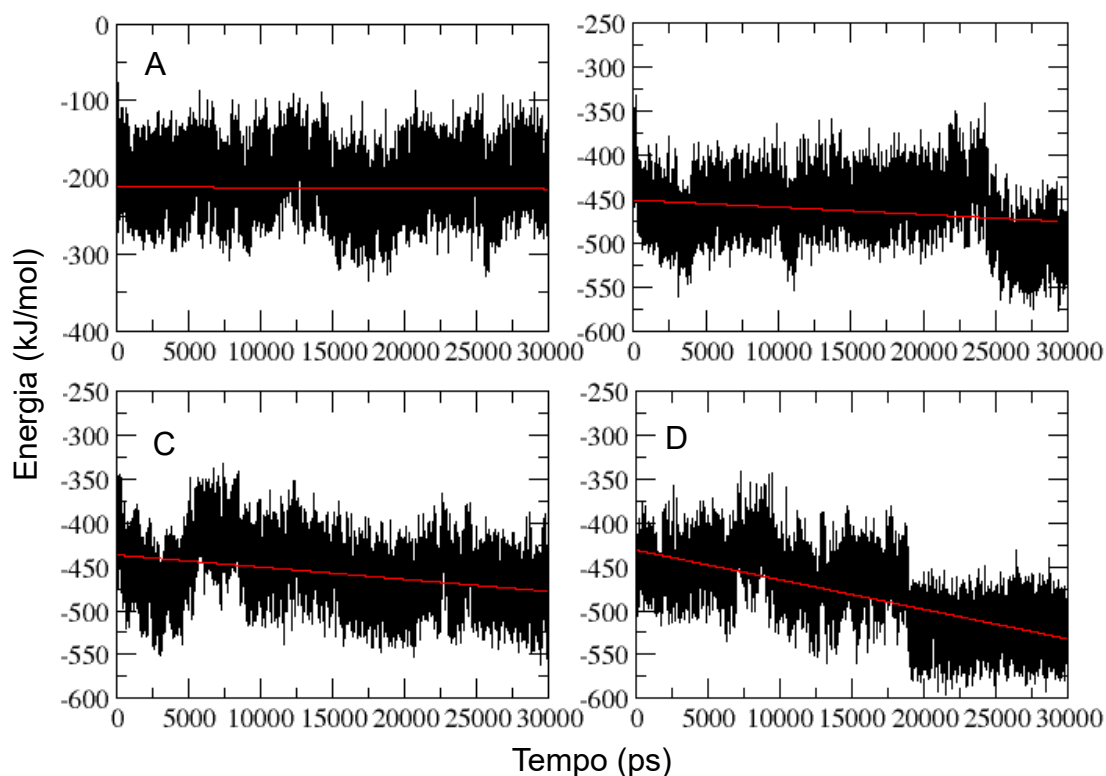


Figura 20: Energia de Van der Waals. A) sistema 1. B) sistema 2. C) sistema 3. D) sistema 4.

A energia de Van der Waals, calculada com um potencial de Lennard–Jones apresentou valores médios de energia para os solventes apolares muito menores que observados no sistema 1, demonstrando uma interação forte das regiões apolares da molécula com esses solventes apolares orgânicos. Em contraste com os valores de energia coulombiana que apresentaram valores muito maiores para os solventes apolares (Tabela 4).

Este resultado é ilustrado na Figura 21 (A) onde pode ser observado uma variação de 3 a 32 ligações hidrogênio intermoleculares durante a simulação, com 45,3 % do tempo realizando de 11 a 15 ligações hidrogênio com a água ((Figura 21 (B)).

Tabela 4: Valores de Energia de Van der Waals e Coulombiana para os sistemas 1-4.

Sistema	E_{vdW} (kJ/mol)	E_c (kJ/mol)	Soma (kJ/mol)
1	$-213,8 \pm 2,50$	$-551,4 \pm 2,0$	$-764 \pm 3,20$
2	$-463,9 \pm 8,80$	$-72,7 \pm 3,50$	$-536,6 \pm 9,47$
3	$-457,1 \pm 3,90$	$-8,9 \pm 0,54$	$-466 \pm 3,94$
4	$-481,5 \pm 16,0$	$-57,4 \pm 5,30$	$-538,9 \pm 16,85$

O potencial utilizado para modular ligações de hidrogênio é coulombiano, logo o número de ligações hidrogênio está ligado ao aumento ou redução da energia coulombiana. No caso do trímero em água (sistema 1), um dos fatores da energia coulombiana ser tão menor frente aos demais solventes se deve ao número de ligações hidrogênio muito maior no sistema 1.

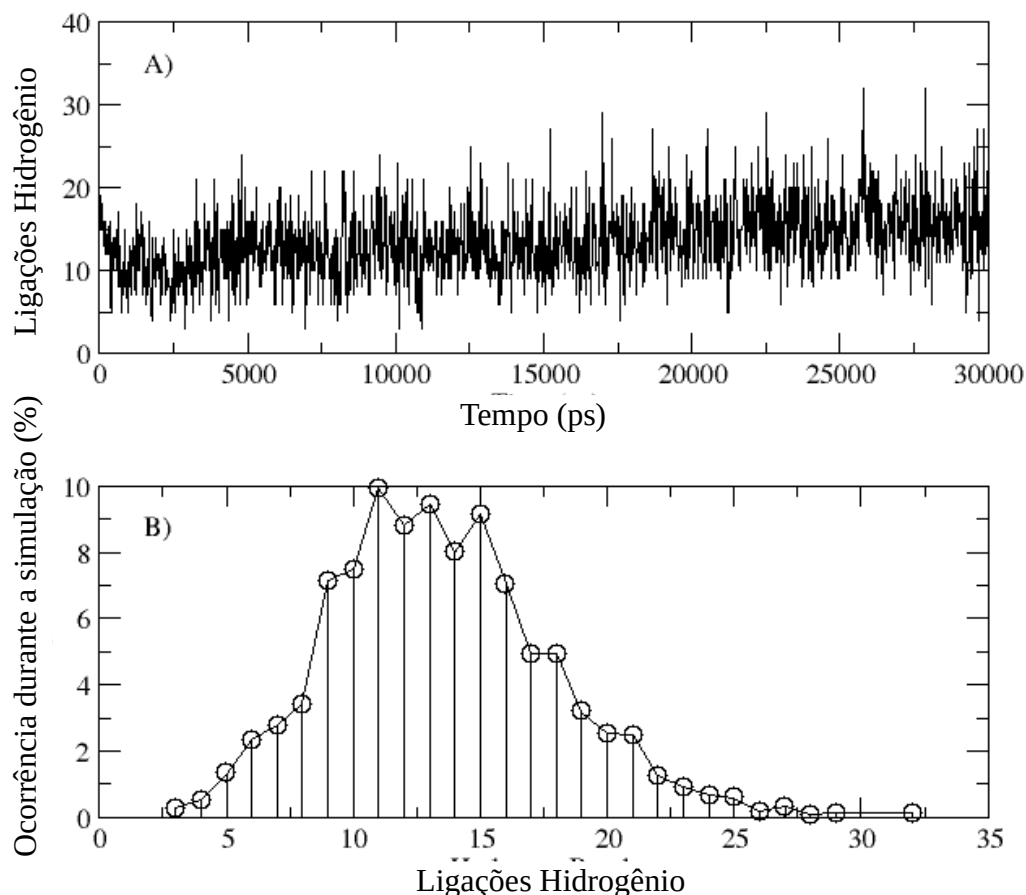


Figura 21: Sistema 1. A) distribuição das ligações hidrogênio durante a simulação. B) Ocorrência de ligações hidrogênio durante a simulação.

A distribuição das ligações hidrogênio intramoleculares do sistema em água com tempo de simulação mostra maior distribuição entre zero e um, durante os 30000 ps de simulação (Figura.22.A). A molécula em benzeno apresenta maior distribuição de ligações hidrogênio em dois e três até 25000 ps, onde o número de ligações realizadas diminui devido abertura de sua cadeia, como mencionado na Figura18.

O sistema 3 apresentou perfil parecido com sistema 2 com maior distribuição de ligações em 2 e 3, porém com uma distribuição mais homogênea do número de ligações com o tempo. O sistema 4 apresentou distribuição maior em 1, 2 e 3 até 20000 ps, onde a

distribuição se concentra entre 0 e 1. Isto ocorre devido abertura da cadeia e consequentemente a possibilidades de ligações hidrogênio se realizarem diminuir.

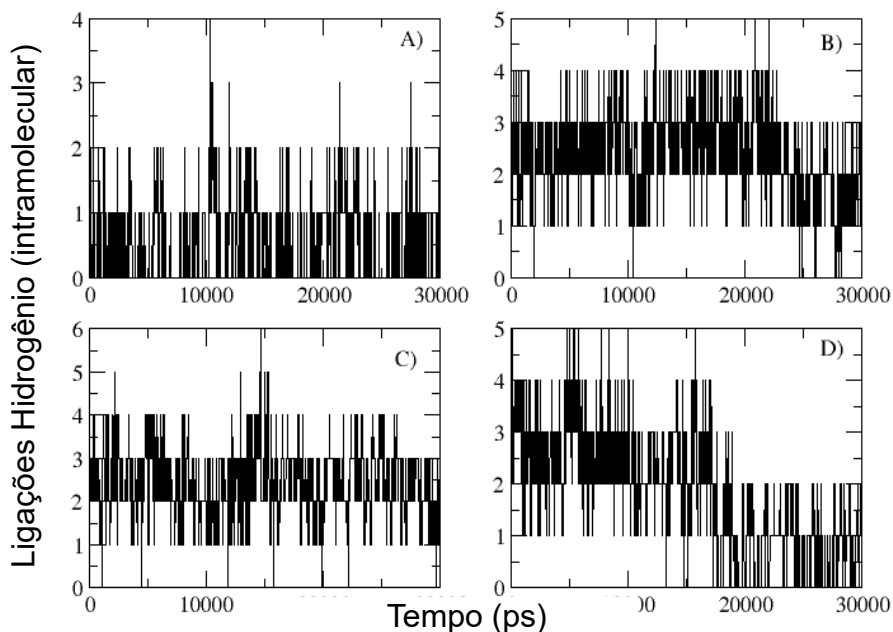


Figura 22: Ligações hidrogênio intramoleculares. A) sistema 1. B) sistema 2. C) sistema 3. D) sistema 4

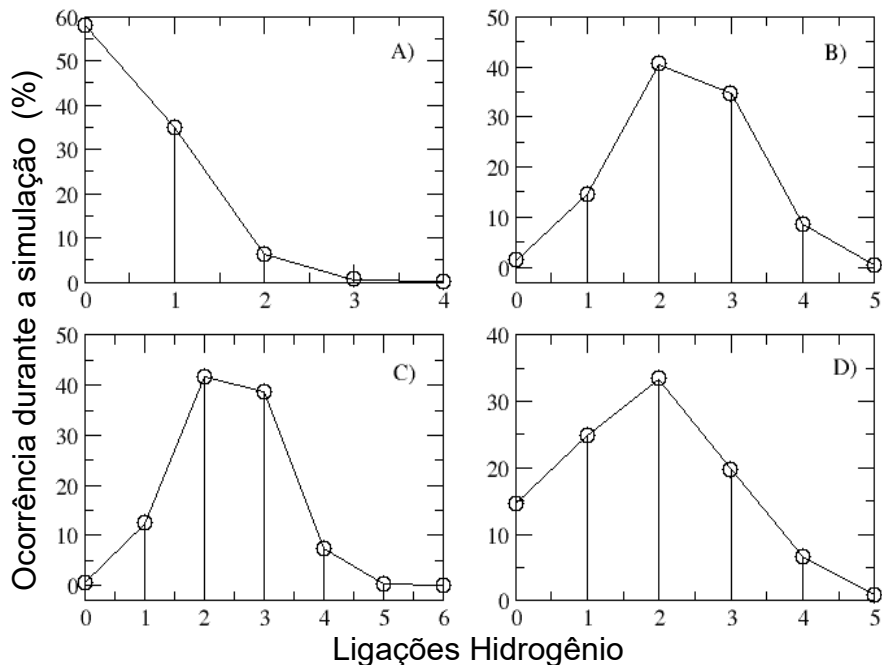


Figura 23: Ocorrência de ligações hidrogênio. A) sistema 1. B) sistema 2. C) sistema 3. D) sistema 4.

