



Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

ESTUDOS COMPUTACIONAIS EM MULTIESCALA DE SISTEMAS
COMPOSTOS POR AMILOSE, MONTMORILONITA E ÓLEOS DO
CERRADO BRASILEIRO, EM MEIO AQUOSO.

FELIPE AZEVEDO RIOS SILVA

Orientadora: Prof^a. D^{ra}. ELAINE ROSE MAIA

Co-orientadora: Prof^a. D^{ra}. MARIA JOSÉ ARAÚJO SALES

Brasília, DF
2018

Folha de Aprovação

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese do (a) aluno (a) **Felipe Azevedo Rios Silva**, matrícula nº **17/0089380**, intitulada “*Estudos computacionais em multiescala de sistemas compostos por amilose, montmorilonita e óleos do Cerrado Brasileiro, em meio aquoso*”, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 21 de novembro de 2018.

Prof.^a Dra. Elaine Rose Maia
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Artemis Marti Ceschin
Membro Titular (ENE/UnB)

Prof.^a Dra. Nizamara Simenremis Pereira
Membro Titular (IFB)

Prof. Dr. Fabrício Machado Silva
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 21 de novembro de 2018.

*Dedicado à minha Mãe, minha Irmã e minha esposa e
companheira Fernanda. É de vocês que eu tiro a força necessária
para seguir em frente.*

Agradecimentos

À Professora Doutora Elaine Rose Maia, minha orientadora. Agradeço por me apoiar como aluno mesmo não tendo o conhecimento necessário no início do doutorado e pelo acolhimento nas situações difíceis que passei durante esse processo. Obrigado pela paciência e por ser sempre solícita quando precisei. Elaine, muito obrigado por tudo, não teria seguido nessa caminhada sem a senhora.

À Professora Doutora Maria José Araújo Sales, minha co-orientadora. Primeiramente agradeço por me acolher como amigo e como aluno ainda durante a graduação, depois no mestrado e doutorado, também por sempre acreditar no meu potencial como estudante e pessoa. Mazé, muito obrigado por sua dedicação e companheirismo durante todos esses anos.

- Ao prof. Dr. Mohamed Ghouel e à D^{ra}. Latifa Chebil do *Laboratoire d'Ingénierie des Biomolécules* (Libio) da *l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires* (ENSAIA), *Institut National Polytechnique de Lorraine*, hoje pertencente à Université de Lorraine, Nancy, França, por gentilmente me receber e orientar durante o período de doutoramento sanduíche;
- Aos professores Doutores José Roberto dos Santos Politi, Artemis Marti Ceschin, Nizamara Simenremis Pereira, Fabrício Machado Silva e Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes por terem gentilmente aceitado avaliar este trabalho e integrar minha banca examinadora;
- A todos os Professores que participaram de minha formação.
- À equipe presente e passada do Instituto de Química da UnB.
- A todos os muitos amigos e colegas, pelo apoio e amizade durante este período (precisaria de outra tese só para colocar o nome de todos).
- Aos meus pais, por terem sempre priorizado a minha educação, por sempre cobrarem meu esforço, porém nunca deixando de lado o carinho e respeito às minhas limitações.
- À minha esposa Fernanda por toda força, paciência e carinho. Você me mantém em frente.
- À querida irmã Júlia, minhas (muitas) tias e tios, minhas (muitas) primas e primos, minha família de sangue e de coração; aos meus avós Carlos e Elisete (*in memoriam*), Vovó Cida e Vovô Jésus, por sempre estarem ao meu lado e me apoiarem em tudo que eu fiz.
- Aos meus sogros, obrigado pelo carinho e apoio.
- Ao CNPQ pelo apoio financeiro.
- À Capes pelo apoio financeiro durante o doutorado sanduíche na França.

Sumário
Índice de Tabelas
Índice de Figuras
Resumo
Abstract

Sumário

1.	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	2
1.1.	PANORAMA.....	2
1.2.	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	2
1.3.	ATUALIDADE DA PESQUISA.....	3
1.4.	ESTUDOS COMPUTACIONAIS DE NANOCOMPÓSITOS	6
1.5.	OBJETIVOS	10
1.5.1.	OBJETIVO GERAL.....	10
1.5.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
2.	PORQUE A MISTURA DE CLASSES MOLECULARES PODE CONDUZIR A SISTEMAS ALTAMENTE COMPLEXOS DO PONTO DE VISTA DE SIMULAÇÕES?	12
2.1.	AMIDO.....	12
2.2.	ÁCIDOS GRAXOS	17
2.3.	NANOCOMPÓSITOS	19
2.4.	MONTMORILONITA (MMT)	21
2.5.	SIMULAÇÕES EM MULTIESCALA.....	23
2.5.1.	MECÂNICA MOLECULAR	24
2.5.2.	<i>Dinâmica molecular</i>	25
2.6.	SIMULAÇÕES EM MESOESCALA	26
2.6.1.	DINÂMICA DE PARTÍCULAS DISSIPATIVAS (DPD).....	27
3.	MÉTODOS E PROTOCOLOS DE CÁLCULOS.....	32
3.1.	PROTOCOLOS PARA OS CÁLCULOS ATOMÍSTICOS.....	32
3.1.2.	SIMULAÇÕES ATOMÍSTICAS DOS SISTEMAS MMT E "PEQUI - MMT"	36
3.1.2.2.	<i>SISTEMA "MMT-O, AMIOSE, ÁCIDOS GRAXOS"</i>	36
3.1.2.3.	<i>SISTEMA "MMT-O, AMIOSE, ÁCIDOS GRAXOS, ÁGUA"</i>	37
3.2.	METODOLOGIA PARA OS CÁLCULOS DPD	37
4.	ANÁLISE DOS SISTEMAS "ALEATÓRIO", BURITI E PEQUI, COM E SEM INCLUSÃO DE MMT-O, PELOS MÉTODOS MM E MD	42
4.1.	ANÁLISE DOS RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES PARA O SISTEMA "ALEATÓRIO"	42
4.2.	RESUMO DOS CÁLCULOS DE MD, EXEMPLIFICANDO O PROCESSO DE CORREÇÃO DO SISTEMA E OBSERVAÇÃO COMPORTAMENTAL DOS CONSTITUINTES DO SISTEMA, ENTRE SI.....	48
4.2.1.	O TEMPO DE TERMALIZAÇÃO.....	49
4.3.	ESTRUTURA CRISTALINA DA MONTMORILONITA (MMT)	54
4.3.1.	VERIFICAÇÃO DA COMPATIBILIDADE DE PARÂMETROS DISPONÍVEIS EM CAMPOS DE FORÇAS IMPLEMENTADOS EM <i>MATERIALS STUDIO</i> PARA A MMT	55
4.3.2.	<i>PCFF-INTERFACE</i>	59
4.3.3.	MMT ORGANOFILIZADA (MMT-O).....	60
4.4.	SISTEMA SIMPLIFICADO COMPOSTO POR MMT, AMIOSE E ÁCIDOS GRAXOS	61
4.4.1.	TRAJETÓRIA DINÂMICA COM ENSEMBLE NVT	61

4.4.2.	SISTEMAS SIMPLIFICADOS COMPOSTOS POR MMT-O, AMIOLOSE E ÁCIDOS GRAXOS: ENSEMBLE NVT E ENSEMBLE NPT	62
4.4.2.1.	DINÂMICA NVT	63
4.4.2.2.	DINÂMICA NPT	64
4.4.3.	SISTEMAS AMIOLOSE - ÁCIDOS GRAXOS - ÁGUA - MMT-O.....	65
4.4.4.	SISTEMA PEQUI - ÁGUA - MMT-O	67
4.4.5.	SISTEMA PEQUI AMORFO: CADEIA ÚNICA DE AMIOLOSE (110 MONÔMEROS) - ÁGUA - MMT-O. 72	
	"PEQUI AMORPHOUS" SYSTEM.....	75
	FINAL STRUCTURE SYSTEM USED AS REFERENCE, 60 PS	75
	"PEQUI AMORPHOUS" SYSTEM	75
	"PEQUI AMORPHOUS" SYSTEM	76
4.4.6.	SISTEMA BURITI - ÁGUA - MMT-O.....	76
	"BURITI - WATER - MMT-O" SYSTEM.....	82
	FINAL STRUCTURE SYSTEM USED AS REFERENCE, 40 PS	82
	"BURITI - WATER - MMT-O SYSTEM".....	82
	"BURITI - WATER - MMT-O" SYSTEM.....	83
4.4.7.	SISTEMA AMIOLOSE, ÁCIDOS GRAXOS, ÁGUA, EM SANDUÍCHE DE MMT-O, SOB ENSEMBLE NPT 83	
4.5.	CÁLCULOS EM MESOESCALA POR DPD	86
4.5.1.	SIMULAÇÃO DO SISTEMA AMIOLOSE E ÁCIDOS GRAXOS	87
4.5.2.	SIMULAÇÃO SISTEMA MMT-O, AMIOLOSE E ÁCIDOS GRAXOS	92
4.5.2.1.	SISTEMA MMT-O/AMY P	93
4.5.2.2.	SISTEMA MMT-O/AMY B	94
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	98
6.	REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101
7.	ANEXO I: PUBLICAÇÕES RESULTANTES DA PESQUISA	107

Índice de Figuras

Figura 1. (a) Trajetória descrita pela dinâmica do PE100 conduzida a 300 K, por 300 ps. A partir de uma estrutura linear inicial, as imagens identificam flutuações conformacionais do momento em que a molécula começa a se retorcer e enovelar (<i>folding</i>) (a, b), e chega, progressivamente, a organizações lamelares mais precisas (c - l). (b) Estruturação hexagonal do P100 (g). Adaptada de M.A.S. Prado, ^{1,2,3} com permissão.....	3
Figura 2. Estrutura teórica da MMT. Os traços em azul são as arestas das estruturas tridimensionais tetraédricas e, em verde, as estruturas octaédricas. Adaptada de C.P. Schaller. ¹⁸	5
Figura 3. Representação da transição entre a escala atomística e a mesoescala. Adaptada de Scocchi <i>et al.</i> ⁶⁶	8
Figura 4. Cadeia polimérica composta por n ligações. Ângulos ϕ são definidos como ângulos complementares e l, seu comprimento. Adaptado de Scocchi <i>et al.</i> ³	13
Figura 5. Monômeros de α -D-glucose e β -D-glucose.	14
Figura 6. Ligações glicosídicas $\alpha(1,4)$ entre unidades de D-glucose conduzindo à polimerização da amilose e a representação de sua estrutura helicoidal. ⁸⁷ Código de cores: C = cinza; H = branco; O = vermelho.....	15
Figura 7. (a) Exemplo simulado da hipotética estruturação de 4 oligômeros de amido. (b) Ampliação de segmento do modelo apresentado na Figura 6. Cada cadeia está envolta em elipse, para melhor visualização das disposições espaciais. Computacionalmente, a visualização de macromoléculas linearizadas se tornará mais e mais complexa.	16
Figura 8. (a) Segmento estrutural 2D da amilopectina e (b) grânulos de amido de batata. Adaptada de D. Schlemmer. ⁷	17
Figura 9. Representação das estruturas corrigidas por mecânica molecular dos ácidos (a) palmítico, (b) oleico e (c) esteárico. Codificação de cores: O = vermelho; C = cinza; H = branco.	19
Figura 10. (a) Representação esquemática da estrutura da montmorilonita (esquerda) adaptado de (b) Cella unitária da MMT. Esquema de cores: O = vermelho; Si = amarelo; Al ³⁺ = rosa; Mg ²⁺ = azul; Na ⁺ = violeta. Adaptado de Gournis <i>et al.</i> ¹⁰¹ e Downs e Hall-Wallace. ¹⁰²	21
Figura 11. Estruturações para nanocompósitos intercalados e delaminados, formados por polímero e argila. ⁷	22
Figura 12. Comparação entre métodos de simulação e medição por meio de comprimento e tempo escala. Adaptado de 66.....	23
Figura 13. Modelo <i>coarse-graining</i> a partir de modelos atomísticos.	27
Figura 14. Representação atomística (a) em grânulos e (b) do íon cetrimônio. Na representação atomística, o sal de amônio quaternário tem o seguinte esquema de cores: N = azul; C = cinza; H = branco e, na representação DPD possui o seguinte esquema de cores: C1 = <i>bordeaux</i> , C2 = azul.	39

Figura 15. Modelo de caixa de simulação para o sistema amilose, ácidos graxos e MMT-O. As porções em verde serão preenchidas pela MMT-O, já a porção em violeta, pelo restante do sistema.	39
Figura 16. (a) Ampliação de um dos segmentos do oligômero. Codificação para as cores representativas dos átomos: C = cinza; O = vermelho, H = branco. (b) Distribuição das cargas atômicas parciais atribuídas pelo campo de forças PCFF.....	43
Figura 17. (a) Sistema inicial composto por quatro cadeias de amilose e 44 moléculas de ácidos graxos. (b) Vista lateral do sistema, girado de 90°, em relação à imagem frontal. (c) Sistema após adição de água somente nas laterais, para se avaliar o fluxo de água em direção à amilose. Esquema de cores: cinza: ácidos oleicos; verde: ácidos palmíticos; azul: ácidos esteáricos; cinza + vermelho: amiloses; vermelho + branco: águas.	44
Figura 18. Sistema "aleatório" composto por quatro cadeias de amilose, 44 moléculas de ácidos graxos, após adição de água, processo dinâmico e reotimização energética. Há fluxo de água intermediando as cadeias oligoméricas e não há moléculas de água que permanecem entre as cadeias de ácidos graxos. Esquema de cores: cinza: ácidos oleicos; verde: ácidos palmíticos; azul: ácidos esteáricos; cinza + vermelho: amiloses; vermelho + branco: águas.	45
Figura 19. Energia <i>versus</i> número de passos de correção (iterações).	46
Figura 20. (a) Sistema molecular "aleatório" após a primeira otimização, pelo algoritmo "steepest descent". (b) Sistema após a segunda otimização, por <i>conjugate gradient</i>	47
Figura 21. Energia <i>versus</i> número de passos de correção (iterações)	47
Figura 22. (a) Sistema correspondendo às coordenadas atômicas iniciais, ou seja, primeira flutuação da trajetória dinâmica. (b) Visão lateral do sistema.	49
Figura 23. (a) Curva de energia <i>versus</i> tempo de observação, E x t, em picossegundos, com ampliação do início da trajetória, com foco em 10 ps. (b) Curva de temperatura <i>versus</i> tempo de observação, com ampliação do início da trajetória que corresponde ao período de termalização.	50
Figura 24. Curvas de energia <i>versus</i> tempo de observação, E <i>versus</i> t, em ps, com ampliação dos 100 últimos ps da trajetória.	51
Figura 25. Diversas perspectivas do sistema, sob dinâmica, após 300 ps.	52
Figura 26. (a) Sistema inicial correspondendo à composição de ácidos graxos próxima à do pequi interagindo com quatro oligômeros de amilose, envoltos por água como solvente. (b) Visão lateral do sistema.	53
Figura 27. (a) Curvas de energia <i>versus</i> tempo de observação, E x t, em ps, com ampliação do início da trajetória, com foco em 16 ps. (b) Curva de temperatura <i>versus</i> tempo de observação, com ampliação do início da trajetória que corresponde ao período de termalização.....	54
Figura 28. (a) Ampliação da cela unitária da MMT ¹⁰¹ e inclusão dos íons Na ⁺ . (b) Visão superior da cela ampliada.	55
Figura 29. (a) Parâmetros para os tipos atômicos que compõem a estrutura da MMT, atribuídos por COMPASS. (b) Distribuição de cargas atômicas parciais. (c) Atribuição automática de cargas formais.	58

Figura 30. (a) Estrutura resultante de otimização da unidade estrutural do MMT, por PM3. (b) Curva do calor de formação <i>versus</i> passos de otimização. (c) Curvas de convergência do gradiente e das variações de energia <i>versus</i> iterações.....	59
Figura 31. (a) Parâmetros para os tipos atômicos que compõem a estrutura da MMT, atribuídos por Interface-PCFF. (b) Distribuição de cargas formais.	60
Figura 32. Representação da MMT-O, em que 6 íons Na ⁺ foram substituídos por 6 íons cetrimônio.....	61
Figura 33. (À esquerda, a) Imagens lateral e superior da cela unitária do sistema simplificado correspondendo ao primeiro frame da trajetória por MD. (À direita, b) Imagens lateral e superior da cela unitária após 1 ns. Codificação de cores das moléculas de ácidos graxos, envoltas por elipsóides, posicionadas acima da superfície de MMT: ácido oleico = azul médio; ácido palmítico = verde; ácido esteárico = azul claro. O oligômero de amilose encontra-se destacado por esferas plenas (CPK) e os íons Na ⁺ por esferas em cor violeta, em tamanho reduzido.....	62
Figura 34. (À esquerda, a) Imagens lateral e superior da cela unitária do sistema simplificado correspondendo ao primeiro frame da trajetória por MD. (À direita, b) Imagens lateral e superior da cela unitária após 1 ns. Codificação de cores das moléculas de ácidos graxos, acima da superfície de MMT: ácido oleico = azul médio; ácido palmítico = verde; ácido esteárico = azul claro. Os oligômeros de amilose encontram-se destacados por esferas plenas (CPK) e os íons Na ⁺ por esferas em cor violeta, em tamanho reduzido. À direita, os ácidos graxos estão envoltos por elipsóides, facilitando a visualização de suas orientações espaciais.	63
Figura 35. Sistema contendo MMT-O, amilose e ácidos graxos intercalados. (a) primeiro frame da trajetória dinâmica e (b) último frame. Coloração dos átomos: C = cinza; O = vermelho; Si = amarelo; Al ³⁺ = rosa; Mg ²⁺ = verde; Na ⁺ = violeta, N ⁺ = azul, H = branco.	64
Figura 36. Perfil de densidade das espécies orgânicas entre galerias de MMT obtida por MD.	65
Figura 37. Camada de água intermediando as moléculas orgânicas e a MMT. Coloração dos átomos: C = cinza; O = vermelho; Si = amarelo; Al ³⁺ = rosa; Mg ²⁺ = verde; Na ⁺ = violeta, N ⁺ = azul, H = branco. Os elipsóides esverdeados permitem melhor visualizar as disposições espaciais dos ácidos palmíticos.	66
Figura 38. Conjunto adicionado com os ácidos voltados para a superfície da MMT. Coloração dos átomos: C = cinza; O = vermelho; Si = amarelo; Al ³⁺ = rosa; Mg ²⁺ = verde; Na ⁺ = violeta, N ⁺ = azul, H = branco. Os elipsóides em cor cinza indicam os ácidos oleicos e, em azul, o esteárico.	66
Figura 39. Da esquerda para a direita: evolução do conjunto adicionado com uma cadeia de amilose disposta sobre a superfície da MMT e ácidos graxos sobre o oligossacarídeo. Na imagem central, o oligômero se aproxima da superfície da argila à medida que os íons sódio se afastam. As cabeças polares dos ácidos graxos se mantêm estáveis sobre a superfície do oligômero por fortes interações intermoleculares. Como as caldas apolares são flexíveis, elas se movimentam livremente enquanto as moléculas de água se afastam. A terceira imagem (à direita) apresenta um <i>zoom</i> da superfície da MMT mostrando as ligações de hidrogênio	

formadas neste segmento. Coloração dos átomos: C = cinza; O = vermelho; Si = amarelo; Al ³⁺ = rosa; Mg ²⁺ = verde; Na ⁺ = violeta, N ⁺ = azul, H = branco.	67
Figura 40. Modelo <i>de input</i> para composição Pequi interagindo com superfície de MMT-O. As cores diferenciadas são violeta, para os íons Na ⁺ ; azul cobalto, para os N dos íons cetrimônio; verde, para os átomos de carbono dos ácidos palmíticos; e, em lilás, distingue-se a amilose. 68	
Figura 41. (a) Visão frontal do modelo após trajetória dinâmica a 363 K durante 40 ps e otimização do último <i>frame</i> ; (b) Visão lateral. As esferas (CPK) relativas aos íons Na ⁺ (violeta) e ao N (azul cobalto) dos íons cetrimônio foram reduzidas. Os ácidos palmíticos estão com seus átomos de carbono coloridos em verde e a amilose encontra-se marcada em lilás.	69
Figura 42. Gráfico de convergência sobre gradiente para a composição Pequi-MMT-O.....	70
Figura 43. (a) Perspectiva da cela unitária otimizada, mas com todos os átomos em CPK. (b) Retículo cristalino simulado, a cela unitária sendo replicada no espaço segundo as direções a e c (2xa e 3xc). A imagem está cortada em c, na parte superior da cela, após a superfície de MMT, para melhor visualização do conjunto.....	71
Figura 44. Segmento da composição Pequi interagindo com superfície de MMT-O, em perspectiva frontal. (Amilose em lilás; íons cetrimônio, em azul médio, com o N 4 ^{ário} evidenciado em CPK azul cobalto; íons sódio, evidenciados em esferas CPK cor violeta e com tamanho reduzido). Moléculas de água intermediam amilose e MMT, resultando em densa rede de ligações de hidrogênio.	72
Figura 45. (a) Modelo após equilíbrio do sistema, para composição "Pequi amorfo" interagindo com superfície de MMT-O, em perspectiva frontal. (Amilose em lilás; ácidos graxos, em azul escuro; íons cetrimônio, em azul médio; íons sódio, em violeta; MMT, em laranja). (b) Visualização lateral da cela. (c) Disposição espacial de ácidos graxos e de águas, em torno da amilose. (d) Águas intermediam amilose e MMT, resultando em densa rede de ligações de hidrogênio.....	73
Figura 46. Modelo para composição Buriti interagindo com superfície de MMT-O, com águas já reorientadas por trajetória dinâmica a 500 K, onde as outras moléculas estão com liberdade restrita, sob <i>constraints</i>	77
Figura 47. Modelo para composição buriti interagindo com superfície de MMT-O mostrando, sequencialmente, o comportamento dos ácidos graxos durante trajetória dinâmica a 363 K, durante 40 ps. A penúltima imagem da sequência corresponde ao sistema já energeticamente otimizado. As últimas comparam o início e o final do processo dinâmico.	78
Figura 48. (a) Organização das moléculas orgânicas em relação à superfície e MMT, em visão lateral. (b) Reprodução do retículo "cristalino", em projeção duplicada segundo os eixos b e c. Visão lateral. (c) Visão frontal do retículo.	79
Figura 49. (a) Detalhamento da disposição espacial do íon cetrimônio em relação ao MMT. O N quaternário está identificado em azul cobalto. (b) Detalhamento das ligações de hidrogênio formadas entre moléculas de água que intermediam a amilose e a MMT. As moléculas de amilose mantêm-se alongadas sobre a MMT, não se enovelam.	80

Figura 50. Duas moléculas de água, coloridas em azul claro, na imagem ampliada, identificam a aproximação máxima da estrutura da MMT. Não há moléculas de água que entram nos poros do MMT.	81
Figura 51. Resultados obtidos para a compressão do sistema através da condução de inúmeras trajetórias dinâmicas sequenciais de 100 ps, a 363 K, e <i>ensemble</i> NPT. A aproximação entre as superfícies de MMT é controlada pela distância de referência entre dois átomos de oxigênio (marcados em CPK, à direita das imagens acima). Ao término de cada trajetória, a configuração representativa da etapa é reconduzida ao equilíbrio, sob ajuste das dimensões da cela unitária. Cálculos efetuados em PBC.	85
Figura 52. Representação das moléculas de ácidos graxos em comparação com as suas respectivas representações na forma de mesomoléculas. (a) Ácido palmítico; (b) ácido oleico; (c) ácido esteárico. Grupos carboxila dos ácidos graxos - P _h , O _h e E _h dos ácidos palmítico, oleico e esteárico, respectivamente; cadeias carbônicas - P _t , O _t , E _t , dos ácidos palmítico, oleico e esteárico, respectivamente. Cores dos grânulos: P _h = verde; P _t = violeta; O _h = rosa; O _t = azul claro; E _h = vermelho; E _t = azul.	88
Figura 53. (a) Caixa de simulação contendo amilose e ácidos graxos para o sistema AmyB no início da simulação. (b) Mesmo momento com a amilose ocultada. (c) Sistema AmyB após 500.000 passos e (d) sistema após 1.000.000 passos. Cores dos grânulos: P _h = verde; P _t = violeta; O _h = rosa; O _t = azul claro; E _h = vermelho; E _t = azul; A = cinza escuro.	90
Figura 54. Caixa de simulação contendo amilose e ácidos graxos para o sistema AmyB após 1.000.000 de passos. Cores dos grânulos: P _h = verde; P _t = violeta; O _h = rosa; O _t = azul claro; E _h = vermelho; E _t = azul; A = cinza escuro.	91
Figura 55. (a) Caixa de simulação contendo amilose e ácidos graxos para o sistema AmyP no início da simulação. (b) Mesmo momento com a amilose ocultada. (c) Sistema AmyP após 500.000 passos e (d) sistema após 1.000.000 passos. P _h = verde; P _t = violeta; O _h = rosa; O _t = azul claro; E _h = vermelho; E _t = azul; A = cinza escuro.	91
Figura 56. Caixa de simulação contendo amilose e ácidos graxos para o sistema AmyB após 1.000.000 passos. Cores dos grânulos: P _h = verde; P _t = violeta; O _h = rosa; O _t = azul claro; E _h = vermelho; E _t = azul; A = cinza escuro.	92
Figura 57. (a) Visão frontal (b) lateral do modelo mesoscópico MMT-O/amilose/ácidos graxos DPD equilibrado. (c) Visão do sistema ocultando a amilose. Cores: MMT = laranja; ácido oleico = azul claro; ácido palmítico = rosa claro; íon cetrimônio = azul escuro; amilose = cinza escuro.	93
Figura 58. Comparação entre as densidades de espécies orgânicas entre galerias de MMT obtidas por MD (linha contínua) e DPD (linha tracejada).	94
Figura 59. (a) Visão frontal (b) lateral do modelo mesoscópico MMT-O/amilose/ácidos graxos DPD equilibrado. (c) Visão do sistema ocultando a amilose. Cores: MMT = laranja; ácido oleico = azul claro; ácido palmítico = rosa claro; íon cetrimônio = azul escuro; amilose = cinza escuro.	95
Figura 60. Densidade das espécies orgânicas entre galerias de MMT obtida por DPD.	95

Índice de Tabelas

Tabela 1. Composição média dos principais ácidos graxos presentes no óleo de buriti. ⁷	18
Tabela 2. Composição média dos principais ácidos graxos presentes no óleo de pequi. ⁷	19
Tabela 3. Sumário das contribuições energéticas finais para o sistema Pequi-MMT-O, após trajetória dinâmica a 363 K, por 40 ps, seguida de reotimização energética do último <i>frame</i> , via <i>Forcite</i>	70
Tabela 4. Sumário das contribuições energéticas finais para o sistema “Pequi amorfo - MMT-O” após trajetória dinâmica a 363 K e reotimização energética do último <i>frame</i> , aos 60 ps, por <i>Forcite</i>	75
Tabela 5. Sumário das contribuições energéticas finais para o sistema "Buriti - <i>Water</i> - MTT-O", após trajetória dinâmica a 363 K e reotimização energética do último <i>frame</i> , aos 40 ps, por <i>Forcite</i>	82
Tabela 6. Sumário das contribuições energéticas finais para o sistema amilose - ácidos graxos - água-MMT-O, após longo processo de compressão a 363 K, sob <i>ensemble</i> NPT, e reotimização da última cela unitária do processo.	86
Tabela 7. Comparação entre valores dos parâmetros de solubilidade δ calculados (δ_{calc}) por MD e valores de referência (δ_{ref}) em $\sqrt{(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})}$. ¹²⁷	87
Tabela 8. Valores de ΔE_{mix} e χ para cada componente dos sistemas amilose e ácidos graxos a 363 K.	89
Tabela 9. Valores dos parâmetros a_{ij} para cada componente dos sistemas amilose e ácidos graxos a 363 K.	89
Tabela 10. Valores dos parâmetros a_{ij} para cada componentes dos sistemas MMT-O amilose e ácidos graxos a 363 K.	92

Resumo

A busca por materiais sustentáveis, como Nanocompósitos de Polímero-Argila (PCN) biodegradáveis, tem levado pesquisadores a criar e testar alternativas para plásticos tradicionais. Como contribuição para o desenvolvimento de novos materiais, sistemas compostos por montmorilonita organofilizada com um sal de amônio quaternário (MMT-O), oligômeros de amilose e ácidos graxos provenientes dos óleos de pequi e buriti, frutos do Cerrado brasileiro foram simulados por Dinâmica Molecular (MD) e por Dinâmica de Partículas Dissipativas (DPD). A mistura de diferentes classes de compostos químicos constitui, *per si*, um desafio para simulações computacionais. Os estudos por MD e DPD contribuíram para formalizar protocolos computacionais que permitiram a reprodução de sistemas experimentalmente já caracterizados em suas propriedades físico-químicas. A pesquisa contribui com novos conhecimentos em simulações computacionais quanto às interações entre estes componentes, através de informações qualitativas sobre os movimentos moleculares das diversas espécies químicas envolvidas; suas correlações estruturais e comportamentais e quanto às interações inter e intra-moleculares. Protocolos bem delineados dariam embasamento e segurança para simular materiais desconhecidos, dentro das classes moleculares analisadas.

Os cálculos de MD foram efetuados com o campo de forças *Polymer Consistent Forcefield-Interface* (PCFF-interface). Primeiramente calculou-se sistemas formados por amilose, ácidos graxos e água, a diferentes tempos de simulação, segundo o número de átomos que os compõem (entre 4450 a 13749 átomos), sob *ensemble* canônico NVT, em *Periodic Boundary Conditions* (PBC), a 363 K. Os oligômeros de amilose se enovelam rapidamente e os ácidos graxos cobrem sua superfície. As moléculas de água que solvatam o sistema estabilizam-se sobre a superfície do biopolímero em regiões não cobertas pelos ácidos graxos contribuindo para a estabilização do sistema através de ligações de hidrogênio. Moléculas de água não permanecem na parte interna da amilose, quando enovelada. Em presença de MMT-O, observou-se grande compatibilidade entre os componentes do sistema devido à atração eletrostática imposta pela MMT às moléculas orgânicas e à água. As moléculas do solvente fluem em direção às superfícies das placas de MMT-O, enquanto a amilose se enovela progressivamente à medida que é atraída pela superfície da argila. A organização do sistema resultante, argila-água-amilose demonstra um sistema extremamente estável devido à surpreendente concentração de forças eletrostáticas. Os ácidos graxos cobrem a superfície da amilose mantendo sua estrutura linearizada. Após as simulações por NVT, os melhores resultados da etapa precedente foram introduzidos em galeria formada por duas placas de MMT-O. O sistema foi simulado sob *ensemble* isotérmico-isobárico (NPT) para se calcular as distâncias de galeria de argila. Os resultados conduziram à distância de 23,58 Å, bem próxima à distância observada experimentalmente por difração de raios-X.

Buscando simulações em maiores escalas de tempo e de tamanho do sistema molecular, quando em escala atomística, utilizou-se a técnica de mesoescala DPD. Para esta escala, porções específicas das moléculas originais constituem grânulos, que representam de grupos funcionais a grupos de interesse de cada molécula. Os parâmetros que governam as interações entre esses grânulos são obtidos através dos dados provenientes dos cálculos por MD, em processo *coarse graining*. Primeiramente, calcularam-se os parâmetros de repulsão (a_{ij}) entre grânulos e, com base neles, construíram-se as meso moléculas para as simulações DPD. Meso moléculas de ácidos graxos e amilose foram, inicialmente, confinadas em caixas cúbicas e submetidas à dinâmica DPD por 1 milhão de passos em unidades reduzidas DPD, a 363 K. As meso moléculas de ácidos graxos se agregam, todas as cabeças polares voltam-se para as meso moléculas de amilose. As caudas apolares também se agregam, mas se voltam para a parte interior dos novelos que são constituídos durante o processo dinâmico. Em seguida, estes sistemas foram introduzidos nas galerias formadas por duas placas de MMT-O. Os sistemas simulados por dinâmica DPD tiveram comportamentos similares àqueles atomísticos. Para ambos os métodos foram calculados perfis de densidade dos sistemas e foram observados picos de mais alta densidade e mais estreitos mostrando concentrações próximas às placas de MMT-O, o que indica interações atrativas entre as cadeias poliméricas e a superfície da argila. Outros picos mais internos e menores representam as moléculas mais internas do sistema. A convergência dos resultados de simulação com observações experimentais indicam a validade do modelo escolhido, que pode servir, futuramente, para simulações mais efetivas para sistemas ainda mais complexos.

Palavras-chave: Montmorilonita; Nanocompósitos de Polímero-Argila (PCN); Dinâmica Molecular (MD); Dinamica de Particulas Dissipativas (DPD).

Abstract

The search for sustainable materials, such as biodegradable Polymer-Clay Nanocomposites (PCN), has led researchers to create and test alternatives to traditional plastics. As a contribution to the development of new materials, systems composed of montmorillonite, organophilized with a quaternary ammonium salt (MMT-O), amylose oligomers and fatty acids from pequi and buriti oils, fruits from Brazilian Cerrado, were simulated by Molecular Dynamics (MD) and by Dissipative Particle Dynamics (DPD). The mix of different classes of chemical compounds is *by itself* a challenge for computational simulations. The studies by MD and DPD contributed to formalize computational protocols that allowed the reproduction of experimental systems with their physicochemical properties already characterized. The research contributes with new knowledge in computational simulations regarding the interactions between these components with qualitative information on the molecular movements of the several studied chemical species; its structural and behavioral correlations and its inter- and intra-molecular interactions. This would provide validity to simulate unknown materials within the molecular classes studied.

The MD calculations were performed with the Polymer Consistent Force Field-interface (PCFF-interface) force field. First the system composed by amylose, fatty acids and water at different simulation times was calculated according to the number of atoms of such systems (between 4450 and 13479 atoms), under canonical ensemble NVT, in Periodic Boundary Conditions (PBC) at 363 K. The amylose oligomers rapidly coagulate and the fatty acids cover their surface. The water molecules that solvates the system stabilize on the surface of the biopolymer, in regions not covered by the fatty acids, contributing to the stabilization of the system through hydrogen bonds, there are no water molecules on the inner surface of the amylose. In the presence of MMT-O, a great compatibility among the components of the system was observed due to the electrostatic attraction imposed by the montmorillonite to the organic and water molecules. The molecules of the solvent flows towards the surfaces of the MMT-O layers, while the amylose progressively coils as it is attracted to the clay surface. The organization of the resulting clay-water-amylose system demonstrates an extremely stable system due to the surprising concentration of electrostatic forces. The fatty acids cover the surface of the amylose maintaining its structure linearized. After the NVT simulations, the best results of the previous step were introduced into the gallery formed by two layers of MMT-O. The system was simulated under isothermal-isobaric ensemble (NPT) to calculate the interlayer distances of clay. The results lead to the distance of 23.58 Å, very close to the distance observed experimentally by X-rays diffraction.

For simulations on larger time scales and molecular system size than atomistic scale, the DPD mesoscale technique was used. In it, specific portions of the original molecules constitute granules, which represent functional groups and/or groups of interest of each molecule. The parameters that govern the interactions between these granules are obtained through the results from molecular dynamics. First, the repulsion parameters (a_{ij}) between the granules were calculated and, based on them; the meso molecules were constructed for the DPD simulations. Fatty acid and amylose meso molecules were initially confined in cubic boxes and subjected to DPD dynamics for 1 million steps in reduced DPD units at 363 K. The fatty acid meso molecules aggregate, with all its polar heads turned for amylose meso molecules. The polar tails also aggregate, but they turn to the inner part of the coils that are constituted during the dynamic process. These systems were then introduced into galleries formed by two layers of MMT-O. The systems simulated by DPD dynamics had similar behaviors to those atomistic ones. For both methods, density profiles of the systems were calculated and higher and denser peaks were observed showing concentrations close to the MMT-O layers, which indicates attractive interactions between the polymer chains and the clay surface. Other more internal and smaller peaks represent the innermost molecules of the system. The convergence of simulation results with experimental observations indicates the validity of the chosen model, which may serve, in the future, for more effective simulations for even more complex systems.

Keywords: Montmorillonite; Polymer-clay nanocomposites (PCN); Molecular Dynamics (MD); Dissipative Particle Dynamics (DPD).

Capítulo 1

Introdução e objetivos

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Panorama

Os trabalhos de pesquisa desenvolvidos em prol deste doutoramento propõem-se a contribuir com novos conhecimentos em simulações computacionais e a conhecimentos já adquiridos experimentalmente sobre as interações entre argilas, amido/amilose e óleos vegetais. Devido às importantes diferenças provenientes destas classes moleculares, o desafio computacional, para simular o comportamento de conjuntos moleculares e parametrizar seus aspectos físico-químicos, pareceu-nos possível e bastante promissor.

Os conhecimentos experimentais destas moléculas, ao constituírem sistemas agregados, são relevantes por terem potencial interesse tecnológico e vêm do Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais (LabPoIN) do Instituto de Química da Universidade de Brasília, sob a coordenação da Profa. Dra. Maria José de Araújo Sales. Dentre as linhas de pesquisa desenvolvidas neste laboratório, a que foi inserida ao término de meu mestrado, ocasião em que a Profa. Maria José foi co-orientadora, já contava com denso estudo desenvolvido por uma de suas orientandas, Daniela Schlemmer, hoje doutora em Química. A Dra. Daniela estudou criteriosamente o óleo de pequi, em vista da criação de um nanocompósito polimérico termoplástico, biodegradável, contendo propriedades mecânicas reforçadas em relação ao amido puro. Este projeto despertou interesse para estudos teóricos, por ser computacionalmente ambicioso.

Portanto, o projeto computacional inicial buscava simular o sistema acima mencionado, e, em sequência, simular outros sistemas poliméricos potencialmente promissores. Devido aos conhecimentos quanto à estrutura de amido, polissacarídeo formado por amilose e amilopectina, e aos imensuráveis graus de liberdade que lhe seriam intrínsecos, unidos à complexidade de estudá-lo em superfície de contato formada pelo argilomineral montmorilonita (MMT), mais as caudas bastante flexíveis de ácidos graxos, a proposta de modelagem molecular atomística deu forma, progressivamente, ao decorrer deste trabalho, à proposta de modelagem em multiescala.

1.2. Estrutura do Trabalho

Neste texto, apresentamos os resultados da pesquisa em cinco (5) capítulos. O primeiro capítulo traz uma breve introdução, os objetivos e a estrutura do trabalho.

No segundo capítulo, é feita uma revisão teórica sobre os temas pertinentes ao trabalho, através de uma visão geral sobre a amilose, os ácidos graxos que compõem os óleos utilizados, em seguida os nanocompósitos, a MMT, os métodos de simulação atomísticos utilizados e o método em mesoescala DPD.

No terceiro capítulo, são detalhados os métodos e protocolos computacionais adotados. No quarto capítulo, são apresentados e discutidos alguns dos resultados obtidos. O

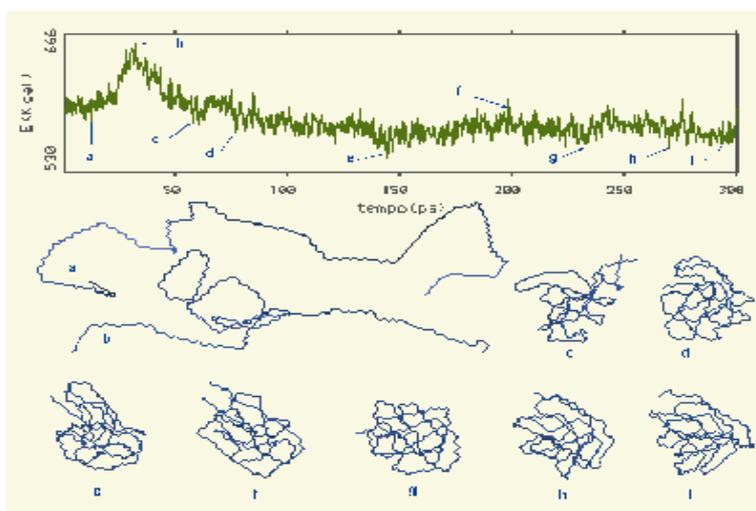
quinto e último capítulo apresenta as conclusões finais deste trabalho e, também, perspectivas para trabalhos futuros.

1.3. Atualidade da Pesquisa

Um polímero é considerado um sistema bastante complexo para ser simulado. As cadeias poliméricas, sejam elas lineares, ramificadas ou cíclicas, têm grandes massas molares médias (da ordem de 10^4 g·mol⁻¹ ou mais) e grande liberdade conformacional.¹ Em uma molécula com n ligações simples, por exemplo, o número de conformações possíveis pode ser definido como $n - 2$ ângulos de rotação sobre estas ligações, sendo que esse número pode ainda variar dependendo do tipo de ligação, impedimentos estéricos, ou de outra natureza.^{2,3}

Mesmo se os polímeros forem estudados isoladamente e em fase gasosa, como no caso de modelos de cadeias únicas, as ligações simples, usualmente contidas na cadeia principal de um polímero, implicam em liberdade de rotação interna para cada ligação, o que conduz a milhões de graus de liberdade.^{1,4} A Figura 1 apresenta um oligômero de polietileno formado por 100 monômeros (PE100), inicialmente alongado, submetido à trajetória dinâmica por 300 ps, a 300 K. As nove diferentes posições no espaço, cada qual devidamente identificada no gráfico de energia x tempo, nos permite apreender rapidamente o quanto um polímero pode ser flexível e se rearranjar no espaço.

(a)



(b)

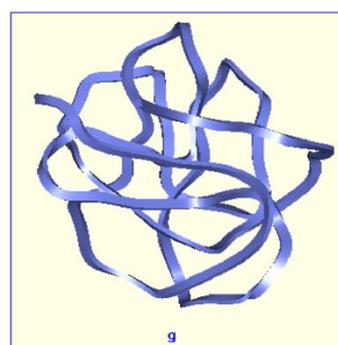


Figura 1. (a) Trajetória descrita pela dinâmica do PE100 conduzida a 300 K, por 300 ps. A partir de uma estrutura linear inicial, as imagens identificam flutuações conformacionais do momento em que a molécula começa a se retorcer e enovelar (*folding*) (a, b), e chega, progressivamente, a organizações lamelares mais precisas (c - i). (b) Estruturação hexagonal do P100 (g). Adaptada de M.A.S. Prado,^{1,2,3} com permissão.

O interesse do uso de compostos poliméricos para ciência de materiais volta-se, grosso modo, para a possibilidade de se obter compostos de baixa densidade e propriedades como elasticidade, maleabilidade e baixo custo.^{5,6} Porém, esses compostos possuem, em grande parte, propriedades térmicas e mecânicas inferiores, quando comparados a outros, como os advindos de metais.⁵

A incorporação de outros compostos químicos aos polímeros pode melhorar suas propriedades mecânicas, como abrasão, resistência ao estresse, ao cisalhamento, etc.⁷ Esses compostos podem ser, por exemplo, óxidos, hidróxidos e silicatos.⁸ Dependendo do tipo de incorporação, o material resultante é denominado compósito.^{5,9} A palavra compósito significa, de um modo geral, “feito de duas ou mais partes diferentes”.⁷ Pela definição, um material compósito consiste na união mecânica de dois ou mais materiais de propriedades físicas diferentes que conduzem à obtenção de um novo material que, em consequência, possui propriedades melhores do que seus componentes formadores.¹⁰⁻¹² Um material compósito consiste de uma ou mais fases descontínuas, denominadas de reforços^a, distribuídas em uma fase contínua existindo uma interface clara entre elas. O reforço, normalmente é escolhido por ter propriedades mecânicas mais proeminentes do que as da fase contínua que, por sua vez, protege, distribui e transfere ao reforço qualquer carga externa a este aplicada.^{10,12}

Exemplos comuns de reforços introduzidos a sistemas poliméricos provêm de argilas minerais, fibras vegetais, talco, carbonato de cálcio, etc.^{5,9,11} O desenvolvimento de compósitos poliméricos resultou em grandes avanços para a ciência dos materiais,^{5,9,11} porém, para atender às necessidades da indústria de novos materiais com propriedades mais otimizadas, se faz necessária a incorporação cada vez maior de materiais, às vezes superior a 40% em peso.^{5,7,11} Para que um melhor desempenho possa ser alcançado, maiores concentrações de reforços devem ser empregados, o que leva a um aumento na densidade do compósito e perda de outras propriedades do polímero original.^{7,9,11} Dessa maneira, o melhoramento das propriedades dos compósitos fica limitado, com propriedades sendo obtidas em detrimento de outras. Pode-se obter um material rígido ao custo da perda de tenacidade ou um material tenaz ao custo da perda de transparência, por exemplo.^{5,7,9}

Nas últimas décadas, contornou-se essa situação com a adição de reforços com proporções na escala nanométrica, os chamados nanocompósitos. Para ser considerado um nanocompósito, ao menos uma das proporções do reforço deve estar na escala nanométrica. Nesse material, a adição de reforços a níveis iguais ou inferiores a apenas 5% (em peso)^{5,8} pode acarretar uma melhoria de propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância à chama e estabilidade dimensional dos materiais, devido à dispersão desses reforços na matriz, resultando em um aumento na tensão superficial.^{2,5,11,13-15}

A área de pesquisa em nanocompósitos poliméricos cresceu bastante desde a década de 90, chegando a mais de 4,6 mil artigos publicados no ano de 2015, e cerca de 5,0 mil em

^a(*) Em engenharia de materiais, o termo *filler* é comumente traduzido como carga. Em simulações computacionais, como é o caso deste trabalho, o termo "*carga*" tornou o texto bastante confuso, em determinados parágrafos, razão pela qual o substituiremos por "*reforço*", como termo técnico. Isto ocorre porque, no estudo atomístico, há parâmetros importantes de cálculo que dependem de uma correta parametrização para as cargas atômicas parciais (aquelas distribuídas por todos os átomos das moléculas) e para as cargas formais (como aquelas dos íons). O uso simultâneo do termo carga, referenciando-se às três diferentes situações inviabilizaria a compreensão do texto.

