



## DIFUSÃO DE GASES EM MEMBRANAS DENSAS VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR

Raissa Caputo Domingues da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador(es): Frederico Wanderley Tavares  
Charlles Rubber de Almeida  
Abreu

Rio de Janeiro  
Abril de 2013

DIFUSÃO DE GASES EM MEMBRANAS DENSAS VIA SIMULAÇÃO  
MOLECULAR

Raissa Caputo Domingues da Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

---

Prof. Charlles Rubber de Almeida Abreu, D.Sc.

---

Prof. Alberto Claudio Habert, Ph.D.

---

Prof. Rodrigo Azevedo dos Reis, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2013

Silva, Raissa Caputo Domingues da

Difusão de Gases em Membranas Densas via  
Simulação Molecular/ Raissa Caputo Domingues da Silva.

– Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XI, 62 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Frederico Wanderley Tavares

Charlles Rubber de Almeida Abreu

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de  
Engenharia Química, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 53-60.

1. Difusão de Gases. 2. Membranas Densas. 3.  
Simulação Molecular. I. Tavares, Frederico Wanderley *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,  
Programa de Engenharia Química. III. Título.

"Só sabemos com exatidão quando sabemos pouco;  
à medida que vamos adquirindo conhecimento,  
instala-se a dúvida."

**Johann Wolfgang von Goethe**

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por todo amor, carinho e dedicação, e principalmente, pelos sacrifícios feitos para que minha irmã e eu tivéssemos a melhor educação possível no contexto desse país.

A minha irmã, que sempre me mostrou diferentes facetas da vida e sempre me proporcionou belas risadas e discussões instigantes.

Ao Alexandre, que possui toda a minha admiração e amor, pela paciência, ajuda, apoio e por sua amizade e cumplicidade.

Aos meus amigos, minha segunda família, que me incentivam e me revitalizam toda vez que eu os vejo, mesmo tendo sido poucas nesses últimos dois anos.

Aos meus orientadores, que me guiaram durante essa incrível experiência de iniciação à pesquisa. Seus comentários e orientações foram vitais e engrandecedores.

Aos meus colegas do laboratório ATOMS pela troca de ideias e momentos de descontração.

A Profa. Marcia Dezotti e Dra. Karina Moita pela participação na banca de seminários do PEQ. Suas orientações e recomendações foram muito importantes durante o desenvolvimento desse trabalho.

Aos Profs. Claudio Habert e Marcio Nele, que contribuíram imensamente para o meu aprendizado, principalmente, na área de polímeros.

A CAPES pela bolsa de estudo.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## DIFUSÃO DE GASES EM MEMBRANAS DENSAS VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR

Raissa Caputo Domingues da Silva

Abril/2013

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares  
Charles Rubber de Almeida Abreu

Programa: Engenharia Química

Separação de gases por permeação seletiva através de membranas poliméricas é um dos processos que mais crescem em tecnologia de membranas. No presente trabalho, foram simulados doze sistemas consistindo em oito cadeias de dez ou trinta unidades constitutivas de polidimetilsiloxano ou polipropilmetilsiloxano. O processo de interesse é o adoçamento do gás natural, sendo o foco do estudo a difusão de três gases em particular. São eles:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ . As simulações foram realizadas em um simulador de dinâmica molecular chamado LAMMPS. Todos os sistemas foram submetidos a condições de contorno periódicas, acomodados em caixas cúbicas, e tendo seus grupos laterais (- $\text{CH}_3$ ) e (- $\text{CH}_2$ -) agrupados em sítios de interação simples. O equilíbrio da membrana polimérica foi validado pela aplicação do método “Block Averages” desenvolvido por Flyvbjerg e Petersen. Além disso, a homogeneidade do sistema foi verificada por meio de uma análise de densidades local e global. Os coeficientes de difusão foram calculados a partir do deslocamento quadrático médio dos gases de acordo com a equação de Einstein. Os sistemas com cadeias menores apresentaram coeficiente de difusão mais alto, indicando uma maior facilidade no deslocamento das moléculas de gases durante a simulação. Os resultados obtidos estão em consonância com resultados experimentais, o que ratifica a metodologia utilizada.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## GAS DIFFUSION IN DENSE MEMBRANES VIA MOLECULAR SIMULATION

Raissa Caputo Domingues da Silva

April/2013

Advisors: Frederico Wanderley Tavares

Charles Rubber de Almeida Abreu

Department: Chemical Engineering

Gas separation by selective transport through polymeric membranes is one of the fastest growing branches of membrane technology. In the present work, twelve systems consisting of eight chains of ten or thirty repeating units of poly(dimethylsiloxane) or poly(propylmethylsiloxane) were simulated. The process of interest is the sweetening of natural gas and the focus of the present study is the diffusion of three gases in particular, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S. The simulations were performed on a molecular dynamics simulator called LAMMPS. All systems were subjected to cubic periodic boundary conditions and their side groups (-CH<sub>3</sub>) and (-CH<sub>2</sub>-) were lumped together into single interaction sites. The equilibration of the polymer membrane was validated by applying the "Block Averages" method developed by Flyvbjerg and Petersen. Furthermore, the system homogeneity was verified by an analysis of local and global densities. The diffusion coefficients were calculated from the mean square displacement of the penetrant molecules according to the Einstein equation. The systems with smaller chains had the highest self-diffusion coefficients, indicating an easier displacement of the gas molecules during simulation. The results were consistent with experimental results, which confirmed the methodology used.

# SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	1
1. Introdução.....	1
1.1 Introdução .....	1
1.2 Motivação .....	5
1.3 Objetivos.....	5
1.4 Organização da dissertação.....	6
CAPÍTULO II.....	7
2. Revisão Bibliográfica.....	7
2.1 Mecanismos de Transporte em Membranas Poliméricas.....	8
2.1.1 Modelos Macroscópicos (Continuum) .....	8
2.1.2 Modelos Microscópicos.....	10
2.1.3 Modelos Moleculares .....	11
CAPÍTULO III .....	14
3. Modelagem.....	14
3.1 Dinâmica Molecular .....	14
3.2 Modelos Atomísticos .....	15
3.3 Campo de Força .....	20
3.4 Condições de Contorno Periódicas .....	21
3.5 Conjuntos Estatísticos.....	23
3.5.1 Ensemble Canônico .....	24
3.5.2 Ensemble Isotérmico-isobárico.....	25
CAPÍTULO IV .....	26
4. Metodologia .....	26
4.1 Simulação das Membranas Poliméricas.....	26
4.1.1 Configurações Iniciais .....	28
4.1.2 Minimização de Energia .....	29
4.1.3 Equilibração do Sistema .....	30
4.1.4 Homogeneidade do Sistema.....	33
4.2 Estimação dos Coeficientes de Difusão.....	41
4.2.1 Cálculo do MSD .....	42
4.3 Esquematização da Metodologia .....	45

CAPÍTULO V.....	46
5. Resultados e Discussões.....	46
CAPÍTULO VI.....	51
6. Conclusões .....	51
CAPÍTULO VII.....	52
7. Sugestões e Perspectiva Futura .....	52
Bibliografia.....	53
Apêndice A.....	61

## LISTA DE SÍMBOLOS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
C	Carbono
CH <sub>4</sub>	Metano
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Etano
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propano
CG	Método dos gradientes conjugados
CO <sub>2</sub>	Gás carbônico
DEA	Dietanolamina
D <sub>exp</sub>	Coefficiente de difusão experimental
D <sub>s</sub>	Coefficiente de difusão
D <sub>sim</sub>	Coefficiente de difusão estimado
<i>E<sub>cinética</sub></i>	Energia cinética
<i>E<sub>potencial</sub></i>	Energia potencial
<i>E<sub>total</sub></i>	Energia total
H	Hidrogênio
H <sub>2</sub>	Gás hidrogênio
H <sub>2</sub> S	Gás sulfídrico
He	Hélio
LJ	Lennard-Jones
MD	Dinâmica molecular
MEA	Monoetanolamina
MSD	Deslocamento quadrático médio
n	Número de meros
N <sub>2</sub>	Gás nitrogênio
NPT	Conjunto estatístico isotérmico-isobárico

NVE	Conjunto estatístico microcanônico
NVT	Conjunto estatístico canônico
O	Oxigênio
O <sub>2</sub>	Gás oxigênio
PDMS	Polidimetilsiloxano
PPMS	Polipropilmetilsiloxano
$r_{cut}$	Raio de corte
S	Coefficiente de solubilidade
S	Enxofre
Si	Silício
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
UA	Modelo “united atoms”
$V_e$	Energia eletrostática
$V_l$	Energia de estiramento de ligação
$V_{Ll}$	Energia de interações de van der Waals
$V_\theta$	Energia de deformação de ângulo de ligação
$V_\phi$	Energia devido à torção em torno de uma ligação
$\rho$	Densidade
$\rho_{exp}$	Densidade experimental
$\rho_{global}$	Densidade global média
$\rho_{local}$	Densidade local média
$\mu VT$	Conjunto estatístico grande canônico
$\langle \ \rangle$	Média do conjunto estatístico
3D	Tridimensional

# CAPÍTULO I

## 1. Introdução

### 1.1 Introdução

O gás natural tem uma ampla gama de concentrações de gases ácidos, de partes por milhão a mais de 50 por cento em volume, dependendo da natureza da rocha formadora na qual se originou. Por provocarem corrosão e vazamentos em tubulações, e devido à toxicidade do H<sub>2</sub>S e à diminuição do poder de combustão pelo CO<sub>2</sub>, esses gases constituem os principais contaminantes do gás natural. Dessa forma, para ser comercializado, o gás natural precisa atender às especificações da Resolução N<sup>o</sup>. 16, da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), de 17 de Junho de 2008, apresentadas na Tabela 1.1 [1].

Tabela 1.1: Especificações do gás natural a ser comercializado no país (centro-oeste, sudeste e sul), conforme Resolução ANP N<sup>o</sup>. 16.

Característica	Unidade	Límite
Poder calorífico superior (20 °C e 1 atm)	kJ/m <sup>3</sup>	35.000 a 43.000
Índice de Wobbe	kJ/m <sup>3</sup>	46.500 a 53.500
Número de metano, mín.		65
Metano, mín.	% mol	85,0
Etano, máx.	% mol	12,0
Propano, máx.	% mol	6,0
Butanos e mais pesados, máx.	% mol	3,0
Oxigênio, máx.	% mol	0,5
Inertes (N <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ), máx.	% mol	6,0
CO <sub>2</sub> , máx.	% mol	3,0
Enxofre Total, máx.	mg/m <sup>3</sup>	70
H <sub>2</sub> S, máx.	mg/m <sup>3</sup>	10
Ponto de orvalho de água a 1 atm, máx.	°C	-45
Ponto de orvalho de HC a 4,5 MPa, máx.	°C	0

Os processos mais amplamente utilizados para desacidificar (ou, no jargão da área, adoçar) o gás natural são aqueles que utilizam as alcanolaminas, sendo as duas mais comuns a monoetanolamina (MEA) e dietanolamina (DEA). O tratamento com aminas se divide em duas etapas, tal como representado na Fig. 1.1: na primeira, denominada absorção, ocorre a passagem dos contaminantes da carga para a solução de amina; na segunda etapa, chamada de regeneração, ocorre a liberação dos contaminantes, e a solução de amina regenerada retorna à primeira etapa. A amina que circula entre as duas etapas é chamada de rica quando está concentrada em contaminantes e de pobre depois de regenerada. Em função da degradação térmica e química da amina, são necessários o acompanhamento contínuo da sua concentração e a renovação periódica do seu inventário.