O número de ligações hidrogênio intramoleculares foi menor no sistema 1, onde 58.0 por cento do tempo não foi realizada nenhuma ligação, 35,07 por cento; uma ligação, e

6,93 por cento; duas, três e quatro ligações (Figura 23.A). Durante 75,33 por cento do tempo no sistema 2 (Figura 23.B) e 85,47 por cento no sistema 3 (figura 23.C) as ligações hidrogênio se concentraram entre dois e três. No sistema com tolueno a distribuição das ligações hidrogênio temporalmente foi diferente com 53,2 por cento entre duas e três ligações e 39,53 por cento do tempo entre zero e uma ligação.

A molécula no sistema 1 apresentou um comportamento variável quanto a área acessível ao solvente durante a simulação (Fig.24.A) se deve as áreas apolares da molécula que tem uma interação muito fraca com a água e interagem mais fortemente entre si, aumentando as interações intramoleculares. Ao mesmo tempo a molécula possui regiões polares que interagem fortemente com a água, causando variações consideráveis na superfície acessível ao solvente durante a simulação. No sistema 2 ((Fig.24.B)) ocorre um aumento nos valores em 25000 ps aproximadamente, indicando maior interação com solvente.

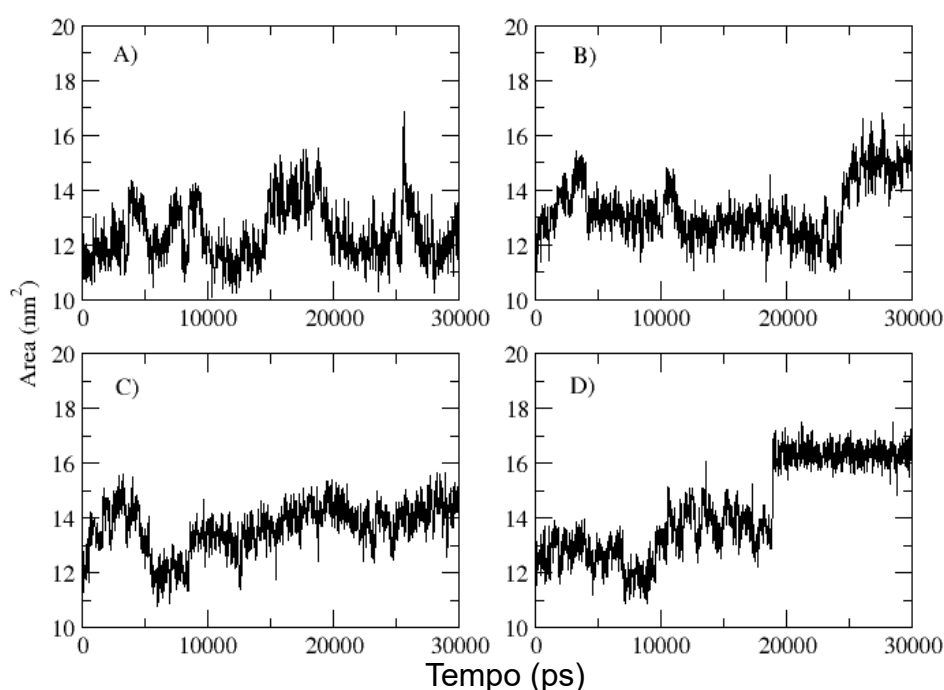


Figura 24: Área acessível ao solvente. A) sistema 1. B) sistema 2. C) sistema 3. D) sistema 4.

O sistema 3 (Fig.24.C) apresenta variação muito baixa durante a simulação com uma diminuição dos valores em 5000 ps aproximadamente e a partir deste valor não sofre variações elevadas até 30000 ps de simulação. A curva do sistema 4 (Fig.24.D) sofre uma mudança brusca de perfil em 25000 ps, com um aumento considerável da área acessível ao solvente até 30000 ps, indicando mudança considerável de sua estrutura, como pode

ser observado nas curvas de raio de giro (Figura 18.D) e RMSD (Figura 17.D) que também apresentam aumento dos valores a partir de 25000 ps indicando que a estrutura da molécula sofre abertura.

A análise de distribuição radial de pares (RDF) inicialmente foi feita entre o TPU e o solvente em cada sistema, 1, 2, 3 e 4. As curvas para estes resultados são expressos na figura 25. Nota-se na figura 25 que nos sistemas 2, 3 e 4 as curvas apresentam perfis semelhantes e o sistema 1 tem menor população de moléculas de solvente entre 0,38 e 0,88 nm ao redor do TPU. As curvas dos sistemas 2 e 4 apresentam picos semelhantes alargados entre 0,4 e 0,5 nm, isto pode ser atribuído a semelhança nas estruturas de tolueno e benzeno. O sistema 3 apresenta pequeno pico alargado entre 0,6 e 0,7. A figura 26 (superior) ilustra a distribuição radial de pares dos átomos de oxigênio da água (OW), ao redor dos hidrogênios do TPU que estão ligados a oxigênio e nitrogênio; somente ligados a nitrogênio e somente ligados a oxigênio do TPU, no sistema 1.

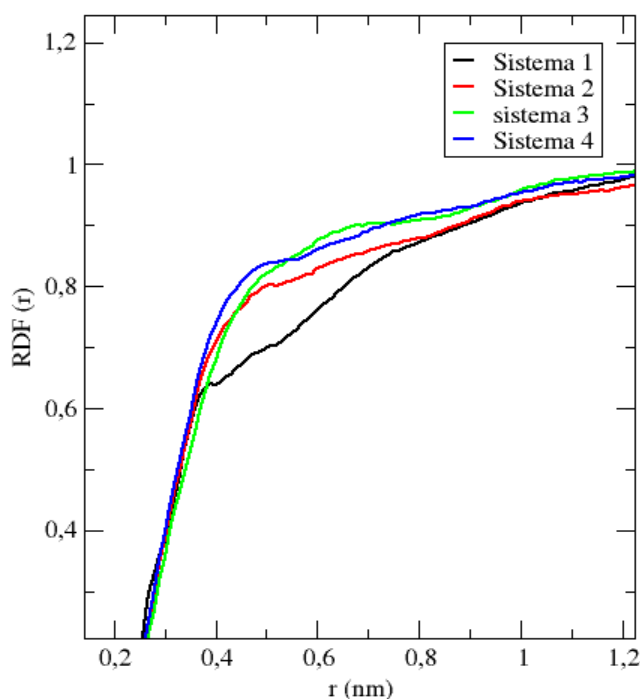


Figura 25: RDF entre TPU e solvente nos sistemas 1, 2, 3, e 4.

A curva em preto apresenta um pico elevado em 0,19 nm, indicando organização de átomos de oxigênio da água entorno dos hidrogênios do TPU. Este raio está dentro do raio de corte de 0,35 nm utilizado para as ligações de hidrogênio, ou seja, este pico refere-se às interações de ligações de hidrogênio. Na figura 26 este raio de corte está indicado

pela linha vertical vermelha. Com foco mais detalhado, as curvas em vermelho e azul estão as distribuições RDF dos H_N (hidrogênios ligados a nitrogênio no TPU) e H_O (hidrogênios ligados a oxigênio no TPU) com átomos de OW ao seu redor. A curva em vermelho tem pico intenso em 0,19, indicando organização de átomos de oxigênio nesta região, e também interações de ligação hidrogênio visto que este pico aparece antes de 0,35 nm. A curva em azul apresenta também pico agudo em 0,19 menos acentuado que a curva em vermelho, porém, apresenta um segundo pico em 0,34 nm, indicando ligações hidrogênio em duas regiões. Este segundo pico indica uma segunda camada de solvatação da água ao redor destes átomos de H_O do TPU.

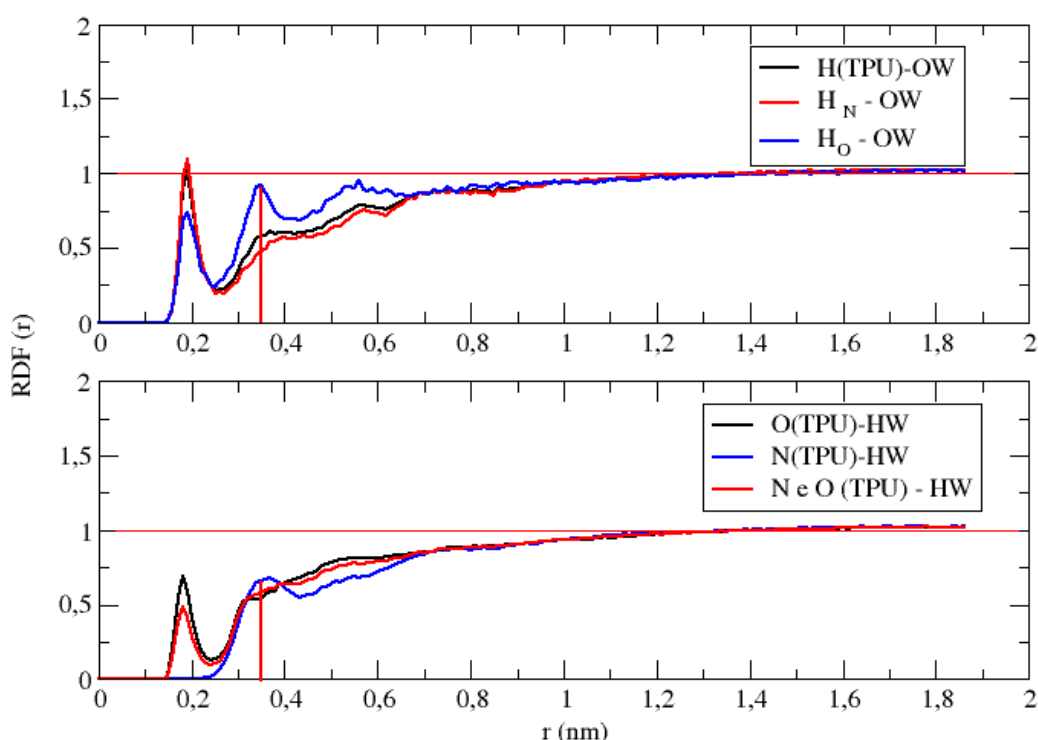


Figura 26: RDF do sistema 1. **(Superior)** átomos de oxigênio ao redor dos hidrogênios ligados a oxigênio e nitrogênio do TPU. **(Inferior)** hidrogênios da água ao redor dos oxigênios do TPU.