2017, totalizando 14.768 artigos no período, de acordo com a busca pelos termos *polymer nanocomposites* feita na base de dados *Web of Science*.¹⁶

Dentre os reforços mais utilizados para a produção de nanocompósitos poliméricos estão os argilominerais. A classe dos silicatos tem grande importância, pois quase 40% dos minerais comuns são silicatos.^{5,8,17} Diversos silicatos são utilizados, por exemplo, a hectorita, fluorohectorita, saponita, etc., porém, o silicato com maior interesse comercial é a montmorilonita (MMT) que pertence à família dos 2:1 filosilicatos. Sua estrutura cristalina consiste em um empacotamento de duas camadas tetraédricas de sílica com uma camada octaédrica de alumina, com a eventual substituição de alumínio por magnésio. Essa substituição de alumínio por magnésio gera um desbalanceamento de cargas que é corrigido pela presença de cátions metálicos como o Na^+ , Li^+ , Cs^+ , etc (Figura 2).¹⁸ O empacotamento dessas camadas faz com que se forme uma galeria entre as mesmas.¹⁹⁻²¹

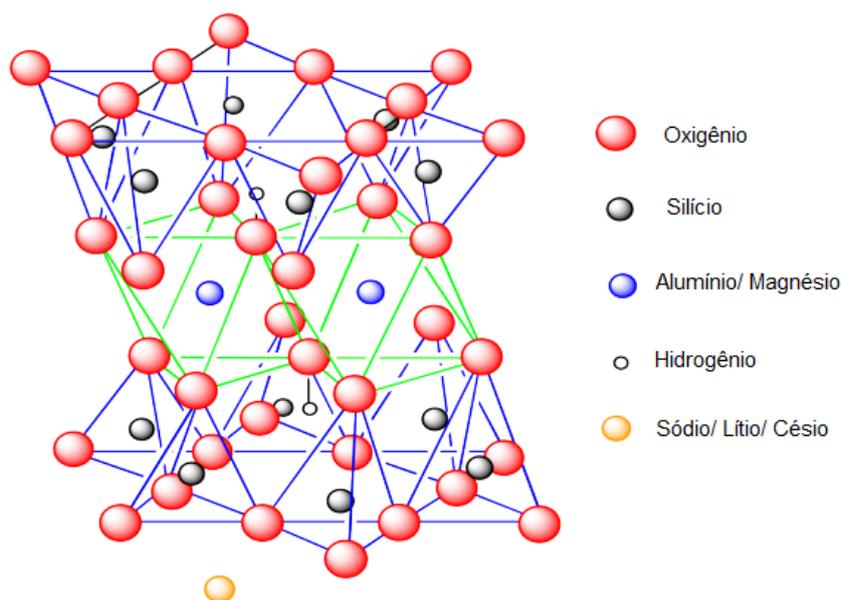


Figura 2. Estrutura teórica da MMT. Os traços em azul são as arestas das estruturas tridimensionais tetraédricas e, em verde, as estruturas octaédricas. Adaptada de C.P. Schaller.¹⁸

As vantagens de usar a MMT e os minerais de sua classe para a produção de nanocompósitos são devidas à sua habilidade de produzir estruturas esfoliadas e à facilidade de funcionalização de sua superfície. Essas estruturas esfoliadas fornecem grandes áreas superficiais, levando a um aumento das propriedades finais do nanocompósito. Já a funcionalização dessas superfícies facilita a interação dessas estruturas com as matrizes poliméricas e seus componentes.^{8,19}

Grande parte da produção de nanocompósitos polímero/argilominerais é destinada às indústrias aeronáutica, automotiva e de embalagens.^{5,9,22,23} A indústria automobilística foi a pioneira no uso de nanocompósitos de polímero/argila, uma vez que estes nanocompósitos apresentam rigidez, resistências térmicas e mecânicas interessantes para a fabricação de peças.^{5,15,22} Toyota e General Motors foram as primeiras indústrias a usarem nanocompósitos comercialmente em veículos.^{22,23}

Na indústria de embalagens, nanocompósitos de *nylon* são usados para a produção de garrafas PET e filmes para embalagens de alimentos, por possuírem propriedades de barreira para O₂ e CO₂ superiores àquelas de plásticos comuns. Na Europa e EUA, nanocompósitos poliméricos são usados em embalagens de bebidas, laticínios e carne, tendo em vista que estes materiais apresentam um aumento na flexibilidade e resistência à ruptura, assim como um bom controle de umidade, aumentando o tempo de prateleira dos produtos acondicionados.²⁴⁻²⁶

No setor de energia, os nanocompósitos poliméricos afetam positivamente a criação de formas energia sustentável, oferecendo novos métodos de extração de energia a partir de fontes de baixo custo.²⁷⁻²⁹ Um exemplo são as membranas de celas combustíveis,^{28,30} painéis de energia solar,^{28,31} reatores nucleares³² e dessalinizadores.³³

Na indústria biomédica, seu uso é feito em uma ampla gama de aplicações por conta de sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e propriedades mecânicas.³⁴⁻³⁶ Por esta razão eles podem ser aplicados na engenharia de tecidos biológicos,³⁷⁻⁴⁰ prótese e reparo de tecidos ósseos,^{35,41} controle de liberação de medicamentos,⁴² aplicações odontológicas, entre outras.⁴³

Para produzir esse tipo de material é necessária a escolha correta da matriz e dos reforços para o tipo de melhoria da propriedade desejada, incorrendo no aumento do tempo de pesquisa e dos custos envolvidos, o que pode tornar o desenvolvimento pouco atrativo para a indústria. Junto à evolução extremamente rápida de computadores, os métodos e algoritmos matemáticos envolvidos nas simulações computacionais, nas previsões de comportamento de sistemas, nas propriedades físico-químicas, mecânicas e ópticas, tomaram impulso significativo, desde 1990. Pode-se afirmar que o principal objetivo do uso de simulações computacionais em ciência de materiais é a rápida e precisa previsão de propriedades de novos materiais antes de sua produção.^{19,44-46}

1.4. Estudos Computacionais de Nanocompósitos

Os métodos computacionais representam uma interface entre os conhecimentos científicos desenvolvidos pela matemática, física, química e, em geral, pelas ciências dos materiais, constituindo uma área em grande expansão para o desenvolvimento de novos materiais.^{2,3,19,47-49} E, para desenvolver novos materiais em composições que tragam novas propriedades, é essencial que estas possam ser previstas antes da preparação, processamento e caracterização. Estes quesitos são de particular importância no campo de nanocompósitos poliméricos, em que as propriedades do material variam dependendo do reforço e da matriz utilizada. Do momento em que as indústrias decidiram-se por investir na pesquisa, na busca por soluções de problemas estruturais e na previsão do comportamento e das características de novos materiais, o que significa um uso em larga escala dos métodos computacionais, foi essencial que campos de forças mecânico-moleculares fossem aperfeiçoados.^{4,50,51}

Wang *et al.*⁴⁸ utilizaram o método da Dinâmica Molecular (MD) no estudo da interface entre o polissacarídeo xiloglucano (XG) em sua forma natural e modificada e superfícies de MMT em água (explícita). O trabalho mostra que o processo de adsorção é causado por uma

variação de entalpia. A estrutura molecular também tem um papel importante, pois o XG natural tem uma adsorção maior em MMT do que o XG modificado.

Ghavami *et al.*⁵², por meio de MD e análise experimental por difração de raios-X (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia no infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR), estudaram o impacto da absorção secundária de hidrocarbonetos na morfologia entre placas de MMT organo-modificadas e quantificou as interações entre os componentes do sistema. Os resultados mostraram que houve expansão do espaçamento de galeria da MMT devido à adição de moléculas orgânicas.

Estudos de MD e experimentais feitos por Strasak *et al.*⁵³ mostraram que há uma dependência não linear entre o espaçamento d (d -spacing) com a quantidade de dendrímeros no espaço entre placas de MMT no intervalo. O estudo confirmou que existem áreas na estrutura em que o espaçamento d depende da concentração de dendrímeros em uma relação constante, em acordo com observações experimentais por XRD, espectrometria de massas com ionização por *electrospray*, ressonância magnética nuclear (NMR) e análise termogravimétrica (TG).

Os estudos computacionais de sistemas poliméricos podem auxiliar, por exemplo: - na previsão das estruturas; - de seus diferentes estados energéticos; - de seus processos reativos internos; - na previsão de seus comportamentos frente às alterações às quais os sistemas seriam submetidos; - de suas propriedades físico-químicas, elétricas, ópticas, entre outras.^{52,54-56} Estes pontos envolvem a previsão dos estados do sistema em seus níveis de mais baixas energias; a previsão da energia livre relativa de diferentes estados e, também, a previsão de processos dinâmicos de diferentes estados.¹⁻³

Sabendo que polímeros são macromoléculas relativamente complexas, cuja estrutura varia entre o nível atômico, que engloba cada ligação dentro de uma cadeia polimérica, até escalas de comprimentos maiores com as conformações da macroestrutura, que podem possuir dezenas de nanômetros,^{1,57,58} no caso de misturas e soluções desses materiais, as escalas de comprimento podem variar de escalas nanométricas para micrométricas, milimétricas e maiores. No entanto, para a análise de propriedades de materiais, a escala de tempo de cálculo pode variar de femtosegundos ($1,0 \times 10^{-15}$ s), passando por milissegundos, podendo atingir segundos e horas, dependendo do tipo de sistema estudado e da propriedade que se deseja analisar.^{44,56,59}

A adição de nanopartículas torna essa situação ainda mais complexa. Por exemplo, para se estudar propriedades elásticas de nanocompósitos, a escala de tempo apropriada está entre microssegundos e segundos.^{44,60} Nenhum algoritmo consegue abranger essa escala de tempo e ainda de comprimento simultaneamente.⁶¹ Uma abordagem promissora para a solução desses problemas é a integração de diferentes métodos e teorias, no que concerne a denominada "modelagem molecular em multiescala", que nos últimos anos tornou-se uma importante ferramenta para a resolução de problemas em pesquisa computacional de materiais,^{21,60} - o que, por sua vez, contribui significativamente para a resolução de problemas experimentais. Esta abordagem possibilita a aplicação de um protocolo que vincula as escalas

de comprimento e de tempo e a consequente vinculação de métodos computacionais, possibilitando a previsão de propriedades físico-químicas e mecânicas.^{60,62,63}

Os métodos computacionais mais comuns que englobam a escala atômica são Mecânica Molecular (MM), Dinâmica Molecular (MD) e Monte Carlo (MC). Enquanto, os métodos em mesoescala mais utilizados são a Dinâmica de Partículas Dissipativas (DPD), a Dinâmica Browniana (BD), o *Lattice Boltzmann* (LB), a Teoria Dependente do Tempo de Ginsburg-Landau (TDGL) e a Teoria do Funcional de Densidade Dinâmica (DDFT)^{58,63,64}

Dos métodos acima apresentados, o método de DPD é especialmente atrativo por se assemelhar ao método de MD, sendo ambos baseados em partículas, com a diferença que o DPD trata de escalas de tempo e comprimento maiores do que a MD. O método de DPD é um método de simulação de mesoescala que fornece um algoritmo com hidrodinâmica para o estudo de sistemas granulados (*coarse grained*) em escalas de comprimento e de tempo longas.⁶³⁻⁶⁵ Neste método, os átomos e as moléculas não estão representados diretamente. Conjuntos de partículas são representados como grânulos que se movem de acordo com a equação de Newton e interagem dissipativamente por meio de leis de força simplificados.^{58,63-65}

Em DPD, para se obter os parâmetros de interação dissipativa entre os grânulos é necessário calcular as energias de interação entre os componentes do sistema. Essas energias são calculadas por meio de simulações atômicas, como a MM e MD, criando-se, assim, uma transição entre a escala atômica e a mesoescala (Figura 3).

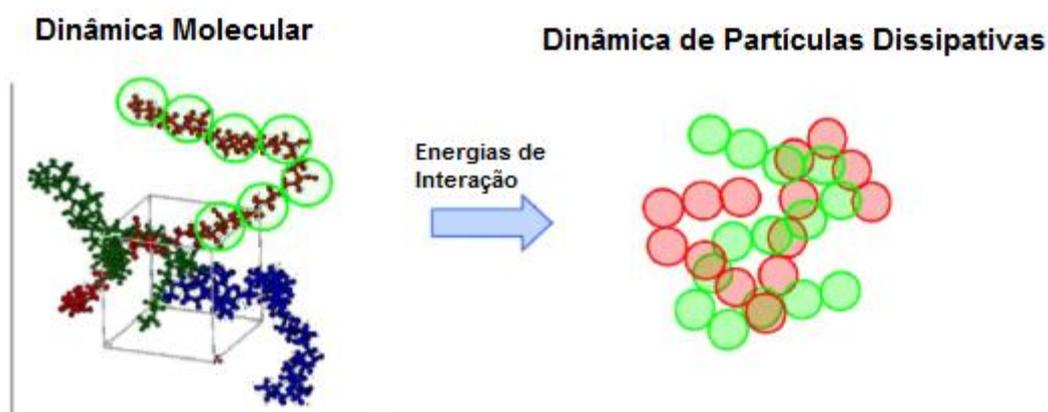


Figura 3. Representação da transição entre a escala atômica e a mesoescala. Adaptada de Scocchi *et al.*⁶⁶

Diversos trabalhos têm sido publicados a respeito de polímeros por DPD. O método DPD foi utilizado por Otto *et al.*⁶⁷ para o estudo do perfil de liberação de flavonóides dispersos em polietilenoglicol em meio aquoso. Os pesquisadores observaram que o método previu satisfatoriamente o perfil de liberação do sistema, quando seus resultados foram comparados aos dados experimentais.

Maurel *et al.*⁶⁸ investigaram as interações entre cadeias de 1,4-cis-polibutadieno simulando polímeros fundidos e superfícies de sílica. Nesse estudo, os autores observaram que as cadeias poliméricas têm fortes interações intermoleculares com a superfície de sílica e se aglomeram quanto mais próximas estiverem dessa superfície. Os mesmos autores,⁶²

trabalhando com a simulação de diversos polímeros como poli-dimetilsiloxano (ou dimeticona), polibutileno e *cis*-1,4-polibutadieno desenvolveram uma técnica híbrida entre o método DPD e a Inversão de Boltzmann Iterativa com o intuito de simular propriedades termomecânicas de polímeros fundidos. O método se mostrou viável para os polímeros escolhidos.

Kacar *et al.*⁶⁹ trabalharam com DPD para a previsão da temperatura de transição vítrea (T_g), do módulo elástico e do módulo de Young de polímeros reticulados. Esse estudo encontrou, em geral, valores de acordo com a literatura embora algumas medidas diverjam dos valores simulados, devido ao tempo de relaxação mais lento das ligações cruzadas presentes nos retículos e do uso de um campo de forças não especializado.

Utilizando simulações atomísticas, Scocchi *et al.*⁷⁰ estimaram os parâmetros de interação de DPD para um sistema granulado (*coarse graining*) de *nylon-6*/argila. Usando estes parâmetros de interação baseados em dados obtidos por simulações atomísticas, obtiveram valores de propriedades estruturais comparáveis com valores observados experimentalmente.

O método DPD foi aplicado por Toth *et al.*^{21,50} na obtenção de parâmetros de entrada para métodos de macroescala no estudo de diferentes nanocompósitos de polímero e argilominerais (*Polymer Clay Nanocomposites* - PCN). Nesse estudo, os autores trabalharam com um protocolo partindo da escala atomística para obter parâmetros de DPD, que resultaram em perfis de densidade que geraram os parâmetros de entrada para cálculos de métodos elementos finitos (macroescala). Eles observaram que os métodos de macroescala são os mais indicados para o estudo de propriedades macroscópicas.

Santese *et al.*⁶¹ utilizaram o método de Toth para o estudo de diferentes PCNs e obtiveram êxito no cálculo de algumas propriedades físico-químicas dos sistemas estudados, porém, observaram uma grande dificuldade nos cálculos das interações interfaciais polímero-nanopartícula e da morfologia desses compostos, o que gerou alguns desvios.

Concilio *et al.*⁷¹ utilizaram o DPD para estudar propriedades mecânicas de redes poliméricas de alginato/gelatina (A/G) e água em diferentes composições. Os resultados foram validados experimentalmente e observou-se que as previsões feitas por DPD se confirmaram para a viscosidade em compostos com 3% de alginato e 2% de gelatina, em 95% de água.

O método foi utilizado por Ketkaew e Tantirungrotechai⁷² para prever as propriedades mecânicas de nanocompósitos de polisopreno (PI) e nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT). Foi observado que o DPD falhou em prever a variação do módulo de Young, com relação ao aumento da concentração de SWCNT, tornando-se necessária a utilização em conjunto com o método de potencial repulsivo segmental modificado (mSRP), para a descrição correta do sistema.

Lin *et al.*⁷³ estudaram, por simulação multiescala DPD combinada a métodos de elementos finitos (FEM), propriedades morfológicas e mecânicas do nanocomposto formado por poli(metil metacrilato) (PMMA) reforçado com grafeno. O DPD foi utilizado como ponte para o FEM com o intuito de estudar as propriedades mecânicas do nanocomposto.

Na última década, o estudo em mesoescala focado em nanocompósitos de polímero e argila tem recebido considerável atenção dos pesquisadores. O método de DPD tem tido maior

relevância, considerando-se a literatura científica, por ser relacionado com o método atomístico de MD, amplamente utilizado.^{58,74}

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é o de compor estratégia de cálculos que possa ser usada para a previsão de novos PCNs com biopolímeros naturais, principalmente, ao se usar óleos da flora brasileira. Para isto, a sequência de algoritmos, os protocolos de cálculos e a intrínseca obtenção de parâmetros computacionais necessários à definição desta estratégia serão detalhados no Capítulo 2, que versa sobre "Métodos". Com esta sequência, pretende-se que pesquisadores interessados na concepção de novos materiais possam compor misturas e testá-las computacionalmente, verificando assim se o resultado da composição se superpõe ao que se deseja do comportamento físico-químico dos materiais, antes de estes serem formulados experimentalmente.

1.5.2. Objetivos Específicos

- Caracterização estrutural dos materiais de partida: amilose, ácidos graxos formadores do óleo de pequi e MMT por métodos atomísticos (MM e MD).
- Estudo atomístico de sistemas contendo amilose e ácidos graxos.
- Estudo atomístico de sistemas contendo amilose, ácidos graxos e água.
- Estudo em mesoescala dos sistemas estudados.

Capítulo 2

Fundamentação teórica e revisão bibliográfica

2. PORQUE A MISTURA DE CLASSES MOLECULARES PODE CONDUZIR A SISTEMAS ALTAMENTE COMPLEXOS DO PONTO DE VISTA DE SIMULAÇÕES?

2.1. Amido

O termo polímero é usado para designar macromoléculas, naturais ou sintéticas, formadas pelo encadeamento repetitivo, ordenado ou não, de subunidades estruturais, (denominadas monômeros ou resíduos).^{1,3} As cadeias formadas são longas e seus resíduos podem se repetir milhares, às vezes, milhões de vezes. Cada uma destas cadeias pode se organizar, umas em relação às outras, quando em um mesmo material, de forma justaposta ou enovelada.^{2,3} As propriedades poliméricas dependem, fundamentalmente, do(s) tipo(s) de monômero(s) envolvidos em sua composição, da natureza da junção estrutural que formará o conjunto macromolecular e do grau de polimerização. As altas massas molares e a diversidade estrutural lhes confere vasta gama de propriedades físicas e químicas; características próprias e comportamentos extraordinários, que continuam despertando interesse científico e tecnológico de amplitude inimaginável.

Há de se fazer, inicialmente, a diferenciação dos termos: polímeros, polissacarídeos e biomacromoléculas, porque, para as simulações computacionais esta é uma diferenciação importante. Todas as três classes constituem polímeros. Os polissacarídeos são, também, biopolímeros. No entanto, genericamente, denominam-se polímeros aqueles que foram obtidos via síntese laboratorial. Os polissacarídeos são polímeros naturais, com os monômeros encadeados através de ligações glicosídicas, as quais necessitam de parâmetros especiais para serem computacionalmente simuladas; as proteínas, DNA e RNA são, também, polímeros naturais, são biomacromoléculas formadas pelo encadeamento de aminoácidos e ácidos nucléicos, respectivamente, e estes encadeamentos necessitam de outros parâmetros específicos para que possam ser corretamente simulados.^{24,75-77}

Em um polímero, a direção assumida por uma ligação qualquer é influenciada diretamente pela direção da ligação anterior e pela estrutura da unidade de repetição da cadeia. Ligações mais distantes também podem ser influenciadas pela orientação relativa, porém, de maneira mais fraca (Figura 4).¹⁻³ As dimensões de uma cadeia polimérica são influenciadas pelos ângulos de ligação entre seus diversos monômeros e pelas interações diversas entre os átomos e grupos químicos pertencentes à sua estrutura. Estas interações representam forças de repulsão estéricas (interações de curto alcance) e interações de *van der Waals* entre segmentos da cadeia polimérica (interações de longo alcance).^{2,3}

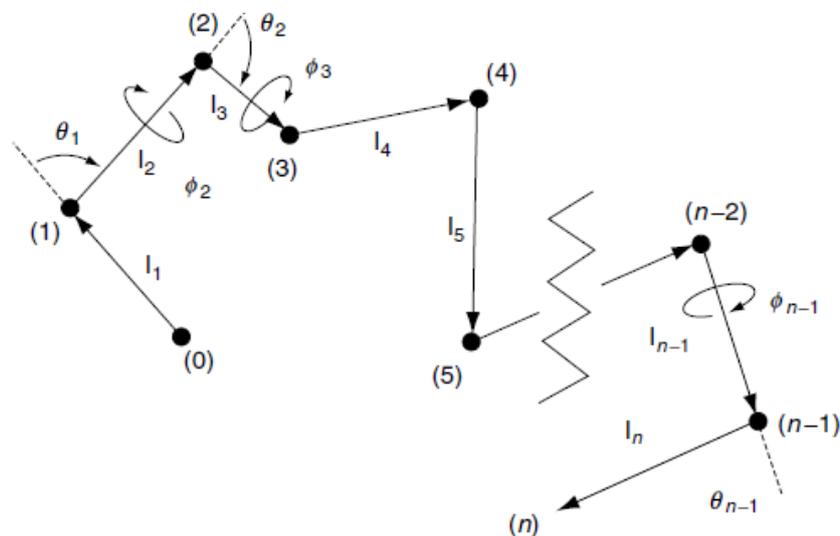


Figura 4. Cadeia polimérica composta por n ligações. Ângulos ϕ são definidos como ângulos complementares e l , seu comprimento. Adaptado de Scocchi *et al.*³

A energia do sistema depende das interações inter e intramoleculares entre átomos ou grupos atômicos ligados e não ligados, e, dentre as diversas configurações possíveis, apenas algumas são favoráveis do ponto de vista energético. As distribuições destas conformações são governadas pelas leis da termodinâmica e da mecânica estatística. Conformações de menor energia são representadas pelo fator de Boltzmann, $e^{(-E/kT)}$, em que E é a energia da molécula em uma determinada conformação, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.^{55,78} A conformação de uma molécula é, portanto, o resultado de todas as interações intra e intermoleculares. Caso dois átomos ou grupos atômicos se aproximem muito, ocorrerão interações repulsivas, o que elevará consideravelmente a energia, fazendo com que o fator de Boltzmann elimine estas conformações. Caso as forças atrativas e repulsivas se compensem, haverá diminuição da energia.³

Os sistemas poliméricos podem ser estudados em diversas situações, dentre elas, cadeias isoladas; cadeias envolvidas por solventes; cadeias envolvidas por outras moléculas, ou por outras macromoléculas, considerando-se a diferenciação descrita no segundo parágrafo deste item. No caso de uma cadeia isolada, haverá a maximização de contatos intramoleculares e, por consequência, conformações estáveis de formas esféricas ou alongadas poderão ser obtidas. Moe *et al.*⁷⁹ mostraram que uma cadeia isolada (no vácuo) comporta-se como uma típica cadeia não perturbada. Nos outros casos, a presença de interações intermoleculares diminui fortemente a energia das moléculas, alterando as conformações de menor energia.⁷⁹

Polímeros são largamente utilizados pela indústria na produção de peças e componentes para indústria automotiva, aeroespacial, de embalagens, têxtil, biomédica e em conjunto com outros materiais na construção civil entre outros.⁸⁰ A grande maioria dos polímeros utilizados por essas indústrias, como o polietileno, policloreto de vinila, *nylon*, Teflon®, etc..., provém de fontes não renováveis, como o petróleo. A busca por alternativas a estes materiais poliméricos tem gerado um número crescente de estudos relacionados à produção de materiais biodegradáveis e, dentre eles, há um grande foco em materiais obtidos

por fontes naturais renováveis para a produção de materiais descartáveis para substituir aqueles de difícil reciclagem.⁸¹⁻⁸³ Biopolímeros são promissores pois, além de serem passíveis de substituir recursos não-renováveis, são abundantes na natureza e podem reduzir resíduos gerados. Dentre os biopolímeros, estão os polissacarídeos amido, celulose, quitina e quitosana, largamente estudados para aplicações em embalagens, materiais descartáveis e materiais biocompatíveis.^{9,24,37,82-86}

A importância destas indústrias exemplifica a necessidade de se compreender profundamente o comportamento das cadeias poliméricas para que este conhecimento possa contribuir para o desenvolvimento de novos materiais e para a previsão de suas propriedades.

O amido é um polissacarídeo de origem vegetal composto por unidades de glucose $C_6H_{12}O_6$.^{b 86-89} É o principal carboidrato de reserva de substâncias de plantas superiores, principalmente encontrado em cereais (30-70% de matéria seca; em tubérculos (60-90%); e em leguminosas (25-50%). É composto por uma mistura de dois homopolímeros estruturalmente diferentes, que pertencem à família dos polissacarídeos: a amilose e a amilopectina.⁸⁶⁻⁸⁹

A amilose é um polissacarídeo linear, com ramificações curtas, constituído de resíduos D-glucopiranosose ligados por ligações α -1,4, composta por 500 a 6.000 unidades de D-glucose,⁸⁶⁻⁸⁹ o que conduz a uma massa molar entre 10 e 10^2 $kg \cdot mol^{-1}$. Considera-se que a maioria dos amidos é constituída por percentuais de amilose que variam entre 15 e 30%.⁸⁶⁻⁸⁹ Este percentual difere de acordo com a fonte botânica e pode ser de 0 a 70%. É essencialmente linear por apresentar menos de 1% de ramificações com ligações glicosídicas α -(1-6).

A unidade de glucose, o D-glucopiranosose existe em duas formas anoméricas denominadas "OH α -anomérico", quando o grupo hidroxila está na posição axial, ou "OH β -anomérico", quando está na posição equatorial (Figura 5).

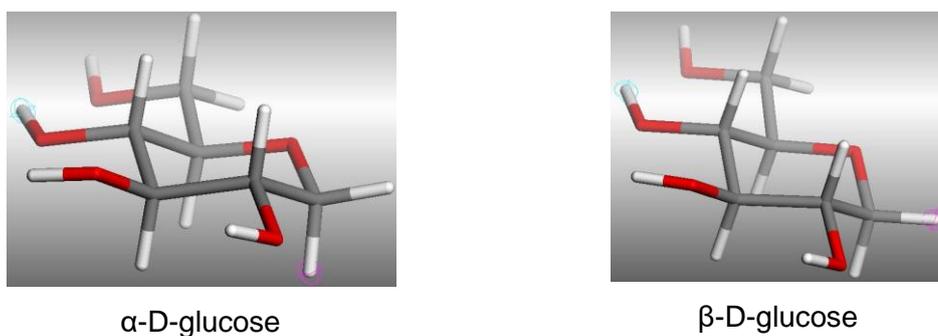


Figura 5. Monômeros de α -D-glucose e β -D-glucose.

^bDe acordo com observação solicitada por minha orientadora, glucose é, inexplicavelmente, chamada de glucose, em português do Brasil. Em Portugal, nos USA, no Reino Unido, na França, o termo é glucosa. A ligação glicosídica é uma ligação entre quaisquer "oses" e a ligação glucosídica seria o vínculo entre dois monômeros glucose. Quanto às denominadas "ligações de hidrogênio", corrente em português, também, não têm razão de ser. Seria mais correto se escrever "ligações feitas através de um átomo de hidrogênio". Na impossibilidade de tal extensão, "ligações de hidrogênio" seria um termo técnico mais razoável.

Os carbonos da molécula de glucose são numerados de C₁ a C₆, a partir do átomo à direita do oxigênio intracíclico. O C₅ está ligado a este oxigênio e o sexto átomo de carbono é exocíclico. No caso do amido, a unidade monomérica é a α-D-glucose. A forma β-D-glucose pode ser encontrada, por exemplo, na celulose.⁹⁰ Ao se unir para formar o amido, o encadeamento se dá através da interação do C₁ de um monômero, com o C₄ de outro monômero (Figura 6) e as unidades de glucose são, portanto, ligadas em α-(1-4).

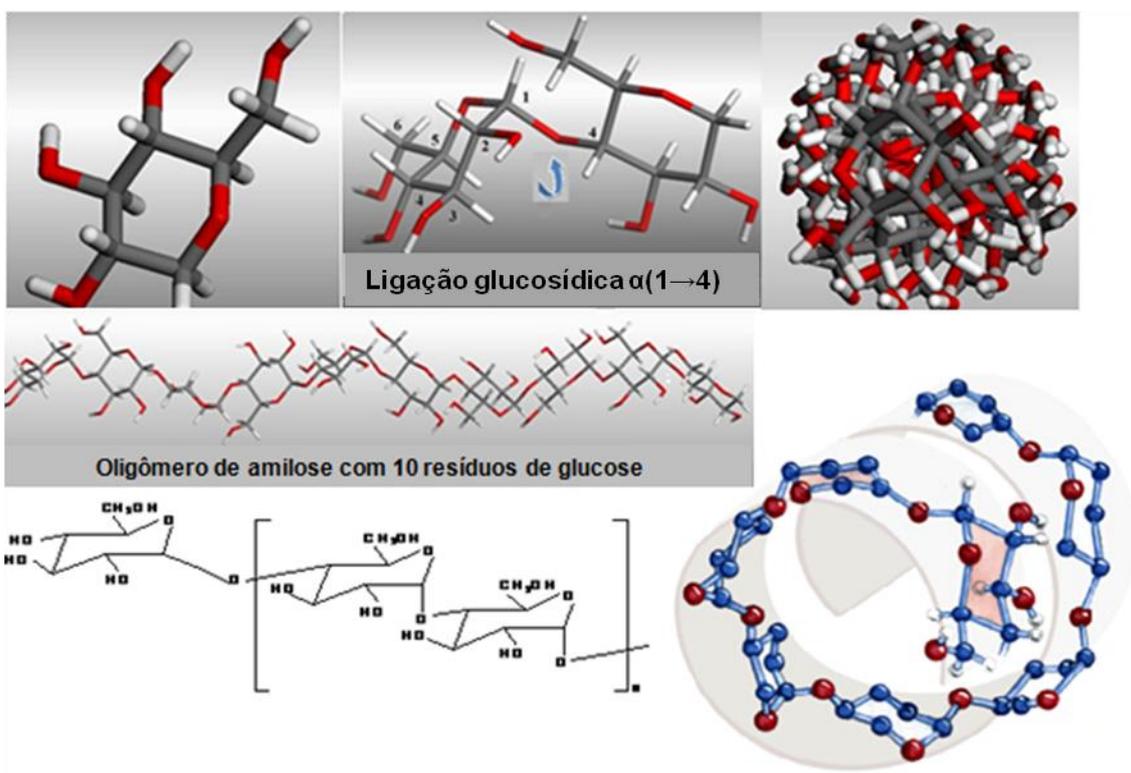


Figura 6. Ligações glicosídicas α(1,4) entre unidades de D-glucose conduzindo à polimerização da amilose e a representação de sua estrutura helicoidal.⁸⁷ Código de cores: C = cinza; H = branco; O = vermelho.

Como já mencionado anteriormente, a amilose nativa apresenta graus de polimerização de 500 a 6.000 que variam de acordo com a origem botânica da molécula e cristaliza na forma de hélice dupla.⁸⁶⁻⁸⁹

A forma da cadeia de amilose é linearizada e é disposta, na maioria das vezes, em uma hélice, estabilizada por ligações de hidrogênio, com 7 ou 8 unidades por revolução.

Por possuir grupos hidroxila, as cadeias tendem a se orientar de modo paralelo (Figura 7), aproximando-se a distâncias suficientes, para permitir a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila intercadeias.⁸³ A superfície da hélice é hidrofóbica, formando complexos com lipídios e iodo, este último sendo utilizado para a determinação do teor de amilose.⁸⁶⁻⁸⁹

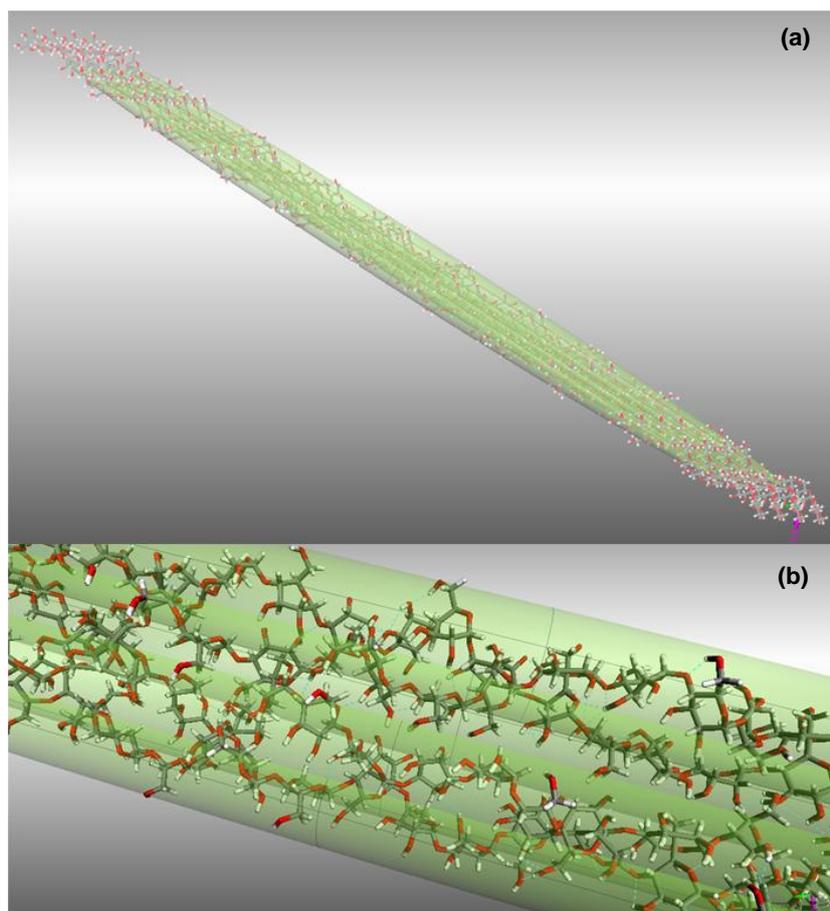


Figura 7. (a) Exemplo simulado da hipotética estruturação de 4 oligômeros de amido. (b) Ampliação de segmento do modelo apresentado na Figura 6. Cada cadeia está envolta em elipse, para melhor visualização das disposições espaciais. Computacionalmente, a visualização de macromoléculas linearizadas se tornará mais e mais complexa.

A existência de cadeias lineares de amilose e a flexibilidade induzida por ligações α -(1-4) lhe confere a capacidade de complexar muitas moléculas hidrofóbicas, tais como ácidos graxos, iodo molecular ou tensoativos.⁷ Quando estes tipos de moléculas e a amilose são dissolvidas, instantaneamente ocorre um arranjo helicoidal da cadeia macromolecular criando uma cavidade que aloja a molécula hidrófoba. Todas as hidroxilas equatoriais dos resíduos de glucose estão voltadas para a face externa da hélice e criam, em seu interior, uma cavidade hidrófoba de 4,5 Å de diâmetro.⁸⁶⁻⁸⁹

A amilopectina é um polímero altamente ramificado constituído por resíduos D-glucopirranose ligados por ligações glicosídicas α -(1-4), exceto nos pontos de ramificação, nos quais elas podem ser α -(1-6) (em geral, aproximadamente 5 a 6% das ligações glicosídicas são α -(1-6) e contêm de 10.000 - 100.000 moléculas de D-glucose, o que conduz a uma massa molar de 10^6 - 10^8 Dalton (Figura 8).⁸⁶⁻⁸⁹ As cadeias podem conter até 106 resíduos de glucose, o que as coloca entre as maiores moléculas presentes na natureza.⁸⁷

A estrutura morfológica desses carboidratos difere em tamanho e forma devido às diferentes ligações glicosídicas, mas, também, porque o amido consiste em entidades granulares semicristalinas que provêm da organização dos seus dois componentes.⁸⁶ Em seu estado nativo, a amilose e a amilopectina estão associadas a entidades granulares

semicristalinas chamadas grânulos de amido, cujo tamanho varia entre 1 a 100 μm ; à morfologia - que pode ser esférica, lenticular (em forma de lente), poliédrica, ...; à composição; à posição do hilo (ponto de partida para o crescimento dos grãos), todos dependentes de sua origem botânica.⁸⁶⁻⁸⁸

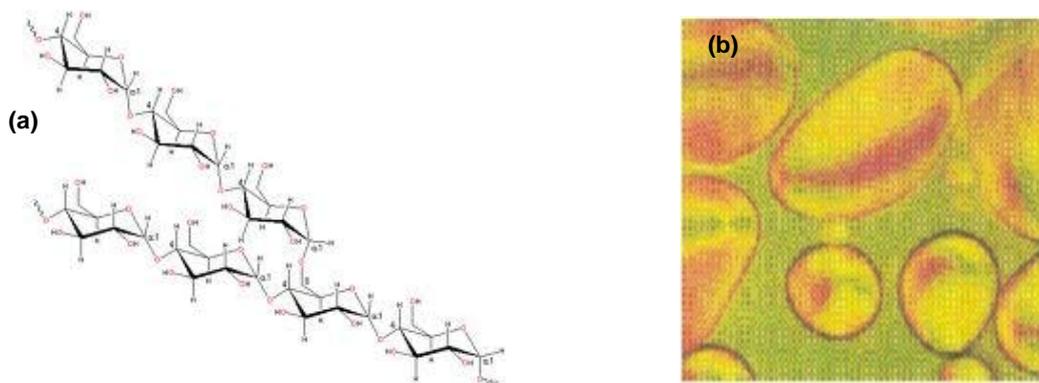


Figura 8. (a) Segmento estrutural 2D da amilopectina e (b) grânulos de amido de batata. Adaptada de D. Schlemmer.⁷

Os grânulos de amido possuem certa cristalinidade que varia de 15 a 45%,⁸⁶⁻⁸⁹ onde grânulos de diferentes tamanhos apresentam cristalinidades diferentes. Essa cristalinidade proporciona a geração de filmes rígidos e quebradiços, o que, salvo para a utilização como reforço (*filler*), na produção de compósitos,^{7,8,29,83} não são interessantes para a produção de filmes flexíveis.

A obtenção de um plástico de amido depende da destruição da estrutura cristalina dos seus grânulos e, para isso, normalmente se adiciona água ao sistema sob aquecimento. A combinação de água e calor proporciona a gelatinização do sistema, que nada mais é do que a destruição de sua organização granular.⁸⁸ A água adicionada, sob aquecimento, diminui a T_g e a temperatura de fusão (T_f) do material. Porém, com a diminuição da temperatura e secagem do material, a T_f pode aumentar, ficando próxima à temperatura de degradação do material.^{7,86-89} Para evitar este problema, aditivos, chamados de plastificantes, são adicionados ao sistema.^{7,15} Esses aditivos alteram sua viscosidade, modificando a T_g , a T_f , e, conseqüentemente, suas propriedades físicas.

A alteração proporcionada pela adição de plastificantes permite a manipulação do amido como um material termoplástico extremamente atrativo. Este material, por ser biodegradável e se decompor em resíduos atóxicos, pode significar uma interessante alternativa de baixo custo para a substituição de plásticos não biodegradáveis de vida útil curta.⁸¹⁻⁸³

2.2. Ácidos graxos

O uso de óleos de origem vegetal, como plastificantes, tem sido frequente na busca por materiais biodegradáveis.^{7,15,83,91} Nesse contexto, o termo óleo é usado para descrever

triglicerídeos, os quais, à temperatura ambiente, são líquidos. Esses óleos, comumente, possuem em sua composição, ácidos graxos com cadeias de 14 a 22 átomos de carbono, existindo, ou não, insaturações.^{7,37,92}

O bioma Cerrado é um dos seis grandes biomas brasileiros, localizado na região central do país, possui grande importância por sozinho concentrar cerca de 1/3 da biodiversidade nacional e, também, cerca de 5% da fauna e flora mundiais.^{93,94} Um exemplo de conversão dos óleos extraídos dessas fontes naturais é a utilização, como plastificantes, de óleos retirados de espécies vegetais da região como o buritizeiro e o pequizeiro, o que oferece um interessante caminho na busca de novos materiais aliados à exploração racional de recursos naturais da região.^{93,94} Em seu trabalho, Schlemmer^{7,8,15} utiliza diversos óleos vegetais provenientes do Cerrado brasileiro como plastificantes para o amido.

O óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) é retirado do fruto do buritizeiro, uma palmeira natural do Cerrado e da Amazônia. Além da notável importância nutritiva, o buriti é uma das maiores fontes de vitamina A e β -caroteno da natureza.^{37,91,95} Seu óleo também pode ser utilizado como plastificante em filmes de amido^{7,8,15,91} e, quando misturado a polímeros de origem petroquímica, como o poliestireno (PS), proporciona materiais fotoprotetores e fotoluminescentes, mais flexíveis e com excelente estabilidade térmica.⁸⁷

Este óleo é líquido à temperatura ambiente, apresentando uma coloração marrom alaranjado.⁷ Seu maior componente é o ácido oleico, seguido do ácido palmítico e do ácido esteárico, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Composição média dos principais ácidos graxos presentes no óleo de buriti.⁷

Ácido graxo	Quantidade (%)
Oleico (18:1)	76
Palmítico (16:0)	18
Esteárico (18:0)	2,5

Os valores apresentados entre parênteses na Tabela 1 correspondem à relação entre o número de carbonos e o número de insaturações na cadeia do ácido. Assim, os ácidos possuem de 16 (ácido palmítico) a 18 carbonos (ácidos oleico e esteárico), sendo que apenas o ácido oleico possui uma insaturação em sua cadeia. A Figura 9 representa as estruturas desses ácidos graxos.

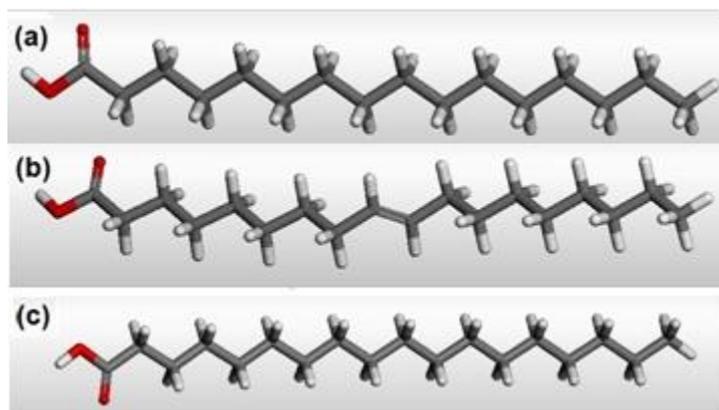


Figura 9. Representação das estruturas corrigidas por mecânica molecular dos ácidos (a) palmítico, (b) oleico e (c) esteárico. Codificação de cores: O = vermelho; C = cinza; H = branco.

O óleo de pequi é extraído do fruto do pequizeiro (*Caryocar brasiliense*), uma árvore nativa do cerrado. Este fruto, muito utilizado na culinária local, possui uma polpa amarelada, envolvendo um caroço duro envolto por espinhos. Da polpa e do caroço é possível extrair o óleo de pequi que é constituído, principalmente, por ácido oleico e ácido palmítico,⁷ cuja composição é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição média dos principais ácidos graxos presentes no óleo de pequi.⁷

Ácido graxo	Quantidade(%)
Oleico (C18:1)**	54
Palmítico (C16:0)	40
Esteárico (C18:0)	2
Outros	4

**Os valores apresentados entre parênteses correspondem à relação entre o número de carbonos e o número de insaturações na cadeia do ácido.

No presente trabalho, o comportamento destes ácidos graxos será estudado em sistemas contendo amilose, MMT e o íon cetrimônio.

2.3. Nanocompósitos

Polímeros obtidos de fontes renováveis possuem desvantagens em suas propriedades físicas comparados a outros polímeros, como temperaturas de amolecimento baixas e baixo módulo de Young.^{6,8,91} Nesse caso a adição de outras partículas (reforços), formadoras de compósitos, se torna uma alternativa interessante para contornar essa situação. Conforme mencionado no Capítulo 1, compósito é um material em que dois ou mais componentes se complementam estruturalmente, geralmente uma matriz (fase contínua) complementada por um ou mais reforços (fase descontínua), havendo distinção entre suas interfaces.^{29,80,96} Os reforços devem ser escolhidos de modo que as propriedades do compósito sejam mais promissoras, dentro dos objetivos propostos, do que as propriedades de cada componente individual.^{29,80,96}

A interface entre matriz e reforços apresenta um importante papel determinando as propriedades gerais do material. Esta interface, em compósitos convencionais, constitui uma fração muito pequena do material como um todo. Assim, a fim de atingir melhoramentos em propriedades mecânicas, a quantidade reforço adicionado deve ser alta e, dependendo dessa quantidade, algumas características físicas do material são sacrificadas, como densidade e tenacidade.^{25,80,97}

Para contornar esse percalço, utilizam-se reforços com, ao menos, uma dimensão na ordem nanométrica formando nanocompósitos, que devido à grande área superficial das nanoestruturas, podem proporcionar várias diferentes interfaces entre as fases misturadas e, geralmente, as propriedades especiais dos nanocompósitos são a consequência da interação de suas fases nessa interface.^{25,80,97}

Assim, o nanocompósito pode ser definido como uma matriz orgânica ou inorgânica reforçada por nano partículas ou nanoestruturas que estão dispersas na matriz. Em geral, nanocompósitos podem demonstrar diferentes propriedades mecânicas, elétricas, ópticas, eletroquímicas, catalíticas e estruturais, dos componentes originais em separado.^{49,98,99}

Como materiais poliméricos estão rapidamente substituindo materiais mais tradicionais, como metais, nanocompósitos poliméricos, nas últimas décadas, se tornaram uma área de interesse mundial para o desenvolvimento de materiais poliméricos com propriedades melhoradas.²⁵

As partículas dispersas nos nanocompósitos poliméricos possuem, ao menos, uma dimensão na escala nanométrica. Os tipos de partículas mais comuns são:

- nanopartículas - termo definido para materiais em que as três dimensões dos particulados são da ordem nanométrica. Originam termos ainda mais específicos, como nanopartículas isodimensionais, ou nanogrânulos ou nanocristais, a sílica constituindo um exemplo;
- nanotubos - quando duas dimensões estão na ordem de nanômetros e a terceira, mais alongada, é de ordem superior. Os nanotubos de carbono exemplificam esta classe;
- nanocamadas - os particulados são caracterizados por possuírem apenas uma dimensão na escala nanométrica. Esses particulados estão presentes na forma de folhas de alguns nanômetros de espessura e milhares de largura. Ex. argilas.