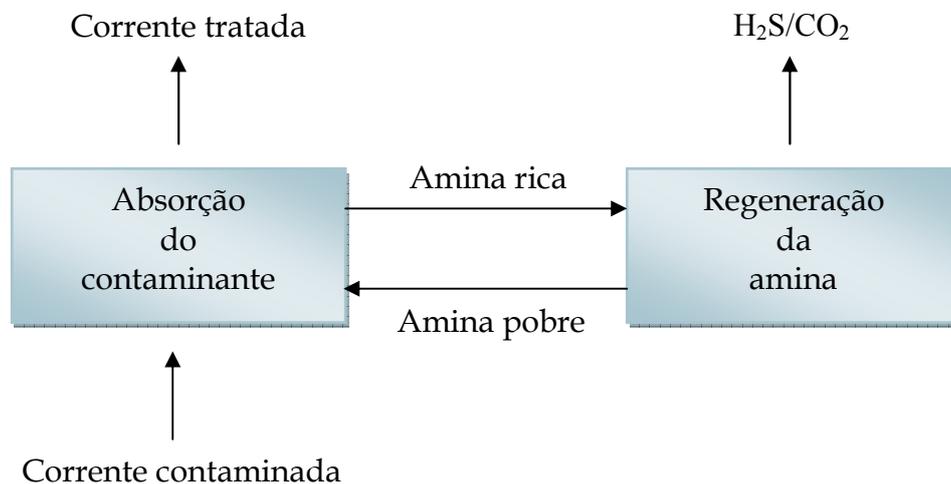


Figura 1.1: Etapas do processo de tratamento de gás natural com aminas.

Unidades de adoçamento do gás natural podem apresentar dificuldades operacionais, incluindo a formação de espuma, falha em satisfazer as especificações do gás, elevadas perdas de solvente, corrosão, incrustações de equipamento e a contaminação da solução de amina. Muitas vezes, uma dificuldade operacional é a causa da outra [2]. Além disso, tais processos convencionais ocupam muito espaço em plataformas e têm alto custo de fabricação, operação e manutenção. Dessa forma, o processo de separação por membrana surgiu como uma excelente tecnologia alternativa ou complementar para remoção do H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>, além de proporcionar redução de espaço e peso, maior desempenho do processo, maior densidade de empacotamento (aumento da área de contato gás-líquido) e flexibilidade operacional.

Separação de gases por permeação seletiva através de membranas poliméricas é um dos processos que mais crescem em tecnologia de membranas, emergindo como uma importante operação unitária na indústria química durante os últimos trinta anos. Em tal processo, membranas densas são normalmente utilizadas. A mistura de gases ou vapores (alimentação) é colocada em contato com um lado da membrana a uma alta pressão e permeia através da membrana para um lado de baixa pressão (permeado). Os componentes que permeiam mais rapidamente se enriquecem no lado permeado, enquanto os componentes mais lentos são concentrados no retido, conforme mostrado na Fig. 1.2. A força motriz para o transporte é a diferença de pressão parcial através da membrana, que pode ser gerada pela compressão do gás na alimentação e/ou o uso do vácuo no lado do permeado. Na maioria dos processos de separação de gases, incluindo recuperação de  $H_2$ , enriquecimento de  $N_2$  e remoção de  $CO_2$ , as correntes de alimentação já se encontram a alta pressão e, normalmente, o uso de vácuo é desnecessário.

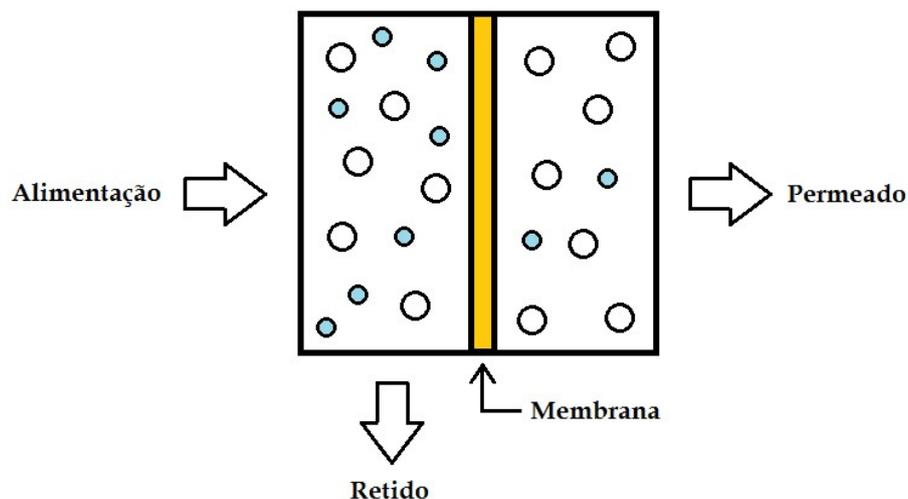


Figura 1.2: Desenho esquemático da separação de misturas gasosas por membrana.

A eficiência desta tecnologia depende fortemente da seleção dos materiais constituintes da membrana, das suas propriedades físico-químicas e do mecanismo pelo qual ocorre a permeação. A escolha dos materiais das membranas densas para separação de gases depende de requisitos diferentes de outros processos com membranas, tais como ultrafiltração ou microfiltração, nos quais o tamanho do poro e a distribuição do tamanho de poro são os principais fatores [3].

Polímeros de silicone, tais como o polidimetilsiloxano (PDMS), são utilizados extensivamente em muitas aplicações industriais, incluindo adesivos, revestimentos e vedações elastoméricas, devido às suas propriedades físicas peculiares. O PDMS tem uma das temperaturas de transição vítrea mais baixas dentre os polímeros conhecidos e é estável a temperaturas relativamente elevadas. Essas propriedades o tornam um polímero interessante, tanto do ponto de vista científico quanto comercial.

A permeação de gás envolve o transporte de gases devido a um gradiente de pressão ou concentração. A pressão, temperatura e composição dos fluidos em ambos os lados da membrana determinam a concentração das espécies penetrantes na superfície da membrana em equilíbrio com o fluido. Uma vez dissolvidas na membrana, as moléculas se movem pelo processo da difusão molecular.

Assim, com o advento de poderosos computadores, é possível efetuar o cálculo das flutuações estatísticas nos espaços entre as cadeias poliméricas devido às agitações térmicas. A mudança na posição das cadeias poliméricas individuais em um pequeno elemento de volume pode ser calculada em curtos intervalos de tempo para representar a agitação térmica que ocorre em uma matriz polimérica. Se uma molécula penetrante é colocada em uma das cavidades entre as cadeias poliméricas, a sua trajetória também pode ser calculada [5].

Simulações de dinâmica molecular também permitem que as diferenças entre o mecanismo de solução-difusão e o mecanismo de transporte através dos poros possam ser vistas. À medida que as cavidades tornam-se maiores, o mecanismo de transporte se torna mais proeminente. Poros permanentes são considerados quando as microcavidades são maiores do que 10 Å de diâmetro [5]. No entanto, a maior contribuição da simulação molecular é melhorar o entendimento do processo difusional e permitir uma modelagem que relaciona a estrutura e propriedade observadas. Assim, seriam possíveis estudos comparativos no sentido de alterar a estrutura da membrana para melhorar a separação de gases.