A figura 26 (inferior) ilustra a curva de RDF dos átomos de hidrogênio da água (HW) ao redor dos oxigênios do TPU (preto); ao redor dos nitrogênios do TPU (azul); ao redor de ambos (vermelho). Observa-se um pico em aproximadamente 0,18 nm e um pequeno pico 0,32 nm. Ainda na A figura 26 (inferior), em azul, a curva que representa os hidrogênios da água ao redor dos nitrogênios do TPU (NTPU). Esta curva apresenta um pico alargado centralizado em 0,36 nm, ou seja, quase metade deste pico representa ligações hidrogênio entre os N(TPU) e os Hw_s da água. A curva em vermelho representa a

distribuição de *HW* ao redor de ambos átomos, N(TPU) e O(TPU), é possível observar que o pico presente na curva em preto representa as ligações hidrogênio dos O(TPU) com *HW*, pois, na curva em azul este pico é inexistente.

É possível observar maior distribuição de oxigênios da água ao redor de hidrogênios do TPU do que o contrário, além disso são observados picos secundários na figura 26 (superior). Esse efeito provavelmente ocorre devido as vizinhanças dos oxigênios presentes no TPU, que causam impedimento estérico e dificultam a aproximação dos átomos de hidrogênio *HW* da água e a formação de outras camadas da água ao redor destes átomos.

A figura 27.A) mostra a distribuição de moléculas de água (preto), *OW* (vermelho) e *HW* (azul) ao redor dos carbonos do TPU. Observa-se um pico em 0,37 nm na curva vermelha e preta. O pico da curva vermelha é mais intenso indicando distribuição de átomos de oxigênio ao redor de carbonos do TPU organizadamente.

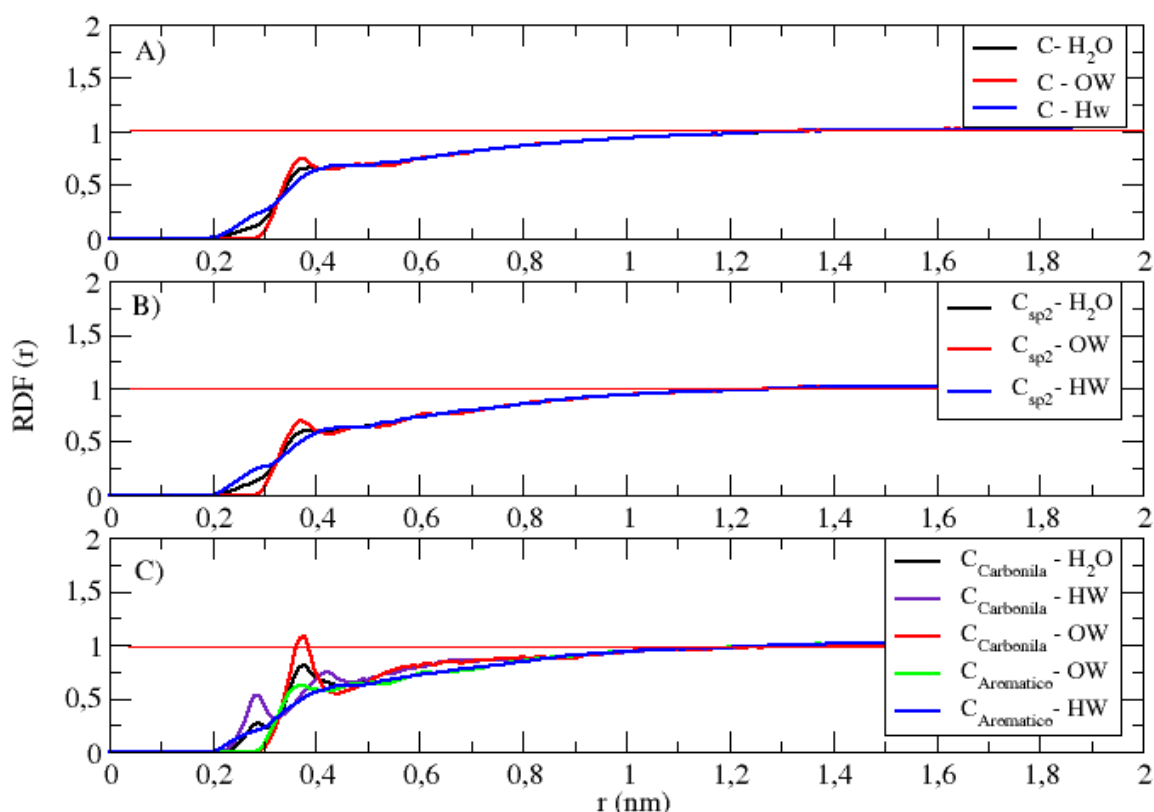


Figura 27: Sistema 1. **A)** RDF de todos os carbonos do TPU (C) com: H₂O (preto), OW (vermelho), e HW (azul). **B)** Carbonos sp₂ do TPU (C_{sp2}) com: H₂O (preto), OW (vermelho), HW (azul). **C)** Carbono de carbonila (C_{carbonila}) com: H₂O (preto), HW (índigo), OW (vermelho) e Carbonos Aromáticos (C_{aromatico}) com : OW (verde) e HW (azul).

A Figura 27.B apresenta a RDF dos Ow_s, Hw_s e moléculas de água ao redor dos carbonos sp₂ do TPU. Novamente destaca-se um pico em 0,37 nm nas curvas preta e vermelha. O pico em vermelho apresenta maior intensidade e mostra novamente a

interação mais efetiva de oxigênios da água com carbonos sp_2 . A curva em azul apresenta a pequeno pico alargado em 0,28 nm, indicando pequena população de Hw_s próximos de carbonos sp_2 . A Figura 27. C especifica em que tipo de carbono existe a interação recorrente em 0,37. O pico mais acentuado nesta região está presente na curva em vermelho, evidenciando a interação mais intensa entre carbonos das carbonilas com Ow_s , comparado aos demais carbonos. A curva em índico apresenta dois picos bem definidos, a esquerda (0,28 nm) e à direita (0,4 nm) de 0,37 nm. Estes picos são provenientes dos hidrogênios ligados aos oxigênios da água que estão próximos às carbonilas, pois, um mesmo pico à esquerda (0,28nm), menos intenso, está presente na curva em preto. O pico em 0,4 nm (índico) não aparece evidente na curva em preto, pois, ele está contribuindo para o alargamento do pico em 0,37 nas figuras anteriores. Os carbonos aromáticos apresentam pouca população de oxigênios da água em seu entorno. A curva em verde mostra um pico pequeno que deve sua presença pela interação dos oxigênios com os hidrogênios ligados a nitrogênios vizinhos dos anéis aromáticos.

Os carbonos das carbonilas estão ligados a dois oxigênios e um nitrogênio, esta diferença de eletronegatividade provoca uma carga parcial elevada neste átomo. Este fato justifica a interação mais forte dos carbonos das carbonilas com os oxigênios da água que possuem cargas parciais negativas.

Os carbonos sp_2 do TPU são provenientes das carbonilas das ligações uretânicas e dos anéis aromáticos presentes na molécula. A interação mais intensa evidenciada nas figuras 27 A-C se deve as cargas parciais positivas dos carbonos da carbonila que interagem mais fortemente com cargas negativas. Os carbonos aromáticos possuem cargas parciais negativas, a não ser, os carbonos de anel que estão ligados a nitrogênio, pois, estes possuem cargas parciais positivas e tem interação mais forte com carbonos do benzeno.

Na figura 28 encontra – se a RDF mais precisa do sistema 2, com as curvas que representam as moléculas de benzeno ao redor do TPU (preto); os carbonos do benzeno nas vizinhanças do TPU (vermelho), dos carbonos sp_2 (verde) e dos carbonos sp_3 do TPU (azul). A curva em preto não apresenta picos significativos. A curva em vermelho apresenta pequeno pico alargado ao redor de 0,5 nm, um decréscimo ao redor de 0,75 nm e um novo acréscimo a volta de 1,00 nm. Este efeito é mais pronunciado nas curvas em verde (carbonos sp_2 do TPU e carbonos do benzeno) e azul (carbonos sp_3 do TPU com carbonos do benzeno). A curva em azul apresenta um pico mais intenso e alargado por volta de 0,45 nm, mostrando que existe uma organização de carbonos do benzeno

nas vizinhanças dos carbonos sp_3 maior do que nas vizinhanças dos carbonos sp_2 , doTPU.

A figura 29 evidencia novamente maior população de carbonos do benzeno nas redondezas dos carbonos sp_3 do TPU. A figura 29 (superior) ilustra as distribuições RDF dos carbonos de carbonila e aromáticos. É possível observar um pequeno pico alargado em torno de 0,5 nm nas duas curvas, preto e vermelho, e que, apresentam – se outros picos também suaves e com pouca intensidade em 1 nm.

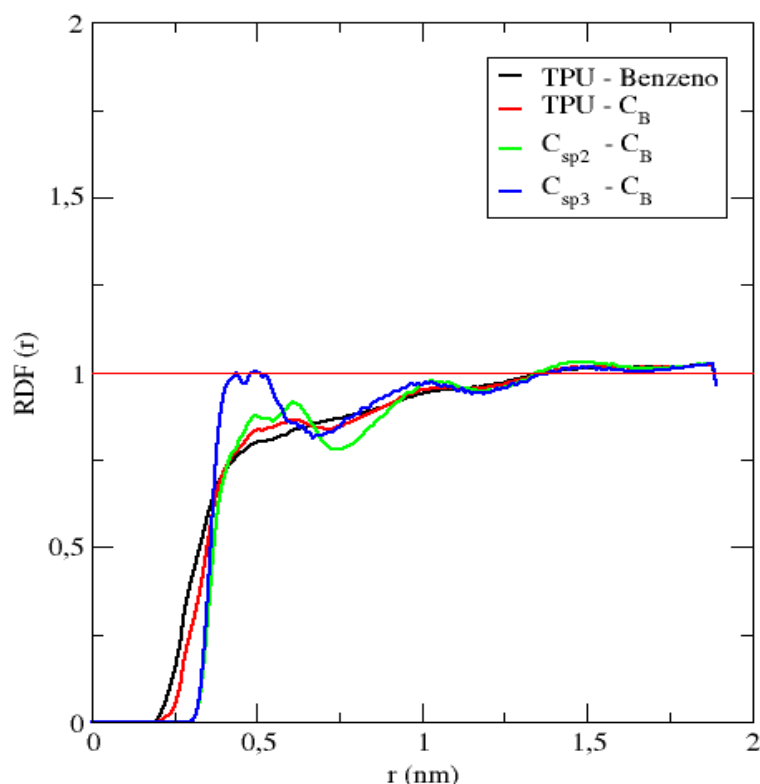


Figura 28 : RDF Sistema 2. **(Preto)** moléculas de benzeno ao redor do TPU. **(vermelho)** carbonos do benzeno ao redor da molécula TPI. **(verde)** carbonos do benzeno ao redor de carbonos sp_2 do TPU. **(azul)** distribuição de carbonos do benzeno ao redor de carbonos sp_3 do TPU.