Assim, nanocompósitos poliméricos oferecem a possibilidade de melhoras substanciais nas propriedades dos materiais, como módulo volumétrico e de cisalhamento, dureza, resistência, propriedades ópticas, propriedades de condução elétrica, entre outras, com apenas um número muito pequeno de partículas dispersas na matriz polimérica.

A grande diferença da área interfacial entre cadeia polimérica e a partícula, no caso dos nanocompósitos comparada aos compósitos, faz com que efeitos negligenciáveis nos últimos, sejam bastante fortes, nos primeiros.^{85,100} O estado da dispersão das nanopartículas

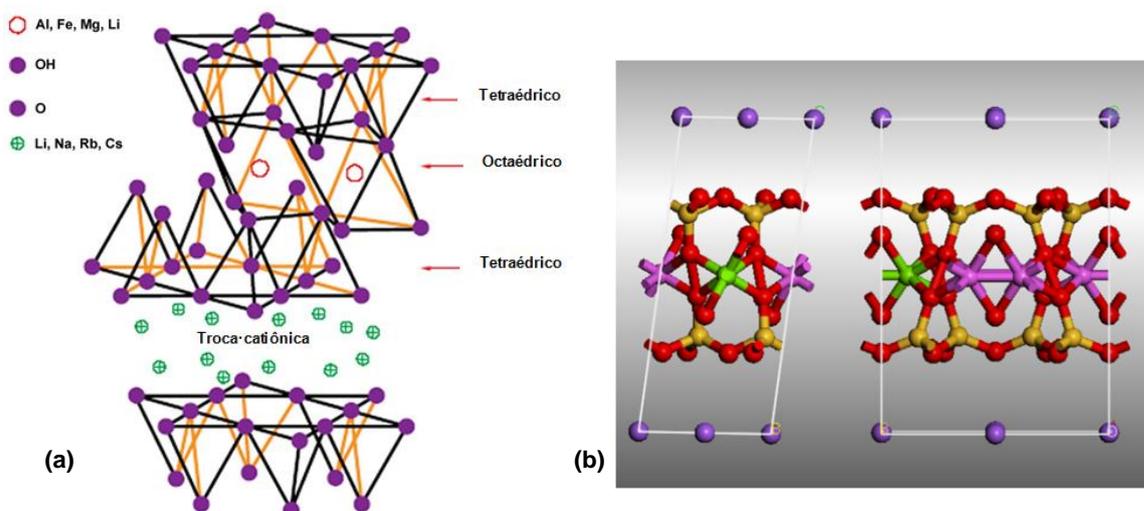
na matriz polimérica, geralmente, tem um grande impacto nas mudanças das propriedades dos materiais poliméricos.

Adicionalmente, a geometria das nanopartículas também tem um grande impacto nas mudanças das propriedades, pois pode afetar a energia das superfícies e a razão superfície-volume.⁴¹ Do ponto de vista reológico, uma consequência direta da incorporação de reforços em matrizes poliméricas é a significativa mudança em sua viscosidade e suas propriedades viscoelásticas.⁶²

2.4. Montmorilonita (MMT)

Dentre promissores sistemas de nanocompósitos, encontram-se aqueles formados por polímeros e silicatos. Os silicatos, SiO_4 , são constituídos por unidades estruturais tetraédricas extremamente estáveis. Dentre as várias classes existentes, a dos filossilicatos é uma das preferenciais na química de materiais e nela se incluem os minerais argilosos, ou argilominerais, os mais extensamente investigados.

Um exemplo de filossilicato é a montmorilonita 2:1 (MMT) de fórmula química teórica: $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (Figura 10). A relação 2:1 significa a composição de duas camadas tetraédricas de sílica: uma camada octaédrica de alumina. Devido à sua elevada área superficial e a possibilidade de intercalação e/ou esfoliação das placas do silicato na matriz polimérica, é usada como material de reforço para polímeros.^{101,102}



A espessura de cada camada é de aproximadamente 1 nm, e as dimensões laterais dessas placas podem variar de 200 a 300 nm. A substituição isomórfica dentro das placas (por exemplo, Al^{3+} substituído por Mg^{2+} ou Fe^{2+}) gera um excesso de cargas negativas, que são neutralizadas por cátions localizados entre as placas, o que explica o caráter hidrofílico dessa

argila.^{5,7,22,103} A espessura da camada 2:1 é da ordem de 8,97 Å e a distância inter-planar basal, que leva em conta a presença de cátions intercalados e outras moléculas, é da ordem de 15,4 Å.

Conforme apresentado por Schlemmer⁷ em pesquisa desenvolvida durante seu doutorado, estruturalmente, dois tipos de nanocompósitos amido/MMT são possíveis, os intercalados e os delaminados. No primeiro nanocompósito, o polímero é inserido na estrutura da MMT de maneira que o empilhamento das placas da argila seja mantido. No segundo, o silicato tem suas placas individuais dispersas de forma aleatória na matriz polimérica, constituindo um material com propriedades relacionadas às do polímero puro.⁸⁰ A Figura 11 mostra um esquema para os dois tipos de nanocompósitos.

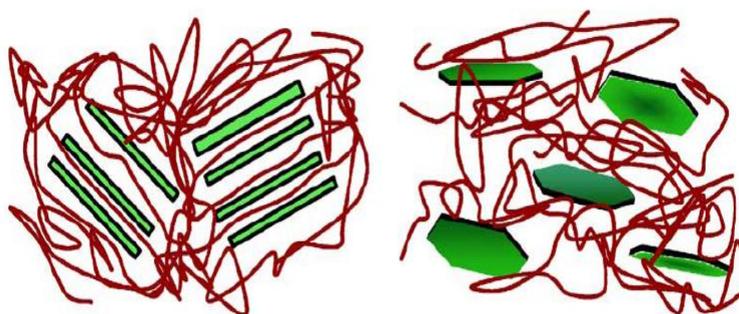


Figura 11. Estruturações para nanocompósitos intercalados e delaminados, formados por polímero e argila.⁷

Porém, para haver melhor interação entre a MMT e os óleos utilizados como plastificantes, é necessária a modificação da superfície da MMT, diminuindo assim a sua hidrofiliabilidade. A possibilidade de substituição desses cátions entre as placas é uma propriedade importante dos argilominerais. A quantidade e o tipo de cátion substituído podem influenciar em sua hidrofiliabilidade, propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, aplicações do argilomineral. Por exemplo, para modificar a hidrofiliabilidade do argilomineral e, conseqüentemente, as interações com substâncias orgânicas são acrescentados cátions orgânicos com cadeias longas o bastante para promover essas interações. Após substituição por cátions orgânicos, esse argilomineral passa a ser denominado de argila organofílica.^{7,20,104}

A substituição desses cátions ocorre ao se adicionar os cátions orgânicos (na forma de sais) em dispersões aquosas da argila. Como a superfície de MMT é hidrofílica, essa substituição é efetuada para aumentar as interações com polímeros, plastificantes e outros componentes adicionados, além de aumentar a distância basal e diminuir a tensão superficial da argila.

Os cátions comumente utilizados na modificação de argilas são aqueles provenientes de sais quaternários de amônio com um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa ligados ao átomo de nitrogênio.⁷ Além do aumento da hidrofobicidade do sistema, esses

cátions podem servir de agentes iniciadores de polimerização, melhorando assim, a resistência da interface entre as partículas de argila e a matriz polimérica.

Porém, para a produção desse tipo de material são necessários passos, como a escolha correta da matriz polimérica, dos plastificantes e do organofilizante, a fim de se obter as propriedades desejadas. Esses passos, quando tomados de maneira estritamente experimental, aumentam o tempo de desenvolvimento e produção, bem como incorrem em gastos de recursos naturais e financeiros tornando o desenvolvimento pouco atrativo para a indústria. Dessa maneira, a ciência dos materiais tem lançado mão da modelagem computacional para simular as interações entre os componentes do sistema em busca de obter as características do material desejado. Assim, é possível afirmar que o principal objetivo do uso de simulações computacionais em ciência de materiais é a rápida e precisa previsão de propriedades de novos materiais antes de sua produção.^{2,19,69,105}

2.5. Simulações em Multiescala

A caracterização e manipulação experimental na escala nanométrica representa uma tarefa difícil e trabalhosa. Modelagem e simulação computacional são ferramentas fundamentais em muitos ramos da ciência e da engenharia.^{106,107} Estas técnicas são geralmente destinadas a investigar os mecanismos moleculares de sistemas nanoestruturados, bem como para prever as propriedades macroscópicas de novos materiais antes da sua síntese. Esta abordagem pode ser muito útil, especialmente para aqueles materiais que apresentam características na nanoescala.

O campo da simulação computacional abrange diversas escalas de comprimento e de tempo associadas com análises que descrevem o comportamento de um determinado sistema. Na Figura 12 é apresentada a comparação entre os métodos de simulação e medição através de escalas de comprimento e tempo.

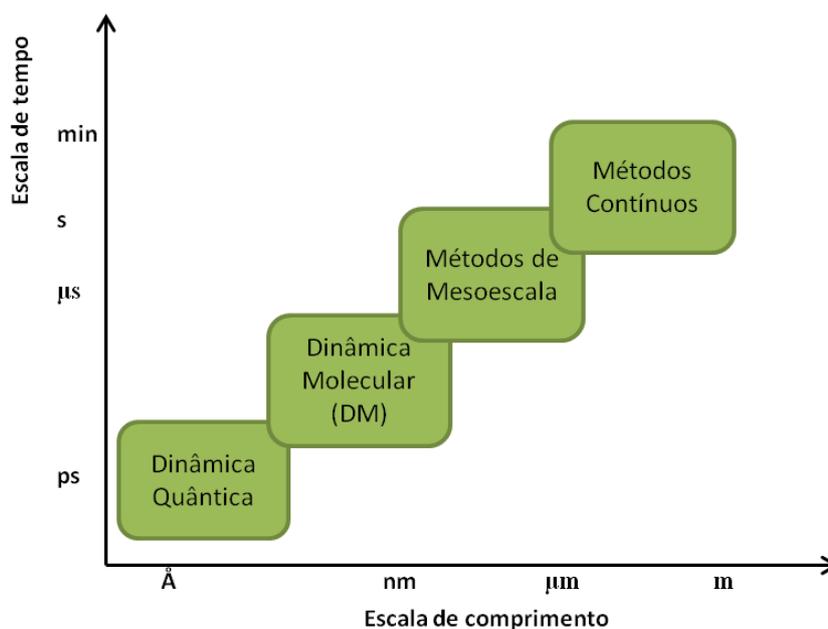


Figura 12. Comparação entre métodos de simulação e medição por meio de comprimento e tempo escala. Adaptado de 66.

Pensando em ciência de materiais, pode-se fazer uma analogia a uma escadaria, com cada degrau representando uma simulação em escala de tempo e comprimento superior, o ponto de partida seria a descrição quântica de materiais; daí, subindo um degrau chega-se a escala atomística, que garante o desenvolvimento inicial do modelo. Modelos nesta escala podem ser baseados em MM ou MD.⁶⁶

No próximo degrau, os modelos podem incorporar características de microescala e relações constitutivas simplificadas. Novos progressos na escala levam ao nível meso que dependem de combinações de micromecânica bem estabelecidas tais como a elasticidade. O último passo para o estudo em nível de engenharia é passar de mecânica dos materiais a mecânica estrutural, usando métodos que dependem de dados empíricos, modelos constitutivos, e mecânicos fundamentais,⁶⁶ tais como aqueles que veremos a seguir.

2.5.1. Mecânica molecular

O uso de métodos computacionais para a solução de problemas químicos qualitativos e quantitativos tomou grande impulso com o surgimento dos campos de forças mecânico-moleculares. Estes representam uma interface entre os conhecimentos científicos desenvolvidos pela matemática, física, química, biologia molecular, ciência dos materiais, constituindo uma importante área de investigação da ciência moderna.

Dois problemas básicos encontrados na simulação computacional de sistemas poliméricos são o tamanho do espaço configuracional acessível ao sistema molecular; e a precisão do campo de forças usado para modelar esse sistema.^{108,109}

As simulações de sistemas moleculares geram conjuntos de configurações estatisticamente representativas, chamados de *ensembles* (ou conjuntos). As propriedades do sistema são definidas como a média sobre um *ensemble* ou integrais sobre o espaço configuracional. Para um sistema com muitas partículas, a média ou a integração desse conjunto envolverá vários graus de liberdade e, como consequência, ela pode ser realizada apenas sobre parte do espaço configuracional.^{109,110} Assim, um sistema muito grande pode tornar o cálculo muito demorado e, muitas vezes, além da capacidade computacional disponível. Portanto, o ideal é calcular somente os graus de liberdade dos quais dependem as propriedades desejadas. Para isso é recomendado que se mantenha o sistema no menor tamanho possível, mas que não sacrifique a amostragem dos graus de liberdade necessários a uma análise bem feita.

O campo de forças mecânico-molecular escolhido influencia diretamente na precisão dos resultados obtidos nas simulações. Cada campo de forças possui limitações oriundas das aproximações físicas nos quais foram baseados. Assim, para se escolher o campo de forças adequado ao tipo de sistema em análise, deve-se levar em conta a classe de moléculas que se deseja simular, suas propriedades e a precisão desejada. Estes campos de forças mecânico-moleculares são expressões baseadas na mecânica clássica onde a energia potencial de um sistema é calculada pelo somatório de diversas contribuições energéticas (Equação 1)

$$E_{pot} = \Sigma(E_b + E_\theta + E_\phi + E_{bb'} + E_{\theta\theta'} + E_{\phi\phi'} + E_{nb} + \dots) \quad (1)$$

em que: ΣE_b é a energia total de deformação de ligações; ΣE_θ , a energia total de deformação dos ângulos de valência; ΣE_ϕ , a energia total de deformação dos ângulos diedro; $E_{bb'}$, $E_{\theta\theta'}$, $E_{\phi\phi'}$ representam os termos para as interações cruzadas, necessários para reproduzir frequências vibracionais; ΣE_{nb} , a energia total das interações não ligadas (forças eletrostáticas e de *van der Waals*).

Diversas aproximações são utilizadas para os cálculos dos parâmetros que os compõem como termos empíricos, semi-empíricos e/ou quânticos. Essas aproximações facilitam a adaptação dos campos de forças para diversos tipos de materiais.^{111,112}

2.5.2. Dinâmica molecular

A Dinâmica Molecular (MD) é um método de simulação computacional aplicado a sistemas moleculares, de gases ideais a biomoléculas e a materiais.¹¹³ Os sistemas submetidos a trajetórias dinâmicas são modelados como *ensembles* de partículas interagindo sob condições externas e internas específicas. Este método integra numericamente a equação de movimento de Newton (Equação 2), provendo novas coordenadas e velocidades a cada passo de integração. Para cada trajetória obtida podem ser calculadas várias propriedades do sistema. Devido à possibilidade de controle rígido do movimento interno, o método da MD é indicado para o estudo de sistemas poliméricos. Informações sobre propriedades macroscópicas e respostas mecânicas são extraídas das análises de trajetórias dinâmicas de cadeias poliméricas.¹¹⁴

$$\mathbf{F}_i(t) = m_i \mathbf{a}_i(t) \quad (2)$$

na qual, a força no átomo i é notada por \mathbf{F}_i em função do tempo t , m_i , sua massa e \mathbf{a}_i , sua aceleração. A integração da equação 3 é efetuada em pequenos intervalos de tempo, Δt , tipicamente de 1–10 fs para sistemas moleculares.¹⁻³

A força no átomo i pode ser computada diretamente pela derivada da energia potencial U com relação à coordenada \mathbf{r}_i (Equação 3)

$$-\frac{\delta U}{\delta \mathbf{r}_i} = m_i \frac{\delta^2 \mathbf{r}_i}{\delta t^2} \quad (3)$$

Essa técnica necessita de cálculos do gradiente da energia potencial $V(r)$, que deve ser uma função diferencial das coordenadas atômicas \mathbf{r}_i .

Pelos princípios da MD, barreiras de energia podem ser ultrapassadas (*observe-se: se o método for usado corretamente*), utilizando-se a energia cinética presente no sistema, tornando a técnica uma maneira eficiente para investigar o espaço configuracional. Antes de se iniciar o cálculo de uma trajetória dinâmica, o sistema molecular deve ser conduzido a um

estado de equilíbrio, ou seja, deve ser feita a minimização de energia do sistema, a fim de se encontrar um mínimo local. Através de ajustes nas posições atômicas, o processo relaxa as distorções nas ligações químicas, nos ângulos entre ligações e nos contatos de *van der Waals*.¹⁰⁸ Essas estruturas otimizadas servirão de partida para as simulações por MD.

Variações de temperatura permitem a observação de boa parte do espaço configuracional, possibilitando o estudo de diferentes conformações. Em altas temperaturas, a energia total e a potencial são monitoradas e flutuações mais fortes podem indicar trocas conformacionais significativas.¹⁻³ Na ocorrência de mínimos de energia, o sistema é resfriado lentamente e atinge o equilíbrio a uma temperatura de 298 K, permitindo assim que diferentes conformações possam ser estudadas.

2.6. Simulações em mesoescala

Embora os métodos atomísticos forneçam detalhes necessários para resolver a estrutura molecular e obter interações localizadas, eles possuem limitações de escalas, tanto de tamanho, quanto de tempo. Essas escalas são limitadas por fronteiras numéricas e computacionais. Para ajudar a superar essas limitações, são utilizados métodos de granulação (*coarse-graining*) que representam porções ou, até mesmo, cadeias moleculares de maneira simplificada como porções representadas como grânulos de um sistema maior.^{115,116}

Embora os modelos granulados percam os detalhes atomísticos da MD, eles preservam muitos dos aspectos importantes da estrutura química e permitem a simulação do comportamento do material acima da escala nanométrica em que as dimensões características podem variar de centenas de nanômetros para micrômetros e a escala de tempo acessível para a simulação também pode ser aumentada por cerca de duas ordens de magnitude.^{66,117}

Métodos em mesoescala procuram vincular métodos em microescala, ou seja, as simulações atomísticas, a métodos baseados em macroescala com base em modelos contínuos. Vários métodos de simulação têm sido propostos para estudar nanocompósitos em mesoescala, sendo os mais comuns a Dinâmica de Partículas Dissipativas (DPD), Dinâmica Browniana (BD), *Lattice Boltzmann* (LB), Teoria Dependente do Tempo de Ginsburg-Landau (TDGL), e Teoria do Funcional de Densidade Dinâmica (DDFT), como já discutido no item 1.3 do Capítulo 1.

Nesses métodos, uma molécula ou porções dela são geralmente tratadas com uma descrição de campo de partículas microscópicas que incorporam implicitamente detalhes moleculares (Figura13).⁵⁸

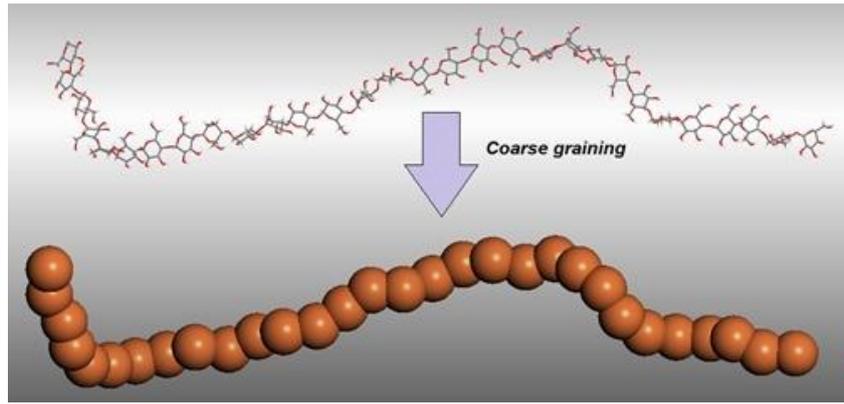


Figura 13. Modelo *coarse-graining* a partir de modelos atomísticos.

Por conseguinte, eles são capazes de simular os fenômenos em escalas de comprimento e tempo inacessíveis pelos métodos clássicos de MD. No presente trabalho, o método de mesoescala escolhido foi o DPD. Este método se assemelha à MD no contexto em que ambos são métodos baseados em partículas que se movem de acordo com as leis de Newton, porém, no DPD, as interações inter-partículas são escolhidas de modo a que escalas de tempo muito maiores do que as da MD sejam possíveis. Isso permite o estudo do comportamento físico de partículas em escalas de magnitude muito maiores que aquelas possíveis por MD.

2.6.1. Dinâmica de Partículas Dissipativas (DPD)

O método de Dinâmica de Partículas Dissipativas (DPD) foi originalmente desenvolvido por Hoogerbrugge e Koelman,¹¹⁰ e pode simular tanto fluidos newtonianos e não-newtonianos, incluindo polímeros fundidos e blendas, em escalas de comprimento e tempo microscópicas. Semelhante à dinâmica molecular (MD), DPD é um método baseado em partículas. Porém, a sua unidade elementar não é um único átomo, mas grupos de átomos ou moléculas, referidas como grânulos, cujo movimento é determinado por forças resultantes das interações diretas mútuas e de contribuição de dissipação e aleatórios.

A interação DPD é mesoscópica, pois os graus de liberdade internos dos átomos são ignorados e apenas o movimento de seu centro de massa é resolvido. Se a massa de todas as partículas é definida igual à unidade, a evolução temporal das posições ($\mathbf{r}_i(t)$) e momentos ($\mathbf{p}_i(t)$) é regida por equações de Newton (Equação 4):

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i(t) \quad \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i(t), \quad (4)$$

onde a massa de cada partícula i está definida para a unidade, \mathbf{r}_i , \mathbf{v}_i , e \mathbf{f}_i são o vetor posição, velocidade e força total respectivamente, atuando sobre a partícula i . A força que atua sobre as partículas é aditiva par a par, pode ser decomposta em três elementos: um conservativo (\mathbf{F}_{ij}^C), um dissipativo (\mathbf{F}_{ij}^D), e um (\mathbf{F}_{ij}^R) de força aleatória. Por conseguinte, a força efetiva \mathbf{f}_i sob a partícula i é dada por (Equação 5):

$$\mathbf{f}_i = \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R, \quad (5)$$

na qual a soma se estende sobre todas as partículas dentro de uma determinada distância r_c , a partir da $i^{\text{ésima}}$ partícula. Esta distância constitui praticamente a única escala de comprimento em todo o sistema.

A força conservativa é uma repulsão suave dada por (Equação 6):

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij}(1 - r_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij} & (r_{ij} < 1) \\ 0 & (r_{ij} \geq 0) \end{cases}, \quad (6)$$

em que: a_{ij} é a repulsão máxima entre as partículas i e j , r_{ij} é a magnitude do vetor partícula-partícula $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, e $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ o vetor unitário juntando partículas i e j . As outras duas forças, \mathbf{F}_{ij}^D e \mathbf{F}_{ij}^R , são ambas responsáveis pela conservação da quantidade de movimento total no sistema, e por incorporar o movimento browniano na escala de comprimento maior. \mathbf{F}_{ij}^D e \mathbf{F}_{ij}^R são dadas pelas seguintes expressões (Equações 7 e 8):

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma\omega^D(r_{ij})(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (7)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^R = -\sigma\omega^R(r_{ij})\theta_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \quad (8)$$

em que $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$, ω^D e ω^R são funções-peso dependentes de r , tendendo a zero para $r = r_c$, e θ_{ij} é uma variável flutuante aleatória com média zero e variância unitária, γ e σ são os coeficientes que representam as forças dissipativas e aleatórias, respectivamente. Demonstrou-se que uma das duas funções de ponderação na Equação 7 pode ser escolhida arbitrariamente fixando, desse modo, a outra função-peso. No entanto, a função-peso e as constantes devem obedecer à seguinte relação (Equação 9)

$$[\omega^R(r)]^2 = \omega^D(r), \quad \sigma^2 = 2\gamma k_B T \quad (9)$$

onde k_B representa a constante de Boltzmann. A posterior incorporação de cadeia de moléculas requer simplesmente a adição de uma força elástica harmônica entre os grânulos, o que lhes permite interligar a topologias altamente complexas (Equação 10)

$$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2, \quad \omega^R(r) = \begin{cases} (1 - r/r_{eq})^k & r < r_{eq} \\ 0 & r > r_{eq} \end{cases} \quad (10)$$

na qual, k é a constante da mola e r_{eq} é o comprimento da mola no equilíbrio.^[118, 119]

A repulsão máxima entre as partículas i e j (a_{ij}) pode ser obtida a partir da densidade de energia de coesão (CED). O conceito de CED foi introduzido pela primeira vez no tratamento teórico de misturas por J. H. Hildebrand e G. Scatchard.^{118,119} No seu trabalho, a energia de coesão é usada para estimar a variação de energia de mistura de duas espécies, ela é resultante das interações entre componentes de um estado condensado e representa o total

das suas forças atrativas. A natureza do CED é composta por interações eletrostáticas, *van der Waals* e ligações de hidrogênio.^{58,65,120}

Estas teorias sobre a energia coesiva introduzem o parâmetro de solubilidade (δ) que pode ser utilizado para prever a solubilidade, particularmente para materiais não-polares, tais como polímeros. Os materiais com valores do parâmetro de solubilidade semelhantes possam ser miscíveis.

O parâmetro de solubilidade (δ) é um método conveniente para prever a miscibilidade dos compostos. É definido como a raiz quadrada da CED (Equação 11):

$$\delta = \sqrt{CED} \quad (11)$$

na qual (Equação 12):

$$CED = \frac{(E_{vac} - E_{bulk})}{V} C \quad (12)$$

E_{vac} é a energia potencial da molécula no vácuo, E_{bulk} é a energia potencial da molécula em estado concentrado (*bulk*) e V é o volume da caixa de simulação. C é um fator de conversão de kcal para J.

Com a CED, é possível calcular a energia de mistura (ΔE_{mix}) (Equação 13)

$$\Delta E_{mix} = \phi_1(CED)_1 + \phi_2(CED)_2 - (CED)_{12} \quad (13)$$

ϕ é a fração volumétrica, 1 e 2 representam o solvente e o soluto, respectivamente. Assim, é possível calcular o parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ_{FH})¹²¹ (Equação 14)

$$\chi_{FH} = \frac{V_{ref} \Delta E_{mix}}{RT} \quad (14)$$

em que V_{ref} é igual ao volume molar dos excipientes (menor molécula em uma mistura binária).

Groot e Warren⁶³ trabalharam uma série de cálculos DPD em misturas binárias com uma variedade de parâmetros de repulsão entre grânulos i e j (a_{ij}). Eles encontraram uma relação linear entre χ_{FH} e a_{ij} , a qual pode ser usada para obter parâmetros de entrada para um par de espécies com um valor de χ_{FH} conhecido.

As relações são as densidades de grânulo de $\rho = 3$ e 5. Como densidades mais baixas foram consideradas mais eficientes,¹²² em nosso trabalho utilizou-se $\rho = 3$, para o qual a relação entre o parâmetro de Flory-Huggins e o parâmetro de repulsão entre quaisquer grânulos i e j é (Equação 15):

$$a_{ij}(\rho = 3) = 25 + 3.5\chi \quad (15)$$

O primeiro termo em (15) é o parâmetro de auto-repulsão dos grânulos fornecendo, portanto, um valor à compressibilidade da água pura para um fluido DPD.⁵⁸

Compreendendo os caminhos teóricos é possível aplicar uma metodologia concisa de cálculos. O próximo capítulo apresenta a metodologia de construção e cálculo do sistema passo a passo. Essa metodologia foi adaptada para o sistema em estudo, porém, pode abranger facilmente sistemas de composição diferente.

Capítulo 3

Métodos e protocolos de cálculos

3. MÉTODOS E PROTOCOLOS DE CÁLCULOS

Foram usados recursos computacionais instalados no Laboratório de Estudos Estruturais Moleculares (LEEM), do Instituto de Química da Universidade de Brasília, em microcomputadores rodando o programa *Materials Studio*TM versão 7.0,¹²³ em sistema operacional *Windows 7*TM.

O objetivo do presente trabalho é simular este sistema molecular complexo com MMT organofilizada, amilose e ácidos graxos que constituem os óleos de buriti e pequi com MM, MD e o método em mesoescala de DPD. Com estas simulações se procura expandir o conhecimento estrutural, a fim de obter os parâmetros para a construção de um modelo que poderia contribuir para o desenvolvimento de novos PCN's com biopolímeros naturais utilizando óleos provenientes da flora brasileira.

A fim de estudar o sistema em mesoescala por DPD é necessário calcular os parâmetros de entrada para a simulação. Os parâmetros de entrada DPD são forças repulsivas com base nas energias de ligação que, em um sistema dimérico, por exemplo, correspondem ao somatório das energias potenciais de A e B isolados, menos a energia potencial dos componentes em conjunto. A energia de ligação intermolecular é o negativo da energia de interação. Essas energias foram obtidas seguindo a abordagem atomística de Scocchi *et al.*,⁷⁰ em que as energias do sistema são calculadas com todos seus componentes juntos, em seguida cada componente é eliminado progressivamente e as energias são recalculadas.

3.1. Protocolos para os cálculos atomísticos.

Todos os cálculos foram efetuados através do software *Materials Studio*TM.¹²³ As coordenadas atômicas de cada molécula ou sistema molecular de partida foram construídas a partir do módulo *Builder*. Cálculos MM e MD foram conduzidos com os módulos correspondentes a programas de simulação de reputação mundial, *Discover* e *Forcite*, usando conjunto de parâmetros de campo de forças do tipo *Polymer Consistent Force Field*,¹¹² o original e o modificado por Heinz *et al.*⁵⁰ (*Interface-PCFF*), quando no caso de se usar a MMT, por razões que serão discutidas ao longo deste capítulo sobre os protocolos de cálculos e seus resultados. Estes campos de forças contêm parâmetros que permitem estudos mais precisos para polissacarídeos, polímeros e argilas, e, no caso de PCFF-interface, possuem adaptações para o estudo entre a superfície de MMT e polímeros.⁵⁰

3.1.1. Simulações atomísticas dos sistemas: "aleatório", "buriti", "pequi".

3.1.1.1. Orientações gerais para os cálculos que embasaram as etapas de cálculos

As simulações ditas atomísticas foram decompostas em múltiplas etapas de cálculo:

- a primeira série foi dedicada ao estudo comportamental de composições contendo amilose, ácidos graxos e águas, além das interações efetuadas entre as diferentes classes moleculares. Estas simulações, bastante criteriosas, foram feitas com três sistemas diferentes, denominados "aleatório", "buriti"; "pequi";

- a segunda série envolveu estas três diferentes classes de moléculas e aos sistemas foram adicionados o íon cetrimônio e MMT. Estes sistemas foram denominados "buriti sobre MMT-O" e "pequi sobre MMT-O";
- posteriormente houve o estudo de outro sistema denominado "sanduíche de MMT-O e buriti";

Diversos desdobramentos de protocolos de cálculos e de ajustes nos sistemas foram necessários para a primeira série acima enunciada. O tamanho dos oligômeros e diferentes proporções de moléculas de ácidos graxos foram usados como primeira aproximação para a compreensão do comportamento global destas moléculas juntas e, para a parametrização inicial necessária ao estudo dinâmico:

- verificar se haveria diferença significativa de resultados entre dois métodos de cálculos:
 - - sistemas com moléculas livres;
 - - sistemas com moléculas livres e com solventes explícitos;
 - - sistemas confinados em uma caixa sem solvente;
 - - sistemas confinados em uma caixa com solvente.

Estas diferentes situações nos permitiriam verificar os tempos CPU entre os cálculos conduzidos via programa *Discover* e programa *Forcite*; os tempos de trajetória dinâmica em sistemas "sob vácuo"; a quantidade de moléculas de água que poderiam ser adicionadas ao sistema, de forma a viabilizar os cálculos em *Periodic Boundary Conditions* (PBC), conforme nossa capacidade computacional; os *ensembles* utilizados foram o canônico (NVT- quantidade de matéria, volume e temperatura constantes) e isotérmico-isobárico (NPT - quantidade de matéria, pressão e temperatura constantes); e a temperatura dinâmica que seria usada para os sistemas descritos. Inicialmente foram testadas as temperaturas de 350 K, 363 K, 500 K. As temperaturas foram selecionadas de forma a representar as temperaturas de síntese (350 K e 363 K) e para acelerar o movimento de conformação do solvente no sistema (500 K)

Portanto, um resumo da sequência de protocolos de cálculos que permitiram a composição dos modelos em estudo seria:

- confinamento em uma caixa, as simulações sendo conduzidas sob condições periódicas (PBC), tanto sob vácuo, quanto com solvente explícito, no caso, água. As temperaturas variaram entre 350 K, 363 K e 500 K, segundo o objetivo da análise;
- após análise dos resultados provenientes da variação de temperatura, a imposição de restrições à mobilidade molecular foi efetuada, para que moléculas de água pudessem ser reorientadas rapidamente, impedindo, assim, deslocamento de moléculas de água a posições irreais, o que conduz a resultados não produtivos;
- as moléculas de água são adicionadas manual e progressivamente. Para evitar a introdução de erros graves ao sistema, as adições são seguidas de

otimização do sistema, impondo-se restrições à movimentação das moléculas principais;

- ao se considerar que há moléculas de água em número suficiente, e que o sistema está suficientemente otimizado ($rms = 1,0 \times 10^{-3} \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-1}$), este é submetido à trajetória dinâmica por 20 a 40 ps, para correção das moléculas de água. Para isto, as moléculas de amilose (ou, posteriormente, também o MMT-O) são mantidas sob *constraints*^c. Neste caso, a temperatura dinâmica de 500K foi usada, para uma rápida movimentação do solvente e conseqüente rearranjo espacial das moléculas;
- estas etapas implicam na comparação dos resultados para localizar diferenças entre os passos metodológicos utilizados; entre os comportamentos moleculares, até que todos os parâmetros necessários fossem controlados e que pudéssemos, com a maior segurança possível, dentro de nossas condições computacionais, ajustar os parâmetros que devem ser introduzidos para as simulações em mesoescala.

Os resultados descritos e discutidos posteriormente, neste texto, não abordarão necessariamente todos os resultados, mas somente aqueles dignos de interesse, por terem conduzido a ajustes significativos de parâmetros essenciais à condução dos cálculos e obtenção de resultados, a princípio, dignos de confiança.

O sistema denominado "aleatório", razoavelmente pequeno, foi composto por 4 cadeias de amilose de 25 monômeros cada, 2108 átomos; 32 ácidos oleicos, 1728 átomos; 8 ácidos palmíticos, 400 átomos e 4 ácidos esteáricos, 224 átomos, totalizando 4450 átomos.

3.1.1.2. Sistema "aleatório"

Este sistema foi analisado, tanto livre no espaço, metodologia de simulação denominada "sob vácuo" ou "em fase gasosa", por não haver inclusão de solventes, assim como confinado em uma cela de dimensões $a = 200 \text{ \AA}$, $b = 50 \text{ \AA}$ e $c = 100 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, viabilizando o estudo em PBC.

Em seguida, a ambos os sistemas se adiciona o solvente água e todos os cálculos são novamente efetuados.

Neste caso foram progressivamente adicionadas 640 moléculas de água, ou 1920 átomos, conduzindo o sistema a um total de 6380 átomos.

Estas informações numéricas designam os sistemas analisados, após as fases preparatórias, por não haver possibilidade de descrevê-los a todos, neste trabalho. No entanto,

^c Por questões de compreensão de técnicas de cálculos, explicamos que há diferença entre a imposição de *restraints* e *constraints* no que se refere a cálculos. As primeiras não bloqueiam completamente a liberdade das coordenadas atômicas, enquanto que as segundas o fazem. No entanto, na tradução dos termos do inglês para português, não há diferenciação. Emprega-se, ao que pudemos perceber em outros trabalhos, o termo restrições, o que não se pode dizer que está exatamente correto. Mas, também, não há um termo em português para *constraints*. Mantivemos, portanto, o termo em inglês.

aqueles que serão descritos permitem, a princípio, a reprodução dos dados e espera-se poderem servir como contribuição àqueles que não têm experiência em efetuar simulações moleculares em sistemas com um número considerável de átomos e com diversidade de classes moleculares.

3.1.1.3. Sistema "buriti"

Após análise das situações anteriores, provenientes dos cálculos descritos no item 3.1.1.1, o sistema "buriti" foi composto em proporção de ácidos graxos aproximada àquela em que são encontrados no óleo de buriti. Essencialmente, a composição formada consiste em 4 cadeias de amilose de 25 monômeros cada; 38 ácidos oleicos; 9 ácidos palmíticos e 1 ácido esteárico, totalizando 5792 átomos. O sistema foi analisado, tanto confinado em uma cela de dimensões $a = 200 \text{ \AA}$, $b = 50 \text{ \AA}$ e $c = 100 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, em PBC, quanto livre no espaço.

Adicionou-se água ao sistema que, ao final do processo, contabilizava 563 moléculas de água, ou 1689 átomos. Todos os cálculos foram novamente efetuados, com as moléculas livres no espaço e em PBC. Na última etapa da sequência de cálculos efetuados, o sistema buriti contabilizava 6355 átomos.

A variação na metodologia definida, em relação aos procedimentos anteriores, envolve a temperatura da trajetória dinâmica inicial e a imposição de restrições à liberdade conformacional das moléculas em jogo. Após inserção de águas, estas são corrigidas em temperatura dinâmica de 500 K, as moléculas de amilose estando sob *constraints*. Em seguida, o sistema é submetido à otimização, ainda sob *constraints*. Suas coordenadas atômicas são, então, liberadas, nova reotimização energética do conjunto global, para subsequente submissão a processo dinâmico a 363 K.

Para os sistemas anunciados, os cálculos foram efetuados em sequências similares, na medida do possível, visto que as conclusões de um, contribuem para o aprimoramento dos cálculos de outro.

3.1.1.4. Sistema "pequi"

O sistema "pequi" foi composto por 4 cadeias de amilose de 40 monômeros cada, 3368 átomos; 28 ácidos oleicos, 20 ácidos palmíticos e 1 ácido esteárico, por ser proporção aproximada àquela em que são encontrados no óleo de pequi, totalizando 5936 átomos. O sistema foi analisado, tanto em uma cela de dimensões $a = 200 \text{ \AA}$, $b = 50 \text{ \AA}$ e $c = 100 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, quanto livre no espaço.

Adicionou-se água ao sistema que, em meio ao processo, contabilizava 1545 moléculas de água, ou 4635 átomos, e todos os cálculos já descritos no item 3.1.1.2 foram novamente efetuados. Na última etapa da sequência de cálculos, o sistema pequi contabilizava 11609 átomos, portanto, 5936 átomos das moléculas principais e 5673 átomos das moléculas de água.

- Para o segundo e terceiro sistemas, como o número de átomos aumentou progressivamente, foram necessárias diversas etapas de introdução de água, rearranjo do sistema, reposicionamento de águas que se espalhavam pelas

celas, reotimizações e trajetórias dinâmicas curtas, até se chegar ao modelo final, estudado a 363 K.

Os protocolos de cálculos serão mais bem detalhados ao longo das discussões de resultados, devido ao fato da composição do sistema e do número de átomos nele envolvido variarem. Portanto, estes protocolos devem ser, em consequência, ligeiramente alterados.

3.1.2. Simulações atomísticas dos sistemas MMT e "pequi - MMT".

3.1.2.1. Sistema "MMT-Organofilizada"

A metodologia base dos cálculos envolvendo a MMT seguiram, essencialmente, as seguintes etapas:

- a estrutura, a partir de placa simples da Na-MMT, foi adaptada das estruturas apresentadas no banco de dados da *American Mineralogist Crystal Structure Database*.¹⁰² Afim de aumentar a compatibilidade da argila com moléculas apolares, alguns íons de sódio foram substituídos por cátions cetrimônio ($[(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3]^+$),⁷ sendo denominado de MMT organofilizada (MMT-O);
- as cargas formais para os íons de Mg, Al e Na na estrutura MMT são +2, +3, +1, respectivamente, e para o nitrogênio quaternário do cátion cetrimônio é +1. A distribuição de cargas atômicas parciais para o componente MMT sob estudo vem da literatura;¹⁰¹
- as geometrias iniciais foram otimizadas, energética e geometricamente, por MM, através dos algoritmos *Steepest Descent* e *Conjugate Gradient* do campo de forças *Interface-PCFF*.

3.1.2.2. Sistema "MMT-O, amilose, ácidos graxos"

Inicialmente, foi feito um estudo para se obter os parâmetros de entrada para os cálculos em DPD.

- Para que as possíveis interações entre amilose, ácidos graxos e MMT pudessem ser observadas, construiu-se um novo sistema contendo um oligômero de amilose com 10 monômeros e ácidos graxos foram colocados na proximidade do MMT-O. Essas moléculas foram confinadas numa cela cúbica de dimensões $a = 51,9 \text{ \AA}$, $b = 54,9 \text{ \AA}$, $c = 50,0 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ junto com o MMT-O. A montagem molecular foi realizada manualmente (*docking manual*). A dimensão c foi escolhida arbitrariamente a fim de se obter um sistema periódico eficaz em 2D (x, y).^{66,70} O sistema composto, portanto, por amilose, ácidos graxos, MMT e cetrimônio totalizou 3982 átomos. Esse sistema, pequeno do ponto de vista computacional, necessitou grandes tempos de simulação;
- diversas trajetórias dinâmicas de curta duração (20 ps, a 363 K, 1 fs) foram conduzidas para que o sistema atingisse uma situação de equilíbrio. As coordenadas da última flutuação (*frame*) de cada trajetória foram reconduzidas

ao equilíbrio, a 298 K. Uma nova trajetória dinâmica foi iniciada, e assim por diante, até que o gradiente de energia atingisse $1,0 \times 10^{-3} \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Å}^{-1}$;

- ao se atingir esta precisão de cálculos, o sistema foi considerado adequado para ser usado como entrada para uma simulação MD final à temperatura experimental de síntese de 363 K,⁷ com um *ensemble* canônico NVT, durante 1 ns, com um incremento de tempo de 1 fs;
- para calcular a distância interlamelar entre placas de MMT, utilizou-se uma cela de duas placas de MMT respeitando a distância interlamelar aproximada da cela unitária de MMT (1,52 nm = 15,2 Å). Uma mistura de ácidos graxos/íon cetrimônio/amilose foi adicionada entre duas placas de MMT e o complexo foi levado ao equilíbrio. Em seguida, para atingir o espaçamento de galeria experimental do MMT, submeteu-se uma nova trajetória por MD, a 363 K, durante 1 ns e 1 fs de incremento de tempo, com *ensemble* isotérmico-isobárico (NPT), em que uma pressão é aplicada na cela cúbica, o volume podendo, portanto, variar.

3.1.2.3. Sistema "MMT-O, amilose, ácidos graxos, água"

Finalmente, toda a estratégia descrita no subitem 3.1.2.2 foi reproduzida com uma cela maior, com os dados retirados do sistema "pequi". Naquele caso havia 4 oligômeros de amilose e com eles interagem 28 ácidos oleicos, 20 palmíticos e 1 esteárico. Tomou-se, portanto, para o sistema "pequi-MMT-O":

- um segmento completo do modelo "pequi", a saber, 1 cadeia de amilose de 40 monômeros, 7 ácidos oleicos, 5 palmíticos, e manteve-se o esteárico;
- este conjunto foi posicionado sobre uma placa extensa de MMT-O, para se verificar se haveria modificações das conclusões provenientes da metodologia descrita nos subitens anteriores, em consequência do aumento do sistema em contato com o MMT-O e pela adição de água;
- múltiplos cálculos foram efetuados, alterando-se os programas para simulações moleculares por MM e DM, para controle de tempo CPU de cálculos, verificando-se se havia diferenças significativas, devido a ajustes dos algoritmos matemáticos, das funções e dos parâmetros intrínsecos aos campos de forças usados, devido à evolução dos programas, segundo as versões colocadas no mercado internacional e às quais temos acesso;

3.2. Metodologia para os cálculos DPD

Para obter a morfologia das moléculas de polímero e ácidos graxos entre as placas MMT-O foram efetuadas simulações de DPD, utilizando o módulo DPD do *SW Materials Studio*^{TM 123}.

O método DPD fornece um algoritmo dinâmico para o estudo de sistemas granulados (*coarse-grained*) em escalas longas de comprimento e de tempo.⁵⁸ Neste método, os átomos e

as moléculas não são representados explicitamente, como no modelo atomístico. Em lugar de um conjunto de partículas, os componentes moleculares do sistema são substituídos por grânulos que se movem de acordo com a equação de Newton e interagem dissipativamente por meio de leis de força simplificados. Os cálculos atomísticos permitem a análise das interações efetuadas por e entre as moléculas que compõem o sistema, de modo a calcular a densidade de energia de coesão entre elas. O conhecimento dos parâmetros de solubilidade e da densidade de energia coesiva é fundamental para a determinação de algumas propriedades físicas de um material, tais como solubilidade, ponto de fusão e, também, da previsão dos tipos de interações entre os dois materiais como, por exemplo, um medicamento e seu veículo de transporte.^[128]

Caixas de simulação foram construídas seguindo os seguintes passos:

- através da funcionalidade *Bead Types* são definidos os grânulos utilizados para cada mesomolécula indicando, para cada um, a sua massa molecular média;
- a massa molecular média de cada grânulo depende da estrutura molecular que ele representa na escala atomística. Por exemplo, um grânulo C1 representa a porção $[N(CH_3)_3]^+$ do íon cetrimônio com massa de 59 u, assim como outro grânulo, C2, representa a porção C_8H_{16} do grupo alquila ligado ao grupo $[N(CH_3)_3]^+$ e com massa de 112 u;
- após definição de cada grânulo, a mesomolécula é construída usando da funcionalidade *Mesomolecule*, escolhendo-se quais e quantos grânulos fazem parte da mesomolécula. Por exemplo, a mesomolécula do cetrimônio é representada da seguinte maneira $C1(C2)_2$, como apresentado na Figura 14. O procedimento foi feito para cada um dos componentes do sistema estudado, um grânulo para cada 10 monômeros de amilose (A), dois para o ácido oleico (Oh e Ot, para a carboxila e porção hidrofóbica, respectivamente), dois para o ácido palmítico (Ph e Pt, para a carboxila e porção hidrofóbica), dois para o ácido esteárico (E1 e E2) e um para MMT (M).

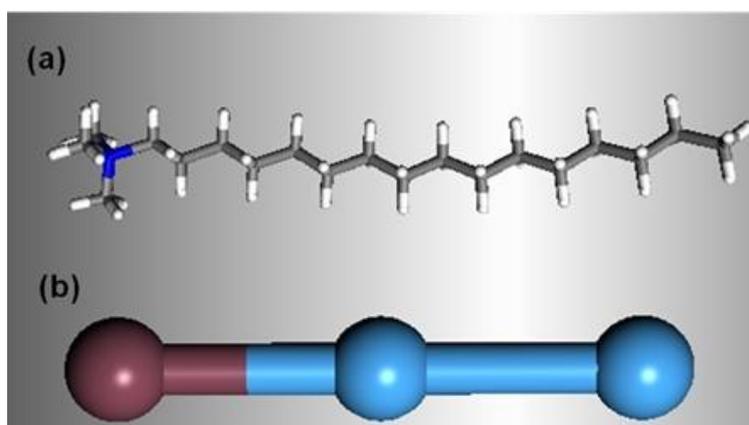


Figura 14. Representação atomística (a) em grânulos e (b) do íon cetrimônio. Na representação atomística, o sal de amônio quaternário tem o seguinte esquema de cores: N = azul; C = cinza; H = branco e, na representação DPD possui o seguinte esquema de cores: C1 = *bordeaux*, C2 = azul.