## **1.2 Motivação**

Apesar de extensa pesquisa e desenvolvimento nas últimas duas décadas, a separação de gases por membranas ainda está em um estado pouco avançado em comparação com outros processos de membrana como diálise, osmose inversa, microfiltração e ultrafiltração. O desenvolvimento de membranas e processos com membrana são de suma importância para melhorar a eficiência do processo para aplicações industriais.

Dessa forma, o estudo da difusão de gases em membranas densas por simulação molecular torna-se relevante, tendo em vista que a dinâmica molecular é uma poderosa ferramenta computacional que fornece detalhes estruturais e dinâmicos de sistemas que não são facilmente obtidos por experimentos. O mecanismo difusional em membranas poliméricas não é bem compreendido em escala molecular e tem sido formulado, principalmente, a partir de modelos fenomenológicos, que não são preditivos, devido a não relação dos seus parâmetros com a estrutura do polímero.

## **1.3 Objetivos**

O presente trabalho tem como objetivo estudar uma metodologia para a simulação molecular da difusão dos principais gases envolvidos no processo de adoçamento do gás natural, i.e., metano, gás carbônico e gás sulfídrico, em membranas poliméricas densas de polidimetilsiloxano e polipropilmetilsiloxano.

Com os avanços de técnicas computacionais, uma representação atomística mais realista das interações intra- e intermolecular é proposta a partir da utilização de um simulador de dinâmica molecular, LAMMPS, desenvolvido pelo Sandia National Laboratories, um dos laboratórios do departamento de energia americano.

Assim, esse estudo visa poder contribuir para o desenvolvimento de processos de separação com membranas, em particular, para a permeação de gases. E ainda, visa apresentar o potencial da dinâmica molecular na análise de novas matérias, com o intuito de estimular pesquisas futuras nessa área, que recentemente tem se tornado bastante promissora.

## 1.4 Organização da dissertação

Essa dissertação está organizada em sete capítulos e uma seção final dedicada à bibliografia. Os assuntos abordados em cada um deles são descritos nos itens a seguir:

- **Capítulo 1:** É apresentada uma introdução, já abordada nesse capítulo, para contextualizar o presente estudo, trazendo também a motivação e os objetivos deste trabalho.
- **Capítulo 2:** Essa seção da dissertação se refere à revisão bibliográfica, em que é feita uma descrição resumida dos modelos existentes e sua evolução até o presente momento.
- **Capítulo 3:** Esse capítulo apresenta a base teórica da modelagem dos sistemas em estudo e ainda possui uma breve explicação do que é dinâmica molecular, a fim de proporcionar um melhor entendimento da metodologia.
- **Capítulo 4:** A descrição da metodologia computacional utilizada no estudo da difusão dos gases  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  é elaborada nesse capítulo.
- **Capítulo 5:** São apresentados resultados e discussões obtidos a partir das simulações de dinâmica molecular realizadas no presente estudo.
- **Capítulo 6:** Essa seção consiste na conclusão deste trabalho de tese.
- **Capítulo 7:** São propostas sugestões para a complementação deste estudo, e ainda discutem-se perspectivas futuras.

## CAPÍTULO II

### **2. Revisão Bibliográfica**

Misturas gasosas podem ser separadas em vários graus de pureza por meio de permeação seletiva dos seus componentes utilizando a tecnologia de membranas. Graham [6] parece ter sido um dos primeiros a demonstrar que o ar pode ser enriquecido em O<sub>2</sub> por meio do processo de separação de membranas não porosas (filmes de borracha natural). Além disso, o trabalho de Graham no estudo da “efusão” de gases por orifícios mostrou que misturas gasosas podem ser parcialmente separadas pela permeação em membranas microporosas devido à diferença nas massas moleculares dos gases (Lei de Graham). Ambas as descobertas resultaram, por mais de um século, em aplicações substanciais.

O primeiro uso em larga escala de membranas para separação de gases foi o processo de separação de isótopos de urânio, desenvolvido nos EUA na década de 1940. Entretanto, o uso de membranas na separação de misturas gasosas só se tornou economicamente interessante no final dos anos 70 [7-12]. O primeiro uso comercial de membranas poliméricas ocorreu na dessalinização de águas nos anos 60 [7,9,10,13,14], e a primeira planta industrial a utilizar membranas poliméricas foi uma da Monsanto Co. para a recuperação de H<sub>2</sub> de uma corrente de gases industriais em 1977.

Processos de separação com membranas oferecem várias vantagens. Entre elas, uma menor demanda de energia e, em alguns casos, um menor investimento inicial quando comparado com os processos de separação convencionais. Outro importante fator refere-se aos equipamentos necessários, uma vez que o módulo “permeador” é simples, compacto e relativamente fácil de operar e controlar. Além disso, este equipamento, como o próprio nome diz, é modular e apresenta maior facilidade no processo de *scale-up* ou na operação em capacidade parcial.

Atualmente, inúmeros estudos estão sendo desenvolvidos no meio acadêmico e industrial em prol de melhorias na separação de gases por meio de tecnologia de membranas. O objeto fundamental de qualquer processo nessa área é a própria membrana, o que torna muito importante o estudo deste elemento, com foco tanto no

aumento da seletividade quanto da permeabilidade a gases específicos, de modo a superar o que se tem disponível no momento.

O Programa de Engenharia Química da COPPE / UFRJ está na vanguarda do desenvolvimento de membranas no Brasil há 40 anos. As linhas de pesquisas compreendem a investigação de novos polímeros, assim como a investigação das variáveis de diversos processos de separação com membranas para diferentes aplicações. Alguns estudos consistem na separação de gases, como olefinas/parafinas e  $O_2/N_2$ ; separação de misturas líquidas através de pervaporação; desenvolvimento de membranas com maior resistência mecânica para biorreatores, membranas resistentes às incrustações e bioincrustações para utilização em osmose inversa e nanofiltração; membranas para pervaporação; desenvolvimento de polímeros condutores para célula a combustível, além do projeto e execução de biorreatores acoplados a membranas e reatores com membranas catalíticas.