Na figura 29 (inferior) observa – se a distribuição dos carbonos do benzeno C_B ao redor dos carbonos sp_3 (carbonos sp_{3a} e sp_{3b}), sp_{3a} (carbonos sp_3 entre os anéis aromáticos do TPU) e sp_{3b} (carbonos sp_3 provenientes do etilenoglicol presentes no TPU). Nota – se que existe um pico em 0,4 nm na curva azul mais intenso que o pico existente na curva em vermelho (por volta de 0,5 nm). Isto evidencia que existem mais carbonos do benzeno C_B ao redor dos carbonos sp_{3b} (azul) do que sp_{3a} (vermelho). Este efeito é justificável porque que estes carbonos provenientes do etilenoglicol estão ligados

a oxigênios, fazendo com que suas cargas parciais de 0,11 sejam maiores que as cargas parciais dos carbonos situados entre anéis aromáticos, que possuem valor de 0,01. Outro fato que explica essa maior distribuição é o menor impedimento estérico dos carbonos sp_3b .

A Figura 30 apresenta RDF dos carbonos C_B ao redor dos átomos de oxigênio (preto) e nitrogênio (vermelho). Observa-se dois picos mais intensos na curva em preto, em aproximadamente 0,5 e 1,00 nm. É possível observar que estes picos, apesar de serem menos acentuados, estão presentes também na figura 29, indicando que a cada 0,5 nm existe uma organização de moléculas de benzeno na forma de empilhamento π ao redor do TPU.

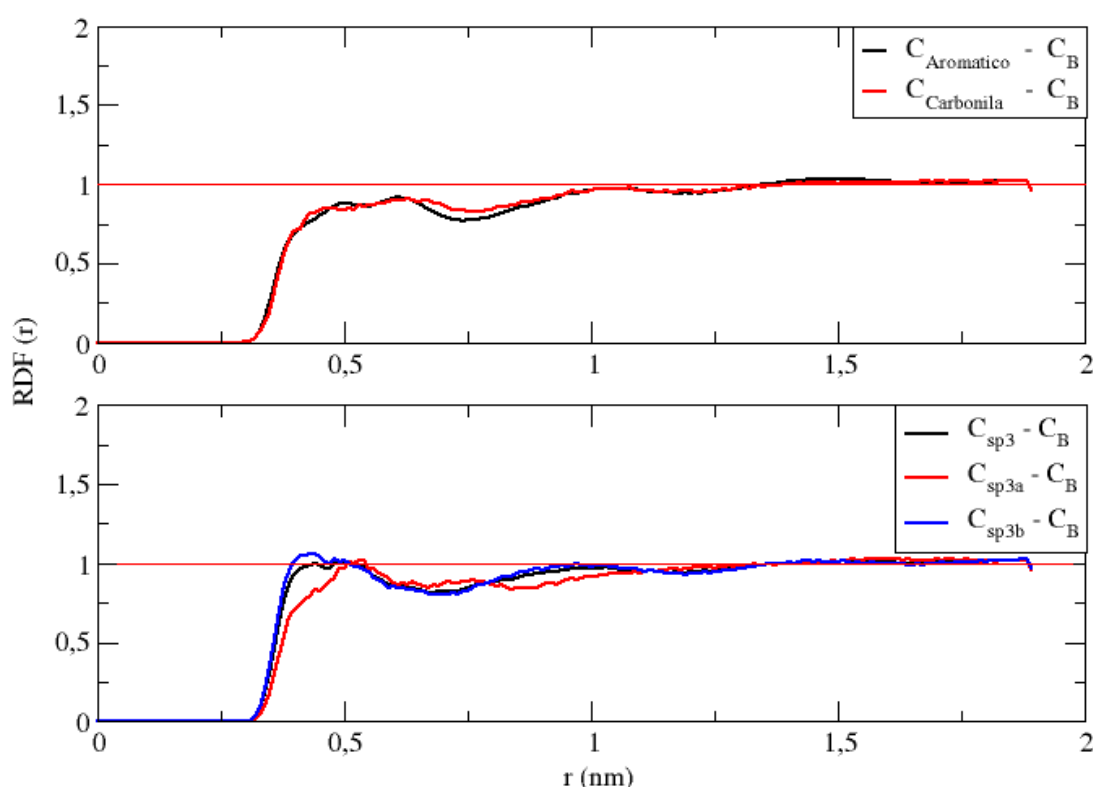


Figura 29: Superior – RDF dos carbonos do benzeno C_B ao redor de: carbonos aromáticos $C_{Aromáticos}$ (preto) e ao redor dos carbonos das carbonilas $C_{carbonilas}$ (vermelho). Inferior – RDF dos carbonos do benzeno C_B ao redor de: todos os carbonos sp_3 do TPU C_{sp3} (preto); carbonos sp_3 entre os anéis aromáticos do TPU C_{sp3a} ; carbonos sp_3 provenientes do etilenoglicol C_{sp3b} (azul).

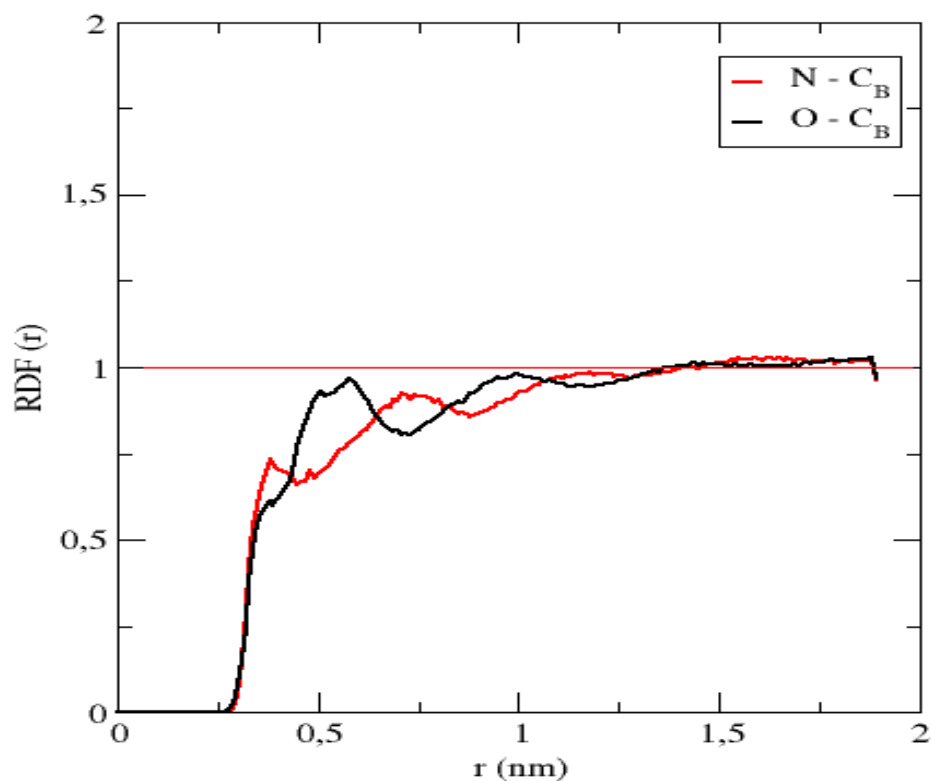


Figura 30: RDF sistema 2. **(vermelho)** átomos de carbono ao redor de átomos de nitrogênio do TPU. **(preto)** átomos de benzeno ao redor de átomos de oxigênio do TPU.

O sistema 3 apresenta na figura 31 a distribuição dos átomos de carbono do d-limoneno entorno do TPU. O d-limoneno possui carbonos sp_2 e sp_3 em sua estrutura, e é possível observar que os carbonos insaturados têm interação mais intensa com os carbonos aromáticos do TPU. As curvas com maiores picos são a azul e índico, indicando que parte da molécula de d-limoneno se estabiliza interagindo com carbonos sp_2 e outra parte com carbonos sp_3 .

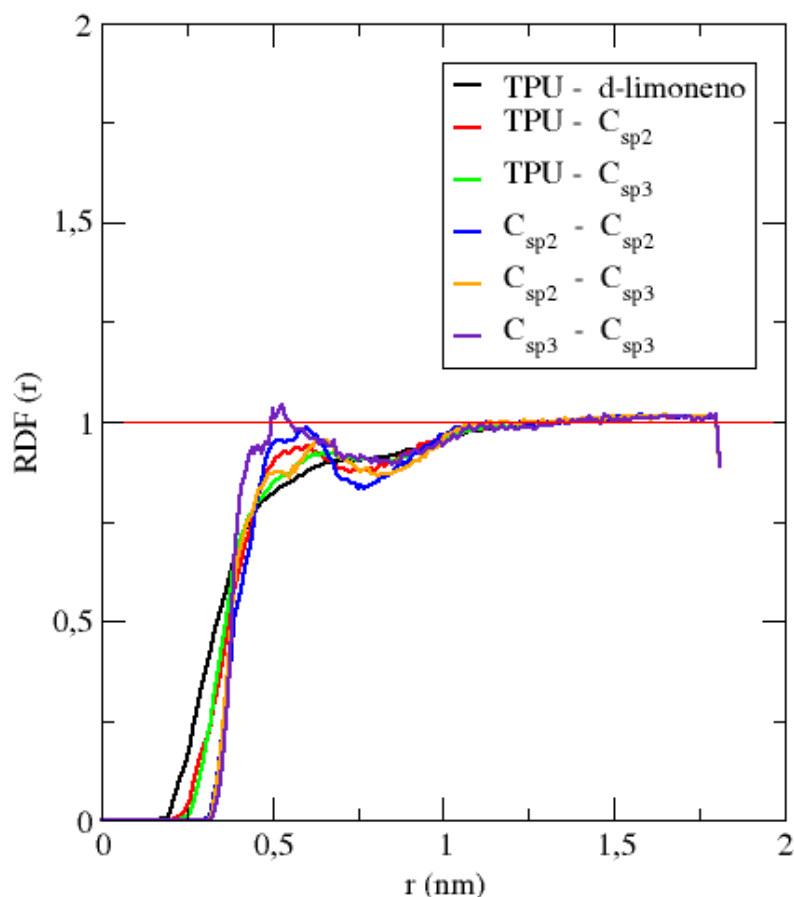


Figura 31: RDF sistema 3: **(Preto)** moléculas de d-limoneno ao redor do TPU. **(vermelho)** carbonos sp_2 do d-limoneno ao redor da molécula TPI. **(verde)** carbonos sp_3 do d-limoneno ao redor do TPU. **(azul)** distribuição de carbonos sp_2 do d-limoneno ao redor de carbonos sp_2 do TPU. **(laranja)** distribuição de carbonos sp_3 do d-limoneno ao redor de carbonos sp_2 do TPU. **(indico)** distribuição de carbonos sp_3 do d-limoneno ao redor de carbonos sp_3 do TPU.