- Em seguida criou-se um modelo da caixa de simulação utilizando a funcionalidade *Mesostructure Template*. O modelo de sistema sem MMT-O foi um modelo cúbico simples de dimensões 210 Å x 210 Å x 210 Å, enquanto que o modelo contendo a MMT-O possui dimensões 146,1 Å x 146,1 Å x 43,8 Å e é construído de modo a simular a amilose e os ácidos graxos ensanduichados por duas placas fixas de MMT-O. A Figura 15 apresenta o modelo de caixa de simulação do sistema contendo MMT-O.

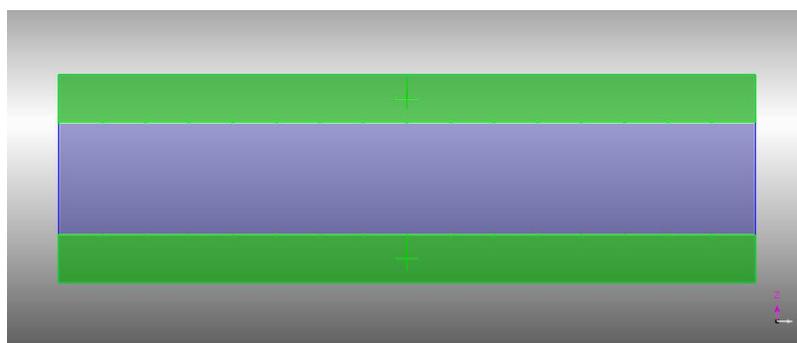


Figura 15. Modelo de caixa de simulação para o sistema amilose, ácidos graxos e MMT-O. As porções em verde serão preenchidas pela MMT-O, já a porção em violeta, pelo restante do sistema.

- As caixas de simulação foram preenchidas com as meso moléculas pela funcionalidade *Mesostructure*. As concentrações relativas de ácidos graxos respeitaram as proporções definidas anteriormente;
- com as caixas preenchidas foram efetuadas as simulações DPD pelo programa DPD do *Materials Studio*. As simulações DPD foram realizadas à temperatura de síntese de 363 K (1,0803 em unidades reduzidas de DPD), utilizando um incremento de tempo de DPD de 0,05 (unidades físicas de ~250 fs) e 1 milhão de passos de simulação, resultando em um tempo total de simulação de, aproximadamente, 250 microsegundos. Os valores a_{ij} foram calculados pela equação número 15 e as repulsões MMT-MMT foram arbitrariamente escolhidas, a fim de manter o mínimo de repulsão e a integridade do sistema;
- após simulação, o comportamento dos componentes do sistema foi analisado, assim como a difusão entre os grânulos e o perfil de densidade de seus componentes.

O perfil de densidade é calculado para estruturas periódicas 3D computando o perfil de densidade dos grânulos em diversas “fatias” paralelas equidistantes aos planos bc, ca e ab. Na prática é o equivalente de se pegar os componentes a, b e c das coordenadas fracionais de cada grânulo e gerar um gráfico independente para cada um deles. Alternativamente ao processo descrito acima, é possível especificar uma direção particular na forma de um vetor (h

k l). Nesse caso, é produzido, pelo programa *Materials Studio*, um gráfico único de perfil de concentração paralelo ao plano definido por esse vetor.

Cada direção é dividida igualmente em um número de “caixas”. Para cada grânulo na cela unitária, uma contribuição é adicionada na cela relevante do “vetor de empacotamento” correspondendo a cada eixo. Essa contribuição é um valor constante determinado de forma que o valor médio de cada eixo se torne 1,0 isto é, em uma estrutura homogênea, os valores seriam próximos a 1,0.

Para a obtenção dos gráficos, os valores de cada “caixa” são convertidos em valores cartesianos a partir de coordenadas fracionárias. Para possibilitar que as dimensões da cela unitária sofram alterações, os valores utilizados para cada uma de suas dimensões serão as médias de todos os frames em consideração.

Capítulo 4

Resultados e discussões:

- análise de sistemas moleculares aleatórios, em proporções próximas às dos óleos de buriti e de pequi;**
- inclusão do MMT-O, pelos métodos MM e MD;**
- os sistemas em *coarse-grains*, pelo método DPD.**

4. ANÁLISE DOS SISTEMAS “ALEATÓRIO”, BURITI E PEQUI, COM E SEM INCLUSÃO DE MMT-O, PELOS MÉTODOS MM E MD

Com o intuito de compreender como se comportam diferentes compostos orgânicos e um inorgânico, inicialmente, os compostos orgânicos foram estudados em separado para, em seguida, serem colocados em conjunto face à argila, para que se pudesse definir os parâmetros iniciais necessários aos cálculos e fazer a primeira estimativa do tamanho das moléculas que compoem os sistemas modelo. Somente as simulações mais representativas encontram-se detalhadas no texto, de modo a que se possa acompanhar o trabalho efetuado.

4.1. Análise dos resultados das simulações para o sistema "aleatório".^d

Inicialmente, cadeias de amilose de 25 monômeros foram construídas e dispostas em orientação relativa, dentro dos padrões normais de simulações moleculares por MM e MD. O campo de forças PCFF foi escolhido, *a priori*, por ter sido criado para o estudo de polímeros. A distribuição de cargas atômicas parciais é fundamental para simulações moleculares e estas cargas atômicas encontram-se exemplificadas na ampliação de um dos segmentos do oligômero (Figura 16), tais como são atribuídas por PCFF, campo de forças este implementado nos programas *Discover* e *Forcite*. Os átomos de oxigênio do ciclo glucose e os da ligação glicosídica- $\alpha(1,4)$ têm carga de -0,266; aqueles dos grupos hidroxila têm cargas de -0,557; os átomos de hidrogênio das hidroxilas, 0,424; as dos outros H, de CH e de CH₂, 0,053; e os átomos de carbono têm cargas de 0,080.

^d Os resultados apresentados neste tópico foram, em parte, publicados nos artigos intitulados: *Preliminary Molecular Dynamics Studies of the Montmorillonite, Amylose, Fatty Acids and Water for Polymer-Clay Nanocomposite Modeling* no periódico *MRS Advances* e *Molecular dynamics studies of amylose plasticized with Brazilian Cerrado oils: part I* no periódico *Polímeros, Ciência e Tecnologia*, ambos presentes no “Anexo I” deste documento.

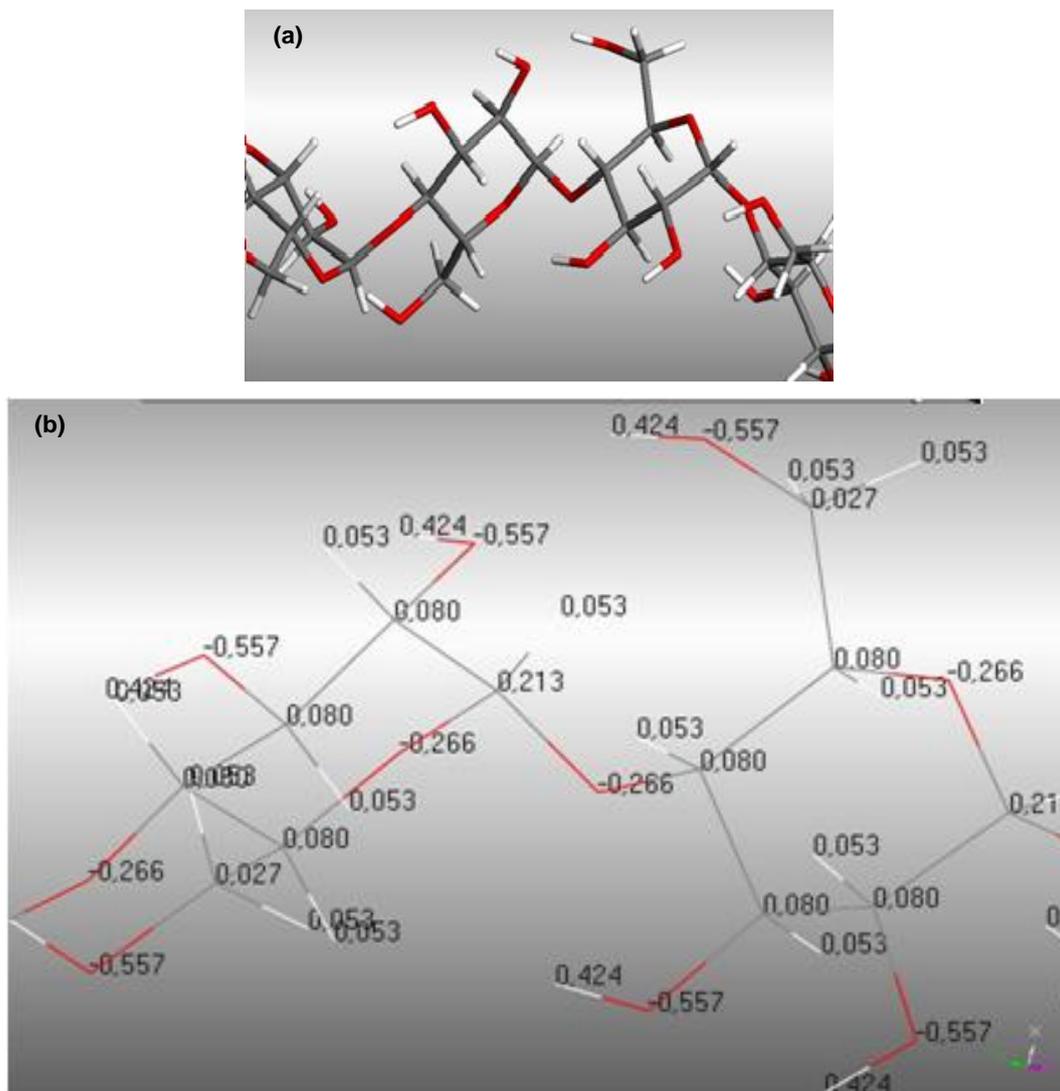


Figura 16. (a) Ampliação de um dos segmentos do oligômero. Codificação para as cores representativas dos átomos: C = cinza; O = vermelho, H = branco. (b) Distribuição das cargas atômicas parciais atribuídas pelo campo de forças PCFF.

Os ácidos graxos foram dispostos próximos a 4 oligômeros de amilose com 25 monômeros cada, em proporção de 32 ácidos oleicos, 8 palmíticos e 4 esteáricos, mistura próxima àquelas determinadas em óleos de plantas do cerrado, totalizando 4460 átomos, todos confinados em uma cela de dimensões $a = 200 \text{ \AA}$, $b = 50 \text{ \AA}$ e $c = 100 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Após otimização do sistema inicial, sob vácuo e em PBC e análise dos resultados, adicionaram-se 640 moléculas de água, ou 1920 átomos, conduzindo o sistema a um total de 6380 átomos, para se observar o fluxo de água.

Estas proporções escolhidas por ocuparem de forma bastante razoável a extensão dos segmentos de amilose serão, posteriormente, alteradas para proporções apresentadas no óleo de buriti e de pequi, de forma que tenhamos diferentes modelos de composições de ácidos graxos. Desta forma, possíveis alterações comportamentais, devido à composição de ácidos graxos e à extensão de oligômeros de amilose, poderão, ser evidenciadas.

A Figura 17 expõe as diferentes orientações sobre os oligômeros.

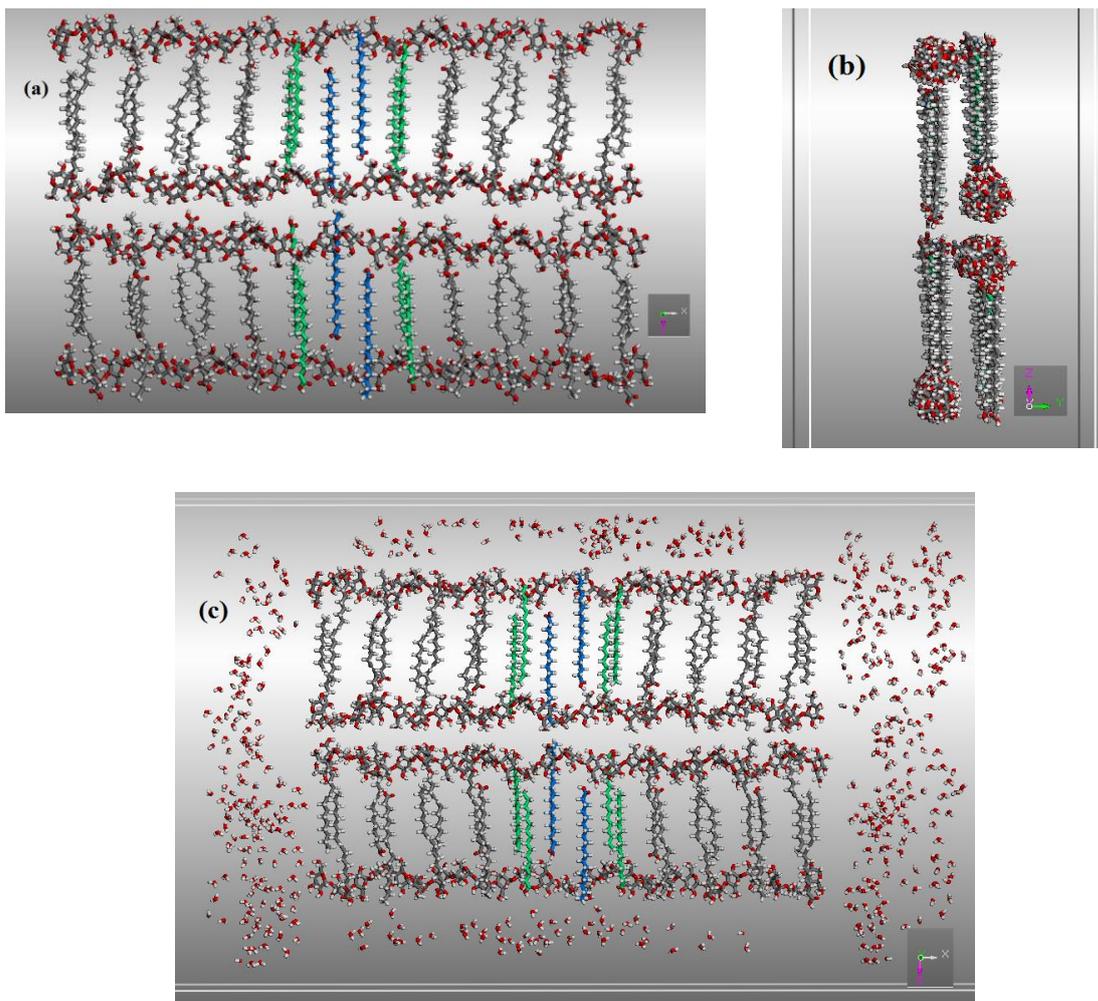


Figura 17. (a) Sistema inicial composto por quatro cadeias de amilose e 44 moléculas de ácidos graxos. (b) Vista lateral do sistema, girado de 90°, em relação à imagem frontal. (c) Sistema após adição de água somente nas laterais, para se avaliar o fluxo de água em direção à amilose. Esquema de cores: cinza: ácidos oleicos; verde: ácidos palmíticos; azul: ácidos esteáricos; cinza + vermelho: amiloses; vermelho + branco: águas.

A primeira imagem (Figura 17a) tomada para se observar as orientações relativas das moléculas que formam o sistema, disposição esta elaborada manualmente, corresponde à visão frontal. A segunda imagem, a visão lateral, corresponde a uma rotação de 90° da primeira, mostra que há dois oligômeros próximos e paralelos entre si e dois outros separados pelos ácidos graxos. Estes quatro conjuntos de amilose + ácidos graxos formados lembram cometas, com suas densas "cabeças", em um caso, voltadas uma para a outra e, no outro caso, estas "cabeças" orientam-se a 180°, uma da outra. Os grupos polares dos ácidos graxos contribuem para amplificar a densidade destas cabeças, enquanto as cadeias apolares constituem as "caudas" dos cometas (Figura 18(b), à esquerda).

Cálculos iniciais para a organização do sistema acima descrito, sob vácuo, ou seja, sem adição de solvente, indicaram a não convergência sobre o gradiente de energia. O desvio sobre a convergência ($rms = \text{root mean square}$) manteve-se flutuante em torno de um mínimo

local, mesmo após inúmeras trajetórias dinâmicas, a temperaturas de 350 K, efetuadas para se obter uma melhor organização do sistema inicial. Todas estas trajetórias foram, sempre, acompanhadas de novas otimizações da energia do sistema global, para retorno ao equilíbrio. Usualmente toma-se a última flutuação, último *frame*, de cada uma delas.

Isto se deve, sobretudo, ao fato de haver no sistema um número enorme de graus de liberdade, provenientes das moléculas de ácido graxo, constituídas por cadeias praticamente livres, exceto por uma dupla ligação no centro da cadeia, no caso do ácido oleico, ou para todos os ácidos graxos, por suas cabeças polares (grupo ácido) que constituem os grupos fortes de atração e se estabilizarão por interações fortes com os átomos de oxigênio dos ácidos vizinhos, ou com os oxigênios das cadeias de amilose, principalmente com as hidroxilas, através de ligações de hidrogênio. Observa-se, no entanto, que as moléculas de ácidos graxos não se dispersaram, mantiveram-se alongadas, com as cabeças polares fortemente atraídas pelas cadeias de amilose.

Pareceu-nos, no entanto, que esta dificuldade de estabilização em um mínimo energético local constituiria, também, um forte indicativo que o sistema seria estabilizado após adição de solvente. O solvente água foi, então, adicionado ao sistema (Figura 18).

As moléculas de água foram inseridas, aleatoriamente, dentro da cela. A distribuição das moléculas do solvente não foi homogênea e envolviam as moléculas orgânicas, para que se pudesse verificar a existência de um fluxo de água para o centro do sistema. A cela unitária resultante estava composta por 6.380 átomos, dos quais 1.920 átomos correspondem a 640 moléculas de água, conforme especificado anteriormente.

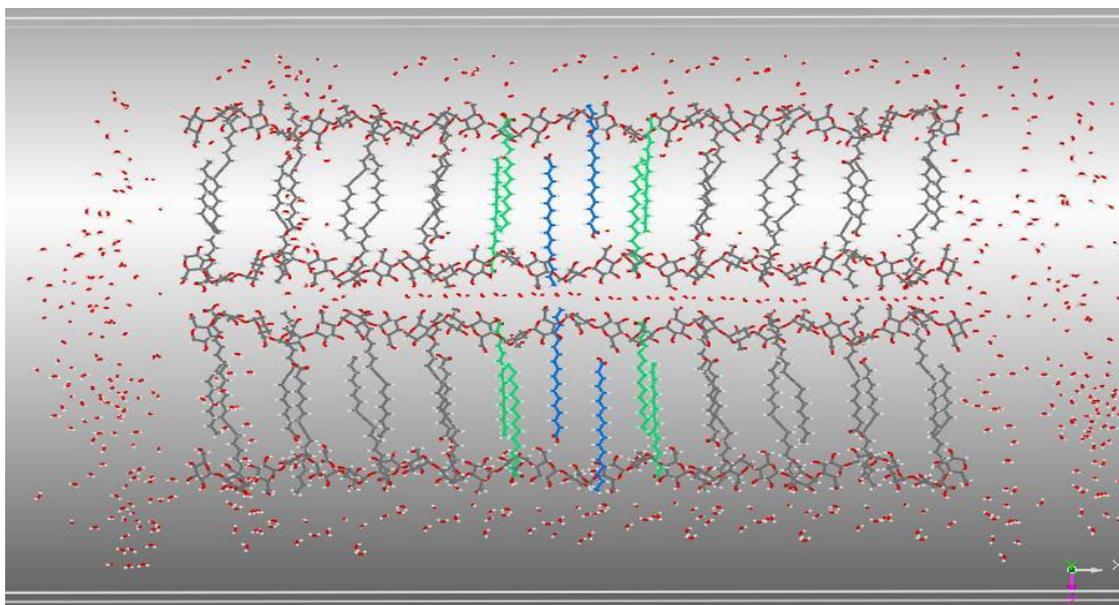


Figura 18. Sistema "aleatório" composto por quatro cadeias de amilose, 44 moléculas de ácidos graxos, após adição de água, processo dinâmico e reotimização energética. Há fluxo de água intermediando as cadeias oligoméricas e não há moléculas de água que permanecem entre as cadeias de ácidos graxos. Esquema de cores: cinza: ácidos oleicos; verde: ácidos palmíticos; azul: ácidos esteáricos; cinza + vermelho: amiloses; vermelho + branco: águas.

Após montagem do sistema, este foi submetido à otimização geométrica (e energética), para que as moléculas pudessem se ajustar entre si e para que o sistema fosse conduzido a um estado de equilíbrio. O ajuste inicial foi efetuado através do algoritmo *Steepest Descent*, por ser este mais "robusto", capaz de corrigir sistemas bastante distorcidos. Poucos passos são necessários quando se usa este algoritmo (cerca de 500 passos para um sistema com este número de átomos), mas não se pretendeu, com ele, atingir a convergência sobre o gradiente de energia. Em seguida, na segunda etapa de otimização, utilizou-se o algoritmo *Conjugate Gradient*, que o conduziu a um mínimo energético, ou seja, a uma situação de estabilidade energética.

Esses passos são necessários para que se possam considerar os cálculos por MD como representativos do comportamento "real" destas moléculas, juntas. No gráfico "Energia versus Número de passos de correção (iterações)" (Figura 19), pode-se acompanhar a evolução desta segunda etapa de correção, segundo as contribuições de interações ligadas (*van der Waals*) e não ligadas (eletrostáticas). Após 30.000 iterações, o sistema atingiu a energia de $-8.843 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. A variação em termos de *root mean square* (rms), ou seja, desvio máximo entre as iterações foi de $1,16 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Å}^{-1}$, indicando, portanto, que o cálculo ainda deveria prosseguir.

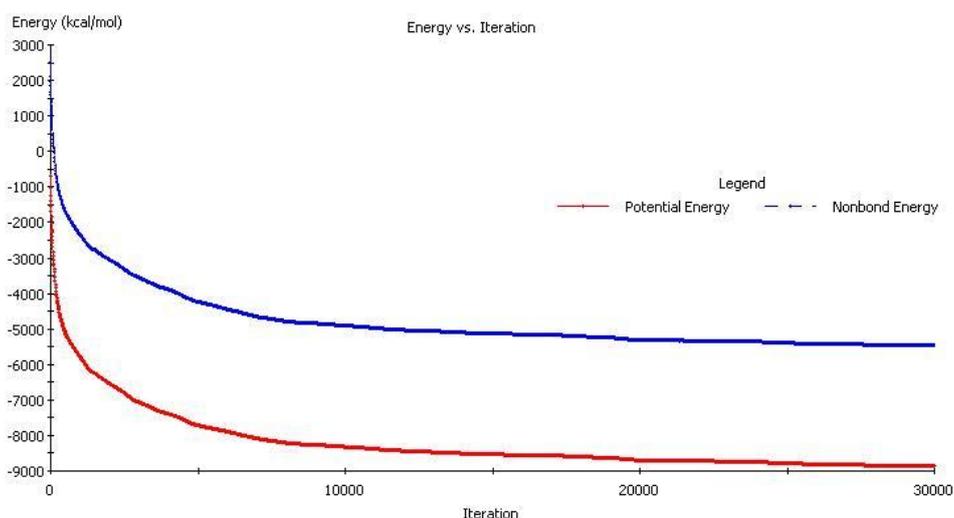


Figura 19. Energia versus número de passos de correção (iterações).

Com a finalidade de cumprir os objetivos propostos, definiu-se o erro como aceitável na primeira decimal, ou seja, a convergência atingiu uma variação de $0,01 \text{ kcal mol}^{-1}\cdot\text{Å}^{-1}$, para que o sistema pudesse ser conduzido ao estudo por MD, conforme definido.

Ao atingir esta etapa de cálculo (após otimização energética) as moléculas de água se ajustam em torno dos oligômeros de amilose, e não se aproximam dos ácidos graxos. As moléculas de solvente que estavam muito distantes das cadeias glicosídicas para serem atraídas, simplesmente se ajustam entre si, e se estabilizam pela formação de ligações de hidrogênio (estas ligações não são mostradas, para melhor visualização dos componentes do sistema).

Na etapa seguinte, algumas moléculas de água que se encontravam muito distantes dos compostos centrais foram manualmente aproximadas das moléculas principais, de forma que se pudesse verificar a existência de alterações maiores no sistema, devido à quantidade de água nas proximidades (Figura 20a).

As moléculas de água se mantiveram em torno das cadeias de amilose, com maior densidade em suas superfícies externas, principalmente naquelas que limitam o espaço, as duas cadeias de cima e a de baixo. Aquelas do centro atraíram moléculas de água, mas em menor quantidade. Observe-se, também, que há forte densidade de água nas laterais do sistema, no referencial da Figura 20, como se moléculas de água ladeassem as moléculas de ácido oleico (em cinza), que são as mais externas, nos limites das cadeias de amilose (Figura 20b). Excetuando-se as extremidades, não há água entre os ácidos. Portanto, suas caudas rejeitam fortemente as águas.

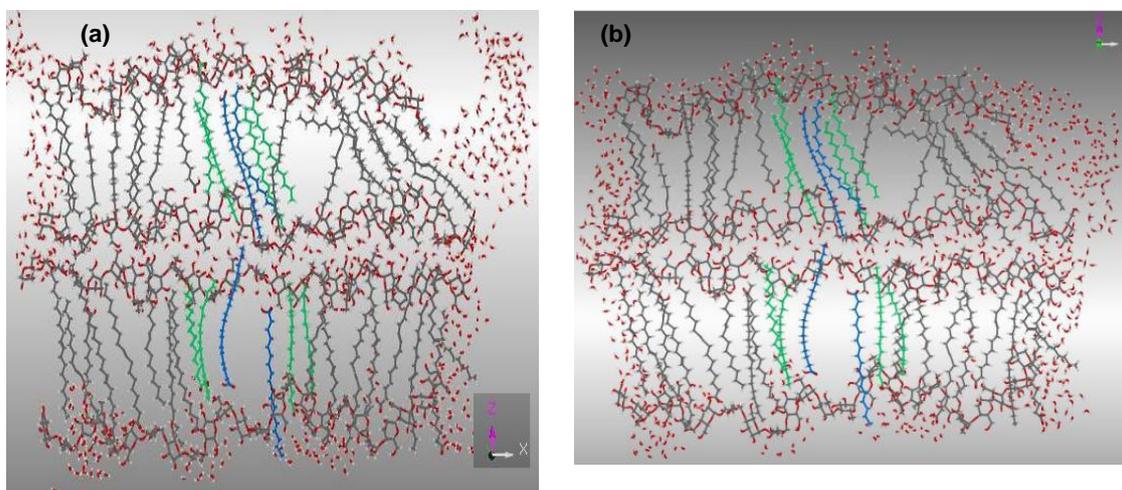


Figura 20. (a) Sistema molecular "aleatório" após a primeira otimização, pelo algoritmo "steepest descent". (b) Sistema após a segunda otimização, por *conjugate gradient*.

Mais 10.000 iterações foram conduzidas e a energia do sistema se reduziu a $-9.252 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figura 21).

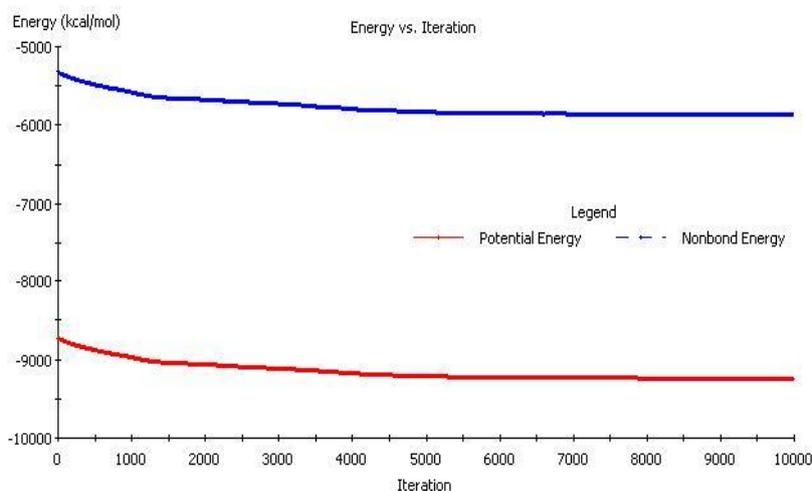


Figura 21. Energia *versus* número de passos de correção (iterações)

4.2. Resumo dos cálculos de MD, exemplificando o processo de correção do sistema e observação comportamental dos constituintes do sistema, entre si.

A seguir, o sistema foi submetido à correção por dinâmica molecular, a 350 K, durante 300 ps, em PBC. O tempo de cálculo necessário é bastante importante, 31 h em tempo máquina (CPU), inviabilizando trajetórias mais longas nos computadores disponíveis no laboratório.

Dentre as inúmeras simulações conduzidas, para se poder analisar o comportamento dinâmico através de uma média, e não interpretá-lo somente a partir de um único resultado, escolhemos dois conjuntos de imagens, para exemplificação. O primeiro deles corresponde à visão frontal do sistema, ao ser introduzido para o processo dinâmico. A flutuação de número 1 corresponde ao *frame* 1, dentro os 300.000 fs calculados (300 ps), com incremento de tempo de 1 fs. Do tempo total da trajetória, são gravados, por determinação do usuário, em arquivo não-formatado, flutuações correspondendo a intervalos periódicos de 5.000 fs (5 ps). A acurácia dos termos eletrostáticos e de *van der Waals* foram limitados a 0,001 kcal·mol⁻¹, ambos tratados pelo método de Ewald (*Ewald summation method*).^{124,125}

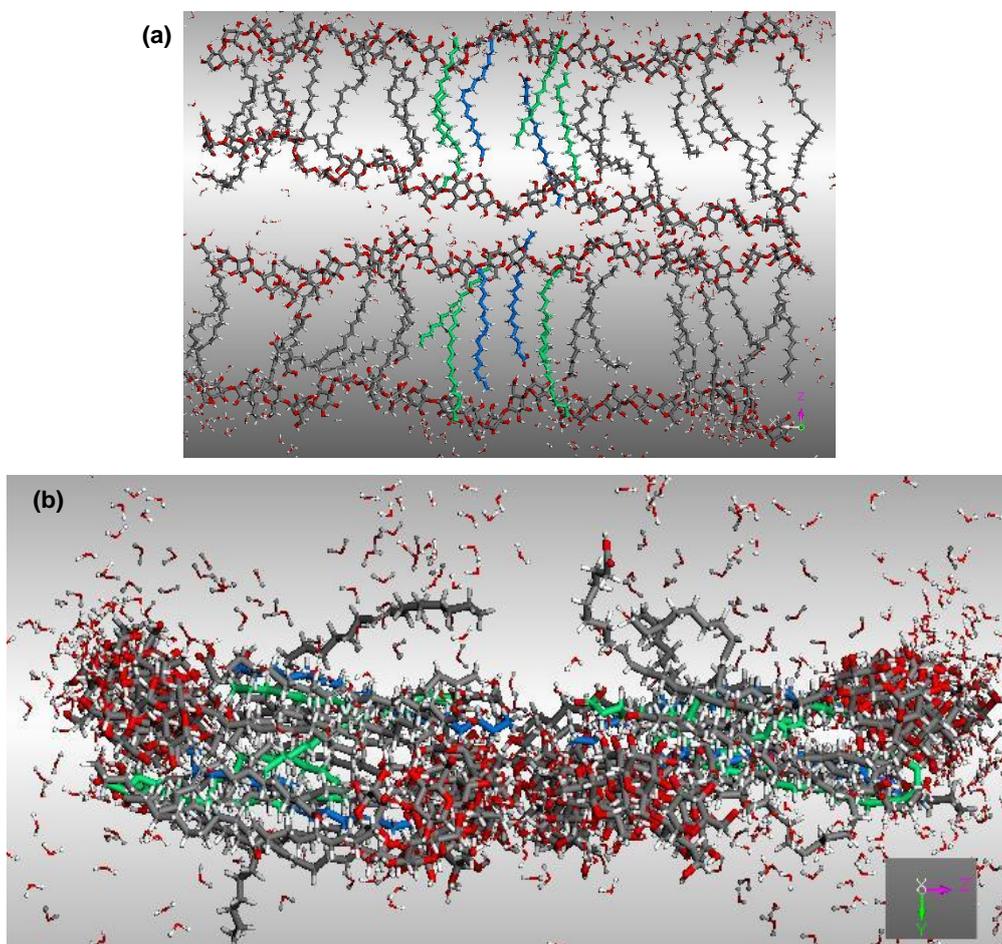


Figura 22. (a) Sistema correspondendo às coordenadas atômicas iniciais, ou seja, primeira flutuação da trajetória dinâmica. (b) Visão lateral do sistema.

4.2.1. O tempo de termalização

Durante o processo dinâmico há um período inicial que corresponde à termalização, ou seja, o sistema é aquecido progressivamente, até encontrar uma situação de equilíbrio na temperatura desejada (valor este definido pelo usuário). Esta temperatura permite uma flexibilização maior das moléculas, fazendo com que o rearranjo molecular seja obtido mais rapidamente. Aumento de temperatura pode ser usado com outros objetivos, por exemplo, para que barreiras de potencial sejam vencidas. Este não é nosso objetivo, precisamos de rearranjo de moléculas, mas não modificações das conformações das moléculas no sentido estrutural, excetuando-se que as caudas dos ácidos graxos são relativamente e naturalmente livres, salvo impedimentos estéricos e duplas localizadas, as conformações serão modificadas, nesse sentido. As caudas se moverão "livremente". Quanto aos ciclos glucose, ou as ligações glicosídicas, estas não devem se alterar significativamente, sempre do ponto de vista estrutural, muito menos o MMT, quando as simulações o incluírem.

Isto posto, o período de termalização deve ser tão mais longo quanto o for o aumento de temperatura, assim como a trajetória em si deve ser mais longa, à medida que a temperatura aumenta. Veremos, em seguida, quão longo é um tempo de termalização, em nossos sistemas já otimizados.

Os parâmetros iniciais (parâmetros de *input*) dependem dos sistemas sob análise e devem ser cuidadosamente verificados por cálculos iniciais, para que possam ser definidos e conduzirem a resultados que possam ser considerados como fazendo parte daqueles essenciais para a compreensão de todos os objetivos para os quais foram efetuados. Os gráficos (Figuras 23 a e b) têm por objetivo exemplificar o efeito do aquecimento e do que é o período de termalização.

Os dois primeiros gráficos mostram a trajetória completa e, ao lado, segmentos ampliados do início da trajetória dinâmica, isolados para efeito de compreensão do processo. Os gráficos correspondem à curva de energia total *versus* tempo de observação, em picossegundos e à estabilização da temperatura, no tempo determinado (no caso, 350 K e 300 ps). Os valores de energia estão separados em diferentes somatórios dos termos de contribuição para a energia total, a saber, energia potencial (em azul) e energia cinética, em vermelho; contribuição das interações não ligadas, em verde, e a curva de energia total, em azul (parte de baixo do gráfico $E \times t$).

O período de termalização, ou estabilização no banho térmico, chamado de "banho quente" usou em torno de 8 ps. Em seguida, as curvas mostram-se, ainda decrescentes, indicando o progresso para a estabilização do sistema, a 350 K.

A energia cinética estabiliza-se rapidamente, em menos que 10 ps; a energia potencial decresce pouco, mas lenta e progressivamente, durante os 300 ps; a energia das interações

não-ligadas decresce rápida e significativamente até os 100 ps, depois, lenta e progressivamente por mais 100 ps e muito pouco, durante os 100 ps restantes.

O segundo gráfico mostra a curva correspondente ao processo descrito no parágrafo anterior, em termos de temperatura *versus* tempo de trajetória. A temperatura inicial do processo era de 150 K (congelamento para não desestruturar as espécies componentes do sistema); o sistema ajusta-se até, aproximadamente, os 8 ps, até atingir a temperatura solicitada, quando as flutuações ocorrem em torno de 350 K, mas estas flutuações são normais.

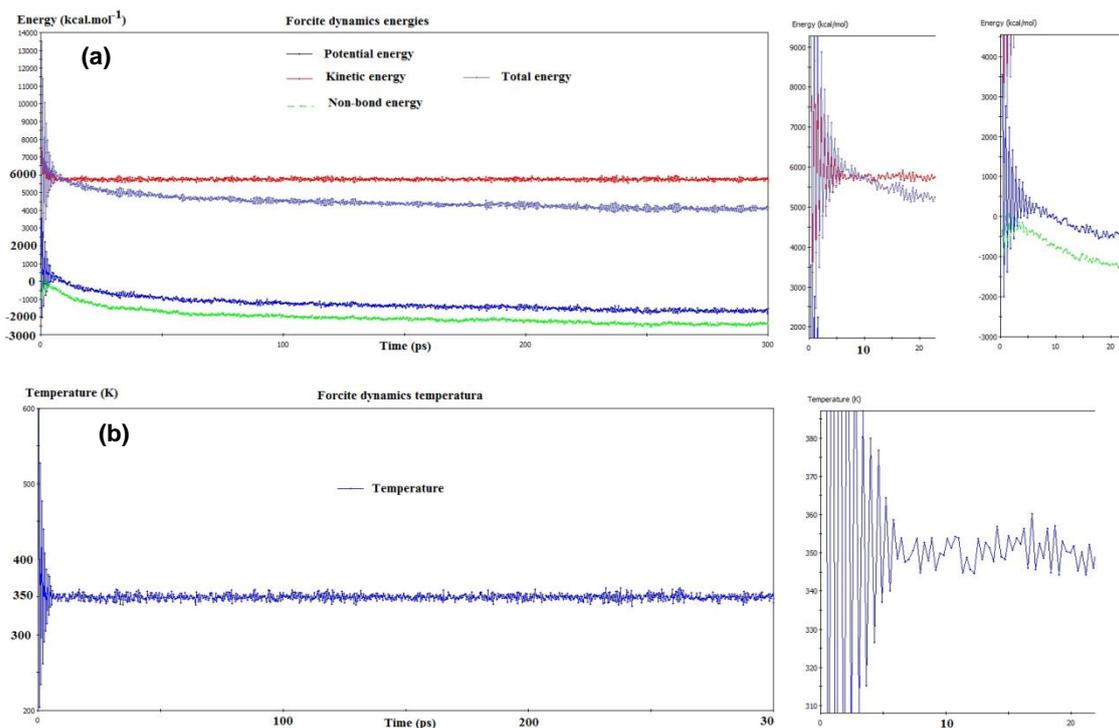


Figura 23. (a) Curva de energia *versus* tempo de observação, E x t, em picossegundos, com ampliação do início da trajetória, com foco em 10 ps. (b) Curva de temperatura *versus* tempo de observação, com ampliação do início da trajetória que corresponde ao período de termalização.

Portanto, após ajuste de temperatura e após um tempo de cerca de 100 ps, o sistema atingiu equilíbrio relativo, ou seja, não houve mudanças significativas pois não há picos de energia. Se, após termalização, houver flutuações importantes em termos energéticos, as imagens do sistema devem ser cuidadosamente analisadas, a cada vez que picos importantes ocorrerem. Os dois segmentos do gráfico E *versus* t (Figura 24), evidenciam as flutuações da Figura 23, relativamente constantes, em um intervalo de tempo entre 200 ps e 300 ps.

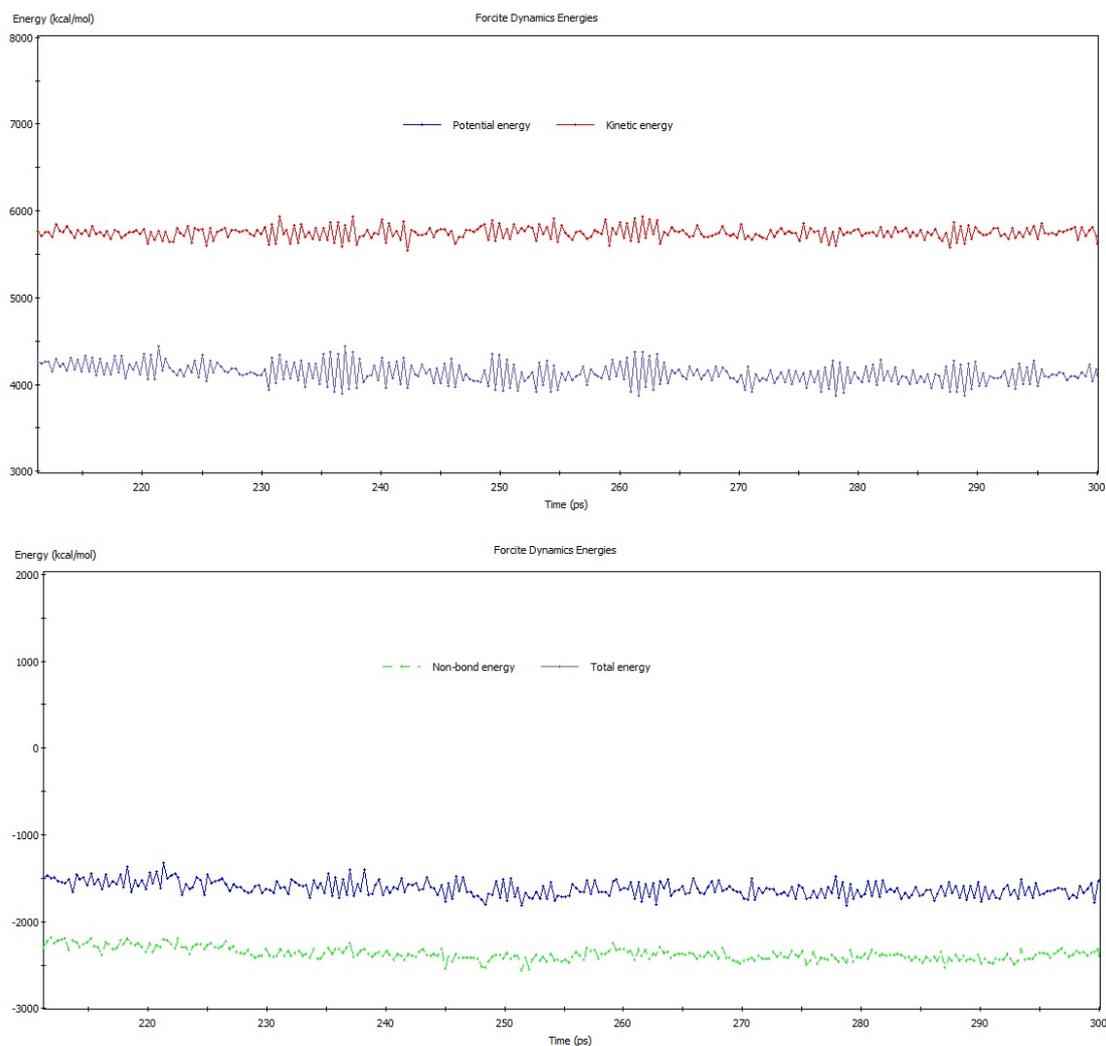


Figura 24. Curvas de energia *versus* tempo de observação, E *versus* t , em ps, com ampliação dos 100 últimos ps da trajetória.

As correspondentes imagens do sistema molecular exemplificam este processo dinâmico (Figura 25). Observa-se que não há mais a possibilidade de visualizar o posicionamento dos oligômeros de amilose como “cabeça e cauda”, nem, no conjunto, identificar exatamente cada ácido graxo, como no início do cálculo.

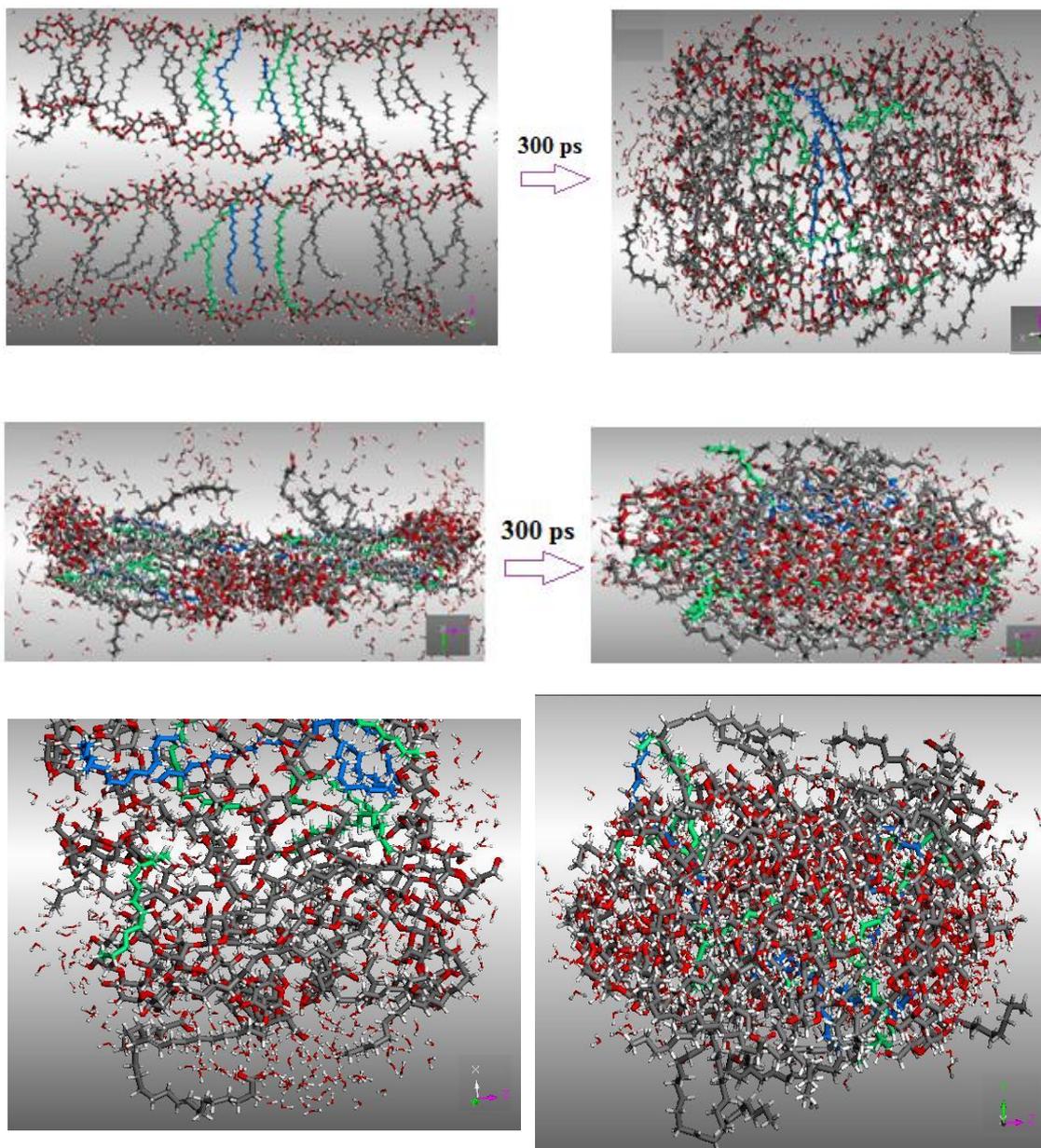


Figura 25. Diversas perspectivas do sistema, sob dinâmica, após 300 ps.