## **2.1 Mecanismos de Transporte em Membranas Poliméricas**

### **2.1.1 Modelos Macroscópicos (Continuum)**

A permeação de gases e de misturas gasosas em membranas poliméricas não porosas é discutida, em geral, em termos do mecanismo de sorção/difusão [7, 9, 10, 12, 15-21]. De acordo com este mecanismo, a permeação gasosa é um processo complexo que sofre a ação de uma força motriz governada pelo equilíbrio termodinâmico das correntes gasosas que fluem paralelas às interfaces.

Nestas condições, as duas leis de Fick [16, 17] descrevem o fenômeno da difusão. Para o desenvolvimento de processos de separação com membranas, é necessário determinar a taxa de permeação do gás através da membrana polimérica em condições de estado estacionário. A taxa de permeação pode ser obtida pela correta aplicação das leis de Fick e, neste caso, a difusão do gás penetrante pode ser a etapa limitante do processo dependendo do sistema a ser estudado.

O estado estacionário isotérmico é atingido se pressões parciais constantes,  $p_m$  (pressão a montante) e  $p_j$  ( $< p_m$ ) (pressão a jusante) são mantidas nas interfaces da

membrana. Para uma membrana isotrópica, homogênea e planar de espessura efetiva  $\delta$ , o fluxo de permeação,  $J$ , pode ser expresso pela seguinte equação:

$$J = \frac{P(p_m - p_j)}{\delta}$$

em que,  $P$  é a permeabilidade e  $P/\delta$  é o coeficiente de transferência de massa através da membrana polimérica. A permeabilidade pode ser definida pela relação [9,10,16,18-20]:

$$P = DS \quad (2.2)$$

em que  $D$  e  $S$  são os coeficientes de difusão e sorção (solubilidade) do gás, respectivamente.

A Eq. 2.2 mostra que  $P$  é o resultado das etapas de sorção e difusão, sendo expressa como o produto de um fator cinético (coeficiente de difusão) e um fator termodinâmico (coeficiente de solubilidade).

A seletividade de uma membrana com relação a dois gases diferentes A e B é expressa em termos de um fator de separação chamado de seletividade ideal,  $\alpha_{AB}^*$ , que é definido pela expressão abaixo:

$$\alpha_{AB}^* = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A S_A}{D_B S_B} \quad (2.3)$$

em que as razões  $D_A/D_B$  e  $S_A/S_B$  representam as contribuições para a seletividade devido a diferenças na difusividade e solubilidade dos gases A e B em um polímero.

O modelo macroscópico é extremamente útil quando se utilizam membranas homogêneas, isotrópicas, com gradiente de pressão constante e meio isotérmico. Entretanto, quando se utilizam membranas poliméricas não homogêneas ou com qualquer mudança das características acima mencionadas, o problema se torna mais trabalhoso. Estes casos não fickianos são discutidos em vários trabalhos [15, 16, 19, 23-29].

## 2.1.2 Modelos Microscópicos

Muitos modelos teóricos foram propostos na literatura para descrever o mecanismo de transporte de gases em membranas poliméricas em escala microscópica. Tais modelos fornecem expressões para o cálculo da permeabilidade ou dos coeficientes de difusão, ou ambos, sendo derivados de considerações relacionadas ao volume-livre, energia e estrutura do material. O fato do transporte de gases ocorrer por diferentes mecanismos em polímeros vítreos e elastoméricos torna a formulação dos referidos coeficientes uma tarefa desafiadora. Existem inúmeros outros complicadores, tais como a cristalinidade do material, os pré-tratamentos utilizados e até mesmo a plastificação do polímero pelo gás penetrante.

Dessa forma, os mecanismos de transporte de gases em polímeros não são completamente compreendidos, especialmente abaixo da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , quando considerados a nível microscópico. Por isso, quase todos os modelos de transporte propostos na literatura são fenomenológicos e contêm um ou mais parâmetros que devem ser determinados experimentalmente. Além disso, a maior parte destes modelos é aplicável apenas a um número limitado de sistemas gás / polímero.

Um número significativo de modelos para a difusão de gases em polímeros elastoméricos baseia-se em conceitos de volume livre. Tais modelos geralmente relacionam os coeficientes de difusão de um sistema gás / polímero com o volume livre do mesmo e, assim, com a concentração do gás penetrante na membrana polimérica. Vários trabalhos foram publicados neste assunto por Stern *et al.* [19, 20], Kumins e Kwei [30], Rogers e Machin [31] e Yampolskii [32].

Um dos modelos mais simples de volume livre foi proposto por Fujita [33]. Ele descreve de forma satisfatória a forte dependência da concentração de vapores orgânicos em alguns polímeros elastoméricos [34, 35]. No entanto, Fujita constatou que seu modelo era inadequado para moléculas pequenas de penetrantes, cuja difusão é amplamente independente da sua concentração em tais polímeros. Ainda assim, para a difusão de moléculas como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  e  $\text{CO}_2$  em polietileno [36], o modelo de Fujita mostrou-se apropriado.

Em retrospecto, é evidente que alguns modelos fenomenológicos de transporte de gases em membranas poliméricas foram úteis na correlação e comparação com dados experimentais. Contudo, a maior limitação desses modelos é o fato de não serem diretamente relacionados à estrutura química dos polímeros.

### 2.1.3 Modelos Moleculares

Vários estudos foram realizados para formular uma descrição mais detalhada dos mecanismos de transporte de gases em membranas poliméricas por meio do modelo “molecular”. Modelos deste tipo permitem analisar movimentos específicos das moléculas penetrantes e das cadeias poliméricas vizinhas, levando em conta as forças intermoleculares envolvidas e a flutuação espacial e temporal das microestruturas poliméricas.

Os primeiros modelos moleculares eram muito simplificados e podiam apenas prever energias de ativação para a difusão, não conseguindo gerar informações a respeito do coeficiente de difusão. Além disso, com pouquíssimas exceções, estes modelos necessitavam de um ou mais parâmetros ajustáveis [19, 20].