A figura 32 apresenta a interação de carbonos de carbonila do TPU com carbonos sp_2 do d-limoneno. As curvas indicam que não há uma preferência de interação dos carbonos das carbonilas com as ligações pi, entre C_1 e C_2 , e entre C_8 e C_9 , pois, os picos em vermelho e azul não apresentam diferenças significativas. Mesmo não ocorrendo preferência existe uma estabilização destas ligações com a carbonila, devido sua carga parcial positiva.

A figura 33 mostra as distribuições entre carbonos aromáticos do TPU com carbonos sp_2 do d-limoneno. Comparando as curvas em vermelho e azul é possível observar maior

distribuição de carbonos sp_2 do d-limoneno ao redor de carbonos aromáticos provenientes das ligações π entre os átomos C_1 e C_2 .

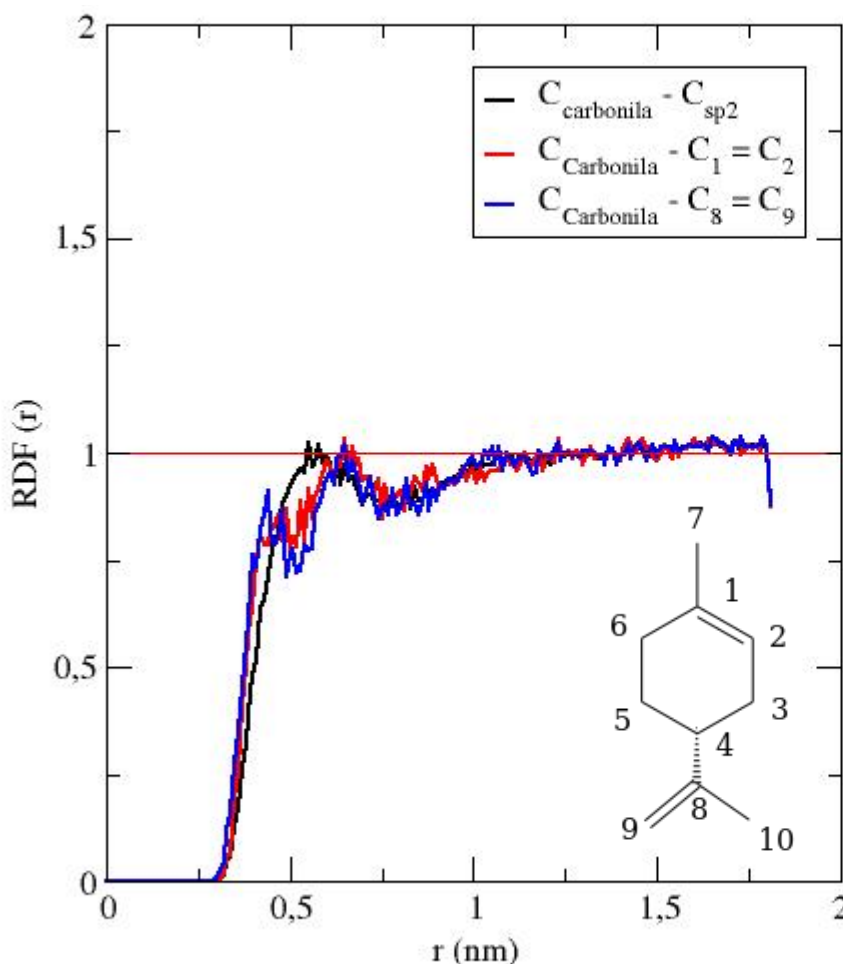


Figura 32: Rdf sistema 3. Distribuição de: carbonos sp_2 (preto), ligação π entre C_1 e C_2 (vermelho) e ligação π entre C_8 e C_9 (azul) ao redor de carbonilas do TPU.

A figura 34 mostra as distribuições de carbonos sp_3 do TPU com os carbonos sp_3 do d-limoneno. Mais especificamente os carbonos sp_{3a} (carbonos provenientes do etilenoglicol) e sp_{3b} (carbonos presentes entre os anéis aromáticos do TPU). Nota – se que os carbonos sp_{3a} tem em seu redor uma população maior de carbonos sp_3 do d-limoneno, comparando as curvas vermelha e rosa. O d-limoneno possui dois carbonos sp_3 em suas extremidades, os demais têm maior impedimento estérico, desta forma foram explicitados na figura rdf10 somente os carbonos sp_3 das extremidades. Os carbonos sp_3 interagem mais com o carbono 7 do d-limoneno (curva azul da figura 34).

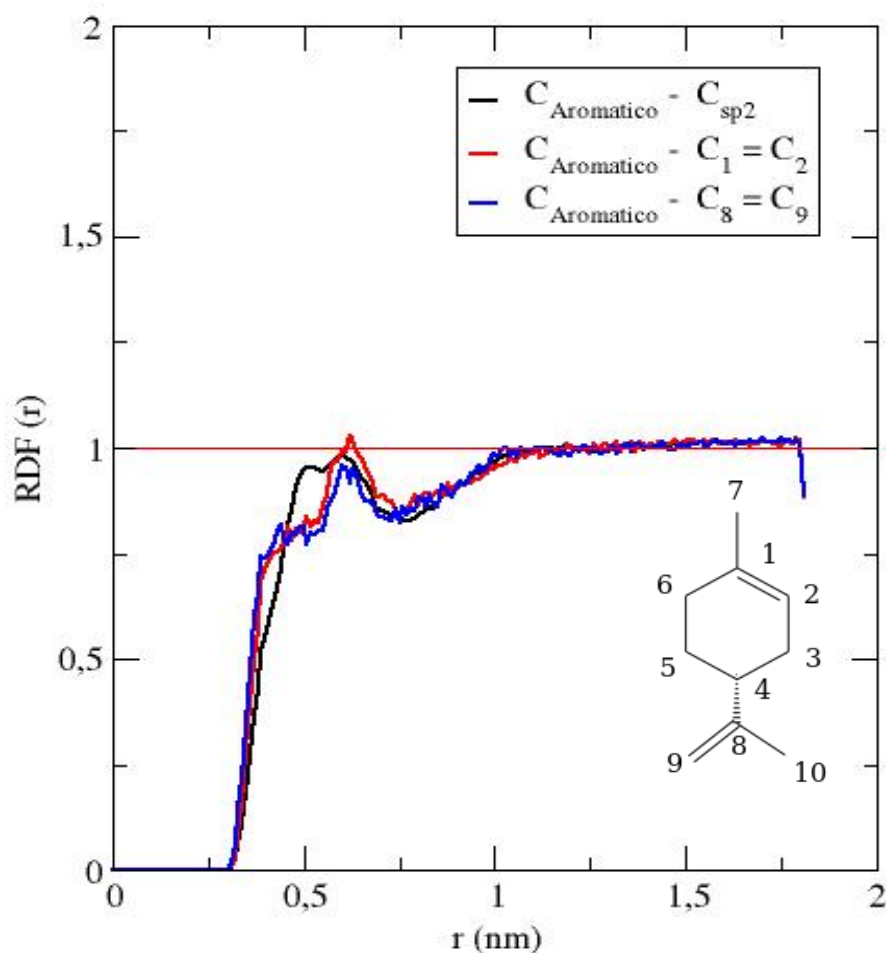


Figura 33: RDF sistema 3. Distribuição ao redor de carbonos aromáticos de : Carbonos sp_2 (preto), ligação π entre C_1 e C_2 (vermelho) e ligação π entre C_8 e C_9 (azul).

A comparação das curvas verde e azul na figura 34 mostra que os carbonos sp_3 do TPU interagem mais com o carbono C_7 do TPU. Dentre os dois grupos de carbonos sp_3 do TPU, o grupo sp_3a tem maior população de carbonos C_7 na sua vizinhança do que o grupo sp_3b . Este fato é explicitado quando se compare as duas curvas de RDF na figura 35. O pico da curva em preto na figura 35 é muito mais intenso que o vermelho, mostrando que o grupo sp_3a tem interação majoritariamente com carbono C_7 do d-limoneno. Isso pode ser explicado pelo menor impedimento estérico do carbono C_7 e o carbono vizinho C_9 gera maior repulsão do que o vizinho do carbono C_7 , o C_1 .

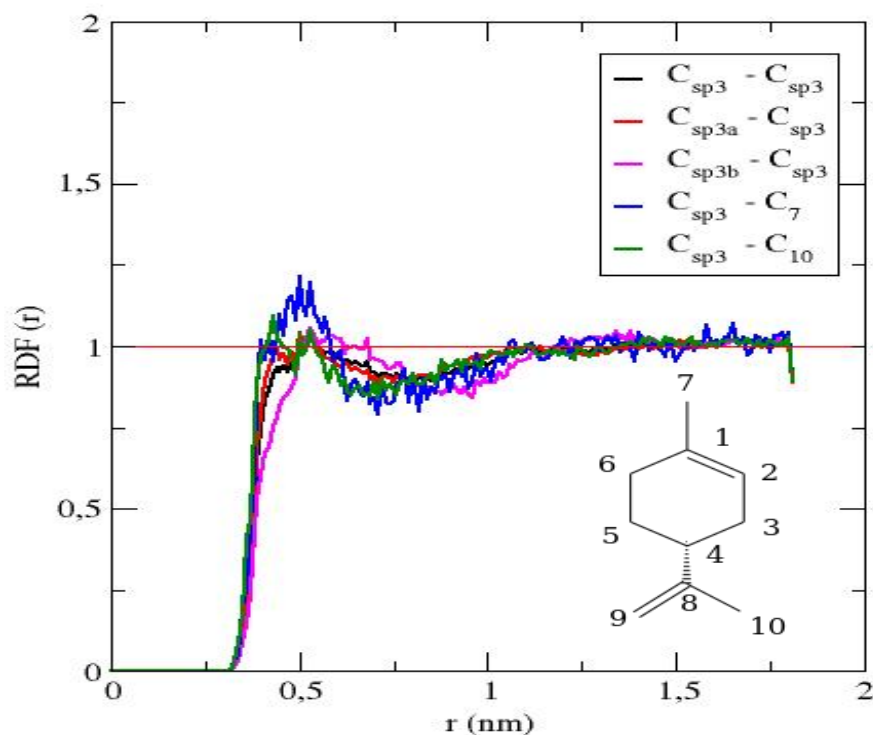


Figura 34: RDF sistema 3. **(Preto)** carbonos sp_3 de d-limoneno ao redor carbonos sp_3 do TPU. **(vermelho)** carbonos sp_3 do d-limoneno ao redor de carbonos sp_{3a} da molécula TPU. **(rosa)** carbonos sp_3 do d-limoneno ao redor de carbonos sp_{3b} do TPU. **(azul)** distribuição de carbonos C_7 d-limoneno ao redor de carbonos sp_3 do TPU. **(verde)** distribuição de carbonos C_{10} do d-limoneno ao redor de carbonos sp_3 do TPU.