Os componentes do sistema se enovelaram, as moléculas de água deixaram a superfície e penetraram no sistema, posicionando-se entre os monômeros de glucose, estabilizando as estruturas. Os grupos oxigenados dos ácidos graxos interagem com as águas e as hidroxilas dos oligômeros, estabilizando-se, e permanecem a eles ligados por interações fortes (ligações de hidrogênio) e interações eletrostáticas. Suas caudas se voltam para a face externa do sistema; as moléculas de água das proximidades foram rejeitadas. Estas disposições espaciais relativas são mais facilmente visualizadas pelos ácidos graxos evidenciados em verde e azul.

Para exemplificar estas etapas de cálculos usando o sistema molecular composto pela proporção correspondente de ácidos graxos do óleo de pequi, inserimos uma sequência de

gráficos a qual, essencialmente, corresponde às etapas acima descritas. Evitaremos o detalhamento, para que o texto não se torne fastidioso.

As quatro cadeias oligoméricas de amilose são compostas por 40 monômeros cada. Próximo a elas foram distribuídos os ácidos graxos, em proporção próxima à do pequi, vinte e nove (29) moléculas de ácido oleico, vinte (20) de ácido palmítico e uma (1) de ácido esteárico. Foram colocadas quatro moléculas de ácido oleico a mais, de modo a que não houvesse grandes espaços vazios ao longo as cadeias oligoméricas. Moléculas de água foram dispostas aleatoriamente, para que fossem progressivamente corrigidas pelos cálculos subsequentes (Figura 26). A quantidade de moléculas de água foi sequencialmente aumentada, à medida que o sistema foi sendo corrigido. Os gráficos da Figura 27 representam, efetivamente, a primeira trajetória dinâmica calculada para esta composição.

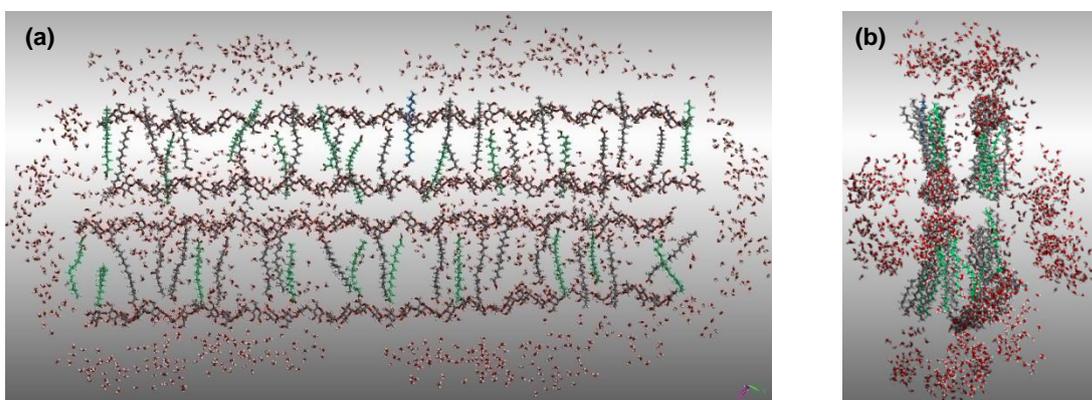


Figura 26. (a) Sistema inicial correspondendo à composição de ácidos graxos próxima à do pequi interagindo com quatro oligômeros de amilose, envoltos por água como solvente. (b) Visão lateral do sistema.

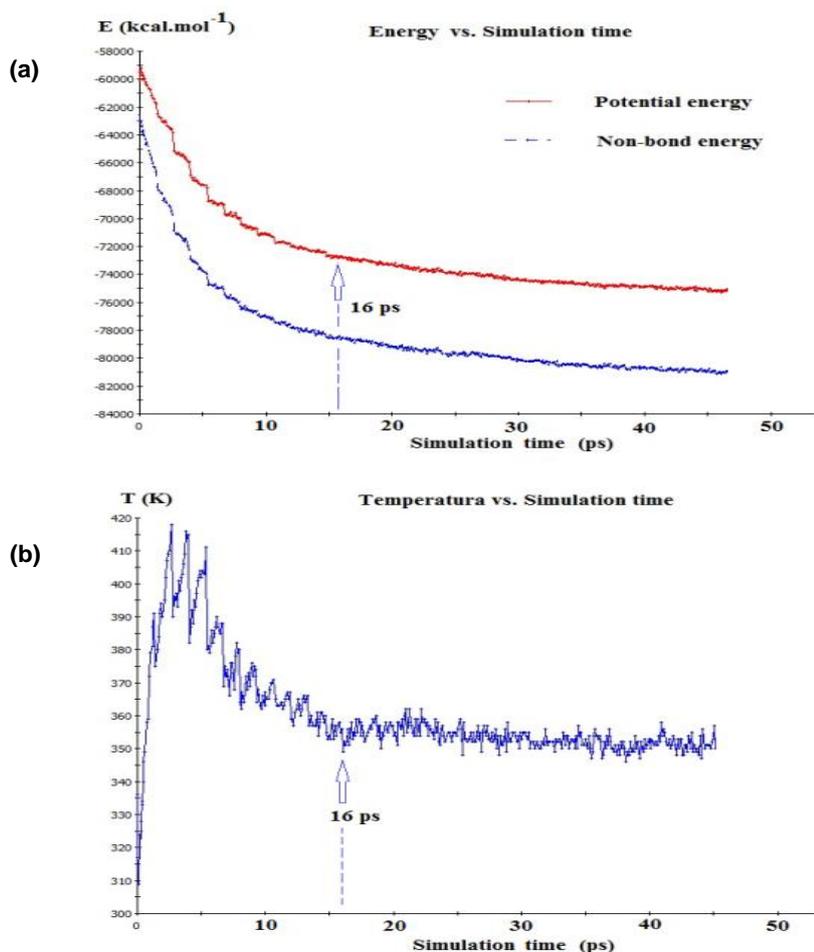


Figura 27. (a) Curvas de energia *versus* tempo de observação, $E \times t$, em ps, com ampliação do início da trajetória, com foco em 16 ps. (b) Curva de temperatura *versus* tempo de observação, com ampliação do início da trajetória que corresponde ao período de termalização.

A MMT, quando constituinte do sistema composto por amilose e ácidos graxos, tem por efeito a formação de nanocompósitos que tendem a proporcionar aos materiais propriedades com potencial interesse industrial. Como os resultados obtidos pelos estudos atomísticos envolvendo exclusivamente amilose, ácidos graxos e água já foram analisados e descritos, passaremos a seguir a discutir as etapas que conduziram à inclusão da MMT ao sistema molecular.

4.3. Estrutura cristalina da montmorilonita (MMT)

A estrutura da MMT foi publicada por Gournis *et al*¹⁰¹ e determinada por difração de raios X. Através dos programas de construção de *Materials Studio*, a cela unitária pode ser reproduzida (função *build crystal cell*). Esta cela pode ser ampliada segundo os eixos a, b e/ou c, da mesma forma que se pode reproduzir a rede cristalina, através do sistema cristalino e grupo de espaços publicados, ou simular a outro sistema cristalino, mesmo se for simplesmente o cúbico (Figura 28).

A cela unitária original tem por dimensões $a = 10,36 \text{ \AA}$, $b = 17,96 \text{ \AA}$, $c = 15,00 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha = 90,0^\circ$, $\beta = 95,7^\circ$ e $\gamma = 90,0^\circ$. A cela simulada foi por nós ampliada para as dimensões $a = 25,95 \text{ \AA}$, $b = 27,04 \text{ \AA}$, $c = 20,04 \text{ \AA}$, os ângulos foram mantidos, para se obter

uma superfície de MMT e verificar a possibilidade de estudá-la por MM e MD, em um primeiro momento.

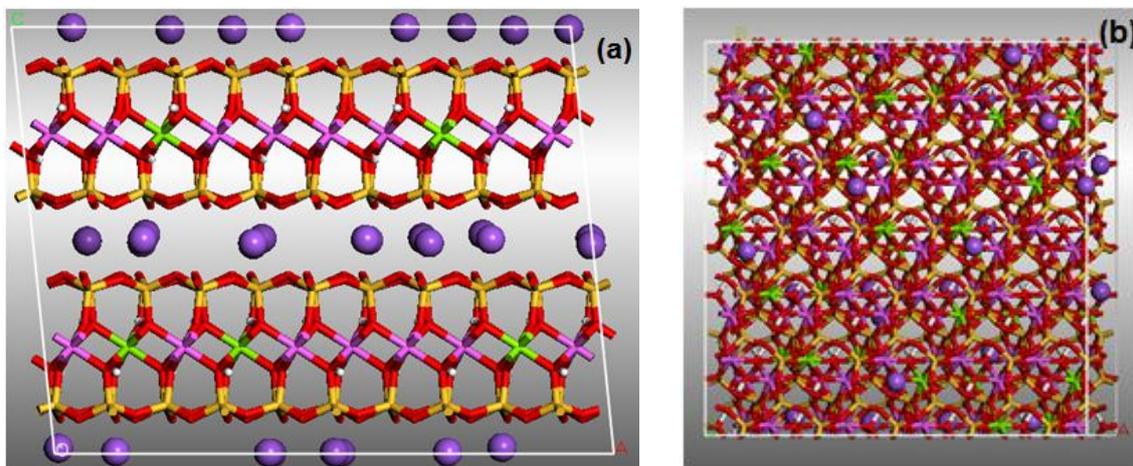


Figura 28. (a) Ampliação da cela unitária da MMT¹⁰¹ e inclusão dos íons Na⁺. (b) Visão superior da cela ampliada.

4.3.1. Verificação da compatibilidade de parâmetros disponíveis em campos de forças implementados em *Materials Studio* para a MMT.

Para atingir os nossos objetivos, a estrutura da MMT deve ser, primeiramente, passível de ser calculada por MM, ou seja, os parâmetros relativos a tipos de átomos, tipos de ligações, seus complexos, seus íons, devem constar da lista de parâmetros já calculados e inclusos em um campo de forças. Em nosso caso, o ideal seria o PCFF, o campo de forças que escolhemos para conduzir o presente trabalho. Isto significa que dentre todas as centenas de parâmetros que compõem o PCFF devem estar presentes aqueles passíveis de reproduzir a MMT, além daqueles para polímeros, polissacarídeos, pequenas moléculas, estes últimos já tendo sido testados. Caso contrário, o sistema formado não poderia ser corrigido segundo suas variáveis geométricas; sua distribuição parcial de cargas atômicas; as cargas formais que devem ser compreendidas e respeitadas pelo campo de forças, possibilitando avaliações corretas das interações mecânicas e eletrostáticas; e, finalmente, permitindo corretas variações comportamentais, pelo tempo de observação e na temperatura de análise.

Segundo, para efeito de comparação com dados experimentais, seria necessário trabalhar com uma superfície de MMT, mas, também, constituir um segundo sistema molecular formado por duas placas de MMT. Na proximidade de uma delas interagiriam oligômeros de amilose, ácidos graxos e água. No entanto, detectamos parâmetros inexistentes para determinadas ligações, no campo de forças PCFF. Especificamente, as ligações formadas entre alumínio e oxigênio e entre um átomo de silício e um oxigênio (*vide* relação de erros abaixo). Ora, se certas ligações não são compreendidas, o cálculo de todas as contribuições energéticas que compõem um campo de forças se torna inviável.

Outros erros se adicionam a estes. Para que a cela unitária possa se reproduzir no espaço, de forma a criar a rede cristalina, as valências vêm livres, de modo a efetuar as

ligações segundo eixos a, b e c da cela unitária. Portanto, do momento que a cela foi ampliada, para tamanho minimamente suficiente para suprir as necessidades de nossos objetivos, as valências foram fechadas com átomos de H. Esta verificação foi feita, pois talvez fosse a razão do bloqueio de um cálculo por MM. No entanto, isto fez com que a lista de erros aumentasse, introduzindo erro para dois outros tipos de ligações entre silício e oxigênio, inviabilizando a continuidade dos cálculos por PCFF.

PCFF. Cela original. *Periodic Boundary Conditions*

Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al1(az)-O6(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al1(az)-O10(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al1(az)-O11(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al1(az)-O16(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al1(az)-O17(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al1(az)-O24(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al2(az)-O5(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al2(az)-O10(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al2(az)-O12(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al2(az)-O16(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al2(az)-O18(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al2(az)-O23(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al3(az)-O5(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al3(az)-O12(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al3(az)-O18(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al3(az)-O23(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al3(az)-O4(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al3(az)-O22(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al4(az)-O4(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al4(az)-O6(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al4(az)-O11(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al4(az)-O17(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al4(az)-O22(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al4(az)-O24(o)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Si1(sz)-O6(o)

PCFF. Cela unitária à qual os átomos de hidrogênio foram adicionados para fechar a valência nas extremidades.

PCFF. Cela ampliada e átomos de H adicionados fechando as valências. *Periodic Boundary Conditions*

Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al1(az)-O6(osi)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al1(az)-O10(o*)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al1(az)-O11(osi)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al1(az)-O16(o*)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al1(az)-O17(osi)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al1(az)-O24(osi)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al2(az)-O5(osi)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al2(az)-O10(o*)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al2(az)-O12(osi)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al2(az)-O16(o*)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al2(az)-O18(osi)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al2(az)-O23(osi)
Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al3(az)-O5(osi)

Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al3(az)-O12(osi)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al3(az)-O18(o)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al3(az)-O23(o)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al3(az)-O4(o*)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al3(az)-O22(o*)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al4(az)-O4(o)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al4(az)-O6(osi)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al4(az)-O11(osi)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al4(az)-O17(o)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al4(az)-O22(o)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al4(az)-O24(o)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Si1(sz)-O6(osi)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Si2(sz)-O5(osi)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Si3(sz)-O12(osi)

Outros campos de forças foram testados, como *Consistent Valence Force Field* (CVFF) e COMPASS (CFF91). Ambos trariam resultados satisfatórios para os cálculos de MM e MD. No entanto, os cálculos bloqueavam pela mesma razão: faltavam parâmetros para algumas ligações entre alumínio e oxigênio.

Compass. Sem adição de H terminais e com a adição destes, para fechar a valência.

Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al1(al3o)-O6(o)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al1(al3o)-O10(o2z)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al1(al3o)-O11(o)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al1(al3o)-O16(o2z)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al1(al3o)-O17(o)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al1(al3o)-O24(o)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al2(al3o)-O5(o)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al2(al3o)-O10(o2z)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al2(al3o)-O12(o)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al2(al3o)-O16(o2z)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al2(al3o)-O18(o)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al2(al3o)-O23(o)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al3(al3o)-O5(o)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al3(al3o)-O12(o)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al3(al3o)-O18(o)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al3(al3o)-O23(o)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al3(al3o)-O4(o2z)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al3(al3o)-O22(o2z)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al4(al3o)-O4(o_al)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al4(al3o)-O6(o)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al4(al3o)-O11(o)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al4(al3o)-O17(o)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al4(al3o)-O22(o_al)
 Error: Energy expression: cannot find parameters for bond: Al4(al3o)-O24(o)

A Figura 29 traz os parâmetros, atribuídos por COMPASS, para os tipos de átomos que compõem a estrutura do MMT, a distribuição de cargas atômicas parciais e as cargas formais, automaticamente atribuídas. Mesmo assim, os cálculos não puderam ter início, sem que parâmetros genéricos fossem impostos. Isto seria possível, porém, não haveria segurança em relação aos resultados. A estrutura inicialmente cristalina, após simples procedimento de cálculo para otimização geométrica, deforma-se consideravelmente.

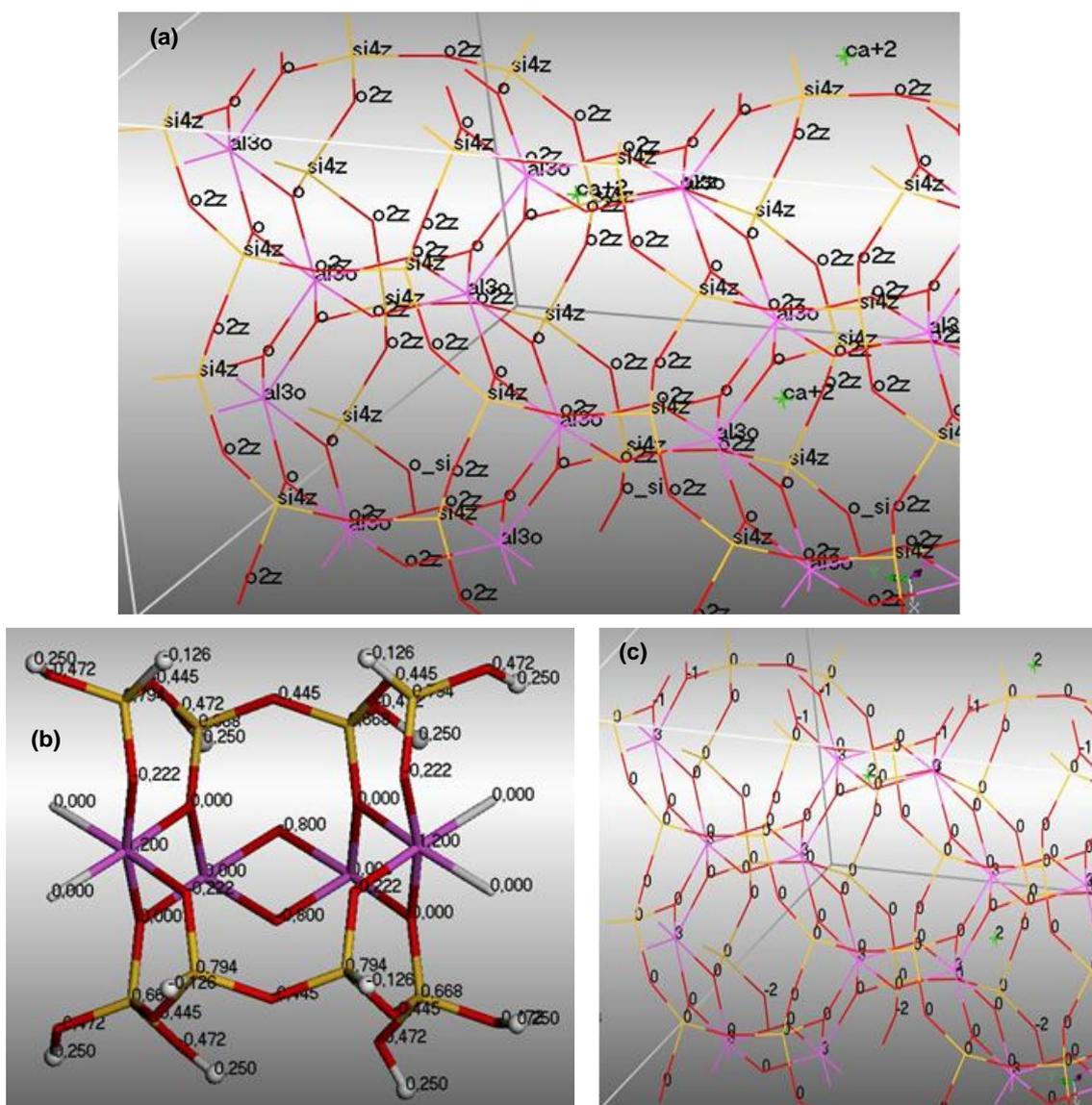


Figura 29. (a) Parâmetros para os tipos atômicos que compõem a estrutura da MMT, atribuídos por COMPASS. (b) Distribuição de cargas atômicas parciais. (c) Atribuição automática de cargas formais.

Foram testados os programas quânticos semi-empíricos implementados na cadeia de programas VAMP: AM1, MNDO, PM3 e PM6, pois estes cálculos poderiam ser usados para relaxar a estrutura cristalina inicial da MMT, e serem, em seguida, utilizados como *input* para as trajetórias dinâmicas. Sobretudo, estes cálculos permitiriam uma melhor distribuição de cargas parciais, por considerarem as possíveis variações espaciais dos compostos orgânicos, sobretudo devido à mobilidade das caudas dos ácidos graxos e às modificações de forma da amilose. No entanto, todos os quatro programas citados destruíram a estrutura da MMT.

Deve-se dar atenção a este fato, pois, se os arquivos de saída (*output*) dos cálculos e a estrutura resultante não forem observados com cuidado, os gráficos de energia *versus* tempo e de evolução de convergência sobre o gradiente, que mostram um decréscimo de energia absolutamente razoável, podem induzir a se pensar que os cálculos foram realizados com sucesso. O que não foi o caso, em nenhum dos programas testados (AM1, MNDO, PM3 e

PM6). Os gráficos e a estrutura resultante obtida, após otimização geométrica por PM3, encontram-se na Figura 30, a título de exemplo.

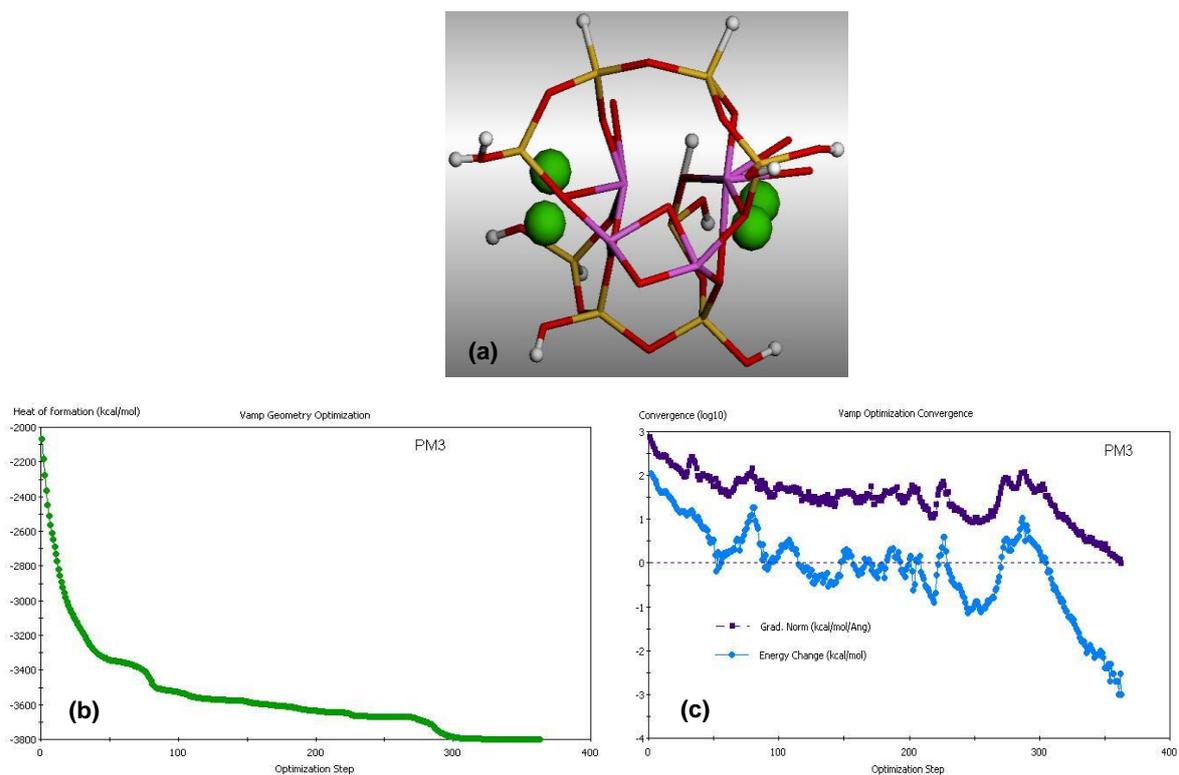


Figura 30. (a) Estrutura resultante de otimização da unidade estrutural do MMT, por PM3. (b) Curva do calor de formação *versus* passos de otimização. (c) Curvas de convergência do gradiente e das variações de energia *versus* iterações.

4.3.2. PCFF-Interface

Finalmente, através do campo de forças *PCFF-Interface* foi possível otimizar a geometria da MMT e proceder às simulações entre este argilomineral e os compostos orgânicos do sistema. O *PCFF-interface* é um campo de forças híbrido que adiciona parâmetros de argilominerais aos já existentes no PCFF clássico.⁵⁰ Na Figura 31, podem ser verificados os tipos atômicos que compõem sua estrutura, com a nomenclatura que os designa na composição do campo de forças *PCFF-Interface* e as cargas formais, atribuídas aos átomos e aos íons existentes no MMT.

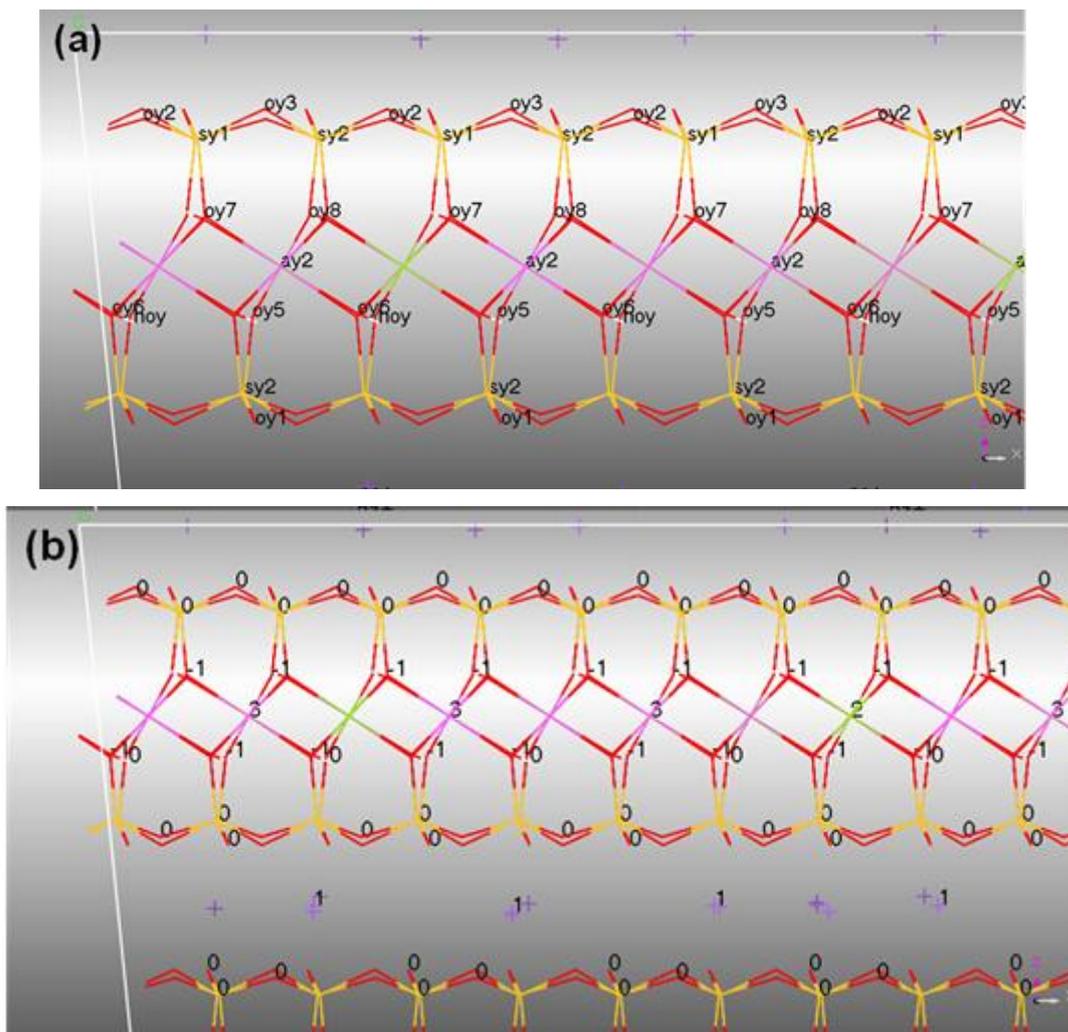


Figura 31. (a) Parâmetros para os tipos atômicos que compõem a estrutura da MMT, atribuídos por Interface-PCFF. (b) Distribuição de cargas formais.

Decididos, portanto, quanto à validade de campos de força e a subsequente escolha de *PCFF-interface*, prosseguimos com as análises relativas ao tamanho do sistema que conseguiríamos estudar, segundo a capacidade computacional disponibilizada e aquelas relativas ao comportamento de conjuntos moleculares, entre si, quando a MMT fosse adicionada ao sistema.

Para iniciar o processo de análise, procedeu-se à verificação de sistemas pequenos, comparando os resultados obtidos àqueles já determinados experimentalmente por Schlemmer.^{7, 8, 14}

4.3.3. MMT organofilizada (MMT-O)

Após otimização do MMT, seis (06) dos íons Na^+ foram substituídos por 6 carbocátions, o cetrimônio com seu N quaternário. O sistema foi otimizado e passou por um processo dinâmico, sob *ensemble* NVT, por 1 ns. A última flutuação da trajetória foi selecionada e otimizada para retorno a uma situação de estabilidade (Figura 32).

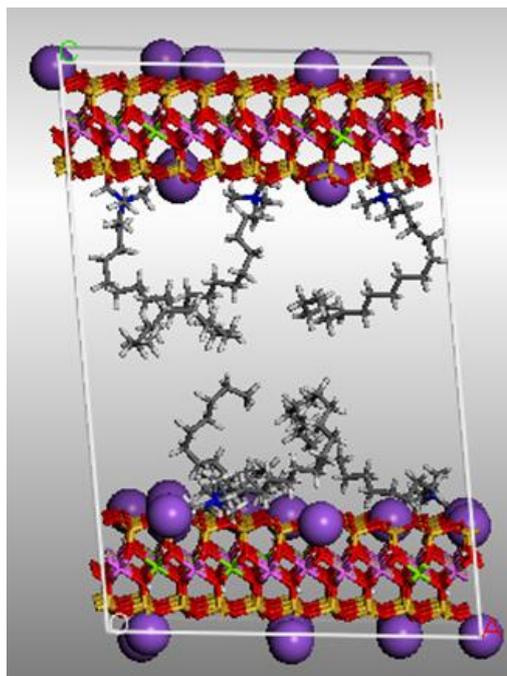


Figura 32. Representação da MMT-O, em que 6 íons Na^+ foram substituídos por 6 íons cetrimônio.

4.4. Sistema simplificado composto por MMT, amilose e ácidos graxos^e

Um sistema molecular, bem simplificado, contendo um curto oligômero de amilose (10 monômeros de glucose), ácidos graxos e MMT não-organofilizada foi usado como um referencial inicial, para ser aprimorado, se bem sucedido. O estudo foi conduzido em *ensemble* NVT, para se observar como o sistema orgânico interagirá com uma única placa de MMT, interações estas importantes para serem usadas como parâmetros de entrada para a análise em mesoescala.

4.4.1. Trajetória dinâmica com ensemble NVT

Com o intuito de efetuar uma primeira apreciação quanto às interações entre os componentes orgânicos do sistema e o argilomineral, foram efetuadas trajetórias dinâmicas de um oligômero de amilose, ácidos graxos, em composição 10 ácidos oleicos, 2 ácidos palmíticos e 1 ácido esteárico posicionados sobre uma placa de MMT. A Figura 33 exemplifica o primeiro e o último frame de uma trajetória calculada durante 1 ns, a temperatura de 363 K.

^e Os resultados apresentados neste tópico foram, em parte, publicados no artigo intitulado: *Molecular dynamics simulations of montmorillonite reinforcing amylose plasticized by Brazilian Cerrado oils: polymer-clay nanocomposite* no periódico *MRS Communications* presente no "Anexo I" deste documento.

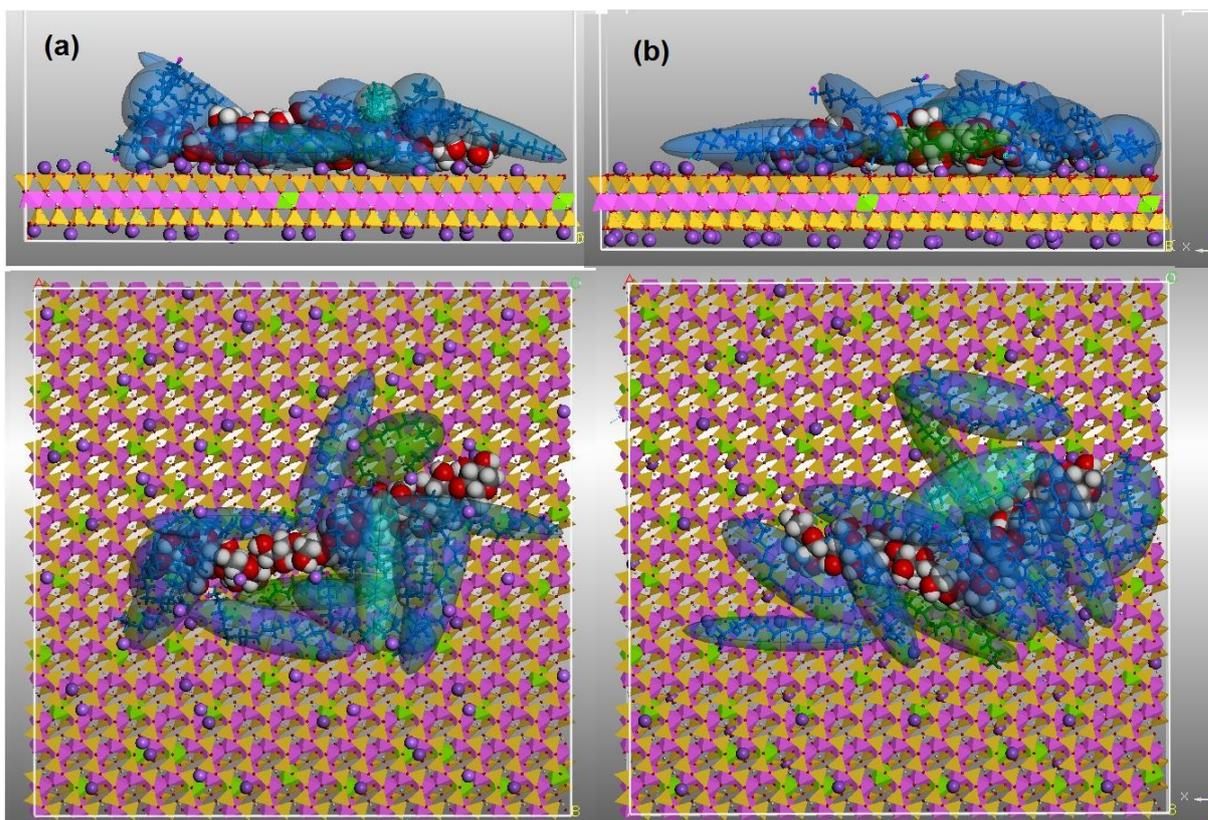


Figura 33. (À esquerda, a) Imagens lateral e superior da cela unitária do sistema simplificado correspondendo ao primeiro frame da trajetória por MD. (À direita, b) Imagens lateral e superior da cela unitária após 1 ns. Codificação de cores das moléculas de ácidos graxos, envoltas por elipsóides, posicionadas acima da superfície de MMT: ácido oleico = azul médio; ácido palmítico = verde; ácido esteárico = azul claro. O oligômero de amilose encontra-se destacado por esferas plenas (CPK) e os íons Na^+ por esferas em cor violeta, em tamanho reduzido.

Esta simulação atomística indica um sistema em que seus componentes orgânicos, introduzidos inicialmente de forma desordenada, foram se reorganizando e permaneceram unidos em um agregado estável. Enquanto a reorganização ocorre, o oligômero de amilose se retrai assumindo uma forma menos alongada e é, simultaneamente, atraído pela MMT, por fortes interações eletrostáticas e algumas ligações de hidrogênio que se formam na superfície da MMT. As cabeças polares dos ácidos graxos não foram atraídas pela MMT e se estabilizam no conjunto, graças às fortes interações que ocorrem entre estas e os grupos portadores de oxigênio do oligômero.

4.4.2. Sistemas simplificados compostos por MMT-O, amilose e ácidos graxos: ensemble NVT e ensemble NPT

Outros dois sistemas moleculares, também simplificados, contendo dois curtos oligômeros de amilose (os mesmos 10 monômeros de glucose do modelo anterior), ácidos graxos em composição de 06 ácidos oleicos, 02 ácidos palmíticos e 01 ácido esteárico, posicionados sobre uma placa de MMT organofilizada com 03 íons cetrimônio.

4.4.2.1. Dinâmica NVT

Por *ensemble* NVT foi observado como o sistema orgânico interagiu com uma única placa de MMT-O, interações estas importantes para serem usadas como parâmetros de entrada para a análise em mesoescala.

Imagens de uma das trajetórias dinâmicas conduzidas com o intuito de estudar as interações entre os componentes orgânicos do sistema e o argilomineral encontram-se na Figura 34, na qual estão exemplificados o primeiro e o último frame de trajetória calculada durante 1 ns, a temperatura de 363 K.

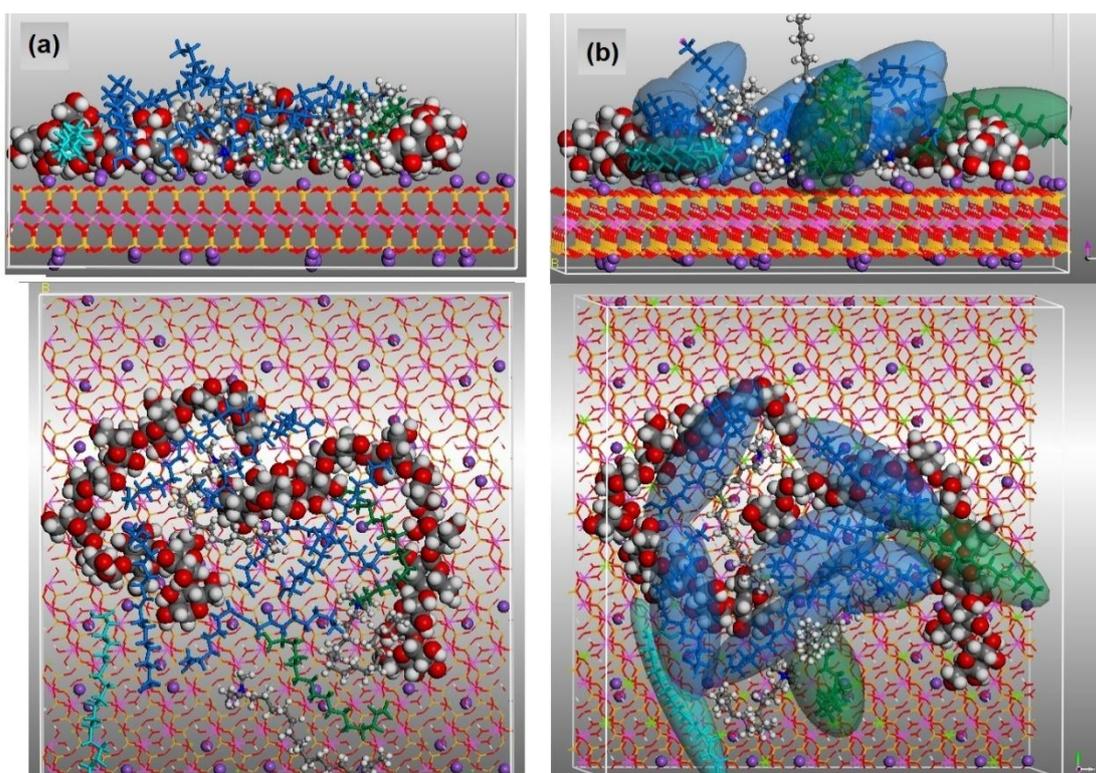


Figura 34. (À esquerda, a) Imagens lateral e superior da cela unitária do sistema simplificado correspondendo ao primeiro frame da trajetória por MD. (À direita, b) Imagens lateral e superior da cela unitária após 1 ns. Codificação de cores das moléculas de ácidos graxos, acima da superfície de MMT: ácido oleico = azul médio; ácido palmítico = verde; ácido esteárico = azul claro. Os oligômeros de amilose encontram-se destacados por esferas plenas (CPK) e os íons Na^+ por esferas em cor violeta, em tamanho reduzido. À direita, os ácidos graxos estão envolvidos por elipsóides, facilitando a visualização de suas orientações espaciais.

Várias ligações de hidrogênio intramoleculares são formadas pelos oligômeros de amilose, com distâncias que variam 1,691 a 2,416 Å, e ângulos entre 164,27 a 110,76°, respectivamente. A MMT é considerada um argilomineral hidrofílico,¹²⁶ assim, alguns grupos de hidroxila da amilose formam ligações de hidrogênio com átomos de oxigênio da superfície da MMT, com distâncias que variam de 1,772 a 2,497 Å e ângulos entre 171,65° a 134,33°, respectivamente. Da mesma forma, átomos de oxigênio da amilose também interagem com os grupos hidroxila dos ácidos graxos (1,910 Å / 178,54°) e estes, por sua vez, podem também interagir com os átomos de oxigênio da superfície da MMT (1,810 Å / 146,87°; 2,479 Å / 150,59°). Na MMT existem ligações de hidrogênio internas, formadas entre alguns átomos de

oxigênio periféricos e alguns hidrogênios das partes internas, cujas distâncias variam de 2,461 a 2,500 Å, e os ângulos, na ordem dos 129,89 a 127,56°, respectivamente.

Ao longo da simulação, os grupos hidrofílicos da MMT e da amilose rejeitam a parte hidrofóbica dos ácidos graxos. A porção hidrofóbica dos ácidos graxos é atraída pela porção orgânica aos íons de cetrimônio e, também, em uma pequena parte, pelos grupos Si-O nos espaços entre os cátions nas placas de argila.¹⁰²

4.4.2.2. Dinâmica NPT

Já com o estudo dinâmico conduzido em *ensemble* canônico de Nosé, por NPT (Isotérmico-Isobárico), verificou-se a evolução do sistema orgânico entre duas placas de MMT-O, sistema este que foi denominado "em sanduíche". Este segundo *ensemble* foi usado para a previsão da distância de galeria de MMT-O em nanocompósitos de amilose e ácidos graxos.

Para determinação da distância entre as placas de MMT do sistema intercalado, uma trajetória dinâmica sob condições NPT foi conduzida. Nesse processo, a distância interplacas calculada foi $d = 2,35$ nm. Esse valor está em acordo com o valor experimental para a distância interlamelar do sistema correspondente encontrado por Schlemmer *et al.*, $d = 2,33$ nm.⁷ A Figura 35 (a e b) apresenta o primeiro e último frame dessa dinâmica.

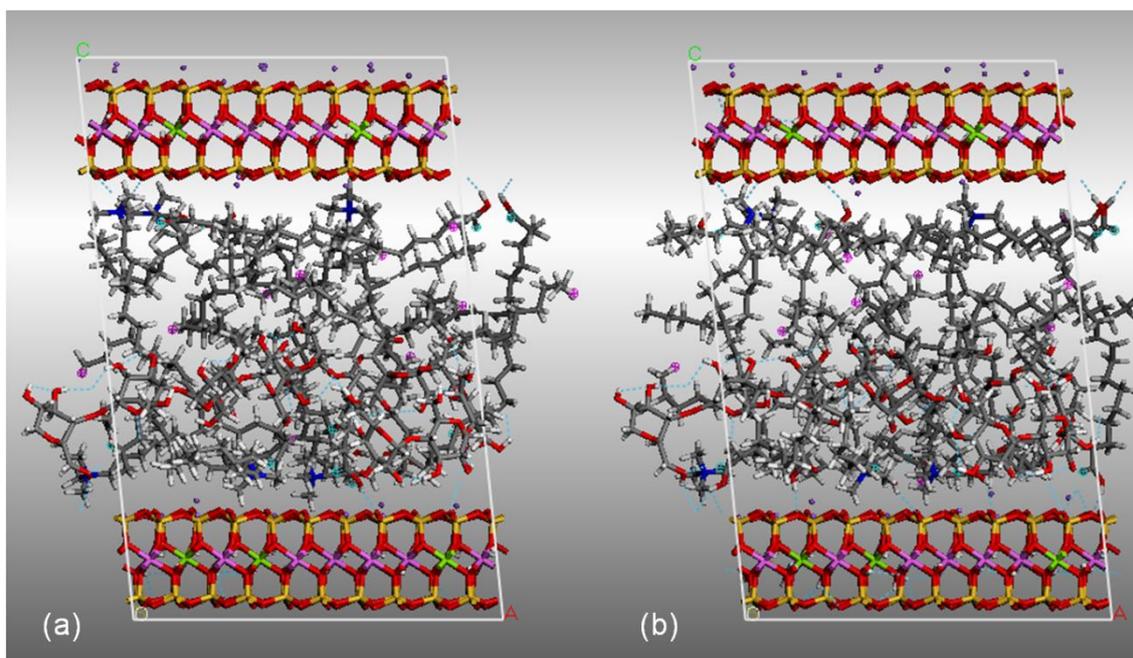


Figura 35. Sistema contendo MMT-O, amilose e ácidos graxos intercalados. (a) primeiro frame da trajetória dinâmica e (b) último frame. Coloração dos átomos: C = cinza; O = vermelho; Si = amarelo; Al³⁺ = rosa; Mg²⁺ = verde; Na⁺ = violeta, N⁺ = azul, H = branco.