Um dos modelos moleculares simplificados mais detalhados foi proposto por Pace e Datyner [37, 38] e incorporava informações de trabalhos anteriores. Este modelo permitia a estimativa da energia de ativação para a difusão sem o uso de parâmetros ajustáveis. Para a formulação de uma expressão para o coeficiente de difusão, os autores utilizaram métodos estocásticos. Contudo, o modelo para o coeficiente de difusão necessitava de um parâmetro ajustável relativo ao deslocamento quadrático médio da molécula penetrante durante a difusão. Vários outros trabalhos foram feitos com base no trabalho de Pace e Datyner e, posteriormente, foi provado que este modelo só permitia previsões corretas nos sistemas à temperatura de 0 K (zero absoluto) [39].

Avanços recentes na simulação de microestruturas poliméricas, aliados ao aumento da capacidade computacional, permitiram uma melhor formulação dos modelos moleculares, tornando-os mais realísticos. Atualmente, os métodos Monte Carlo, Dinâmica Molecular e dinâmica Browniana, tornaram possível a simulação de estruturas poliméricas mais complexas, possibilitando a investigação do transporte de

gases em polímeros cristalinos e amorfos [40]. Além disso, programas computacionais sofisticados estão disponíveis para a simulação dessas estruturas.

Ainda assim, simulações computacionais de matrizes poliméricas estão em um estágio inicial de desenvolvimento, em que a maioria dos estudos envolve membranas constituídas de polímeros elastoméricos de estrutura simples. Os coeficientes de difusão de moléculas pequenas, tais como He, O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, foram estimados por dinâmica molecular em modelos de polietileno [41-45], poliisobuteno [46], polipropileno [47] e polidimetilsiloxano [48]. Em muitos desses trabalhos, os valores dos coeficientes de difusão estimados são bem maiores que os valores experimentais. Tais discrepâncias foram encontradas por diferentes investigadores e foram creditadas a simplificações do modelo utilizado.

Além disso, a partir de simulações de dinâmica molecular, estudos foram realizados para verificar a dependência do transporte de gases com o volume livre do polímero, e mostraram que o mesmo é fortemente afetado pela densidade de empacotamento das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, pela quantidade de volume livre presente na estrutura [42, 49].

Com relação ao fenômeno da difusão de moléculas penetrantes na matriz polimérica, simulações de MD mostraram que o deslocamento ocorre por meio de "saltos" entre cavidades do polímero. Uma molécula penetrante oscila dentro de uma cavidade na matriz polimérica durante um período de tempo que depende da natureza do polímero e do penetrante. De tempos em tempos, movimentos cooperativos das cadeias próximas a essa cavidade abrem um "túnel" suficientemente largo para permitir que a molécula "salte" para a cavidade vizinha, desde que não esteja ocupada por outra molécula. Assim, o processo global de difusão é uma combinação de oscilações aleatórias da molécula penetrante no interior das cavidades, seguido por ocasionais "saltos" em cavidades vizinhas [46].

Claramente, o uso da MD permite que vários fenômenos sejam representados computacionalmente, mas muito trabalho ainda precisa ser feito para permitir que predições confiáveis do coeficiente de difusão, entre outras propriedades, sejam alcançadas. Em vários trabalhos da literatura, novos modelos, estruturas mais

complexas, maior rigor nos parâmetros são propostos para melhorar a qualidade dos dados simulados [50-54].

Wang *et al.* [54] estudaram a permeação de gás carbônico e metano em membranas híbridas com uma estrutura cristalina de sílica usando dinâmica molecular. Grupos fenil foram inseridos na estrutura da membrana a fim de investigar o efeito dessa modificação na separação. Os autores utilizaram um campo de força do tipo Dreiding e de forma a manter o volume do sistema e a temperatura constantes, as simulações foram realizadas em condições NVT utilizando o termostato de Nosé-Hoover. Por fim, verificou-se que a seletividade do material foi aumentada devido a mudanças nas cavidades das membranas híbridas.

Dessa forma, a dinâmica molecular consiste em uma ferramenta promissora, principalmente no estudo e avaliação de novos materiais. Assim, o presente trabalho tem como objetivo propor uma metodologia para avaliar o processo difusional de gases em membranas poliméricas densas, utilizando ferramentas computacionais avançadas a partir da dinâmica molecular.

## CAPÍTULO III

### 3. Modelagem

#### 3.1 Dinâmica Molecular

A dinâmica molecular tem sido utilizada para a investigação de vários fenômenos em diversas áreas da ciência [55]. Essa ferramenta foi desenvolvida a partir da necessidade de explicar a relação entre as estruturas moleculares e suas diversas propriedades. Se um sistema segue o princípio ergódico, então, temos a garantia de que, no equilíbrio, as médias temporais sobre as trajetórias no espaço de fases são equivalentes às médias dos conjuntos estatísticos e, dessa forma, é possível obter toda propriedade macroscópica que pode ser associada a movimentos atômicos através da mecânica estatística [56]. Essas propriedades incluem quantidades dependentes do tempo, tais como coeficientes de transporte, que envolvem claramente o movimento dinâmico dos átomos e suas correlações temporais [57].

A dinâmica molecular clássica consiste na solução numérica da equação de Newton (Eq. 3.1) que é usada para descrever o movimento de cada átomo.

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i \quad (3.1)$$

A trajetória de cada átomo do sistema é governada por forças exercidas sobre ele. Na prática, são atribuídas aos átomos posições e velocidades iniciais. As velocidades são alocadas de modo a seguir a distribuição de Maxwell-Boltzmann, a qual, por sua vez, é determinada pela temperatura requerida. Isto é realizado através do progressivo aquecimento do sistema permitindo que a energia entre em equilíbrio juntamente com os átomos. Fatores primordiais da dinâmica molecular são o cálculo da força em cada átomo e, a partir dessa informação, a posição e a velocidade do mesmo após um determinado período de tempo.

A força de um átomo pode ser calculada a partir da variação de energia potencial ( $V$ ) entre a sua posição atual e a sua posição a uma pequena distância, ou seja, a partir da derivada direcional da energia potencial com a posição do átomo, conforme a Eq. 3.2:

$$-\frac{dV}{dr_i} = \mathbf{F}_i \quad (3.2)$$

As energias potenciais podem ser calculadas através da mecânica molecular. O conhecimento das massas e forças atômicas pode, então, ser usado para determinar as posições de cada átomo ao longo de uma série de intervalos de tempo muito pequenos (na ordem de femtossegundos [fs] =  $10^{-15}$  s). O conjunto resultante de instantâneas mudanças estruturais ao longo do tempo é chamado de trajetória.