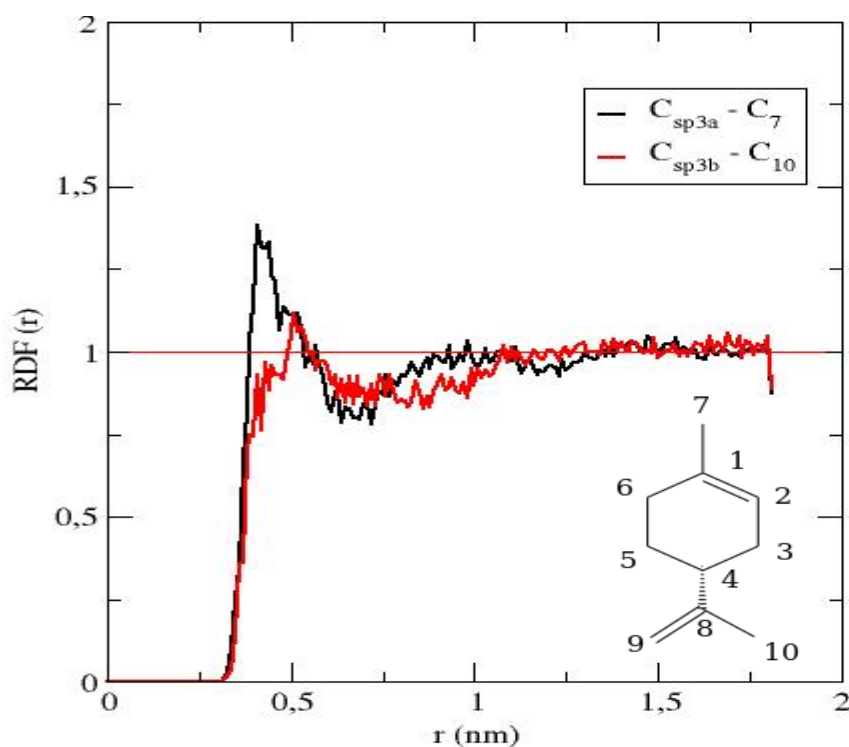


Figura 35 :RDF sistema 3. Distribuição de carbonos C_7 do d-limoneno ao redor de carbonos sp_{3a} **(preto)** e distribuição de carbonos C_{10} ao redor de carbonos sp_{3b} **(vermelho)**.

O sistema 4 apresenta RDF na figura 36 dos carbonos sp_2 e sp_3 do tolueno entorno do TPU e dos carbonos sp_2 e sp_3 do TPU. É possível observar que existe uma interação forte entre carbonos sp_2 do TPU com carbonos sp_2 do tolueno (curva azul) e uma interação mais forte ainda de carbonos sp_3 do TPU com carbonos sp_3 do tolueno (amarelo). O pico em 0,4 na curva em amarelo é muito acentuado porque o tolueno possuiu somente um carbono sp_3 . A curva em amarelo apresenta um segundo pico em 0,8 nm, mostrando que existe uma segunda camada de interação de carbonos sp_3 . A figura ainda indica distribuição de carbonos sp_3 do tolueno nas vizinhanças de carbonos sp_2 do TPU (índico), isto ocorre devido a interação dos átomos sp_2 vizinhos do carbono sp_3 na molécula de tolueno.

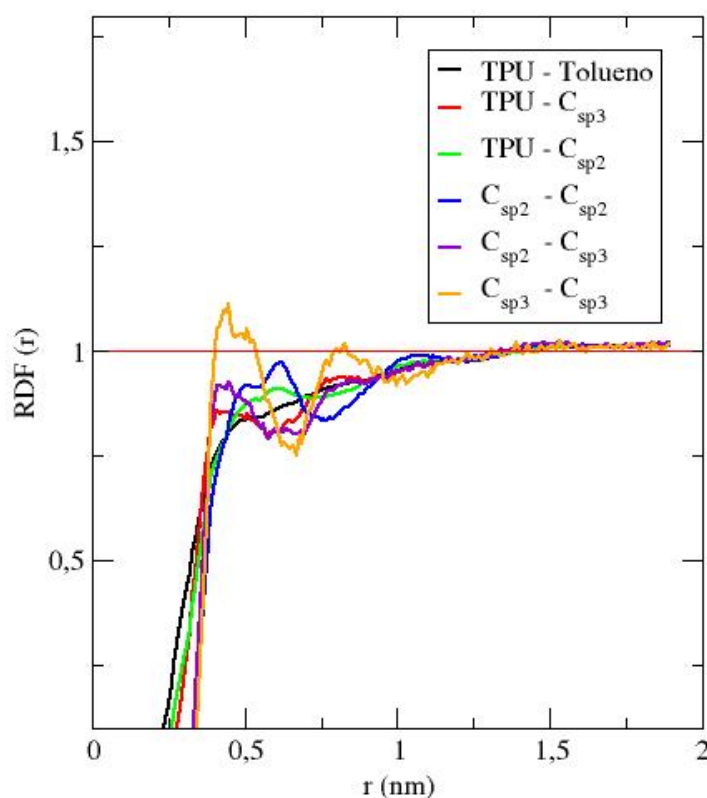


Figura 36: RDF sistema 4. **(Preto)** moléculas de tolueno ao redor do TPU. **(vermelho)** carbonos sp_3 do tolueno ao redor da molécula TPU. **(verde)** carbonos sp_2 do tolueno ao redor do TPU. **(azul)** distribuição de carbonos sp_2 do tolueno ao redor de carbonos sp_2 do TPU. **(índico)** distribuição de carbonos sp_3 do tolueno ao redor de carbonos sp_2 do TPU. **(laranja)** distribuição de carbonos sp_3 do tolueno ao redor de carbonos sp_3 do TPU.

A figura 36 mostra que todas as curvas possuem picos secundários, indicando duas camadas de interação. Estas camadas se devam as interações das ligações pi entre as moléculas de tolueno e o TPU e entre os carbonos sp_3 das moléculas de tolueno com os

carbonos sp_3 do TPU. A curva em vermelho se destaca devido a distribuição acentuada em 0,45 nm, correspondente a carbonos sp_3 do TPU ao redor da carbonila, essa interação ocorre devido a carga negativa do carbono sp_3 do tolueno com a carga positiva da carbonila do TPU. Esse pico também é explicado pelo baixo impedimento estérico deste carbono.

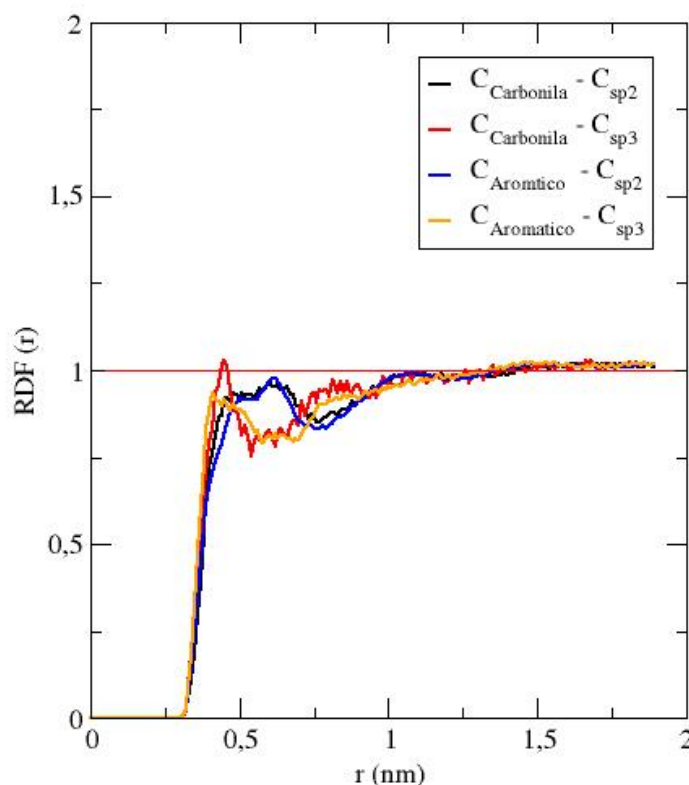


Figura 37: RDF sistema 4. Distribuição: carbonos sp_2 (preto) e sp_3 (vermelho) ao redor de carbonilas. E carbonos sp_2 (azul) e sp_3 (laranja) ao redor de carbonos aromáticos.

A curva em azul (figura 37) mostra pico alargado em 0,5 nm e novamente em 1nm, assim como na curva em preto. Estes picos indicam duas camadas de interação de ligações π . A curva em amarelo apresenta pico em 0,45 e 0,7 nm, mostrando que também existe duas camadas de interação e que os carbonos sp_3 interagem com carbonos aromáticos com carga parcial positiva, pois, estão ligados a nitrogênio.

Por fim, a figura 38 mostra que as interações sp_3 de carbonos provenientes do etilenoglicol (no TPU) interagem mais fortemente com o carbono sp_3 do tolueno que os carbonos sp_3b (carbonos entre anéis aromáticos do TPU), como pode ser visto na figura o pico mais intenso ocorre na curva em vermelho e assim como nas demais figuras de RDF do sistema 4 existem picos secundários, indicando duas camadas de interação.

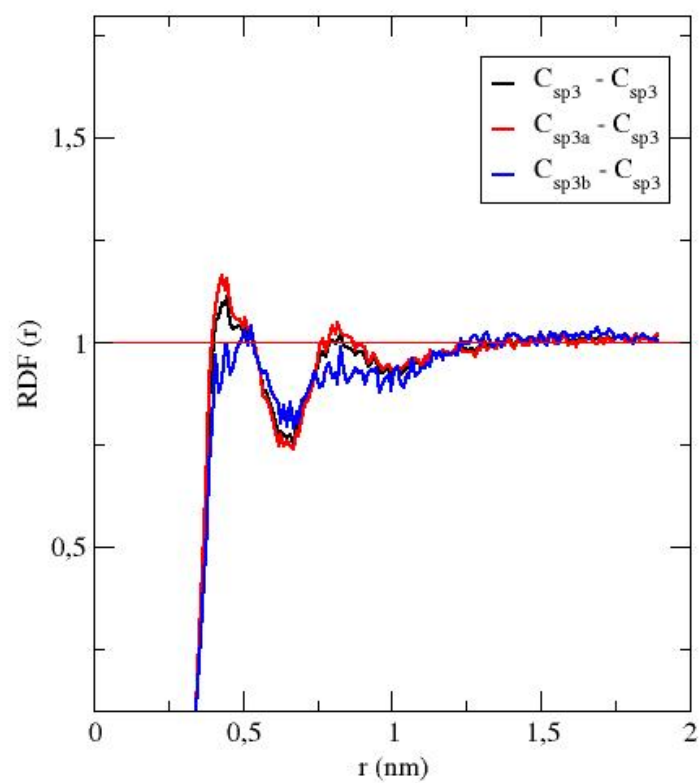


Figura 38: RDF de sistema 4. (preto) carbonos sp_3 do tolueno ao redor de carbonos sp_3 do TPU, de carbonos sp_3a (vermelho) e de sp_3b (azul).