Para investigar o arranjo do material orgânico (amilose + ácidos graxos + cetrimônio) nos sistemas estudados entre as placas de MMT (que aqui chamaremos de galerias) foram calculados os perfis de concentração. Eles capturam o arranjo total dos componentes orgânicos (polímeros, ácidos graxos, íon cetrimônio) na galeria mineral por um plano normal a elas (eixo Z). Nesse caso, em que os polímeros se encontram encapsulados entre galerias de mineral, as espécies encontram alta densidade próxima às placas de argila, decrescendo à

medida que se distanciam da mesma e, novamente, crescendo no momento em que alcançam o centro da galeria (Figura 36).^{60,61}

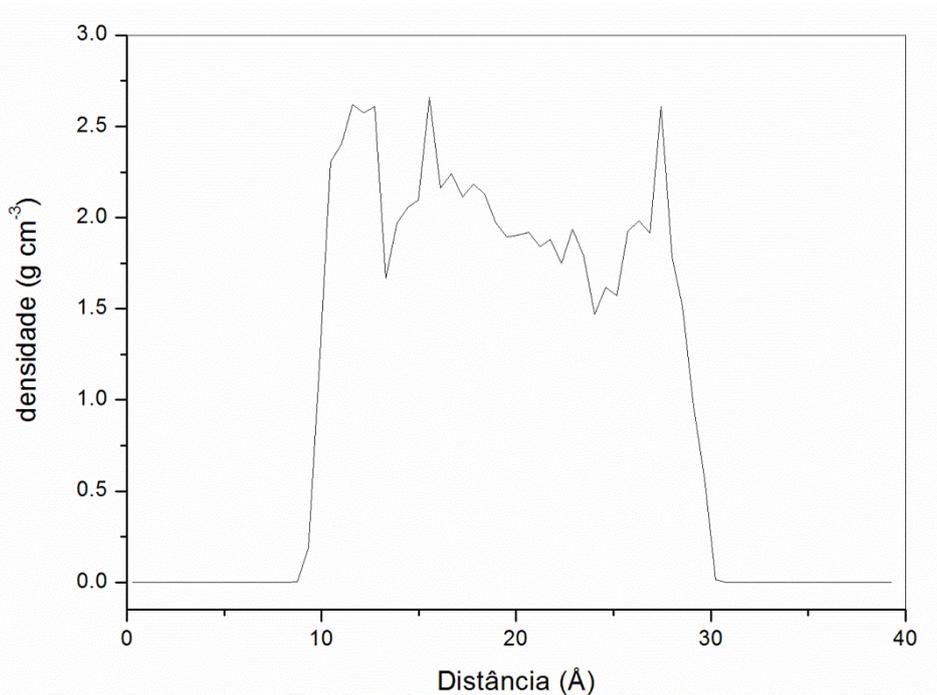


Figura 36. Perfil de densidade das espécies orgânicas entre galerias de MMT obtida por MD.

Toth *et al.*²¹ interpretam que a forma irregular do perfil obtido para os polímeros entre as placas de MMT seria explicada pela ocorrência das restrições de movimentação a que as cadeias poliméricas são submetidas. A Figura 36 apresenta picos com alturas e larguras diferentes, variando em sua localização dentro da galeria. Os picos mais estreitos próximos às placas de MMT têm maior densidade, suas alturas sendo forte indicativo de interações atrativas entre as cadeias poliméricas e a superfície da argila.^{21,60,61}

Os picos entre 14 e 26 Å são, como consequência, menores, porque as forças atrativas da superfície de MMT são blindadas pelas interações com o polímero. No centro da galeria, ambas as cadeias de polímero e ácidos graxos são encontradas.

4.4.3. Sistemas amilose - ácidos graxos - água - MMT-O

Prosseguindo com os estudos que se iniciaram com a simulação de sistemas amilose - ácidos graxos - água, os próximos envolveram, adicionalmente, uma placa de MMT. A este conjunto adicionou-se íons cetrimônio, em lugar de alguns íons Na⁺ existentes na MMT, transformando-a em MMT-O. Dez diferentes modelos foram construídos e muitos ajustes foram necessários até chegarmos a um modelo razoável, que nos permitiria englobar os ensinamentos dos precedentes. Isto porque, fundamentalmente, os resultados sofrem interferência da forma com que o conjunto de moléculas orgânicas e solvente água são depositados sobre a placa de MMT e do tempo de cálculo. As Figuras 37, 38 e 39 ilustram simplesmente as explicações, para torná-las visualmente compreensíveis. Se uma quantidade importante de água intermediar as moléculas orgânicas da MMT, esta placa fará com que a amilose não seja, imediata e fortemente, atraída pela superfície de MMT. Longo tempo será

necessário ao processo dinâmico para que afaste ácidos graxos e águas, para que a amilose se aproxime da superfície.

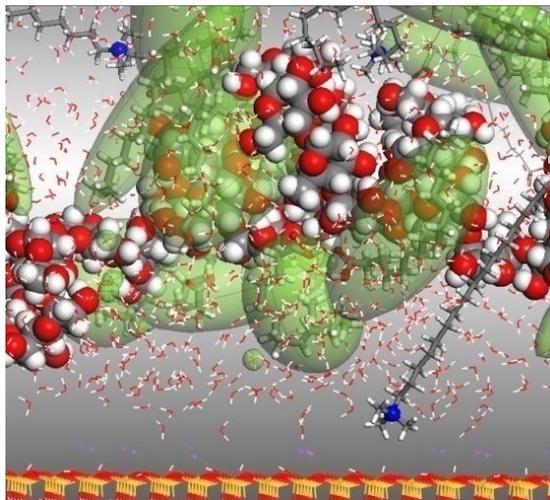


Figura 37. Camada de água intermediando as moléculas orgânicas e a MMT. Coloração dos átomos: C = cinza; O = vermelho; Si = amarelo; Al^{3+} = rosa; Mg^{2+} = verde; Na^+ = violeta, N^+ = azul, H = branco. Os elipsóides esverdeados permitem melhor visualizar as disposições espaciais dos ácidos palmíticos.

Se o conjunto é adicionado com ácidos graxos voltados para a superfície será necessário muito tempo no processo dinâmico, para que as águas sejam atraídas pela MMT e repelidas pelas caudas dos ácidos graxos.

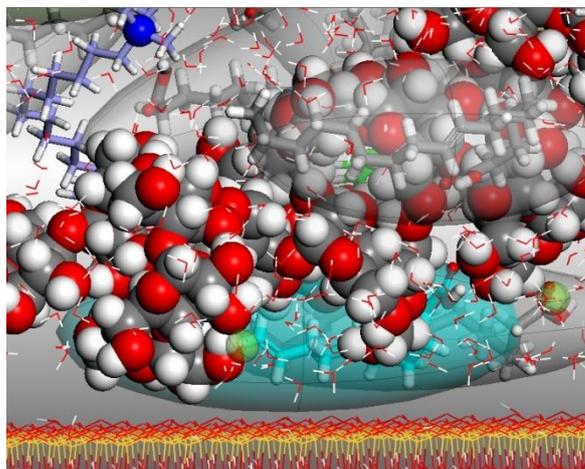


Figura 38. Conjunto adicionado com os ácidos voltados para a superfície da MMT. Coloração dos átomos: C = cinza; O = vermelho; Si = amarelo; Al^{3+} = rosa; Mg^{2+} = verde; Na^+ = violeta, N^+ = azul, H = branco. Os elipsóides em cor cinza indicam os ácidos oleicos e, em azul, o esteárico.

Se o sistema for criado com uma cadeia de amilose disposta ao longo de uma placa de MMT, com as cabeças polares dos ácidos graxos voltadas para a amilose, o todo envolto por moléculas de água, o polisacarídeo continua alongado sobre a superfície. Os ácidos graxos basculam, mas não se dispersam, por interagirem com o oligômero, ou com uma das faces da superfície de MMT (lembrar que os cálculos são conduzidos em PBC). As águas afastam-se das caudas dos ácidos, mas não se dispersam muito, a ponto de deixarem a caixa, e, isto, mesmo após uma longa trajetória dinâmica de 600 os.

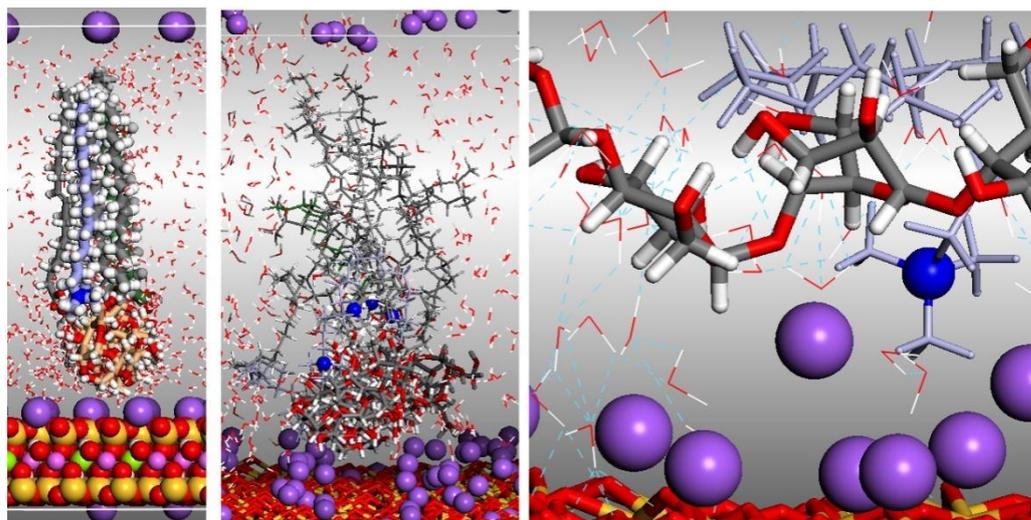


Figura 39. Da esquerda para a direita: evolução do conjunto adicionado com uma cadeia de amilose disposta sobre a superfície da MMT e ácidos graxos sobre o oligossacarídeo. Na imagem central, o oligômero se aproxima da superfície da argila à medida que os íons sódio se afastam. As cabeças polares dos ácidos graxos se mantêm estáveis sobre a superfície do oligômero por fortes interações intermoleculares. Como as caldas apolares são flexíveis, elas se movimentam livremente enquanto as moléculas de água se afastam. A terceira imagem (à direita) apresenta um *zoom* da superfície da MMT mostrando as ligações de hidrogênio formadas neste segmento. Coloração dos átomos: C = cinza; O = vermelho; Si = amarelo; Al³⁺ = rosa; Mg²⁺ = verde; Na⁺ = violeta, N⁺ = azul, H = branco.

4.4.4. Sistema Pequí - água - MMT-O

Enfim, escolhemos um dos modelos para exemplificar as ocorrências, pois seria inviável detalhar todos neste trabalho. Este modelo mencionado foi construído a partir dos resultados descritos no subitem 4.3.3. Este estava, ao término do estudo Pequí, composto por 11.610 átomos, dentre os quais 6.576 átomos provinham das moléculas principais, a saber, 4.008 átomos, das quatro cadeias polissacarídeas; 1.512 átomos dos vinte e oito ácidos oleicos; 1.000 átomos dos vinte ácidos palmíticos; 56 átomos do único ácido esteárico e, portanto, 5.034 átomos de 1.678 moléculas de água. Este sistema foi confinado em uma cela de dimensões $a = 100 \text{ \AA}$, $b = 210 \text{ \AA}$ e $c = 60 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Quando o conjunto molecular foi disposto sobre a superfície de MMT-O, os cálculos não prosseguiram, pois ultrapassavam em muito a capacidade computacional disponível. Portanto, foi necessário reduzir consideravelmente o sistema Pequí (Figura 40).

A cela cristalina unitária original da MMT ($a = 10,36 \text{ \AA}$, $b = 17,96 \text{ \AA}$, $c = 15,00 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha = 90,0^\circ$, $\beta = 95,7^\circ$ e $\gamma = 90,0^\circ$) foi ampliada segundo os eixos a , b e c ($10x_a$; $3x_b$, $3x_c$; β ajustado a 90°), formando uma superfície suficientemente longa e larga para que parte do sistema Pequí (do subitem 4.3.3) se posicionasse confortavelmente sobre esta superfície. Onze íons cetrimônio foram incluídos ao sistema e, portanto, 11 íons Na⁺ foram retirados. As dimensões da cela simulada são $a = 103,836 \text{ \AA}$, $b = 54,092 \text{ \AA}$, $c = 50,046 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Após ajustes, o modelo Pequí-MMT-O compôs-se por, aproximadamente, 9302 átomos, provenientes da MMT (3.553 átomos, mais 126 íons Na⁺); 744 átomos dos 12 íons cetrimônio adicionados; 1.002 do oligômero de amilose; 1.258 átomos de 13 ácidos oleicos, 10 palmíticos e 01 esteárico; e, finalmente, 2.619 átomos de 873 moléculas de água. O sistema

inicial foi otimizado até a 4^a decimal sobre gradiente de energia (Figura 40), para que pudesse ser usado para a sequência deste estudo.

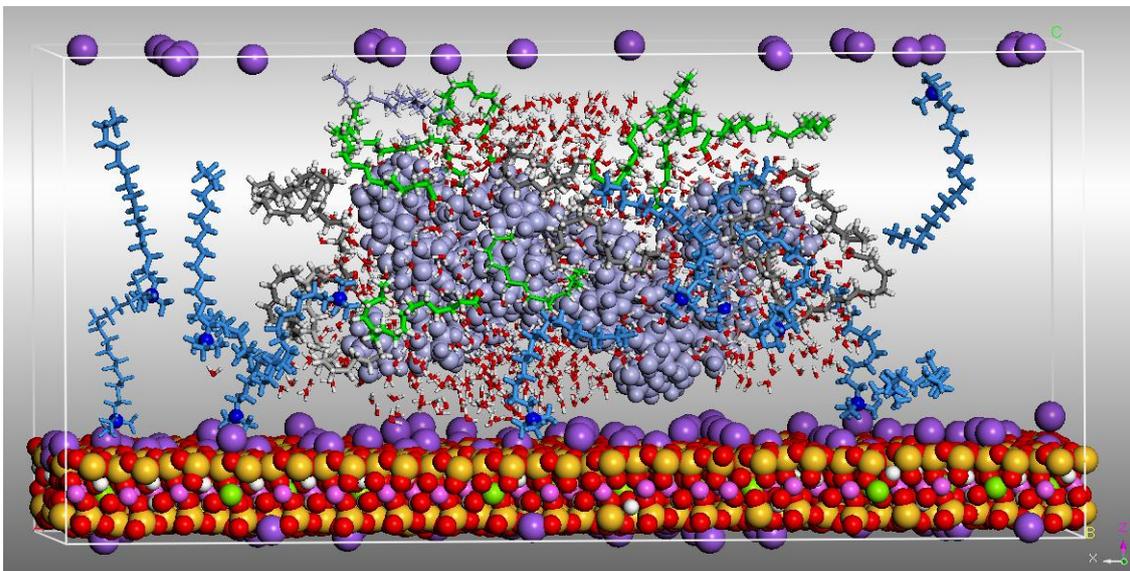


Figura 40. Modelo *de input* para composição Pequi interagindo com superfície de MMT-O. As cores diferenciadas são violeta, para os íons Na⁺; azul cobalto, para os N dos íons cetrimônio; verde, para os átomos de carbono dos ácidos palmíticos; e, em lilás, distingue-se a amilose.

A partir da Figura 40, observa-se que o sistema inicial, proveniente dos estudos anteriores é fundamentalmente correto, e foi caracterizado como um aglomerado muito estável (subitem 4.3.3). Aquele sistema foi reduzido e sem modificar a relação existente entre seus componentes essenciais, até então - amilose, águas, ácidos graxos - foi disposto sobre uma superfície de MMT e otimizado energeticamente.

Este novo modelo se mostra, também, estável. A atração eletrostática é extremamente forte entre MMT-O, amilose e moléculas de água. As caudas dos ácidos graxos já se encontram livres do contato com as águas e estas se concentram em torno da amilose. Se as águas, inicialmente, já interagiam com o oligômero (subitem 4.3.3), continuam em torno dele, após adição do MMT-O ao sistema global.

No entanto, se monômeros de glucose que compõem a cadeia de amilose se dispõem próximos à superfície formada pelo MMT e continuam assim em situações isentas de água, após otimização energética, pois a atração da amilose pelo MMT independe das interações com as moléculas de água.

Além destas observações quanto às interações que ocorrem no sistema inicial, o que se quer verificar é se, após submissão ao processo dinâmico, esta situação persiste; se as moléculas de água continuam em torno da amilose, ou, então, qual será a movimentação das moléculas de água; e, ainda, qual será o comportamento dos ácidos graxos e dos íons cetrimônio.

Este conjunto molecular foi, então, usado como *input* para trajetória dinâmica a 363 K, durante 40 ps. O último *frame* da trajetória foi reconduzido ao equilíbrio (Figuras 41 a e b; e 42).

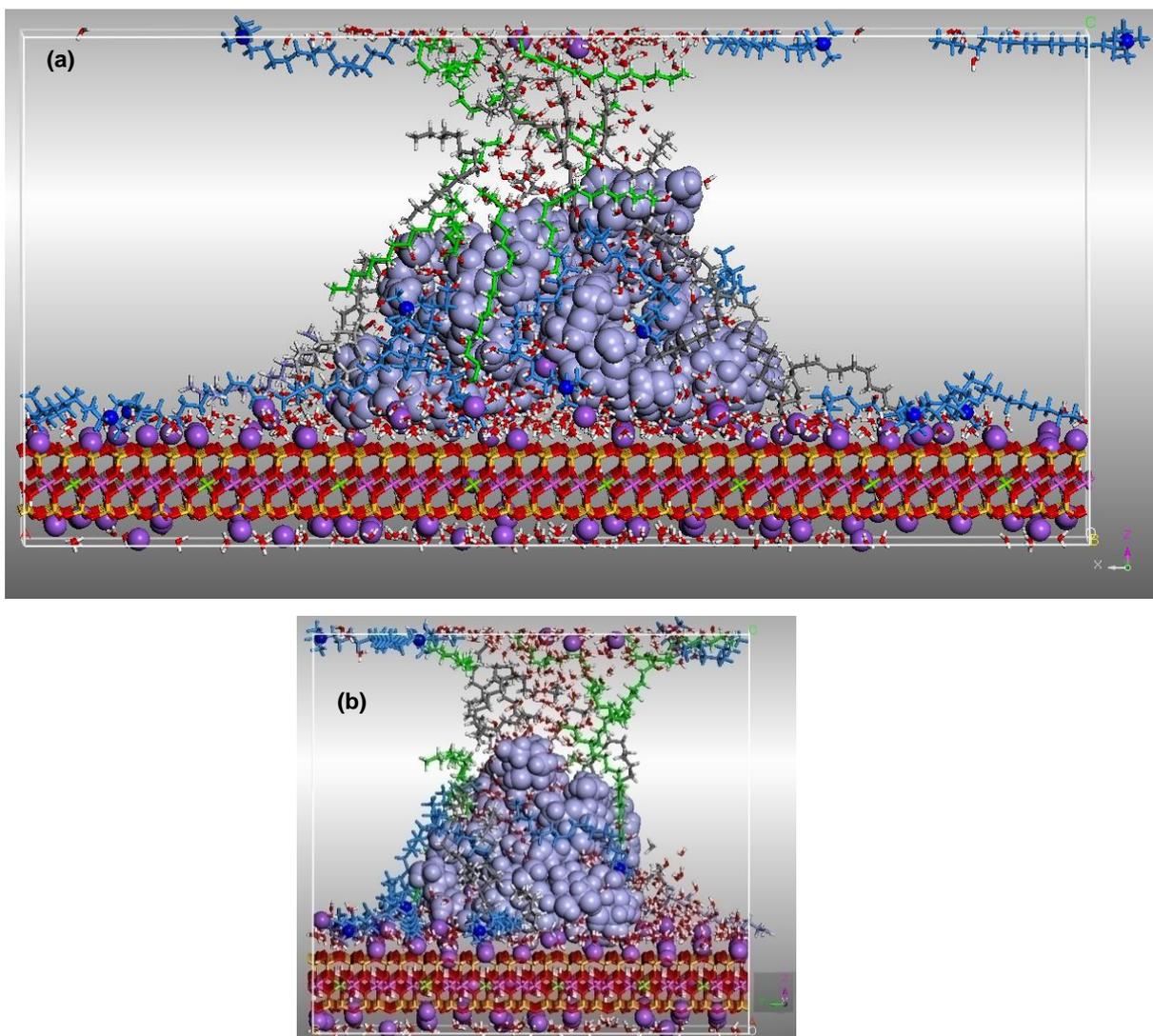


Figura 41. (a) Visão frontal do modelo após trajetória dinâmica a 363 K durante 40 ps e otimização do último *frame*; (b) Visão lateral. As esferas (CPK) relativas aos íons Na^+ (violeta) e ao N (azul cobalto) dos íons cetrimônio foram reduzidas. Os ácidos palmíticos estão com seus átomos de carbono coloridos em verde e a amilose encontra-se marcada em lilás.

A convergência do último *frame* calculado para o sistema Pequi-MMT-O, neste estudo dinâmico, ocorre em 4.003 iterações, com convergência na 3^a decimal sobre o gradiente de energia. A Figura 42 e a Tabela 3 trazem o detalhamento destes resultados.

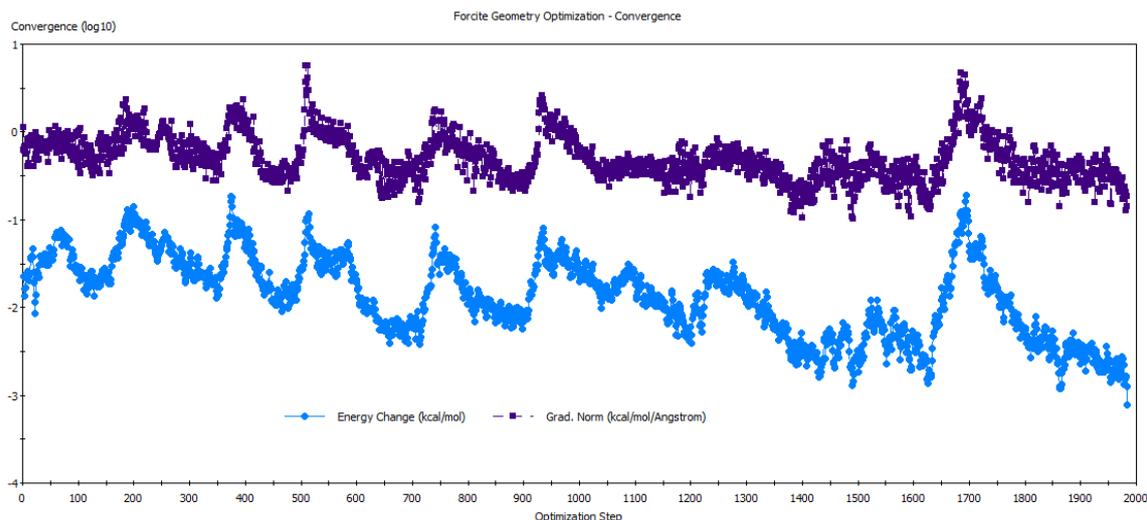


Figura 42. Gráfico de convergência sobre gradiente para a composição Pequi-MMT-O.

Tabela 3. Sumário das contribuições energéticas finais para o sistema Pequi-MMT-O, após trajetória dinâmica a 363 K, por 40 ps, seguida de reotimização energética do último *frame*, via *Forcite*.

Pequi-MMT-O system. Forcite results.

Total energy: -824210.0685 kcal·mol⁻¹	<i>rms force</i> : 4.725E-003 kcal·mol ⁻¹ ·Å ⁻¹
	<i>max force</i> : 6.336E-002 kcal·mol ⁻¹ ·Å ⁻¹
<i>Cell parameters</i> : a: 103.836 Å b: 54.092 Å c: 50.046 Å	
alpha: 90.00 deg beta: 90.00 deg gamma: 90.00 deg	
<i>Contributions to total energy (kcal·mol⁻¹):</i>	
Valence energy (diag. terms): 18559.555	
<i>Bond</i> : 16363.042	<i>Non-bond energy</i> : -842404.512
<i>Angle</i> : 4744.780	<i>van der Waals</i> : 63.638
<i>Torsion</i> : -2548.573	<i>Electrostatic</i> : -842468.151
<i>Inversion</i> : 0.306	
<i>Valence energy (cross terms)</i> : -365.111	
<i>Stretch-Stretch</i> : -0.019	
<i>Stretch-Bend-Stretch</i> : -61.264	
<i>Stretch-Torsion-Stretch</i> : 0.073	
<i>Separated-Stretch-Stretch</i> : 0.000	
<i>Torsion-Stretch</i> : -4.223	
<i>Bend-Bend</i> : 5.688	
<i>Torsion-Bend-Bend</i> : -61.113	
<i>Bend-Torsion-Bend</i> : -244.254	

A Figura 43 reproduz um retículo "cristalino" simulado (PBC), no qual a cela unitária, já estabilizada e em equilíbrio, foi replicada duas vezes, segundo o eixo **a** da cela unitária, e 3 vezes na direção **c**, para que se possa visualizar o efeito de três placas de MMT.

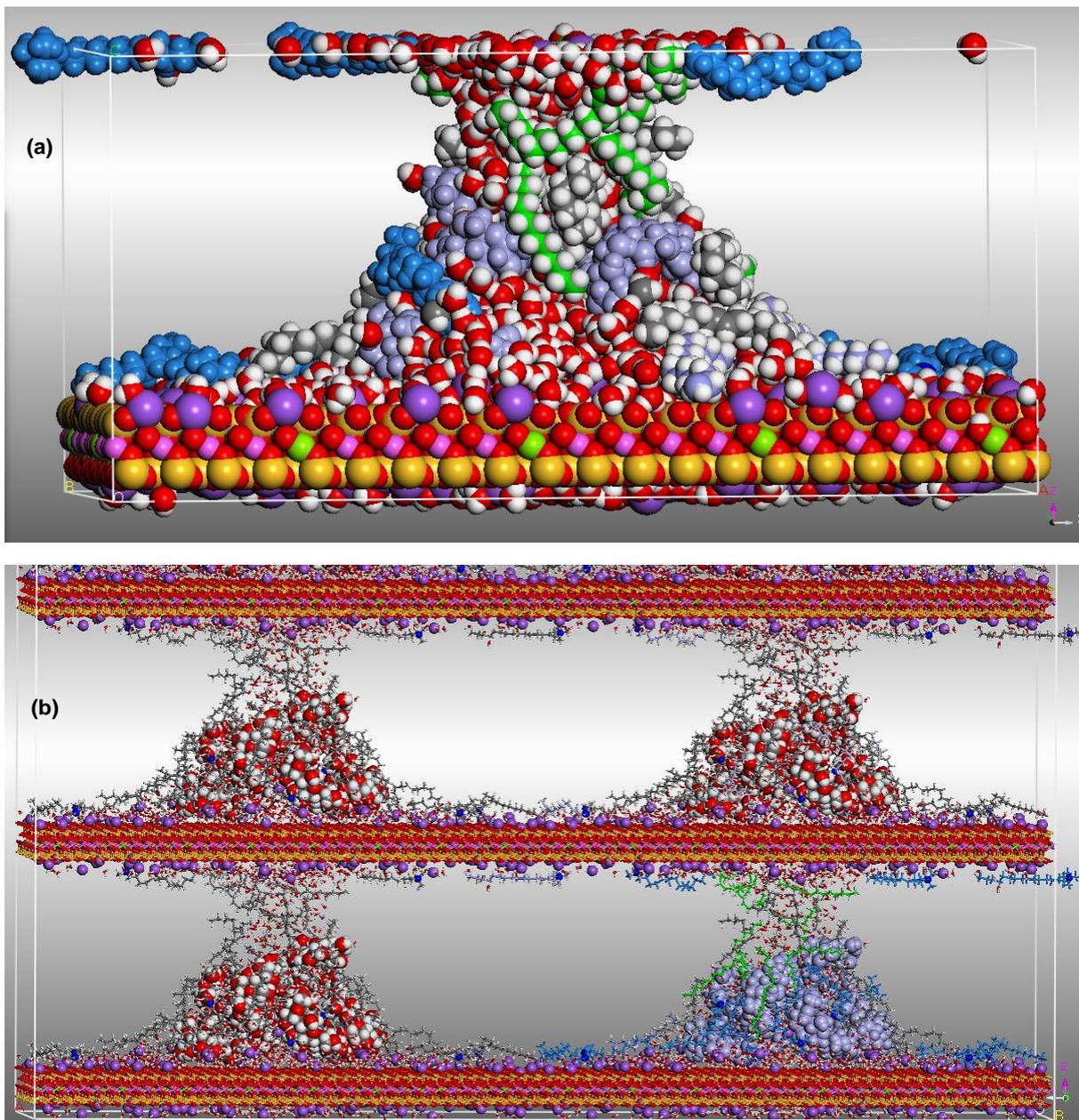


Figura 43. (a) Perspectiva da cela unitária otimizada, mas com todos os átomos em CPK. (b) Retículo cristalino simulado, a cela unitária sendo replicada no espaço segundo as direções a e c ($2x_a$ e $3x_c$). A imagem está cortada em c, na parte superior da cela, após a superfície de MMT, para melhor visualização do conjunto.

As Figuras 40 e 43 permitem visualizar o estágio final, após os 40 ps da trajetória dinâmica calculada, do fluxo de moléculas de água para este sistema pequi-MMT-O. O solvente que se encontrava, principalmente, em torno da amilose migrou para a superfície da MMT. As moléculas de água que ainda se encontravam em uma situação intermediária continuariam a se dispor próximas à MMT, se o processo dinâmico prosseguisse por mais um curto espaço de tempo. A cadeia de amilose, que ainda se encontrava em uma situação intermediária, no início do cálculo, nem alongada, nem enovelada, terminou se enovelando. E, através das forças eletrostáticas, a amilose se aproximou da superfície de MMT e se estabilizou pela formação de densa rede de ligações de hidrogênio (Figura 44). Os ácidos

graxos, com suas caudas livres de água, cobrem a amilose, como se a protegessem e, alguns, ainda em movimento, se aproximam da MMT, que os atraem, através de suas cabeças polares. Os íons cetrimônio estão alongados nesta trajetória, mas isto ocorre depois que se aproximam da MMT, pelo qual são atraídos, devido ao nitrogênio quaternário. Entretanto, eles podem se dobrar para, depois, recuperar sua "linearidade" (Figura 44).

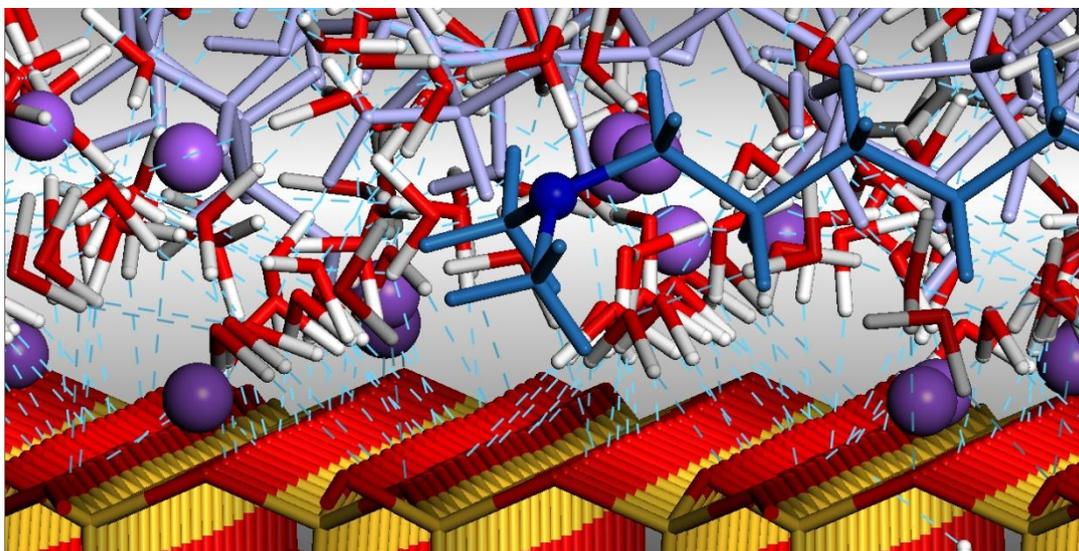


Figura 44. Segmento da composição Pequí interagindo com superfície de MMT-O, em perspectiva frontal. (Amilose em lilás; íons cetrimônio, em azul médio, com o N 4^{ário} evidenciado em CPK azul cobalto; íons sódio, evidenciados em esferas CPK cor violeta e com tamanho reduzido). Moléculas de água intermediam amilose e MMT, resultando em densa rede de ligações de hidrogênio.

Houve, para o estudo denominado "pequi", alguns contratempos, pois não foi possível calcular o sistema pequi completo - 4 cadeias de amilose, ácidos graxos, solvente - quando este foi colocado sobre uma placa de MMT-O - por ser incompatível com nossa capacidade computacional. Este sistema, tal qual descrito no subitem 4.3.3, ainda deveria, posteriormente, ser colocado entre duas placas de MMT-O. Portanto, tentou-se encontrar outro modelo, além do acima descrito, através do qual fosse possível chegar até a última etapa de cálculos por MD, prevista para este trabalho, ou seja, calcular o sistema em sanduíche.

O conjunto molecular final estaria, portanto, entre duas placas de MMT-O, para que, após análise dos aspectos de interações e comportamento moleculares, fosse submetido a processo dinâmico, sob *ensemble* NPT, para que pudesse ser comprimido.

Compôs-se, então, outro sistema pequi, constituído por uma longa cadeia de amilose, de 110 monômeros, que foi denominado "pequi amorfo", para ser diferenciado do anterior (subitem 4.3.6).

4.4.5. Sistema Pequí Amorfo: cadeia única de amilose (110 monômeros) - água - MMT-O.

O modelo amilose - ácidos graxos foi, em seguida, construído pelo módulo *Amorphous Cell*, compondo-se por um polissacarídeo de 110 monômeros, 14 ácidos oleicos, 10 palmíticos, 2 esteáricos. Esta construção foi retirada da cela amorfa criada e sobreposta à superfície de MMT-O detalhada no subitem 4.4.7.

A composição foi de 10.648 átomos, provenientes do MMT (3.553 átomos e 126 íons Na^+); 682 átomos dos 11 íons cetrimônio adicionados; 2.312 átomos provenientes da cadeia glicosídica formada por 110 monômeros de glucose; 1.369 átomos de 14 ácidos oleicos, 10 palmíticos e 02 esteáricos; e, finalmente, 2.607 átomos de 869 moléculas de água (Figura 45).

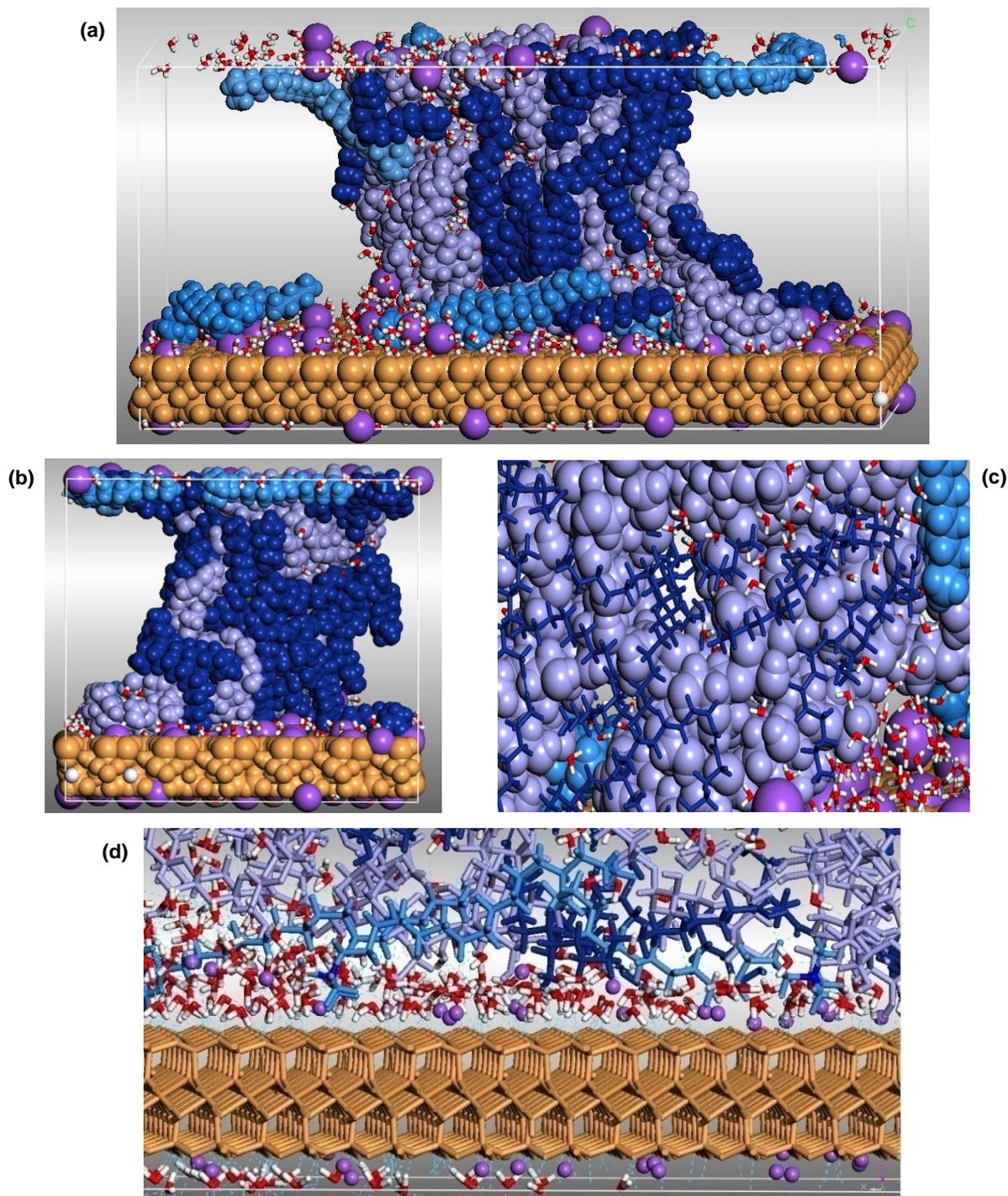


Figura 45. (a) Modelo após equilíbrio do sistema, para composição “Pequi amorfo” interagindo com superfície de MMT-O, em perspectiva frontal. (Amilose em lilás; ácidos graxos, em azul escuro; íons cetrimônio, em azul médio; íons sódio, em violeta; MMT, em laranja). (b) Visualização lateral da cela. (c) Disposição espacial de ácidos graxos e de águas, em torno da amilose. (d) Águas intermediam amilose e MMT, resultando em densa rede de ligações de hidrogênio.

O objetivo deste modelo foi o de verificar se o fato de existir somente uma longa cadeia de amilose, envolta por ácidos graxos, não mais dispostos manualmente, mas automaticamente pelo programa de construção de celas amorfas, apresentaria diferenças comportamentais em relação àqueles já estudados.

As moléculas comportam-se, globalmente, como nos modelos anteriores. O tamanho da cadeia de amilose é conveniente à simulação, as moléculas de água posicionam-se preferencialmente sobre a MMT, formando uma camada que intermedia o argilomineral e a amilose; os íons cetrimônio estabilizam-se com o nitrogênio quaternário voltado para a superfície da argila, após abrir espaço entre os íons sódio. Moléculas de água estabilizam-se, também, em torno da densa superfície da amilose, mesmo após processo dinâmico a 500 K, por 60 ps. Observando-se a Figura 45c, tanto na perspectiva frontal, quanto na lateral, nota-se que há poucas moléculas de água que envolvem esta parte da cadeia de amilose. E, exatamente nesta parte, há maior concentração de ácidos graxos. Estes se posicionam em torno da amilose, e não há águas intermediando as caudas dos ácidos e a amilose (Figura 45). As águas se afastam dos ácidos e, com o tempo, cobririam de forma mais densa a superfície de MMT.

O modelo apresenta falhas, mesmo que não conceituais, devido ao fato de não se poder adicionar um maior número de compostos ao sistema, em função do tempo de cálculo. Um maior número de ácidos graxos e de moléculas de água proveria, certamente, um melhor desempenho, pois toda a amilose estaria envolta em ácidos graxos.

As contribuições energéticas do conjunto final e de seus diferentes componentes estão repertoriadas na Tabela 4. Estes valores relativos serão usados como parâmetros de *input* para o estudo em DPD.

Tabela 4. Sumário das contribuições energéticas finais para o sistema “Pequi amorfo - MMT-O” após trajetória dinâmica a 363 K e reotimização energética do último *frame*, aos 60 ps, por *Forcite*.

"Pequi amorphous" system			
<i>Cell parameters:</i> a=103.836, b=54.092, c=50.046 Å; $\alpha=\beta=\gamma=90.00^\circ$	Final structure System used as reference, 60 ps	Amylose excluded (static energy)	Fatty acids Excluded
Total energy (kcal·mol⁻¹):	-824706.770	-822748.077	-821760.407
<i>Convergence results</i>			
<i>rms force (kcal·mol⁻¹·Å⁻¹):</i>	7.278E-003		
<i>max force (kcal·mol⁻¹·Å⁻¹):</i>	2.096E-001		
ΔE (kcal·mol⁻¹)		1958.69	2946.36
Contributions to total energy (kcal·mol ⁻¹)			
<i>Valence energy (diag. terms)</i>	17159.346	19192.819	17992.330
<i>Bond:</i>	16441.113	16246.983	16420.714
<i>Angle:</i>	5393.264	4468.667	5183.196
<i>Torsion:</i>	-4675.370	-1523.170	-3611.580
<i>Inversion:</i>	0.339	0.339	0.000
<i>Valence energy (cross terms):</i>	-763.436	-173.575	-672.093
<i>Stretch-Stretch:</i>	2.877	-1.317	2.807
<i>Stretch-Bend-Stretch:</i>	-88.712	-45.928	-83.282
<i>Stretch-Torsion-Stretch:</i>	5.067	-0.753	5.602
<i>Separated-Stretch-Stretch:</i>	0.000	0.000	0.000
<i>Torsion-Stretch:</i>	6.099	-7.762	8.113
<i>Bend-Bend:</i>	8.649	4.379	7.820
<i>Torsion-Bend-Bend:</i>	-193.941	-9.495	-191.475
<i>Bend-Torsion-Bend:</i>	-503.474	-112.700	-421.679
<i>Non-bond energy:</i>	-841102.680	-841767.322	-839080.644
<i>van der Waals:</i>	-382.756	539.752	234.813
<i>Electrostatic:</i>	-840719.924	-842307.074	-839315.456
"Pequi amorphous" system			
	Water excluded	MMT excluded	MMT-O Excluded
Total energy (kcal/mol):	-810200.000	-6554.132	-6361.350
ΔE (kcal·mol⁻¹)	14506.77	818152.638	818345.42
Contributions to total energy (kcal·mol ⁻¹)			
<i>Valence energy (diag. terms)</i>	16770.914	-2853.043	-2440.080
<i>Bond:</i>	16273.044	393.128	381.650
<i>Angle:</i>	5172.900	1428.860	1347.972
<i>Torsion:</i>	-4675.370	-4675.370	-4170.041
<i>Inversion:</i>	0.339	0.339	0.339
<i>Valence energy (cross terms):</i>	-727.120	-763.428	-712.618
<i>Stretch-Stretch:</i>	4.209	2.877	2.938
<i>Stretch-Bend-Stretch:</i>	-53.728	-88.704	-82.737
<i>Stretch-Torsion-Stretch:</i>	5.067	5.067	5.309
<i>Separated-Stretch-Stretch:</i>	0.000	0.000	0.000
<i>Torsion-Stretch:</i>	6.099	6.099	12.515

<i>Bend-Bend:</i>	8.649	8.649	4.755
<i>Torsion-Bend-Bend:</i>	-193.941	-193.941	-186.229
<i>Bend-Torsion-Bend:</i>	-503.474	-503.474	-469.169
<i>Non-bond energy:</i>	-826243.795	-2937.661	-3208.652
<i>van der Waals:</i>	-1013.433	-392.831	-321.051
<i>Electrostatic:</i>	-825230.362	-2544.830	-2887.601
"Pequi amorphous" system			
	Cetrimonium excluded	Only water molecules in the box	Only MMT-O in the box
Total energy (kcal·mol⁻¹):	-824055.608	-2890.906	-808558.553
ΔE (kcal·mol⁻¹)	76234.000	821815.864	16148.217
<i>Contributions to total energy (kcal·mol⁻¹)</i>			
<i>Valence energy (diag. terms)</i>	17571.898	387.942	19637.371
<i>Bond:</i>	16429.628	168.049	16058.516
<i>Angle:</i>	5311.972	219.893	4038.236
<i>Torsion:</i>	-4170.041	0.000	-459.381
<i>Inversion:</i>	0.339	0.000	0.000
<i>Valence energy (cross terms):</i>	-712.618	-36.303	-45.917
<i>Stretch-Stretch:</i>	2.938	-1.332	-0.055
<i>Stretch-Bend-Stretch:</i>	-82.737	-34.971	-5.514
<i>Stretch-Torsion-Stretch:</i>	5.309	0.000	-0.218
<i>Separated-Stretch-Stretch:</i>	0.000	0.000	0.000
<i>Torsion-Stretch:</i>	12.515	0.000	-5.747
<i>Bend-Bend:</i>	4.755	0.000	3.550
<i>Torsion-Bend-Bend:</i>	-186.229	0.000	-7.028
<i>Bend-Torsion-Bend:</i>	-469.169	0.000	-30.904
<i>Non-bond energy:</i>	-840914.888	-3242.546	-828150.008
<i>van der Waals:</i>	-244.855	515.149	-533.472
<i>Electrostatic:</i>	-840670.033	-3757.694	-827616.536

Este modelo foi conveniente para comprovar que as interpretações quanto à movimentação das diferentes classes moleculares e quanto às interações eletrostáticas eram reproduzíveis. No entanto, ainda não seria possível adicionar mais uma placa de MMT-O, pois o sistema atingiria ao menos 16.000 átomos. Nossas atenções voltaram-se, novamente, para o sistema denominado Buriti, um pouco menor.

4.4.6. Sistema Buriti - água - MMT-O

Retomou-se parcialmente o sistema Buriti, com suas cadeias de amilose alongadas e dispostas sobre uma placa de MMT, com a composição de ácidos graxos conforme consta no subitem 4.2.1, orientados perpendicularmente aos polissacarídeos, e com a inclusão de quatro íons cetrimônio, quatro íons Na⁺ retirados da MMT. O sistema foi envolto com água. Os parâmetros de cela são $a = 103,836 \text{ \AA}$, $b = 54,092 \text{ \AA}$, $c = 50,046 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (Figura 46).