A solução das equações do movimento usando o método de diferenças finitas é realizada por um algoritmo de integração. Um dos melhores métodos numéricos utilizados em dinâmica molecular para integrar as equações de movimento é o algoritmo Velocity Verlet, proposto por Swope, Andersen, Berens, and Wilson [58], cuja forma é apresentada a seguir:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) \quad (3.3)$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t [\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \delta t)] \quad (3.4)$$

O algoritmo Velocity Verlet é um aperfeiçoamento do algoritmo de Verlet [59] que possibilitou aumentar sua eficiência e obter velocidades mais precisas. A preferência por esse algoritmo no lugar de um método como o de Runge-Kutta, por exemplo, deve-se a sua reversibilidade temporal que permite a conservação de energia (hamiltoniano) em tempos de simulação muito longos [60].

## 3.2 Modelos Atomísticos

O modelo atomístico é uma representação detalhada que inclui explicitamente cada átomo na modelagem de um material. Neles, as moléculas são representadas como sítios atômicos associados por ligações químicas. A interação entre os átomos é descrita por um potencial, comumente chamado de campo de força, que permite que a energia potencial total do sistema,  $V(\mathbf{r})$ , seja calculada a partir de sua estrutura tridimensional. O campo de força é representado como a soma das energias de interação entre os átomos, incluindo os termos para átomos ligados (estiramento de ligação, deformação de ângulo e rotações torcionais) e para átomos não ligados (interações de van der Waals e de

Coulomb). Termos adicionais que descrevem outras distorções, como ligação de hidrogênio, também podem estar presentes.

Uma forma simplificada de representar um campo de força é mostrada a seguir:

$$V(\mathbf{r}) = \sum V_l + \sum V_\theta + \sum V_\phi + \sum V_{LJ} + \sum V_e \quad (3.5)$$

em que  $V_l$  é a energia de estiramento de ligação em relação ao seu valor de equilíbrio;  $V_\theta$  é a energia de deformação de ângulo de ligação em relação ao seu valor de equilíbrio;  $V_\phi$  é a energia devido à torção em torno de uma ligação;  $V_{LJ}$  é a energia de interações de van der Waals; e  $V_e$  é energia eletrostática.

O potencial harmônico é usualmente utilizado em casos em que existem pequenas oscilações em torno de pontos de equilíbrio, como, por exemplo, no estudo de vibrações moleculares. Dessa forma, os potenciais de interação para átomos ligados podem ser descritos por uma expansão em série de Taylor em torno do mínimo (ponto de equilíbrio,  $x_0$ ):

$$V(x) = V(x_0) + (x - x_0) \left( \frac{dV}{dx} \right)_{x=x_0} + \frac{1}{2} (x - x_0)^2 \left( \frac{d^2V}{dx^2} \right)_{x=x_0} + \dots \quad (3.6)$$

$$\approx V(x_0) + \frac{1}{2} (x - x_0)^2 \left( \frac{d^2V}{dx^2} \right)_{x=x_0} \quad (3.7)$$

A primeira derivada do potencial, em  $x = x_0$ , é nula por se tratar de um mínimo. Assim, os potenciais harmônicos devido às oscilações do comprimento e ângulo de ligação com relação aos valores de equilíbrio podem ser descritos pelas Equações 3.8 e 3.9,

$$V_l = k_l(l - l_0)^2 \quad (3.8)$$

$$V_\theta = k_\theta(\theta - \theta_0)^2 \quad (3.9)$$

em que  $l$  e  $\theta$  são os comprimentos e ângulos de ligação, respectivamente;  $l_0$  e  $\theta_0$  são os correspondentes valores de equilíbrio; e  $k_l$  e  $k_\theta$  são as constantes de força para a restituição aos respectivos valores de equilíbrio.

Na Figura 3.1 (A) e (B) é mostrada uma representação dos potenciais harmônicos de ligação e angular, respectivamente.

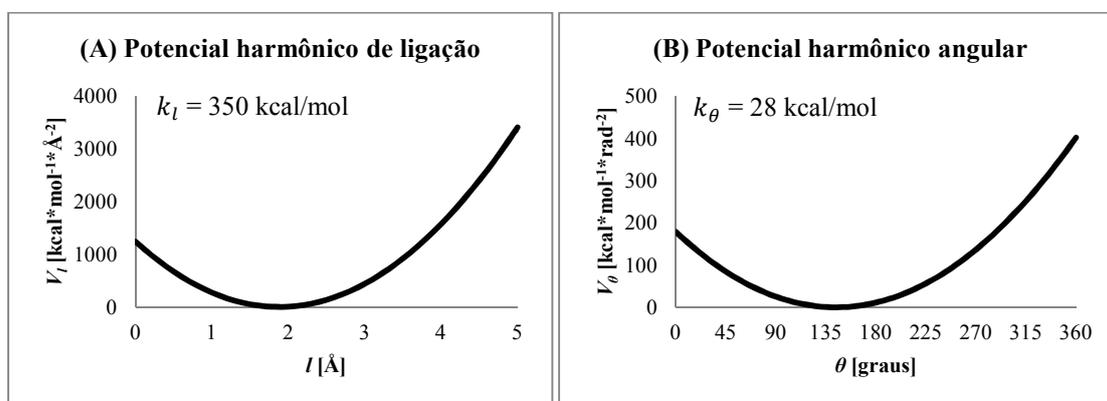


Figura 3.1: Representação dos potenciais harmônicos de ligação (A) e angular (B).

Com relação às rotações torcionais, o potencial é modelado conforme a Equação 3.10 e sua representação é mostrada na Figura 3.2.

$$V_\varphi = k_\varphi [1 - \cos(n\varphi)] \quad (3.10)$$

em que  $k_\varphi$  é a barreira de energia para a torção;  $n$  é o número de máximos de energia em uma torção completa; e  $\varphi$  é o ângulo diedro. O valor de  $n$  dependerá do tipo de torção considerada e, geralmente, não excede o valor 3.