6. CONCLUSÃO

Os resultados de raio de giro e RMSD mostram que a molécula de TPU apresenta mudança de conformação significativa nos solventes estudados, principalmente no tolueno. Isto pode ser explicado pelo fato da molécula de TPU apresentar sítios polares e apolares, fazendo com que exista grande quantidade de atrações e repulsões nos solventes. Além disso, molécula de TPU não apresenta tamanho considerável, desta forma seu centro de massa pode ser deslocado com certa facilidade.

As análises energéticas mostram que no sistema 1 as interações da molécula TPU com a água são mais favoráveis que nos demais solventes orgânicos.

As ligações hidrogênio no sistema 1 são majoritariamente intermoleculares e nos sistemas 2, 3 e 4 são majoritariamente intramoleculares. Estas ligações de hidrogênio contribuem para a menor energia encontrada no sistema 1.

A análise de área acessível ao solvente mostrou que assim como houve variações nas conformações nas análises de raio de giro e RSMS, isso também aconteceu nesta propriedade. Na parte final da simulação (a partir de 20000 ps) a molécula em tolueno apresentou aumento significativo da área acessível ao solvente. Fato que também ocorre com benzeno em 25000 ps. Em d-limoneno e água também houve variações, porém, menores. A área acessível ao solvente foi semelhante nos solventes orgânicos e um pouco menor em água.

As distribuições RDF, mostram que no sistema 1 as ligações hidrogênio tem maior número através da interação de oxigênios da água com hidrogênios ligados a nitrogênio e oxigênio do que a interação de oxigênios e nitrogênios do TPU com hidrogênios da água. Os oxigênios da água tem forte interação com a carga positiva de carbonilas do TPU. No sistema 2 é possível observar nas RDF_s que as moléculas de benzeno se organizam na forma de empilhamento, devido à existência de picos secundários, mostrando que existem segundas camadas de interação. Os carbonos do benzeno interagem fortemente com os carbonos sp_3 provenientes do etilenoglicol, devido a carga negativa presente nesses carbonos do benzeno e a cargas positivas dos carbonos sp_3 provenientes do etilenoglicol. As distribuições RDF ao redor de oxigênios e nitrogênios indica organização na forma de empilhamento das moléculas de benzeno. No sistema 3, as distribuições mostram que o d-limoneno interage fortemente com carbonos sp_3 e sp_2 do TPU. As interações entre carbonos sp_2 do TPU são majoritariamente dos carbonos aromáticos. Os carbonos aromáticos têm preferência de interação com as ligações π entre os carbonos C_1 e C_2 do d-limoneno. As interações sp_3 ocorrem em sua maioria entre

os carbonos provenientes do etilenoglicol com o carbono C₇ do d-limoneno. No sistema 4 também é possível observar picos secundários, indicando organização por empilhamento pi. As interações entre o carbono sp₃ do tolueno são mais elevadas com os carbonos sp₃a. As interações do carbono sp₃ do tolueno é maior com os carbonos de carbonila do que com carbonos aromáticos do TPU.

Os resultados mostram que nos solventes orgânicos a molécula de TPU tem comportamento parecido. O d-limoneno pode ser indicado como solvente utilizado em meios reacionais contendo moléculas de poliuretano, pois, a molécula de TPU apresenta propriedades parecidas com as apresentadas em benzeno e tolueno. Além disso o d-limoneno apresenta vantagem de ser um solvente quimicamente verde e possuir maior ponto de ebulição que os demais solventes, permitindo alcançar temperaturas mais elevadas em processos reacionais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DE PAOLI, M. A. Degradação e Estabilização de Polímeros. São Paulo: Artliber, 2008.
- [2] O Poliuretano. Disponível em: <www.plastiprene.com.br/o-poliuretano/> Acessado em 13 de dezembro de 2017.
- [3] MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a polímeros. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2003.
- [4] CANEVAROLO JR., S. V. Ciência dos Polímeros : Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- [5] IONESCU, M. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. 2. ed. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Smithers Rapra Technology Ltd, 2016.
- [6] Science Direct: “polyurethane”. Disponível em: <www.sciencedirect.com/search?qs=polyurethanes&authors=&pub=&volume=&issue=&page=&show=25&sortBy=relevance&from404=true> Acessado em 23 de Agosto de 2017.
- [7] LI, Y. Y.; LUO, X.; HU, S. Bio-based Polyols and Polyurethanes. 1. ed. Ohio: Springer, 2015.
- [8] DELEBECQ, E. et al. On the versatility of urethane/urea bonds: Reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane. Chemical Reviews, v. 113, n. 1, p. 80–118, 2013f.
- [9] VILAR, W. D. Química e Tecnologia dos Poliuretanos. Disponível em: <<http://www.poliuretanos.net/livro/livro.htm>>.
- [10] TOBERGTE, D. R.; CURTIS, S. POLYURETHANES: Science, Technology, Markets, and Trends. Midland: Wiley, 2015.
- [11] ALMEIDA, C.L.; GONÇALVES, D.; PINTO, M.R.; AKCELRUD, L. Síntese e Caracterização de Poliuretanos segmentados contendo blocos de peso molecular controlado. Parte 2: Correlações entre Morfologia e comportamentos técnico e mecânico. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 10, n. 4, p. 193-201, 2000.
- [12] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. Computer Simulation of Liquids. 1. ed. New York: Oxford University Press, 1989.
- [13] LEACH, A. R. Molecular modelling: principles and applications. 2. ed. Harlow: Pearson education, 2001.
- [14] HINCHLIFFE, A. Molecular Modelling for Beginners. 2. ed. West Sussex: Wiley, 2008.
- [15] H. MORGON, N.; COUTINHO, K. Métodos De Química Teórica e Modelagem Molecular. 1. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2007.

- [16] VERLET, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Leonard-Jones Molecules. *Physical Review*, v. 159, n. 5, 1967.
- [17] SWOP, W. C.; ANDERSEN, H. C.; BERENS, P. H.; WILSON, H. R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *J. Chem. Phys.* **76**, 637, 1982.
- [18] Jorgensen WL, Maxwell DS, Tirado-Rives J. "Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids". *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11225–11236, 1996.
- [19] Berman, H. M., Westbrook, J., Feng, Z., Gilliland, G., Bhat, T. N., Weissig, H., Shindyalov, I. N., and Bourne, P. E. (2000) The Protein Data Bank. *Nucleic Acids Res.* **28**, 235–242.
- [20] DA SILVA, Alan W. S.; VRANKEN, Wim F., ACPYPE - AnteChamber PYthon Parser interface, *BMC Research Notes*, v.5, n. 1, p. 367 .2012.
- [21] RIBEIRO, A. A. S. T.; HORTA, B. A. C.; DE ALENCASTRO, R. B. MKTOP: a program for automatic construction of molecular topologies. *J. Braz. Chem. Soc.*, **19**, p. 1433-1435, 2008.
- [22] Gasteiger J, Marsili M: New model for calculating atomic charges in molecules. *Tetrahedron Lett.* 1978, 19 (34): 3181-3184. 10.1016/S0040-4039(01)94977-9.
- [23] Jakalian, A., Jack, D. B. and Bayly, C. I. Fast, efficient generation of high-quality atomic charges. AM1-BCC model: II. Parameterization and validation. *J. Comput. Chem.*, **23**: 1623–1641.(2002).
- [24] MARTÍNEZ, J. M.; MARTÍNEZ, L. Packing optimization for automated generation of complex system's initial configurations for molecular dynamics and docking. *J. Comput. Chem.*, **24**, 819-825, 2003.
- [25] PERILLA, J. R.; GOH, B. C., CASSIDY, C. K.; LIU, B.; BERNARDI, R. C.; RUDACK, T.; YU, H.; WU, Z.; SCHULTEN, K. Molecular dynamics simulations of large macromolecular complexes. *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **31**, 64-74, 2015.
- [26] FREDDOLINO, P. L.; ARKHIPOV, A. S.; LARSON S. B.; MCPHERSON, A.; SCHULTEN, K.; Molecular dynamics simulations of the complete satellite tobacco mosaic virus. *Structure*, **14**, 437-449, 2006.
- [27] Andoh Y, Yoshii N, Yamada A, Fujimoto K, Kojima H, Mizutani K, Nakagawa A, Nomoto A, Okazaki S: All-atom molecular dynamics calculation study of entire poliovirus empty capsids in solution. *J Chem Phys* 2014, 141:165101.

- [28] Roberts JA, Kuiper MJ, Thorley BR, Smooker PM, Hung A: Investigation of a predicted n-terminal amphipathic α -helix using atomistic molecular dynamics simulation of a complete prototype poliovirus virion. *J Mol Graph Modell* 2012, 38:165- 173
- [29] Bharat TAM, Castillo Menendez LR, Hagen WJH, Lux V, Igonet S, Schorb M, Schur FKM, Kräusslich H-G, Briggs JAG: Cryo- electron microscopy of tubular arrays of HIV-1 Gag resolves structures essential for immature virus assembly. *Proc Natl Acad Sci U S A* 2014, 111:8233-8238.
- [30] Zink M, Grubmüller H: Mechanical properties of the icosahedral shell of southern bean mosaic virus: a molecular dynamics study. *Biophys. J.* **96**, 1350-1363, 2009.
- [31] Walter, J., Ermatchkov, V., Vrabec, J. e Hasse, H. Molecular dynamics and experimental study of conformation change of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels in water. *Fluid Phase Equilibria*, **296**, 164-172, 2010.
- [32]. HARPOLE, T. J.; DELEMOTTE L.; Conformational landscapes of membrane proteins delineated by enhanced sampling molecular dynamics simulations. *Biochimica et Biophysica Acta*. **1860**, 909 – 926, 2018.
- [33] GISSINGER, J. R.; JENSEN B. D.; WISE K.E.; Modeling chemical reactions in classical molecular dynamics simulation. *Polymer*, **128**, 211-217, 2017.
- [34] TAKUYA U.; YUTA, K.; TATSUHIKO, M.; TOSHIFUMI, Y. Molecular Dynamics Simulations of Theoretical Cellulose Nanotube Models. *Carbohydrate Polymers*, In Press, Accepted Manuscript, 2018.
- [35] YANG , X.; CHENG, K.; JIA G. Molecular dynamics simulation of temperature-dependent atrazine aqueous solution. *J. Mol. Liqui.* ,**256** , 456 – 461, 2018.
- [36] ZHONGHAO, R.; CHENYANG, Z.; FAN G.; Proton conduction of fuel cell polymer membranes: Molecular dynamics simulation. *Compu. Mat. Sci.* **142**, 122 – 128, 2018.
- [37] EROL, D.; TANG, T.; ULUDAG, H.; Mechanistic insights into the role of glycosaminoglycans in delivery of polymeric nucleic acid nanoparticles by molecular dynamics simulations , *Biomaterials*, **156**, 107-120, 2018.
- [38] RAFI, A.; BEHNEJAD, H.; ESLAMI, H.; Temperature influence on the structure and dynamics of polymers at the interface: Atomistic molecular dynamics simulation of atactic polystyrene nanoconfined between graphene surfaces. *J. Mole. Liqui.* **244**, 19-26, 2017.
- [39] SHARMA, S.; CHANDRA, R.; KUMAR, P.; KUMAR, N.; Molecular dynamics simulation of polymer/carbon nanotube composites. **28**, 409- 419, 2015.