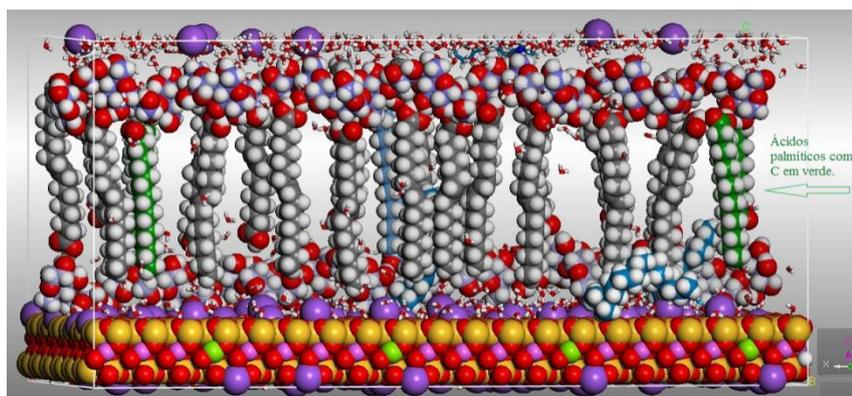


Figura 46. Modelo para composição Buriti interagindo com superfície de MMT-O, com águas já reorientadas por trajetória dinâmica a 500 K, onde as outras moléculas estão com liberdade restrita, sob *constraints*.

A maioria das moléculas de água se rearranja rapidamente, a temperatura de 500 K, entre a superfície de MMT e as cadeias de amilose, alongadas sobre o argilomineral. As caudas dos ácidos graxos ficam livres de solvente. Após correção energética, nova trajetória dinâmica é iniciada, a temperatura de 363 K, por 40 ps. Este tempo, baseado nos resultados dos cálculos precedentes já havia sido verificado como sendo suficiente para os rearranjos moleculares, tempos maiores sendo somente necessários aos pequenos ajustes de orientação e precisão.

As cadeias de amilose permanecem alongadas sobre a MMT, não se enovelam. Já nos primeiros 10 ps, os íons cetrimônio apontam o grupo portador do N quaternário em direção à MMT. No decorrer da trajetória, eles abrem espaço entre íons sódio e permanecerão estabilizados.

Os ácidos graxos se movem. A partir de suas posições iniciais (Figura 46), na perpendicular ao plano médio das cadeias de amilose, eles tendem a se orientar em torno dos polissacarídeos, mantendo-se quase sempre alongados, como se quisessem formar uma camada de proteção. Simultaneamente, alguns ácidos oleicos migram, trocando suas posições iniciais, em relação à proximidade que tinham com um dos oligômeros. Um dos ácidos palmíticos, à direita, em frente, que estava mais próximo do oligômero sobre a placa de MMT, segundo o referencial das figuras, desloca-se e sobe, ou seja, passa a interagir com a MMT, mas no plano superior, considerando a reprodução da rede "cristalina", como pode ser visto comparando-se a Figura 46, em um tempo de 10 ps, com a Figura 46, do sistema inicial (flechas em cor verde). No entanto, apesar da troca de posições, a proporção de ácidos que se encontra sobre um oligômero, ou outro, permanece praticamente igual. No início do processo a proporção de proximidade era de 13 ácidos graxos próximos a um oligômero, para 12, no outro. Ao final do cálculo, a proporção passou a ser 12, em um oligômero, para 13, no outro. Portanto, a mesma proporção. Nova coincidência, ou não, o ácido esteárico não migrou e permaneceu ligado ao mesmo monômero da amilose ao qual estava ligado no início. A cauda somente se move. A Figura 47 mostra quatro tempos das movimentações do sistema, aos 10 ps, 20 ps, 30 ps e 40 ps.

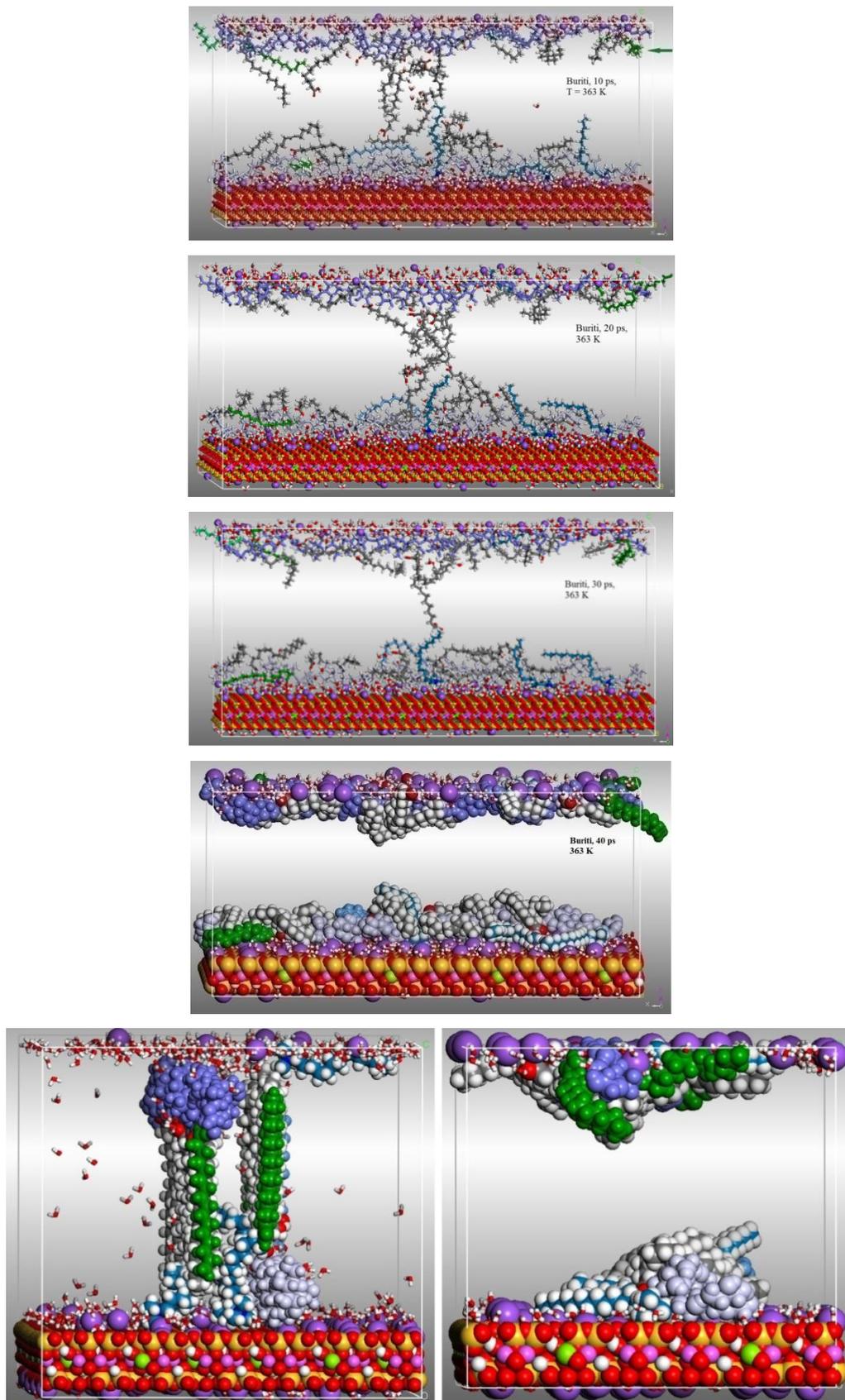


Figura 47. Modelo para composição buriti interagindo com superfície de MMT-O mostrando, sequencialmente, o comportamento dos ácidos graxos durante trajetória dinâmica a 363 K, durante 40 ps. A penúltima imagem da sequência corresponde ao sistema já energeticamente otimizado. As últimas comparam o início e o final do processo dinâmico.

As imagens da Figura 48 mostram o posicionamento relativo dos compostos orgânicos, das camadas de água e a superfície de MMT-O, após retorno ao equilíbrio, em perspectiva pela lateral, assim como do retículo cristalino, replicados em relação aos eixos b e c, e em visão lateral e frontal. Nas imagens mostrando a lateral do sistema, segundo os eixos referenciais da tela, Y e Z, verifica-se que não há movimento de translação sobre a placa de MMT. As cadeias de amilose mantêm-se, fundamentalmente, na posição em que foram colocadas, na construção do modelo, tão forte é a atração eletrostática entre elas.

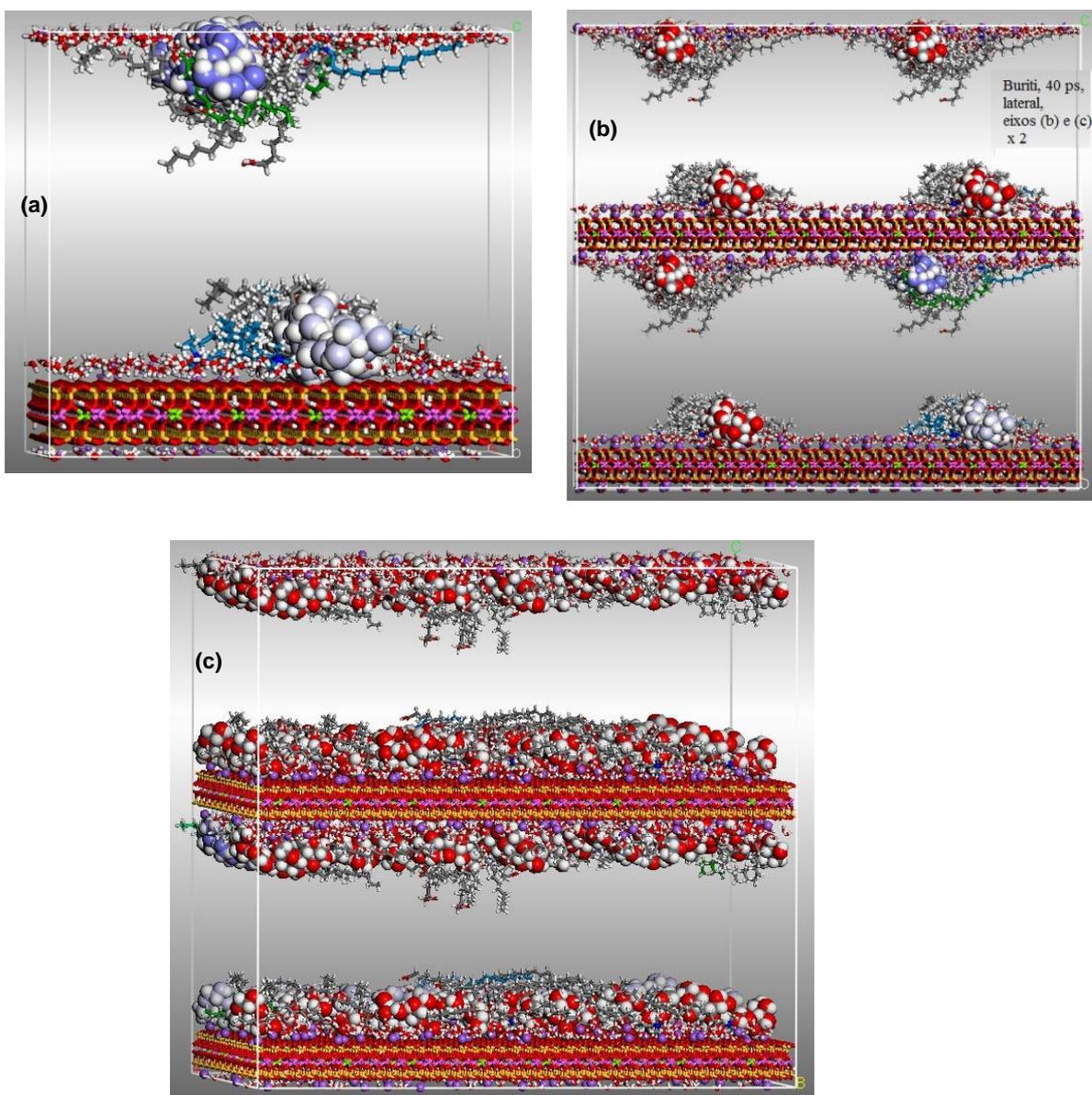


Figura 48. (a) Organização das moléculas orgânicas em relação à superfície e MMT, em visão lateral. (b) Reprodução do retículo "cristalino", em projeção duplicada segundo os eixos b e c. Visão lateral. (c) Visão frontal do retículo.

As Figuras 49 a e b detalham as interações eletrostáticas, a disposição espacial do íon cetrimônio em relação à MMT, a densa camada de água intermediando amilose e MMT, que induz a densa rede de ligações de hidrogênio formadas entre amilose - águas - MMT.

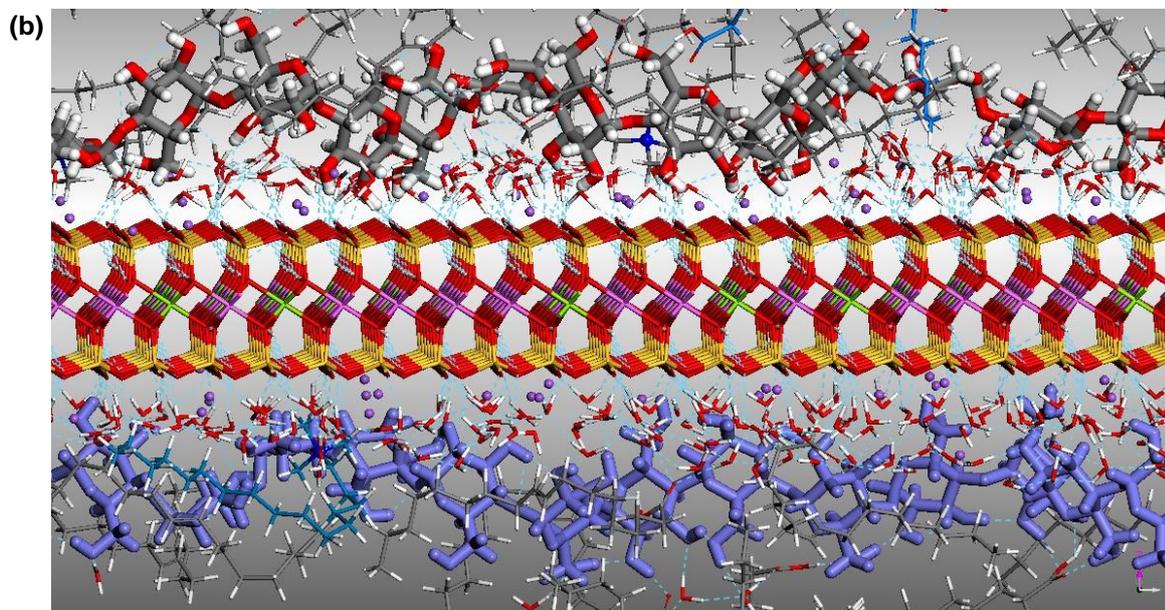
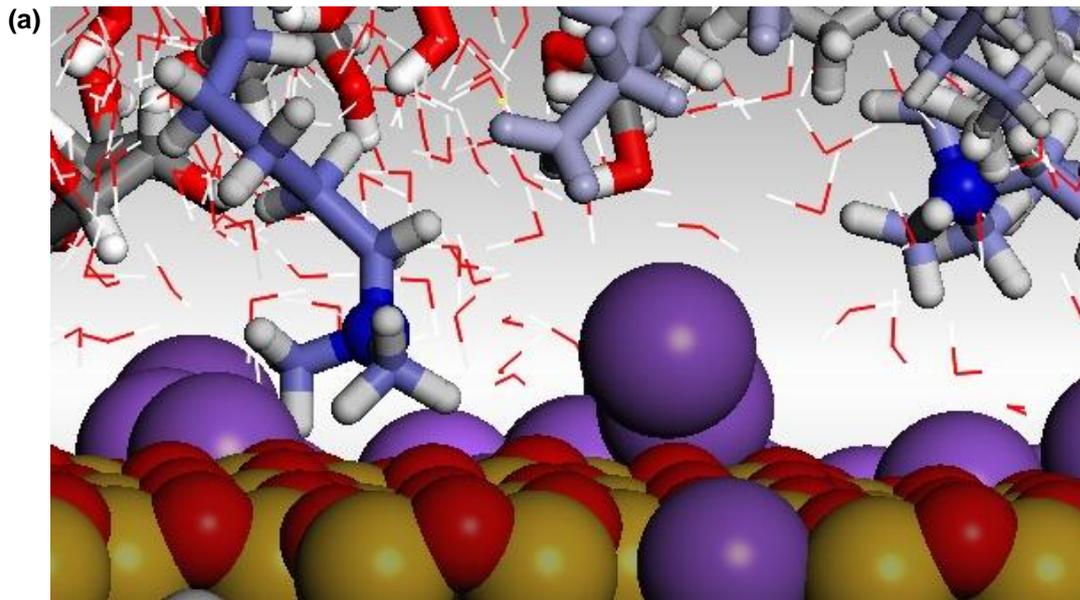


Figura 49. (a) Detalhamento da disposição espacial do íon cetrimônio em relação ao MMT. O N quaternário está identificado em azul cobalto. (b) Detalhamento das ligações de hidrogênio formadas entre moléculas de água que intermediam a amilose e a MMT. As moléculas de amilose mantêm-se alongadas sobre a MMT, não se enovelam.

A Figura 50 mostra que moléculas de água não podem se inserir na estrutura da MMT, porque os tamanhos dos poros da MMT não permitem.

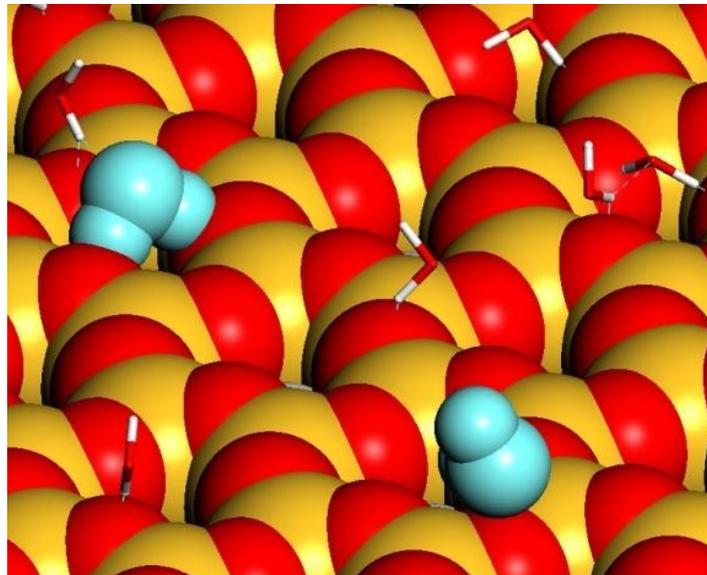
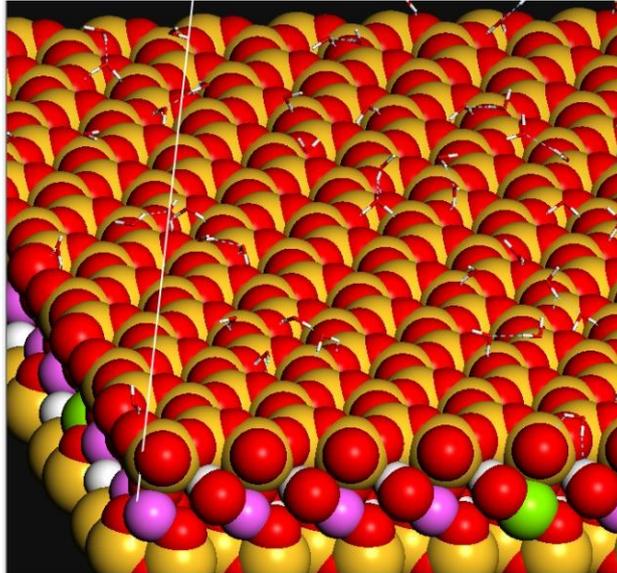


Figura 50. Duas moléculas de água, coloridas em azul claro, na imagem ampliada, identificam a aproximação máxima da estrutura da MMT. Não há moléculas de água que entram nos poros do MMT.

Finalmente, em mais uma conclusão desta etapa, podemos afirmar que, por todos os cálculos que foram conduzidos neste trabalho, espera-se que eles possam comprovar que a MMT atrai fortemente as moléculas de água, assim como atrai fortemente a amilose, mas não há inserção de água nos poros da MMT.

A estrutura da MMT é densa e fechada e, sendo muito hidrofílica, as moléculas de água se espalham sobre sua superfície e interagem através de densa rede de ligações de hidrogênio, mas não as absorvem.

Tabela 5. Sumário das contribuições energéticas finais para o sistema "Buriti - Water - MTT-O", após trajetória dinâmica a 363 K e reotimização energética do último *frame*, aos 40 ps, por *Forcite*.

"Buriti - Water - MMT-O" system			
<i>Cell parameters:</i> a=103.836, b=54.092, c=50.046 Å; α=β=γ= 90,00°	Final structure System used as reference, 40 ps	Amylose excluded (static energy)	Fatty acids excluded
Total energy (kcal·mol⁻¹):	-821976.702	-821276.613	-819445.722
<i>Convergence results:</i>			
<i>rms force (kcal·mol⁻¹·Å⁻¹):</i>	8.001E-003		
<i>max force (kcal·mol⁻¹·Å⁻¹):</i>	8.362E-002		
ΔE (kcal·mol⁻¹)		700.089	2530.980
Contributions to total energy (kcal·mol ⁻¹)			
<i>Valence energy (diag. terms)</i>	18723.373	19661.517	19432.162
<i>Bond:</i>	16930.737	16843.750	16912.484
<i>Angle:</i>	4373.503	3962.848	4178.353
<i>Torsion:</i>	-2581.241	-1145.455	-1658.695
<i>Inversion:</i>	0.374	0.374	0.020
<i>Valence energy (cross terms):</i>	-388.812	-137.405	-302.542
<i>Stretch-Stretch:</i>	1.055	-0.956	1.011
<i>Stretch-Bend-Stretch:</i>	-51.559	-33.021	-47.373
<i>Stretch-Torsion-Stretch:</i>	3.100	-0.559	3.555
<i>Separated-Stretch-Stretch:</i>	0.000	0.000	0.000
<i>Torsion-Stretch:</i>	-0.860	-5.517	1.997
<i>Bend-Bend:</i>	3.230	1.725	3.004
<i>Torsion-Bend-Bend:</i>	-88.336	-6.393	-85.130
<i>Bend-Torsion-Bend:</i>	-255.443	-92.684	-179.607
<i>Non-bond energy:</i>	-840311.263	-840800.725	-838575.341
<i>van der Waals:</i>	-78.120	253.541	368.831
<i>Electrostatic:</i>	-840233.144	-841054.266	-838944.173
"Buriti - Water - MMT-O system"			
	Water Excluded	MMT excluded	MMT-O excluded
Total energy (kcal·mol⁻¹):	-809968.763	-3061.151	-3056.023
ΔE (kcal·mol⁻¹)	12007,939	818915.551	818920.679
Contributions to total energy (kcal·mol ⁻¹)			
<i>Valence energy (diag. terms)</i>	18426.254	-1530.040	-1380.352
<i>Bond:</i>	16802.717	238.218	233.907
<i>Angle:</i>	4204.404	812.608	782.304
<i>Torsion:</i>	-2581.241	-2581.241	-2396.937
<i>Inversion:</i>	0.374	0.374	0.374
<i>Valence energy (cross terms):</i>	-361.191	-388.812	-369.291
<i>Stretch-Stretch:</i>	2.036	1.055	1.080
<i>Stretch-Bend-Stretch:</i>	-24.919	-51.559	-49.530
<i>Stretch-Torsion-Stretch:</i>	3.100	3.100	3.180
<i>Separated-Stretch-Stretch:</i>	0.000	0.000	0.000
<i>Torsion-Stretch:</i>	-0.860	-0.860	1.670
<i>Bend-Bend:</i>	3.230	3.230	1.766

Torsion-Bend-Bend:	-88.336	-88.336	-85.145
Bend-Torsion-Bend:	-255.443	-255.443	-242.313
Non-bond energy:	-828033.826	-1142.299	-1306.379
van der Waals:	-1097.963	127.035	143.984
Electrostatic:	-826935.863	-1269.334	-1450.363
"Buriti - Water - MMT-O" system			
	Cetrimonium Excluded	Only water molecules in the box	Only MMT-O in the box
Total energy (kcal·mol⁻¹):	-821689.016	-1118.624	-807790.891
ΔE kcal·mol⁻¹)	287.687	820858.078	14185.811
Contributions to total energy (kcal·mol ⁻¹)			
Valence energy (diag. terms)	18873.061	297.119	20103.726
Bond:	16926.426	128.020	16696.830
Angle:	4343.198	169.099	3591.199
Torsion:	-2396.937	0.000	-184.304
Inversion:	0.374	0.000	0.000
Valence energy (cross terms):	-369.291	-27.621	-19.521
Stretch-Stretch:	1.080	-0.981	-0.025
Stretch-Bend-Stretch:	-49.530	-26.639	-2.029
Stretch-Torsion-Stretch:	3.180	0.000	-0.080
Separated-Stretch-Stretch:	0.000	0.000	0.000
Torsion-Stretch:	1.670	0.000	-2.530
Bend-Bend:	1.766	0.000	1.464
Torsion-Bend-Bend:	-85.145	0.000	-3.192
Bend-Torsion-Bend	-242.313	0.000	-13.130
Non-bond energy:	-840192.786	-1388.122	-827875.095
van der Waals:	-26.811	371.655	-872.704
Electrostatic:	-840165.975	-1759.777	-827002.392

4.4.7. Sistema amilose, ácidos graxos, água, em sanduíche de MMT-O, sob *ensemble* NPT

Duas modificações consideráveis serão, agora, descritas. Os compostos orgânicos serão estudados em função de duas superfícies de MMT e, após organização, o sistema será submetido a processo dinâmico, sob *ensemble* NPT.

Como modelo final, duas cadeias de amilose de 25 monômeros cada, em estruturas ligeiramente diferentes, uma sendo mais linear do que a outra, foram dispostas entre duas placas de MMT, sem que as duas cadeias de polissacarídeos se tocassem. Os ácidos graxos foram introduzidos como nos modelos lineares anteriores, 10 ácidos oleicos, 5 palmíticos e 1 esteárico. As moléculas de água foram introduzidas em torno das cadeias de amilose (496 moléculas). Os íons cetrimônio foram adicionados e os correspondentes íons Na⁺, retirados. O número total de átomos é de 13.479, confinados em uma cela de $a = 103,836 \text{ \AA}$, $b = 54,092 \text{ \AA}$, $c = 60,091 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. A dimensão de c faz com que as cadeias de amilose estejam bem distantes entre si.

Os protocolos iniciais foram respeitados, somente as trajetórias dinâmicas foram mais longas, devido ao porte do sistema. Como descrito anteriormente, o ajuste das moléculas de água foi feito por dinâmica a 500 K, todas as outras moléculas estando sob *constraints*. Estas foram retiradas com otimização energética até a segunda decimal, antes do sistema ser novamente submetido à trajetória dinâmica a 363 K, até que os ácidos e os íons cetrimônio tenham se ajustado. Todos os cálculos foram conduzidos em PBC.

Pela primeira vez, em toda a sequência de cálculos efetuados neste trabalho, o sistema foi, finalmente, analisado sob *ensemble* NPT. Após otimização energética do conjunto inicial, este foi submetido a processo dinâmico com *ensemble* NPT, sob pressão de 1,0 GPa. Devido ao considerável tamanho do sistema e, sobretudo, ao risco de interrupções frequentes de energia, não foi possível calcular somente uma longa trajetória dinâmica. Foram conduzidas várias delas, cada qual com 100 ps. A distância de controle da aproximação das placas de MMT, foi efetuada entre dois átomos de oxigênio, cada qual disposto nos limites internos entre as duas placas de MMT, conforme indicado a partir da Figura 51.

A distância inicial era de 43,89 Å. Após cada trajetória, o último *frame*, aquele a 100 ps, foi otimizado e foi usado como *input* para a trajetória seguinte. Não somente as últimas flutuações foram analisadas, mas outras que apresentavam uma redução mais significativa entre os átomos de oxigênio de referência. Quando a diferença de redução era importante, o sistema a ela referente era submetido à etapa seguinte de análise. Usualmente o último *frame* era conveniente, mas não sempre. Fundamentalmente, isto permitiu ganhar tempo no conjunto do processo dinâmico, pois cada etapa de 100 ps demora cerca de 2 dias em tempo CPU. A cada etapa ocorre uma redução média de 2.1 Å.

Muito importante, o reequilíbrio do sistema deve ser feito com otimização dos parâmetros de cela. Caso contrário, não é possível obter-se o equilíbrio do sistema. Isto significa que, nas funções do programa *Forcite*, geometry optimization, a opção *optimize cell* deve ser ativada.

As imagens da Figura 51 identificam 5 dentre as 10 etapas calculadas, para que se possa acompanhar a evolução das moléculas na galeria formada pelas duas superfícies de MMT, ou, como informalmente chamado, entre o "sanduíche" de MMT. Nestas imagens, as distâncias de referência, depois de retiradas das flutuações dinâmicas e recondução dos sistemas intermediários ao equilíbrio, foram de 42,21 Å; 39,86 Å; 33,15 Å; 27,67 Å e, ao final, a máxima redução do sistema foi a 15,96 Å.

Também importante, esta última etapa não foi obtida por nova trajetória dinâmica, mas, simplesmente, por um longo processo de otimização de energia. Como não havia convergência em um número razoável de iterações (10.000 iterações, por exemplo, muito razoável para um sistema deste porte), várias etapas de otimização foram lançadas em sequência, até que houve convergência sobre o gradiente, *rms*, na 2ª decimal ($4,05 \times 10^{-2}$ kcal·mol⁻¹·Å⁻¹) e o *rms* de convergência sob *stress* atingiu a 3ª decimal ($1,66 \times 10^{-3}$ GPa). Nesta situação, a distância de referência havia se reduzido a 15,92 Å. As dimensões da cela simulada sofreram redução fundamentalmente segundo o eixo c passando, progressivamente, de $a = 103,836$ Å, $b =$

54,092 Å, $c = 60,091$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ para $a = 103,166$ Å, $b = 53,660$ Å, $c = 31,806$ Å, $\alpha = 93,133$, $\beta = 87,533$, $\gamma = 89,905^\circ$.

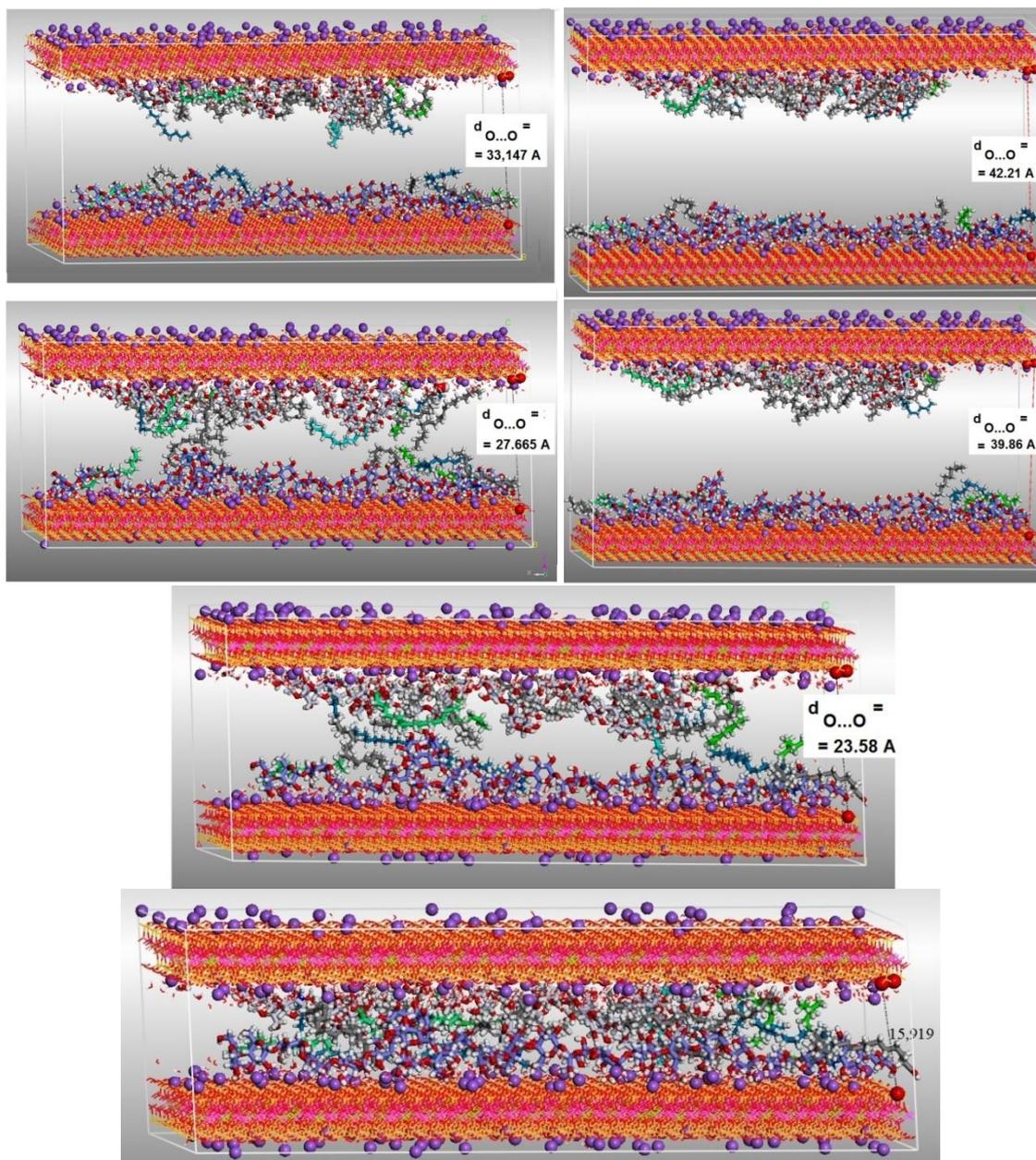


Figura 51. Resultados obtidos para a compressão do sistema através da condução de inúmeras trajetórias dinâmicas sequenciais de 100 ps, a 363 K, e *ensemble* NPT. A aproximação entre as superfícies de MMT é controlada pela distância de referência entre dois átomos de oxigênio (marcados em CPK, à direita das imagens acima). Ao término de cada trajetória, a configuração representativa da etapa é reconduzida ao equilíbrio, sob ajuste das dimensões da cela unitária. Cálculos efetuados em PBC.

Ao se chegar à distância entre as placas de MMT de 23,58 Å, consideramos que, efetivamente, foi possível simular computacionalmente o que ocorria experimentalmente. Observe-se que, rapidamente, as moléculas de água se dispõem entre as placas de MMT e as cadeias da amilose. Ao longo do estudo, viu-se que a movimentação das moléculas de solvente é, principalmente, dirigida à superfície do MMT, poucas se posicionando em torno da amilose, ou se ligando às cabeças polares dos ácidos graxos. A camada de água sobre a MMT

induz à formação de densa rede de ligações de hidrogênio, como já identificado em subitens anteriores, 4.4.6 e 4.4.7, Figuras 48, 49 e 51. Não há moléculas de água que entram nos poros da MMT. À medida que a cela se reduz segundo o eixo c, as moléculas de ácidos graxos se movem em direção a uma das cadeias de amilose, independentemente de suas posições originais. Não sofrem, ao longo das múltiplas trajetórias dinâmicas calculadas, modificação de suas posições. Não houve, aparentemente, diferença de comportamento entre os ácidos graxos.

Tabela 6. Sumário das contribuições energéticas finais para o sistema amilose - ácidos graxos - água-MMT-O, após longo processo de compressão a 363 K, sob *ensemble* NPT, e reotimização da última cela unitária do processo.

Random-MMT-O system. Forcite results.

Total energy: -1629692.674464 kcal·mol ⁻¹	<i>rms force:</i> 3.940E-004 kcal·mol ⁻¹ ·Å ⁻¹
<i>External pressure term:</i> 0.000000 kcal·mol ⁻¹	<i>max force:</i> 3.124E-003 kcal·mol ⁻¹ ·Å ⁻¹
	<i>rms stress:</i> 6.409E-005 GPa
	<i>max stress:</i> 1.541E-004 GPa
Cell parameters: a=103,166 Å, b=53,660 Å, c=31,806 Å	
α= 93,133°, β=87,533°, γ = 89,905°	
<i>Contributions to total energy:</i> (kcal·mol ⁻¹)	
<i>Valence energy (diag. terms):</i> 46336.222	<i>Non-bond energy:</i> -1675670.651
<i>Bond:</i> 38623.145	<i>van der Waals:</i> -919.579
<i>Angle:</i> 9914.855	<i>Electrostatic:</i> -1674751.072
<i>Torsion:</i> -2202.011	
<i>Inversion:</i> 0.233	
<i>Valence energy (cross terms):</i> -358.245	
<i>Stretch-Stretch:</i> 1.139	
<i>Stretch-Bend-Stretch:</i> -46.005	
<i>Stretch-Torsion-Stretch:</i> 3.285	
<i>Separated-Stretch-Stretch:</i> 0.000	
<i>Torsion-Stretch:</i> 1.885	
<i>Bend-Bend:</i> 4.262	
<i>Torsion-Bend-Bend:</i> -94.920	
<i>Bend-Torsion-Bend:</i> -227.891	

4.5. Cálculos em mesoescala por DPD

A fim de investigar a morfologia das moléculas de polímero e ácidos graxos entre duas placas de MMT-O, foram efetuadas simulações de DPD utilizando o módulo DPD do S/W *Materials Studio*TM de acordo com a metodologia apresentada anteriormente.¹²⁰

Em um primeiro momento foram calculados os parâmetros de solubilidade (δ) dos componentes orgânicos estudados (amilose, ácido oleico, ácido palmítico, ácido esteárico e do cetrimônio) a partir da equação (11) da seção 2.6.1, para validar a acurácia dos valores encontrados, esses parâmetros foram comparados com valores presentes na literatura (quando disponíveis). O parâmetro de solubilidade é calculado a partir da raiz quadrada da densidade de energia coesiva (CED) de cada componente e indica o comportamento de miscibilidade de

um composto em uma mistura. Assim, duas substâncias serão miscíveis se seus valores de δ forem próximos. Os parâmetros de solubilidade, calculados segundo a metodologia proposta no item 3.2, são apresentados na Tabela 7 em comparação com valores de referência obtidos.¹²⁷

Tabela 7. Comparação entre valores dos parâmetros de solubilidade δ calculados (δ_{calc}) por MD e valores de referência (δ_{ref}) em $\sqrt{(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})}$.¹²⁷

Composto	$\delta_{\text{calc}}^* / \sqrt{(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})}$	$\delta_{\text{ref}}^{**} / \sqrt{(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})}$ ¹²⁷
Amilose	33,8 ± 0,35	-
Ácido oleico	16,9 ± 0,52	16,0
Ácido palmítico	16,8 ± 0,47	17,6
Ácido esteárico	15,9 ± 0,36	16,6
Parte apolar do íon cetrimônio	16,23 ± 0,42	-

*a 363 K; ** a 298 K.

Os parâmetros foram calculados a 363 K, a temperatura experimental da mistura de amido e óleos vegetais usada por Schlemmer *et al.*⁷, enquanto que os valores de referência são tabelados a 298 K,¹²⁷ segundo Hansen *et al.* os valores de δ variam com a temperatura porém, valores obtidos a 298 K podem ser comparados com valores obtidos em outras temperaturas desde que em variações pequenas como no caso desse estudo.¹²⁷ Observou-se que os parâmetros calculados se mostraram de acordo com os valores tabelados. Também foi observado que os ácidos graxos e a parte apolar do cetrimônio possuem valores de δ próximos entre si, indicando miscibilidade entre eles. Já a amilose, nessa temperatura, não deveria ser miscível com os ácidos e a parte apolar do cetrimônio.

4.5.1. Simulação do sistema amilose e ácidos graxos

Após a definição dos parâmetros de solubilidade, foi simulado um sistema contendo, amilose e ácidos oleico e palmítico nas proporções do óleo de buriti (AmyB) e também outro sistema com as proporções para o óleo de pequi (AmyP). Os modelos utilizados foram modelos cúbicos simples de dimensões 210 Å x 210 Å x 210 Å.

As moléculas de ácidos graxos e de amilose passaram pelo processo de *coarse graining* da seguinte forma:

- Porções significativas de cada molécula foram definidas como grânulos distintos.
- No caso dos ácidos graxos, foram definidos grânulos do tipo *head*, representando os grupos carboxila dos ácidos palmítico, oleico e esteárico, definidos como P_h , O_h e E_h , respectivamente; e grânulos do tipo *tail* representando cerca de 8 carbonos e seus respectivos hidrogênios das cadeias carbônicas definidos como P_t , O_t , E_t , seguindo a mesma lógica de nomenclatura dos grânulos tipo *head*. Cada mesomolécula de ácido graxo era

representada por um grânulo do tipo *head* e dois do tipo *tail* conectados entre si (Figura 52).

- Já a mesomolécula de amilose foi formada por um conjunto de 100 grânulos iguais denominados **A** e conectados entre si, em que cada um desses grânulos representava um monômero de glicose.

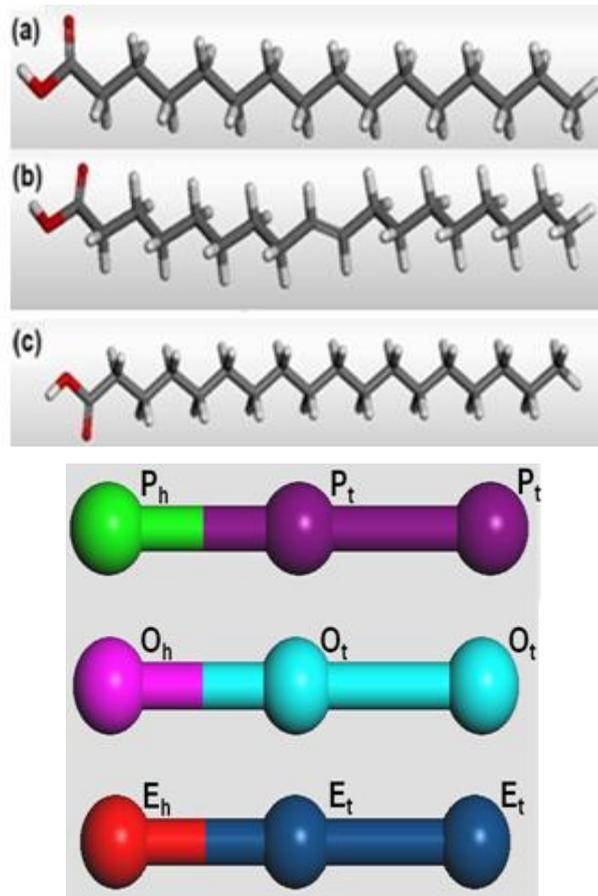


Figura 52. Representação das moléculas de ácidos graxos em comparação com as suas respectivas representações na forma de mesomoléculas. (a) Ácido palmítico; (b) ácido oleico; (c) ácido esteárico. Grupos carboxila dos ácidos graxos - P_h , O_h e E_h dos ácidos palmítico, oleico e esteárico, respectivamente; cadeias carbônicas - P_t , O_t , E_t , dos ácidos palmítico, oleico e esteárico, respectivamente. Cores dos grânulos: P_h = verde; P_t = violeta; O_h = rosa; O_t = azul claro; E_h = vermelho; E_t = azul.

A Tabela 8 apresenta os valores de ΔE_{mix} ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) obtidos a partir de MD a 363 K e os respectivos valores de χ calculados via equação (14) da seção 2.6.1. Esses resultados estão representados em termos das porções de moléculas que representam os grânulos tipo *head* e *tail*.

Tabela 8. Valores de ΔE_{mix} e χ para cada componente dos sistemas amilose e ácidos graxos a 363 K.

Componente		ΔE_{mix} (kcal·mol ⁻¹)	χ
Amilose	E _h	7,0563	0,2857
Amilose	E _t	388,0968	15,7143
Amilose	O _h	7,0563	0,2857
Amilose	O _t	451,6036	18,2857
Amilose	P _h	7,0563	0,2857
Amilose	P _t	423,3783	17,1429
O _h	O _t	39,3528	3,7143
O _h	E _t	45,4071	4,2857
O _h	P _t	54,4885	5,1428
P _h	P _t	46,8031	4,0000
P _h	O _t	63,5185	5,4286
P _h	E _t	50,1462	4,2857
E _h	E _t	32,6970	3,1429
E _h	P _t	86,2013	8,2857
E _h	O _t	2,9725	9,7149
O _t	E _t	15,1357	1,4286
O _t	P _t	16,7154	1,4286
E _t	P _t	43,4600	3,7143

Os valores das repulsões entre grânulos i e j (a_{ij}) foram calculados pela equação (15) da seção 2.6.1. A Tabela 9 apresenta os valores de a_{ij} calculados a partir dos valores de χ para o sistema amilose e ácidos graxos com $\rho = 3$ a uma temperatura de 363 K. Os parâmetros de repulsão entre grânulos iguais são definidos como 25, pois seus parâmetros χ possuem valor igual a 0 por definição.^{121,128}

Tabela 9. Valores dos parâmetros a_{ij} para cada componente dos sistemas amilose e ácidos graxos a 363 K.

Grânulo	a_{ij} (unidades de DPD reduzidas)						
	A	E _h	E _t	O _h	O _t	P _h	P _t
A	25	26	75	26	89	26	85
E _h	26	25	36	25	59	25	54
E _t	80	25	25	40	30	38	28
O _h	26	25	40	25	38	25	43
O _t	89	59	30	40	25	44	30
P _h	26	25	40	25	44	25	39
P _t	85	54	28	43	30	39	25

Os valores dos parâmetros a_{ij} mostram fortes repulsões entre os grânulos representando as porções hidrofóbicas (caudas) das mesomoléculas dos ácidos graxos e os grânulos das mesomoléculas que representam a amilose. Já as mesomoléculas representando as porções hidrofílicas (cabeças) das mesomoléculas dos ácidos graxos mostram baixas repulsões com relação aos grânulos de A.

Dentre as simulações conduzidas, para se analisar o sistema através de uma média, escolhemos os conjuntos de imagens abaixo para exemplificação. O primeiro deles (Figura 53) corresponde ao sistema AmyB em 3 estágios da simulação: início da simulação, após 500.000 passos DPD e após 1.000.000 passos DPD, cada passo DPD tem aproximadamente 250 ps, correspondendo a um tempo total de simulação de aproximadamente 250 μ s.