- [40] EBADI, M.; COSTA, L. T.; ARAUJO, M.; BRANDELI, D.; Modelling the Polymer Electrolyte/Li-Metal Interface by Molecular Dynamics simulations. *Electrochimica*, **234**, 43-51, 2017.
- [41] RAHMATI, M.; MODARRESS, H.; GOOYA, R. Molecular simulation study of polyurethane membranes. *Polymer*, **53**, 1939–1950, 2012.
- [42] AZIZI, M.; MOUSAVI, S. A. CO₂/H₂ separation using a highly permeable polyurethane membrane: Molecular dynamics simulation. *Journal of Molecular Structure*, **1100**, 401–414, 2015.
- [43] YANG, H. et al. A molecular dynamics simulation study on the crystallization of 22,8-polyurethane. *Polymer*, **45**, 6753–6759, 2004
- [44] TAVARES, J.K.; Remoção de compostos BTEX de soluções aquosas por adsorção. Dissertação. 104f. 2007. (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [45] HAYNES, W.M. (ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics. 95th Edition*. CRC Press LLC, Boca Raton: 3-338, 2015.
- [46] YAMANAKA, H. T. **Sucos cítricos**. Série P+L, São Paulo: CETESB, 2005. 45p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>> Acesso em 18/01/2018.
- [47] ABASCAL, J. L. F.; VEGA, C.; "A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005", *J.Chem. Phys.*, **123**, 234-505, 2005.
- [48] Marcus D Hanwell, Donald E Curtis, David C Lonie, Tim Vandermeersch, Eva Zurek and GEOFFREY, R. H.; "Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform" *Journal of Cheminformatics*, **4**, 17, 2012.
- [49] HALGREN, T. A. MMFF VI. MMFF94s option for energy minimization studies. *J. Comp. Chem.*, **20**, 7, 720-729, 1999.
- [50] MOPAC2016, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) 2016.
- [51] MARTÍNEZ, L.; BIRGIN, E. G.; MARTÍNEZ, J. M. Packmol: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *J. Comput. Chem.*, **30**, 2157-2164, 2009.
- [52] GROMACS 5.0: A package for molecular simulation and trajectory analysis. Erik Lindahl, Berk Hess and David van der Spoel *J. Mol. Mod.* (2015).

[53] TURNER, P. J. XMGRACE, Version 5.1. 19. **Center for Coastal and Land-Margin Research, Oregon Graduate Institute of Science and Technology, Beaverton, OR, 2005.**

ANEXO A

Arquivo inp utilizado no PACKMOL
d-limoneno

```
tolerance 2.0
output caixa.pdb
filetype pdb
structure limoneno.pdb
number 500
inside caixa.pdb 0. 0. 0. 134,24
end structure
```

```
benzeno
tolerance 2.0
output caixa.pdb
filetype pdb
structure benzeno.pdb
number 500
inside caixa.pdb 0. 0. 0. 74,28.
end structure
```

```
Tolueno
tolerance 2.0
output caixa.pdb
filetype pdb
structure tolueno.pdb
number 500
inside caixa.pdb 0. 0. 0. 88,23.
end structure
```

Arquivo utilizado no mopac para otimização geométrica.

PRECISE CHARGE=0 PM7 EF NOXYZ COMPGF GEO-OK GRADIENTS

Benzene.pdb

C	0.000000	1	0.000000	1	0.000000	1	0	0	0
C	1.394036	1	0.000000	1	0.000000	1	1	0	0
C	1.395370	1	120.031634	1	0.000000	1	1	2	0
C	1.395023	1	120.008156	1	0.025623	1	2	1	3
C	1.395023	1	119.960209	1	0.025623	1	3	1	2
C	1.394036	1	120.008156	1	0.025623	1	5	3	1
H	1.086920	1	120.018586	1	179.974377	1	1	2	3
H	1.087000	1	120.046517	1	179.974377	1	2	1	3
H	1.086029	1	120.020583	1	179.974377	1	3	1	2
H	1.087029	1	120.018819	1	179.974377	1	4	2	1
H	1.087000	1	119.945326	1	179.974377	1	5	3	1

H 1.086920 1 120.018586 1 179.974377 1 6 5 3

aux charge=0 graphf geo-ok gradients ef pdbout pm7

pumopac.pdb

C 0.000000 1 0.000000 1 0.000000 1 0 0 0
C 1.512876 1 0.000000 1 0.000000 1 1 0 0
C 1.513814 1 118.366032 1 0.000000 1 1 2 0
H 1.098985 1 109.203028 1 124.042080 1 1 2 3
H 1.099480 1 107.835726 1 236.640940 1 1 2 3
C 1.403617 1 119.681749 1 233.453162 1 2 1 3
C 1.399054 1 121.981030 1 60.774745 1 2 1 3
C 1.401163 1 121.221157 1 189.046767 1 6 2 1
H 1.089031 1 120.342586 1 6.750679 1 6 2 1
C 1.393109 1 120.403224 1 359.614272 1 8 6 2
H 1.086444 1 118.030549 1 178.886949 1 8 6 2
N 1.405822 1 123.965460 1 176.850441 1 10 8 6
C 1.398382 1 118.734115 1 357.962447 1 10 8 6
C 1.366287 1 128.518347 1 352.055810 1 12 10 8
H 1.009351 1 117.959155 1 175.497253 1 12 10 8
O 1.360319 1 107.578025 1 180.496187 1 14 12 10
O 1.220045 1 128.017828 1 358.679949 1 14 12 10
C 1.437269 1 116.862991 1 177.834408 1 16 14 12
H 1.086596 1 120.684673 1 180.171686 1 13 10 8
H 1.084886 1 120.861459 1 353.940916 1 7 2 1
C 1.400075 1 121.011847 1 278.770802 1 3 1 2
C 1.402516 1 120.494050 1 104.858719 1 3 1 2
C 1.398306 1 120.754544 1 188.300150 1 21 3 1
H 1.086455 1 120.505187 1 4.789109 1 21 3 1
C 1.398317 1 120.661582 1 1.747002 1 23 21 3
H 1.086360 1 118.447720 1 177.889971 1 23 21 3
N 1.405599 1 116.853259 1 172.186934 1 25 23 21
C 1.393962 1 118.879923 1 355.556931 1 25 23 21
C 1.364754 1 128.547689 1 192.714908 1 27 25 23
H 1.009680 1 117.881762 1 3.966566 1 27 25 23
O 1.359998 1 107.460457 1 170.218198 1 29 27 25
O 1.220833 1 128.397005 1 352.897384 1 29 27 25

C	1.435557	1	115.945573	1	192.006515	1	31	29	27
H	1.086069	1	121.464790	1	181.165822	1	28	25	23
H	1.088068	1	120.385640	1	353.758660	1	22	3	1
C	1.524170	1	109.582977	1	253.738278	1	18	16	14
H	1.095731	1	107.458558	1	134.543325	1	18	16	14
H	1.095323	1	113.214433	1	17.860880	1	18	16	14
O	1.421244	1	110.271864	1	185.350799	1	36	18	16
H	1.094551	1	110.598215	1	64.451814	1	36	18	16
H	1.095645	1	110.301114	1	305.473133	1	36	18	16
H	0.973526	1	107.077366	1	181.182096	1	39	36	18
C	1.522824	1	111.641818	1	272.393782	1	33	31	29
H	1.096519	1	107.086650	1	152.429648	1	33	31	29
H	1.097718	1	111.488822	1	37.584863	1	33	31	29
O	1.422413	1	109.766013	1	187.196745	1	43	33	31
H	1.093710	1	110.916201	1	66.599548	1	43	33	31
H	1.094871	1	110.420323	1	307.146826	1	43	33	31
H	0.973548	1	106.978428	1	183.716708	1	46	43	33

PRECISE CHARGE=0 PM7 EF NOXYZ COMPCFG GEO-OK GRADIENTS

Toluene.pdb

C	0.000000	1	0.000000	1	0.000000	1	0	0	0
C	1.400442	1	0.000000	1	0.000000	1	1	0	0
C	1.400442	1	119.054558	1	0.000000	1	1	2	0
C	1.499225	1	120.444002	1	182.743838	1	1	2	3
C	1.396023	1	120.426093	1	358.790085	1	2	1	3
C	1.396023	1	120.426093	1	1.209915	1	3	1	2
C	1.392928	1	120.066499	1	0.518765	1	5	2	1
H	1.087479	1	120.307880	1	178.797152	1	2	1	3
H	1.087479	1	120.307880	1	181.202848	1	3	1	2
H	1.095139	1	110.920468	1	209.152888	1	4	1	2
H	1.095476	1	110.914704	1	328.141617	1	4	1	2
H	1.094840	1	110.024414	1	88.608918	1	4	1	2
H	1.087326	1	119.920883	1	180.316358	1	5	2	1
H	1.087326	1	119.920883	1	179.683642	1	6	3	1
H	1.087023	1	120.025382	1	179.974377	1	7	5	2

PRECISE CHARGE=0 PM7 EF NOXYZ COMPFG GEO-OK GRADIENTS
D-Limonene.pdb

C	0.000000	1	0.000000	1	0.000000	1	0	0	0
C	1.527257	1	0.000000	1	0.000000	1	1	0	0
C	1.531599	1	110.906399	1	0.000000	1	1	2	0
C	1.531166	1	111.155920	1	58.666992	1	2	1	3
C	1.508844	1	113.540394	1	316.605351	1	4	2	1
C	1.343852	1	121.980992	1	13.621928	1	5	4	2
C	1.497580	1	109.537216	1	121.759896	1	1	2	3
C	1.500122	1	116.083728	1	193.528375	1	5	4	2
C	1.500555	1	116.146805	1	118.597517	1	7	1	2
C	1.341114	1	121.954828	1	298.555661	1	7	1	2
H	1.098624	1	108.105026	1	241.303822	1	1	2	3
H	1.099030	1	111.159541	1	298.368340	1	2	1	3
H	1.097317	1	110.858144	1	180.134959	1	2	1	3
H	1.097480	1	108.837023	1	195.906575	1	3	1	2
H	1.096545	1	112.676174	1	78.206812	1	3	1	2
H	1.096532	1	108.429420	1	194.144908	1	4	2	1
H	1.097100	1	109.311664	1	77.760299	1	4	2	1
H	1.086673	1	119.801830	1	181.157865	1	6	5	4
H	1.095126	1	110.251168	1	300.999787	1	8	5	4
H	1.095276	1	112.139398	1	180.939467	1	8	5	4
H	1.095223	1	110.326394	1	60.868570	1	8	5	4
H	1.094770	1	110.356906	1	299.960267	1	9	7	1
H	1.095365	1	110.282282	1	60.014996	1	9	7	1
H	1.095524	1	112.116936	1	179.974377	1	9	7	1
H	1.085146	1	120.931230	1	180.025623	1	10	7	1
H	1.084513	1	122.487603	1	0.186961	1	10	7	1