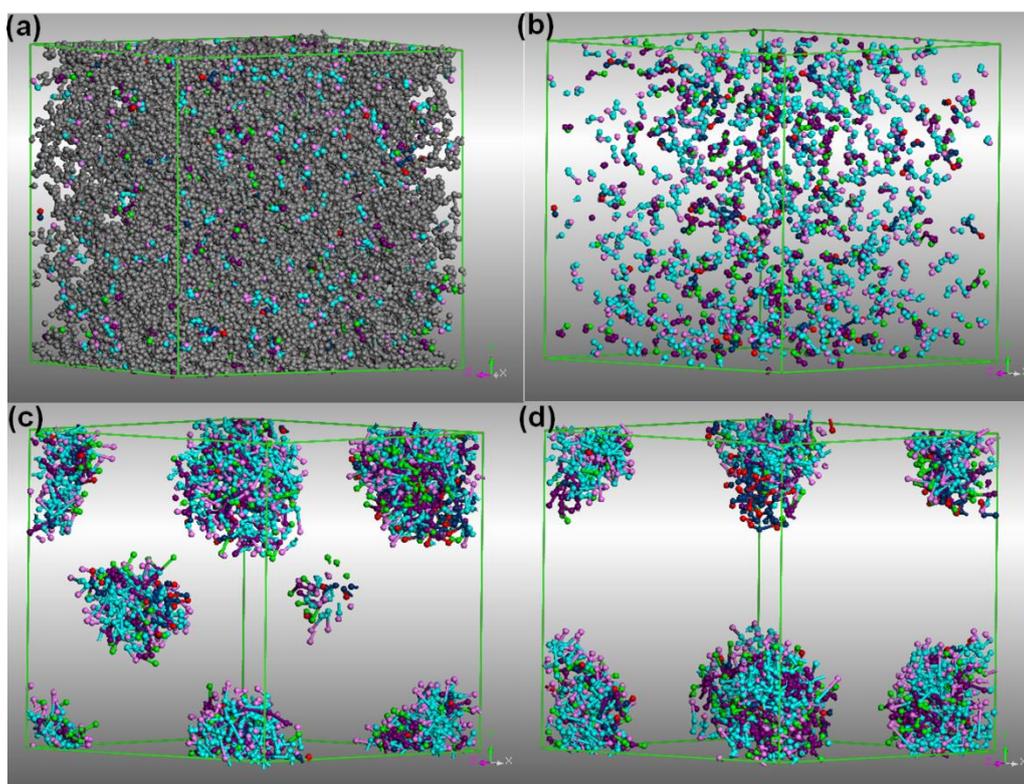


Figura 53. (a) Caixa de simulação contendo amilose e ácidos graxos para o sistema AmyB no início da simulação. (b) Mesmo momento com a amilose ocultada. (c) Sistema AmyB após 500.000 passos e (d) sistema após 1.000.000 passos. Cores dos grânulos: P_h = verde; P_t = violeta; O_h = rosa; O_t = azul claro; E_h = vermelho; E_t = azul; A = cinza escuro.

Pelas figuras, observa-se que os grânulos O_h , P_h e E_h , se encontram voltados para a matriz formada por grânulos A, enquanto que os grânulos E_t , O_t e P_t se encontram voltados para si. A Figura 54 apresenta o passo de simulação 1.000.000, em que essa situação pode ser observada.

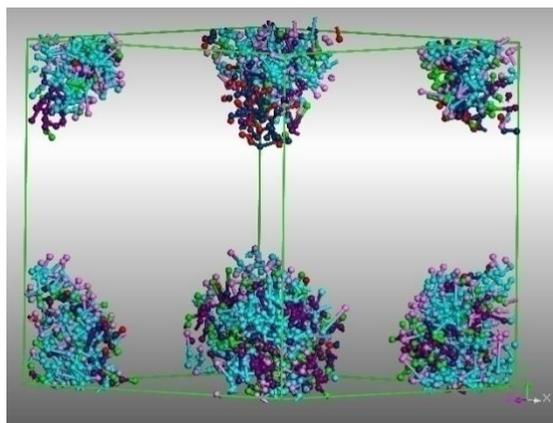


Figura 54. Caixa de simulação contendo amilose e ácidos graxos para o sistema AmyB após 1.000.000 de passos. Cores dos grânulos: P_h = verde; P_t = violeta; O_h = rosa; O_t = azul claro; E_h = vermelho; E_t = azul; A = cinza escuro.

O segundo deles (Figura 55) corresponde ao sistema AmyP, também em 3 estágios da simulação: início da simulação, após 500.000 passos DPD e após 1.000.000 passos DPD.

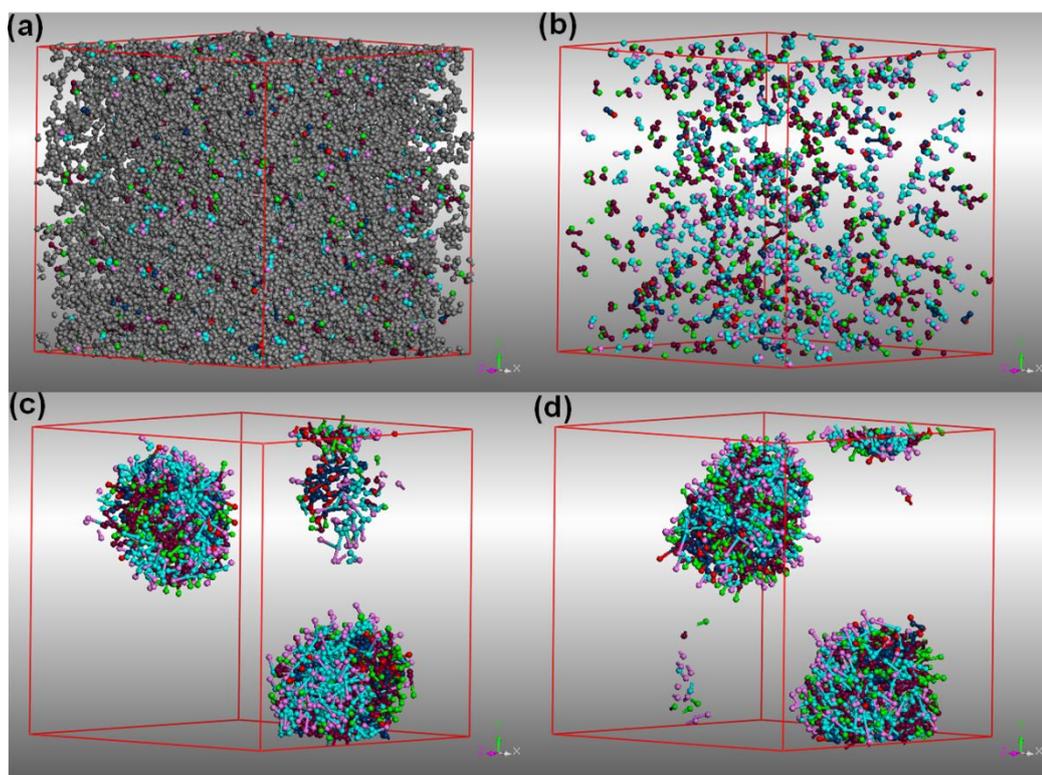


Figura 55. (a) Caixa de simulação contendo amilose e ácidos graxos para o sistema AmyP no início da simulação. (b) Mesmo momento com a amilose ocultada. (c) Sistema AmyP após 500.000 passos e (d) sistema após 1.000.000 passos. P_h = verde; P_t = violeta; O_h = rosa; O_t = azul claro; E_h = vermelho; E_t = azul; A = cinza escuro.

Analogamente, observa-se que os grânulos E_h, O_h e P_h se encontram voltados para a matriz formada por grânulos A, enquanto que os grânulos E_t, O_t e P_t se encontram voltados para si. O comportamento similar ao do sistema AmyB é esperado, pois ambos são compostos com ácido palmítico, oleico e esteárico, só mudando a composição entre eles. A Figura 56 apresenta o passo de simulação 1.000.000, em que essa situação pode ser observada.

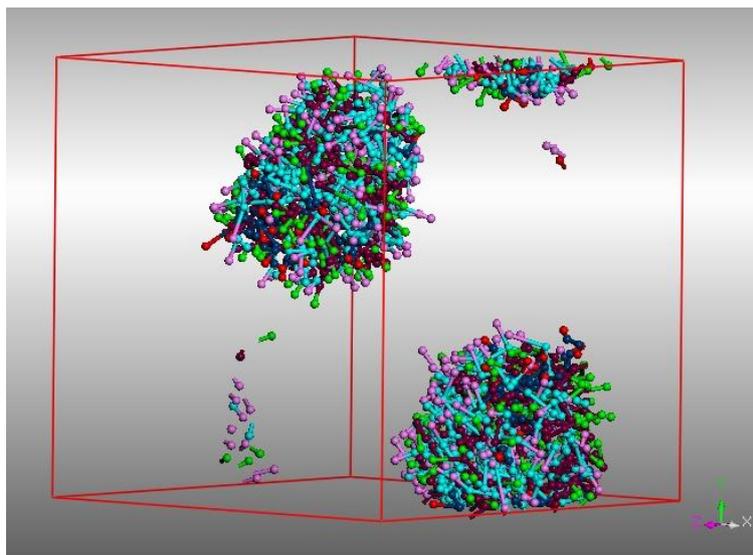


Figura 56. Caixa de simulação contendo amilose e ácidos graxos para o sistema AmyB após 1.000.000 passos. Cores dos grânulos: P_h = verde; P_t = violeta; O_h = rosa; O_t = azul claro; E_h = vermelho; E_t = azul; A = cinza escuro.

Seguindo os passos metodológicos dois tipos de sistemas compostos por MMT-O, amilose e ácidos graxos foram construídos e simulados nas condições propostas, o primeiro com os ácidos palmítico e oleico nas proporções do óleo de pequi.

4.5.2. Simulação sistema MMT-O, amilose e ácidos graxos

Seguindo os passos metodológicos dois sistemas compostos por MMT-O, amilose e ácidos graxos foram construídos e simulados nas condições propostas, o primeiro com os ácidos palmítico e oleico nas proporções do óleo de pequi (MMT-O/AmyP) e o segundo com os mesmos nas proporções do óleo de buriti (MMT-O/AmyB). Os valores das repulsões a_{ij} foram calculados pela equação (15) e a repulsão MMT-MMT foi escolhida arbitrariamente de modo a mantê-la mínima e não comprometer a integridade do sistema. A Tabela 10 apresenta os valores de a_{ij} calculados para o sistema MMT-O amilose e ácidos graxos a temperatura de 363 K.

Tabela 10. Valores dos parâmetros a_{ij} para cada componentes dos sistemas MMT-O amilose e ácidos graxos a 363 K.

Grânulo	a_{ij} (DPD unidades de DPD reduzidas)							
	A	C ₁	C ₂	O _h	O _t	P _h	P _t	M
A	25	29	75	26	89	26	85	30
C ₁	29	105	18	32	59	32	54	7
C ₂	75	25	25	73	30	73	28	60
O _h	26	32	74	25	40	27	43	26
O _t	89	59	30	40	25	44	30	60
P _h	26	32	73	27	44	25	39	26
P _t	85	54	28	43	30	39	25	61
M	30	7	60	26	61	26	60	10

Após 1 milhão de passos cada caixa de simulação foi analisada, observando com relação à agregação dos grânulos e o perfil de concentração dos compostos orgânicos (amilose, ácidos graxos e cetrimônio).

4.5.2.1. Sistema MMT-O/AmyP

Primeiramente, os ácidos graxos se encontram espalhados dentro da matriz de amilose. Ao final da simulação, eles se aglomeraram em um canto da caixa. Essas observações estão de acordo com as simulações anteriores com o sistema sem a montmorilonita (seção 4.4.1). A Figura 57 apresenta o sistema estabilizado, após a simulação DPD.

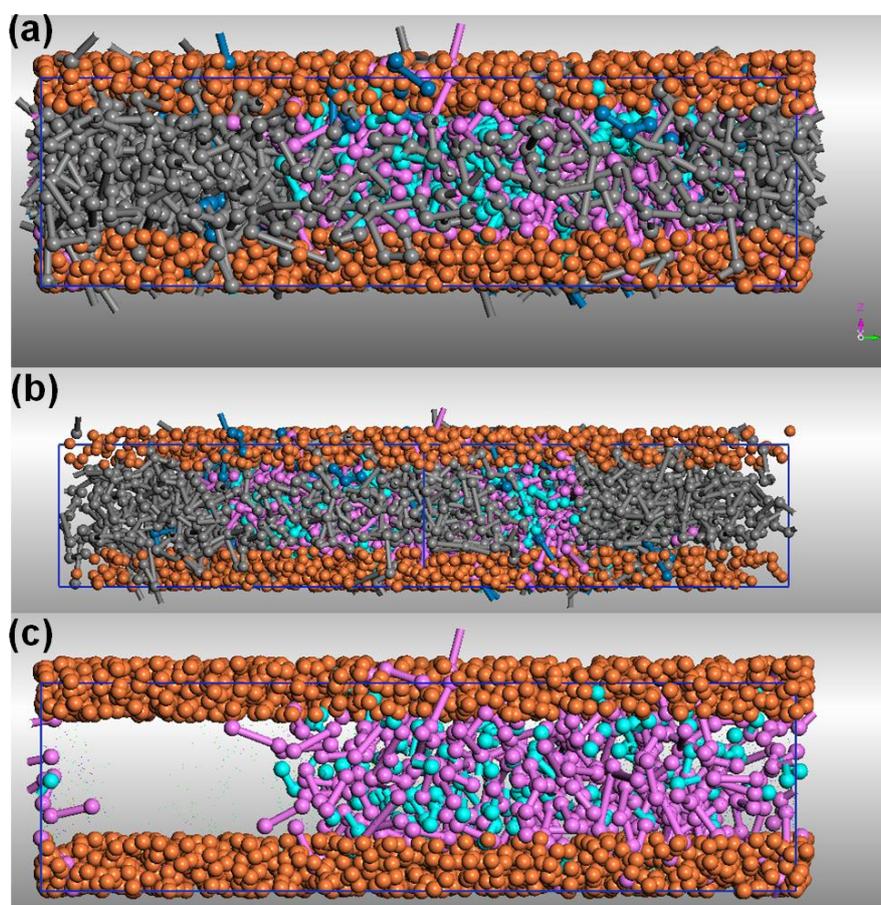


Figura 57. (a) Visão frontal (b) lateral do modelo mesoscópico MMT-O/amilose/ácidos graxos DPD equilibrado. (c) Visão do sistema ocultando a amilose. Cores: MMT = laranja; ácido oleico = azul claro; ácido palmítico = rosa claro; íon cetrimônio = azul escuro; amilose = cinza escuro.

Para investigar o arranjo do material orgânico (amilose + ácidos graxos + cetrimônio) nos sistemas estudados entre as placas de MMT (que aqui chamaremos de galerias) foram calculados os perfis de concentração. Os perfis de concentração capturam o arranjo total dos componentes orgânicos (polímeros, ácidos graxos, íon cetrimônio) na galeria mineral por um plano normal a elas (eixo Z). Nesse caso, em que os polímeros se encontram encapsulados entre galerias de mineral, as espécies encontram alta densidade próxima às placas de argila, decrescendo à medida que se distanciam da mesma e, novamente, crescendo no momento em

que alcançam o centro da galeria.^{60,61} Essa observação é condizente com o arranjo de distribuição de densidades encontrado, tanto na simulação de DPD quanto na simulação de MD, como mostrado na Figura 58.

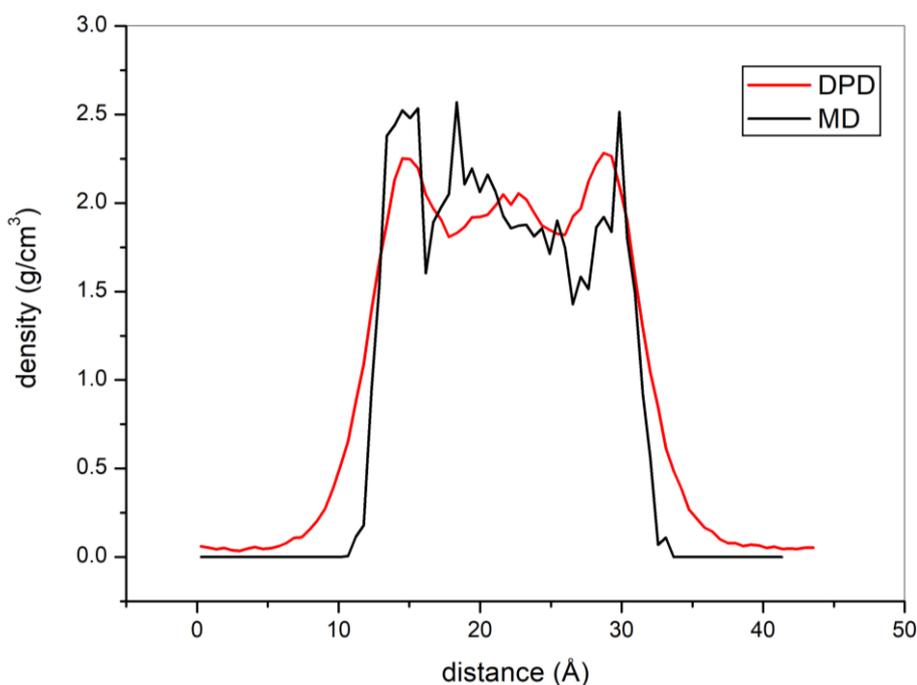


Figura 58. Comparação entre as densidades de espécies orgânicas entre galerias de MMT obtidas por MD (linha contínua) e DPD (linha tracejada).

Analogamente à Figura 36, a Figura 58 (DPD) mostra picos com alturas e larguras diferentes, variando em sua localização dentro da galeria. Os picos próximos às placas de MMT são mais estreitos e apresentam maiores valores de densidade, sua altura sendo um indicativo de interações atrativas entre as cadeias poliméricas e na superfície da argila. Os picos menores representam as moléculas mais internas do sistema. No centro da galeria, ambas as cadeias de polímero e ácidos graxos são encontradas.

4.5.2.2. Sistema MMT-O/AmyB

Seguindo os passos metodológicos já apresentados, o sistema MMT-O/AmyB foi construído e simulado nas condições propostas. Analogamente ao sistema nas proporções do óleo de pequi, primeiramente, os ácidos graxos se encontram espalhados dentro da matriz de amilose, ao final da simulação, eles se aglomeraram em um canto da caixa. Esse resultado era esperado, pois, para a construção do modelo modificou-se apenas a proporção entre ácido oleico e ácido palmítico. A Figura 59 apresenta o sistema estabilizado após a simulação DPD.

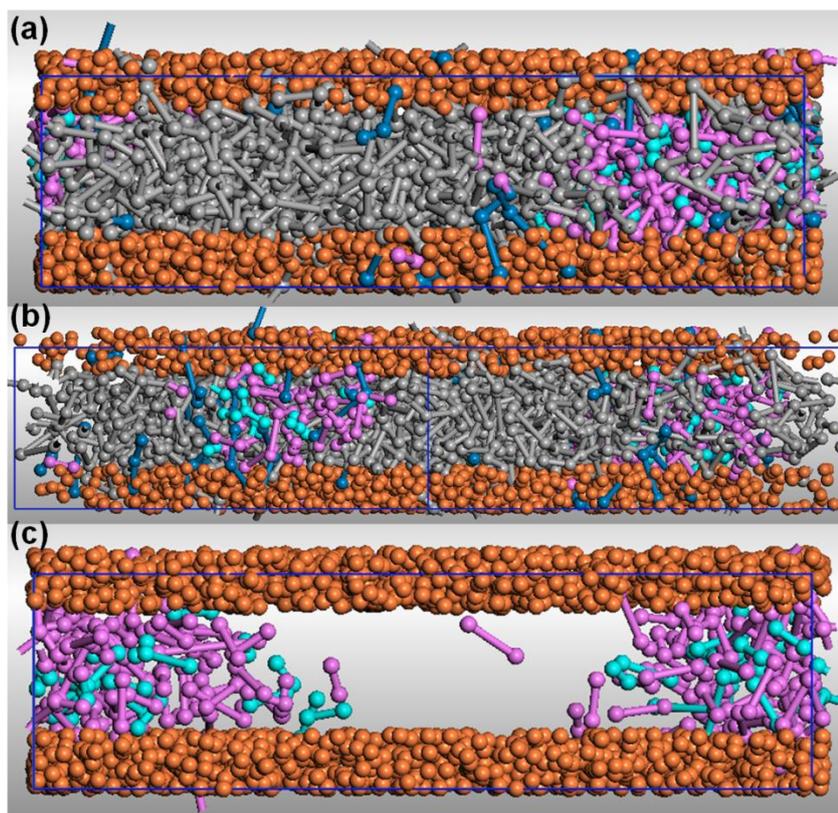


Figura 59. (a) Visão frontal (b) lateral do modelo mesoscópico MMT-O/amilose/ácidos graxos DPD equilibrado. (c) Visão do sistema ocultando a amilose. Cores: MMT = laranja; ácido oleico = azul claro; ácido palmítico = rosa claro; íon cetrimônio = azul escuro; amilose = cinza escuro.

A Figura 60 apresenta o perfil de densidade que captura o arranjo total dos componentes orgânicos (amilose e ácidos graxos) na galeria mineral por um plano normal às galerias (eixo Z).

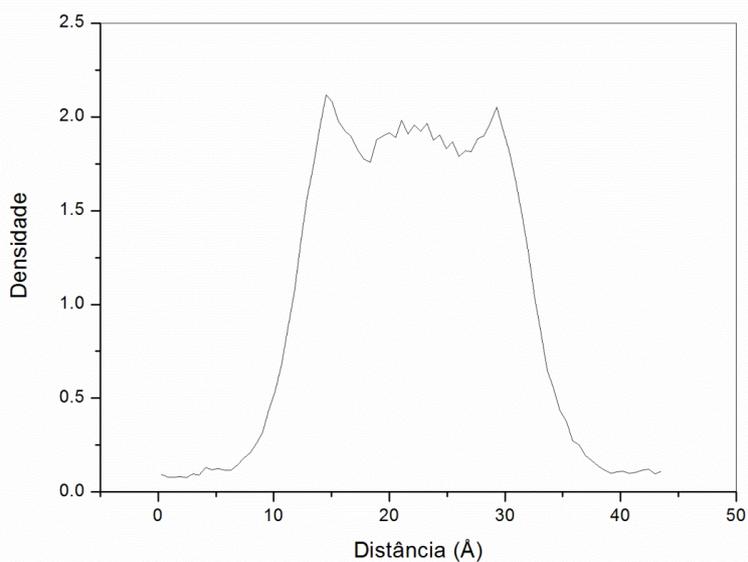


Figura 60. Densidade das espécies orgânicas entre galerias de MMT obtida por DPD.

Assim como a Figura 58 (DPD), a Figura 60 também mostra picos com alturas e larguras diferentes, com variações em sua localização dentro da galeria. Como visto anteriormente, picos próximos às placas de MMT são mais estreitos e de maior densidade, sua altura sendo um indicativo de interações atrativas entre as cadeias poliméricas e na superfície da argila. Os picos menores representam as moléculas mais internas do sistema. No centro da galeria, ambas as cadeias de polímero e ácidos graxos são encontradas.

O acordo entre os gráficos de perfis de densidades calculados por MD e DPD indica que o modelo mesoescala escolhido é um modelo razoável de representação para o comportamento da amilose e dos ácidos graxos entre placas de MMT-O

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A estrutura da MMT foi replicada a partir de dados cristalográficos e sua simulação feita com o auxílio do campo de forças PCFF-*interface*, que foi fundamental para o trabalho desenvolvido, pois mistura parâmetros do *clay-FF* com os do PCFF original, possibilitando estudo entre interfaces orgânicas e a MMT.

Dentre os muitos modelos que analisamos, em diferentes composições, o comportamento foi fundamentalmente o mesmo. Se não houver adição de MMT, as moléculas de amilose perdem a linearização de suas estruturas e se enovelam rapidamente. As moléculas de água, todas as excedentes, deixam o sistema, e algumas se estabilizam em torno da estrutura da amilose. Caso partes da estrutura da amilose não sejam muito compactas, haverá moléculas de água preenchendo espaços vazios. Não há águas que permaneçam próximas às caudas dos ácidos graxos. Apesar disto, para que o sistema possa se estabilizar, o solvente água é necessário.

Caso duas cadeias de amilose estejam orientadas razoavelmente próximas, as cadeias se aproximarão e se estabilizarão juntas. Os ácidos graxos se estabilizam também fortemente na superfície externa das amiloses, através de ligações de hidrogênio formadas entre os grupos contendo oxigênio. Suas caudas podem permanecer alongadas, mas se adaptam ao contorno das moléculas de amilose.

Quando estes compostos e o solvente estão em presença de MMT, o cenário é parcialmente alterado. Todos os ácidos graxos se ligam através de suas cabeças polares, todos se posicionam em torno da amilose, distantes da superfície de MMT e, de acordo com a situação eletrostática e orientação, mesmo estando ligados por ligações de hidrogênio a uma das amiloses, os ácidos podem migrar de um oligômero para outro, estabilizando-se novamente. Quanto aos íons cetrimônio, depois que se reorganizaram entre os íons sódio, com o grupo de N quaternário orientado em direção à superfície de MMT, ali ficam.

Os sistemas amilose - ácidos graxos - MMT é de tal forma estável que, mesmo quando o polissacarídeo é colado na proximidade da MMT em sua forma enovelada, o conjunto é estabilizado. Se houver moléculas de água intermediando os compostos orgânicos e inorgânicos, haverá formação de ligações de hidrogênio. Caso contrário, os compostos serão estabilizados por forças eletrostáticas. Cadeias polissacarídeas alongadas ou enoveladas, o sistema é estável e necessita de certa quantidade de água para sua estabilização.

Note-se, uma vez mais, que não há inserção de água na estrutura da MMT-O, sob as condições estudadas, pois os poros da MMT são pequenos demais para que águas neles penetrem.

Os gráficos de perfil de concentração apresentam picos com alturas e larguras distintas, variando em suas localizações dentro da galeria. Dessa forma, picos próximos às placas de MMT tem maior altura, indicando interações atrativas entre os polissacarídeos e a superfície da MMT. A porção que representa as moléculas internas ao sistema é representada pelos picos menores.

A técnica de simulação em mesoescala DPD, foi utilizada para simular os sistemas estudados, possibilitando o estudo comportamental de composições moleculares por trajetórias dinâmicas em escalas de tempo e tamanho de sistemas nitidamente superiores aos que seriam possíveis por métodos atomísticos. Nele, porções específicas das moléculas originais constituem grânulos, que representam grupos de interesse de cada molécula, em uma aproximação chamada *coarse graining*. Os parâmetros de repulsão (a_{ij}) que governam as interações entre esses grânulos provêm dos dados resultantes das trajetórias dinâmicas previamente estudadas.

Primeiramente, os parâmetros a_{ij} foram calculados e, com base neles, construíram-se as meso moléculas para as simulações DPD. As cabeças polares e caudas apolares dos ácidos, monômeros de amilose e partes do cetrimônio compõem os grânulos criados. Para cada um destes, os parâmetros a_{ij} foram atribuídos e as meso moléculas representando as moléculas originais foram construídas. Ácidos graxos nas proporções dos óleos vegetais estudados e meso moléculas de amilose foram confinadas em caixas cúbicas e submetidas a trajetórias dinâmicas por $1,0 \times 10^6$ passos DPD, a 363 K. Para os dois sistemas constituídos, os resultados indicaram que as cabeças polares de ácidos graxos são orientadas para a amilose e que os ácidos graxos agregam-se na matriz formada pela biomacromolécula. As caudas apolares também se agregam, mas se voltam para a parte interior dos novelos que são constituídos durante o processo dinâmico.

Em seguida, foram simulados modelos com galerias de MMT-O preenchidas com meso moléculas de ácidos graxos e amilose. Observou-se que as porções de meso moléculas correspondentes às cabeças polares de ácidos graxos e porções de amilose interagiram com as placas de MMT-O. Para investigar melhor esse comportamento, calculamos o perfil de densidade desses sistemas e os comparamos com os perfis de densidade obtidos por MD,

Observam-se picos de alta densidade próximos às placas de MMT-O e no centro da galeria. Esse comportamento é consistente com a literatura e indica que os diferentes compostos químicos do sistema estão distribuídos próximos à superfície do MMT-O.

Como perspectivas deste trabalho, estão:

- a expansão dos sistemas molecular e mesoscópico em graus de complexidade por meio da simulação dos óleos vegetais, da simulação da estrutura em *cluster* da amilopectina;
- a simulação da delaminação da MMT ante os outros componentes do sistema;
- a expansão dos estudos do conjunto da escala meso para a escala macro;
- a elaboração de trabalhos científicos com foco na mesoescala.

Os resultados deste trabalho de pesquisa extensivo indicam que os protocolos aplicados para construir o modelo de mesoescala são adequados a este sistema, permitindo construir e simular corretamente modelos em comprimentos e escalas de tempo maiores. Esses resultados contribuirão significativamente para projetar sistemas mais complexos, que fornecerão parâmetros sólidos a serem usados para simulações em escala maior e cálculos de propriedades físico-químicas.

Referências bibliográficas

6. REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Prado, M. A. S. Estudo Estrutural de Oligômeros por Dinâmica Molecular, Universidade de Brasília, Brasil, 1999.
2. Maia, E. R.; Prado, M. A. S.; *Polymer (Guildf)*. **2006**, 1.
3. Prado, M. A. S.; Maia, E. R.; *Polymer (Guildf)*. **2006**, 1930, 1.
4. Comba, P.; Hambley, T. W.; Martin, B. *Molecular Modeling Methods in Brief*; Wiley Online Books; Wiley: Weinheim, Germany, 2009.
5. Kotal, M.; Bhowmick, A. K.; *Prog. Polym. Sci.* **2015**, 51, 127.
6. Xie, F.; Pollet, E.; Halley, P. J.; Avérous, L.; *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38, 1590.
7. Schlemmer, D. Estudo de nanocompósitos de amido termoplástico e montmorilonita, utilizando óleos vegetais como plastificante, Universidade de Brasília, Brasil, 2011.
8. Schlemmer, D.; Angélica, R. S.; Sales, M. J. A.; *Compos. Struct.* **2010**, 92, 2066.
9. Pandey, J. K.; Kumar, A. P.; Misra, M.; Mohanty, A. K.; Drzal, L. T.; Singh, R. P.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, 5, 497.
10. Song, S.; Chen, Y.; Su, Z.; Quan, C.; Tan, V. B. C.; *Compos. Sci. Technol.* **2014**, 100, 189.
11. Yu, L.; Dean, K.; Li, L.; *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 576.
12. Lin, J.-C.; *Compos. Struct.* **2008**, 84, 125.
13. Mackerle, J.; *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **2003**, 11, 195.
14. Schlemmer, D.; de Oliveira, E. R.; Araújo Sales, M. J.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, 87, 635.
15. Schlemmer, D.; Sales, M. J. A.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**, 99, 675.
16. Clarivate Analytics, Web of Science <https://www.webofknowledge.com> (accessed Aug 17, 2018).
17. Pradhan, S. M.; Katti, K. S.; Asce, M.; Katti, D. R.; *Int. J. Geomech.* **2012**, 15, 1.
18. Schaller, C. P. Structure & Reactivity in Organic, Biological and Inorganic Chemistry <https://employees.csbsju.edu/cschaller/Principles Chem/network/NWalumina.htm> (accessed Jul 20, 2018).
19. Newton, A. G.; Lee, J.-Y.; Kwon, K. D.; *Minerals* **2017**, 7, 78.
20. Kampeerappun, P.; Aht-ong, D.; Pentrakoon, D.; Srikulkit, K.; *Carbohydr. Polym.* **2007**, 67, 155.
21. Toth, R.; Voorn, D.-J.; Handgraaf, J.-W.; Fraaije, J. G. E. M.; Fermeglia, M.; Pricl, S.; Posocco, P.; *Macromolecules* **2009**, 42, 8260.
22. Gao, F.; *Mater. Today* **2004**, 7, 50.
23. Kumar, S. K.; Benicewicz, B. C.; Vaia, R. A.; Winey, K. I.; *Macromolecules* **2017**, 50, 714.
24. Dingjan, T.; Imberty, A.; Pérez, S.; Yuriev, E.; Ramsland, P. A.; *Front. Pharmacol.* **2017**, 8, 393.

25. Müller, K.; Bugnicourt, E.; Latorre, M.; Jorda, M.; Echevoyen Sanz, Y.; Lagaron, J.; Miesbauer, O.; Bianchin, A.; Hankin, S.; Bölz, U.; Pérez, G.; Jesdinszki, M.; Lindner, M.; Scheuerer, Z.; Castelló, S.; Schmid, M.; *Nanomaterials* **2017**, *7*, 74.
26. Grumezescu, A. *Food Packaging; Nanotechnology in the Agri-Food Industry*; Elsevier Science, 2016.
27. Yang, C.; Wei, H.; Guan, L.; Guo, J.; Wang, Y.; Yan, X.; Zhang, X.; Wei, S.; Guo, Z.; *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 14929.
28. Ghosh, S.; Maiyalagan, T.; Basu, R. N.; *Nanoscale* **2016**, *8*, 6921.
29. Dufresne, A. In *Polysaccharides: Bioactivity and Biotechnology*; Ramawat, K. G.; Mérillon, J.-M., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2015; pp. 417–449.
30. Rezakazemi, M.; Sadrzadeh, M.; Mohammadi, T.; Matsuura, T. In *Organic-Inorganic Composite Polymer Electrolyte Membranes*; Springer International Publishing: Cham, 2017; pp. 311–325.
31. Topolniak, I.; Chapel, A.; Gaume, J.; Bussiere, P.-O.; Chadeyron, G.; Gardette, J.-L.; Therias, S.; *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *145*, 52.
32. Duckworth, R. C.; Aytug, T.; Paranthaman, M. P.; Polyzos, G.; Leonard, K. J. *Radiation Resistant Electrical Insulation Materials for Nuclear Reactors: Final Report*; Oak Ridge, TN (United States), 2018.
33. Alabi, A.; AlHajaj, A.; Cseri, L.; Szekely, G.; Budd, P.; Zou, L.; *npj Clean Water* **2018**, *1*, 10.
34. George, G.; Sisupal, S. B.; Tomy, T.; Kumaran, A.; Vadivelu, P.; Suvekbala, V.; Sivaram, S.; Ragupathy, L.; *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 11228.
35. Sitharaman, B.; Shi, X.; Walboomers, X. F.; Liao, H.; Cuijpers, V.; Wilson, L. J.; Mikos, A. G.; Jansen, J. A.; *Bone* **2008**, *43*, 362.
36. Avérous, L.; Monomers, Polym. Compos. from Renew. Resour. **2008**, 433.
37. Pighinelli, L.; *J. Appl. Biotechnol. Bioeng.* **2017**, *3*.
38. Lee, E. J.; Kasper, F. K.; Mikos, A. G.; *Ann. Biomed. Eng.* **2014**, *42*, 323.
39. Padmanabhan, J.; Kyriakides, T. R.; *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology* **2015**, *7*, 355.
40. Kamoun, E. A.; Kenawy, E.-R. S.; Chen, X.; *J. Adv. Res.* **2017**, *8*, 217.
41. Ray, S. S.; *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 1162.
42. Ribeiro, A. C.; Rocha, Â.; Soares, R. M. D.; Fonseca, L. P.; da Silveira, N. P.; *Carbohydr. Polym.* **2017**, *157*, 267.
43. Cao, W.; Zhang, Y.; Wang, X.; Chen, Y.; Li, Q.; Xing, X.; Xiao, Y.; Peng, X.; Ye, Z.; *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2017**, *28*, 103.
44. Fermeglia, M.; *Simulation* **2009**, *1*.
45. Toth, R.; Coslanich, A.; Ferrone, M.; Fermeglia, M.; Pricl, S.; Miertus, S.; Chiellini, E.; *Polymer (Guildf)*. **2004**, *45*, 8075.
46. Karatrantos, A.; Clarke, N.; Kröger, M.; *Polym. Rev.* **2016**, *56*, 385.
47. Ivanov, P. M.; Atanassov, E. J.; Jaime, C.; *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 1680.

48. Wang, Y.; Wohlerl, J.; Berglund, L. a.; Tu, Y.; Ågren, H.; *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 9541.
49. Wang, Y.; Wohlerl, J.; Bergenstrahle-Wohlerl, M.; Kochumalayil, J. J.; Berglund, L. A.; Tu, Y.; Agren, H.; *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 257.
50. Heinz, H.; Lin, T. J.; Kishore Mishra, R.; Emami, F. S.; *Langmuir* **2013**, *29*, 1754.
51. Bardziński, P. J.; *Appl. Clay Sci.* **2014**, *95*, 323.
52. Ghavami, M.; Zhao, Q.; Javadi, S.; Jangam, J. S. D.; Jasinski, J. B.; Saraei, N.; *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2017**, *520*, 324.
53. Strašák, T.; Malý, M.; Müllerová, M.; Čermák, J.; Kormunda, M.; Čapková, P.; Matoušek, J.; Červenková Šťastná, L.; Rejnek, J.; Holubová, J.; Jandová, V.; Čépe, K.; *RSC Adv.* **2016**, *6*, 43356.
54. Anoukou, K.; Zaoui, A.; Zaïri, F.; Naït-Abdelaziz, M.; Gloaguen, J. M.; *Comput. Mater. Sci.* **2013**, *77*, 417.
55. Fischer, B.; Abetz, V.; *Pure Appl. Chem.* **2018**, *90*, 955.
56. Murillo, J. D.; Biernacki, J. J.; Northrup, S.; Mohammad, A. S.; *Brazilian J. Chem. Eng.* **2017**, *34*, 1.
57. Osswald, T. A.; Menges, G.; Osswald, T. A.; Menges, G. In *Material Science of Polymers for Engineers*; 2012; pp. 49–82.
58. Español, P.; Warren, P. B.; *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 150901.
59. Soutis, C.; Beaumont, P. W. R. *Multi-Scale Modelling of Composite Material Systems: The Art of Predictive Damage Modelling*; Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering; Elsevier Science, 2005.
60. Pereira, A. P.; Scocchi, G.; Toth, R.; Posocco, P.; Nieto, D. R.; Pricl, S.; Fermeglia, M.; *J Mult. Model.*, **2012**, *3*, 151.
61. Toth, R.; Santese, F.; Pereira, S. P.; Nieto, D. R.; Pricl, S.; Fermeglia, M.; Posocco, P.; *J. Mat. Chem.* **2012**, *12*, 22.
62. Maurel, G.; Schnell, B.; Goujon, F.; Couty, M.; Malfreyt, P.; *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 4570.
63. Groot, R. D.; Warren, P. B.; *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 4423.
64. Zhao, J.; Wu, L.; Zhan, C.; Shao, Q.; Guo, Z.; Zhang, L.; *Polymer (Guildf)*. **2017**, *133*, 272.
65. Español, P.; *EPL Europhys. Lett.* **1997**, *40*, 631.
66. Scocchi, G.; Posocco, P.; Danani, A.; Pricl, S.; Fermeglia, M.; *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *261*, 366.
67. Otto, D. P.; Otto, A.; de Villiers, M. M.; *Int. J. Pharm.* **2013**, *456*, 282.
68. Maurel, G.; Goujon, F.; Schnell, B.; Malfreyt, P.; *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4817.
69. Kacar, G.; Peters, E. A. J. F.; de With, G.; *Comput. Mater. Sci.* **2015**, *102*, 68.
70. Scocchi, G.; Posocco, P.; Fermeglia, M.; Pricl, S.; *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 2143.
71. Concilio, S.; Piotto, S.; Sessa, L.; Baldino, L.; Cardea, S.; Reverchon, E.; *Dissipative Particle Dynamics Study of Alginate/Gelatin Aerogels Obtained by Supercritical*

- Drying*. Piotto S., Rossi F., Concilio S., Reverchon E., Cattaneo G., Eds. In: *Advances in Bionanomaterials. Lecture Notes in Bioengineering*. Springer, Cham, 2018.
72. Ketkaew, R.; Tantirungrotechai, Y.; *Macromol. Theory Simulations* **2018**, *27*, 1700093.
 73. Lin, F.; Yang, C.; Zeng, Q. H.; Xiang, Y.; *Comput. Mater. Sci.* **2018**, *150*, 107.
 74. Thomas, S.; Alberts, M.; Henry, M. M.; Estridge, C. E.; Jankowski, E.; *J. Theor. Comput. Chem.* **2018**, *17*, 1840005.
 75. Yang, J.; Tang, K.; Qin, G.; Chen, Y.; Peng, L.; Wan, X.; Xiao, H.; Xia, Q.; *Carbohydr. Polym.* **2017**, *166*, 256.
 76. Silva, F. A. R.; Sales, M. J. A.; Paterno, L. G.; Ghoul, M.; Chebil, L.; Maia, E. R.; *MRS Adv.* **2018**, *3*, 1659.
 77. Pérez, S.; Kouwijzer, M.; Mazeau, K.; Engelsens, S. B.; *J. Mol. Graph.* **1996**, *14*, 307.
 78. Mark, J. E. *Physical properties of polymer handbook*; Mark, J. E., Ed.; Springer: New York, 2007.
 79. Moe, N. E.; Ediger, M. D.; *Macromolecules* **1996**, *29*, 5484.
 80. Mark, J. E. *Physical properties of polymer handbook*; Mark, J. E., Ed.; Springer: New York, 2006.
 81. Yu, L. *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources*; Wiley, 2009.
 82. Avérous, L.; Pollet, E. In *Environmental Silicate Nano-Biocomposites. Green Energy and Technology*; Avérous, L.; Pollet, E., Eds.; Springer: London, 2012; pp. 13–39.
 83. Pollet, E.; *Starch Polym.* **2014**, 211.
 84. Kallu, S.; Kowalski, R. J.; Ganjyal, G. M.; *J. Food Sci.* **2017**, *82*, 1647.
 85. Thomas, S.; Durand, D.; Chassenieux, C.; Jyotishkumar, P. *Handbook of Biopolymer-Based Materials: From Blends and Composites to Gels and Complex Networks*; Wiley, 2013.
 86. Wertz, J.-L. L'amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché <http://www.valbiom.be/files/library/Docs/Biopolymeres/amidonpla20111297333283.pdf> (accessed Jul 25, 2018).
 87. Pérez, S.; *Actual. Chim.* **2011**, 68.
 88. Desse, M. From a swollen granule to a suspension: shear flow behaviour of a physically modified starch, *École Nationale Supérieure des Mines de Paris*, 2008.
 89. Pérez, S.; Bertoft, E.; *Starch/Staerke* **2010**, *62*, 389.
 90. Imberty, A.; Perez, S.; *Biopolymers* **1988**, *27*, 1205.
 91. Pimentel, T. A. P. F.; Durães, J. A.; Drummond, A. L.; Schlemmer, D.; Falcão, R.; Sales, M. J. A.; *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 7530.
 92. Fang, J. .; Fowler, P. .; Tomkinson, J.; Hill, C. A. .; *Carbohydr. Polym.* **2002**, *50*, 429.
 93. Brazil O Bioma Cerrado <http://www.mma.gov.br/biomas/cerrado> (accessed Jul 20, 2017).

94. Embrapa Cerrados - Portal Embrapa <https://www.embrapa.br/cerrados> (accessed Jul 27, 2018).
95. Silva, M. D. A.; Maria, E.; Barros, L.; Barbosa, U.; Sousa, R. C. De; Pinheiro, N.; Coelho, M. D. F.; *Acta Cir. Bras.* **2017**, *32*, 956.
96. *Functional Fillers for Plastics*; Xanthos, M., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, 2005.
97. Lagashetty, A.; Venkataraman, A.; *Resonance* **2001**, *804*, 49.
98. Mittal, V. Optimization of Polymer Nanocomposite Properties; Wiley: Weinheim, 2010.
99. Tripathi, B. P.; Shahi, V. K.; *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 945.
100. Chen, Y.; Chia, J. Y. H.; Su, Z. C.; Tay, T. E.; Tan, V. B. C.; *Polym. (United Kingdom)* **2013**, *54*, 766.
101. Gournis, D.; Lappas, A.; Karakassides, M. A.; Töbrens, D.; Moukarika, A.; *Phys. Chem. Miner.* **2008**, *35*, 49.
102. Downs, R. T.; Hall-Wallace, M.; *Am. Mineral.* **2003**, *88*, 247.
103. Benali, S.; Dubois, P. In *Environmental Silicate Nano-Biocomposites. Green Energy and Technology*; Avérous, L.; Pollet, E., Eds.; Springer, London: London, 2012; pp. 119–142.
104. Duarte, D.; Salanne, M.; Rotenberg, B.; Bizeto, M.; Siqueira, L. J.; *J. Phys. Condens. Matter* **2014**, *26*, 284107.
105. Silva, F. A. R.; Sales, M. J. A.; Paterno, L. G.; Ghoul, M.; Chebil, L.; Maia, E. R.; Silva, F. A. R.; Sales, M. J. A.; Paterno, L. G.; Ghoul, M.; Chebil, L.; Maia, E. R.; *Polímeros* **2018**.
106. Simulation, U. M. <http://www.directtextbook.com/9780122673511/understanding-molecular-simulation-2nd-smit-0122673514>.
107. Young, D. C. Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems; Wiley: New York, NY, 2001; Vol. 9.
108. Van Gunsteren, W. E.; Berendsen, H. J. C. Computer Simulation of Molecular Dynamics: Methodology, Applications, and Perspectives in Chemistry.
109. Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684.
110. Hoogerbrugge, J. M. V. A. K. and P. J.; *EPL Europhysics Lett.* **1993**, *21*, 363.
111. Sun, H.; *Macromolecules* **1995**, *28*, 701.
112. Sun, H.; Mumby, S. J.; Maple, J. R.; Hagler, A. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2978.
113. Tsai, C. S.; Stan, C. *An Introduction to Computational Biochemistry*; J. Wiley: New York, 2002.
114. Bulacu, M. I. Molecular Dynamics Studies of Entangled Polymer Chains, University of Groningen, 2008.
115. Depa, P. K.; Maranas, J. K.; *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 54903.
116. Kapral, R.; *Adv. Chem. Phys.* **2008**, *140*, 89.

117. Posocco, P.; Pricl, S.; Fermeglia, M. In *Modeling and Prediction of Polymer Nanocomposite Properties*; Mittal, V., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2013; pp. 95–128.
118. Hildebrand, J. H.; Wood, S. E.; *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 817.
119. Scatchard, G.; *Chem. Rev.* **1931**, *8*, 321.
120. Warren, P.; Español, P.; *EPL Europhys. Lett.* **1995**, *30*, 191.
121. Flory, P. J. *Principles of polymer chemistry*; Cornell University Press, 1953.
122. Gupta, J.; Nunes, C.; Vyas, S.; Jonnalagadda, S.; *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 2014.
123. Biovia D.S., Dassault Systèmes BIOVIA. Materials Studio, Release 6.0, San Diego, 2012.
124. Ewald, P. P.; *Ann. Phys.* **1921**, *369*, 253.
125. Karasawa, N.; Goddard, W. A.; *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7320.
126. Makaremi, M.; Jordan, K. D.; Guthrie, G. D.; Myshakin, E. M.; *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 15112.
127. Hansen, C. M. *Hansen Solubility Parameters A User's Handbook*; 2013; Vol. 53.
128. Shi, K.; Lian, C.; Bai, Z.; Zhao, S.; Liu, H.; *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *122*, 185.

Anexo I: Publicações resultantes da pesquisa

7. Anexo I: Publicações Resultantes da pesquisa