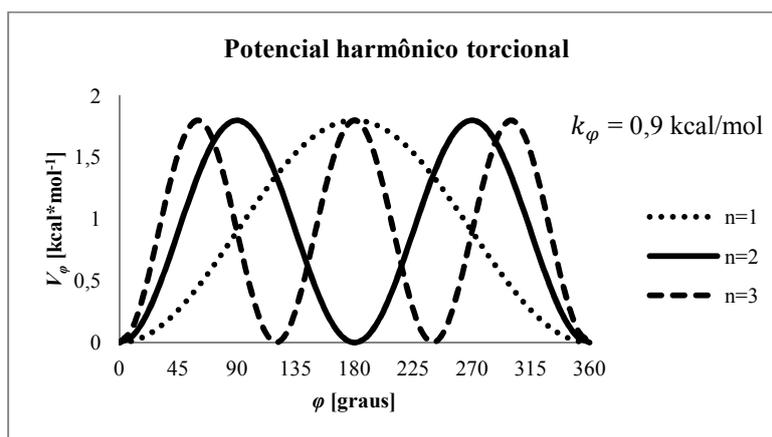


Figura 3.2: Representação do potencial harmônico torcional.

Além das interações entre átomos ligados, descritas acima, os campos de força também consideram as interações entre átomos não ligados, podendo esses ser de uma mesma molécula não. Estão compreendidas nesse grupo as interações de van der Waals e eletrostáticas.

A interação eletrostática pode ser modelada pela atribuição de cargas pontuais em cada um dos sítios atômicos (potenciais não polarizáveis). A interação entre essas cargas é geralmente descrita pelo potencial de Coulomb:

$$V_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.11)$$

em que  $q_i$  e  $q_j$  correspondem à magnitude das cargas pontuais de cada átomo;  $r_{ij}$  à distância entre as cargas; e  $\epsilon_0$  à permissividade do meio.

Inicialmente aplicada no estudo de cristais iônicos, a soma de Ewald tornou-se um método amplamente utilizado em simulação computacional e, de forma eficiente, resolve os problemas inerentes às interações de longo alcance. Dessa forma, a Equação 3.11 é substituída por uma expansão matematicamente equivalente, mas que converge mais rapidamente [61].

A interação de van der Waals consiste em todas as forças atrativas e repulsivas entre as moléculas [62]. Em um campo de força, tal interação representa todas as interações entre os átomos (ou moléculas) que não são descritas pela interação eletrostática [63]. Assim, inclui a dispersão, repulsão e indução, entre outras interações. A dispersão é devida a correlações entre elétrons de diferentes átomos, que leva a uma redução da energia e, conseqüentemente, a uma atração. A repulsão ocorre quando as nuvens eletrônicas de dois átomos ou moléculas se sobrepõem, resultando na repulsão de Coulomb entre os elétrons devido às suas cargas negativas e ao princípio da exclusão. Por fim, a indução surge devido a uma distorção da distribuição de carga de um átomo ou molécula.

Dessa forma, um modelo funcional para representar a interação de van der Waals precisa considerar o comportamento dos átomos com a distância. A pequenas distâncias, a repulsão atômica leva a grandes valores positivos de energia que tendem ao

infinito à medida que a distância vai a zero. A grandes distâncias a dispersão provoca pequenos valores negativos que tendem a zero quando a distância vai para o infinito.

Um dos modelos mais usados para descrever as interações de van der Waals, abrangendo assim este comportamento, é o potencial de Lennard-Jones (LJ) [64] (Fig. 3.3), o qual tem a seguinte forma:

$$V_{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.12)$$

em que  $\epsilon_{ij}$  é a profundidade do poço potencial entre a barreira atrativa e a repulsiva; e  $\sigma_{ij}$  é a distância finita na qual o potencial inter-partícula é zero. Ambos são parâmetros ajustados experimentalmente ou por cálculos teóricos. Para interações entre os sítios atômicos, a regra de combinação de Lorentz-Berthelot [61] é utilizada para determinar os parâmetros cruzados:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i * \epsilon_j} \quad (3.13)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (3.14)$$

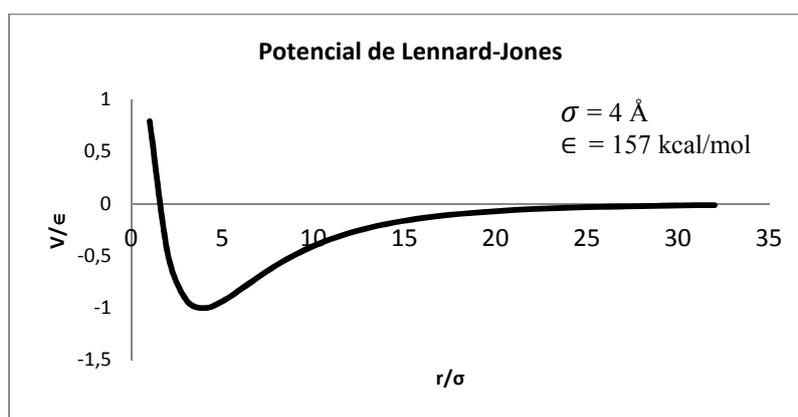


Figura 3.3: Representação do potencial de Lennard-Jones.

É possível observar que as interações diminuem rapidamente com o aumento da distância e, deste modo, após um determinado raio não há um efeito significativo ao se calcular essas interações. Este raio, em que o potencial de Lennard-Jones é dado como nulo, é chamado de raio de corte,  $r_{cut}$ .

### 3.3 Campo de Força

O campo de força permite que a energia potencial total do sistema,  $V(r)$ , seja calculada a partir de sua estrutura tridimensional (3D), sendo sua modelagem fortemente influenciada pela precisão necessária conforme a finalidade pretendida. Alguns campos de força são destinados a simulações de fases “*bulk*”. Estes geralmente possuem uma forma simples com termos harmônicos para estiramento de ligação e deformação de ângulo, e um termo de Lennard-Jones para a interação de van der Waals. Outros modelos são concebidos para determinar, por exemplo, frequências de vibração estruturais. O potencial de Morse [65], por exemplo, é uma melhor aproximação para a estrutura vibracional da molécula do que o oscilador harmônico, já que inclui explicitamente os efeitos de quebra de ligação, tal como a existência de estados não ligados, e o potencial de Hill [66] pode ser utilizado para descrever as interações de van der Waals.

Outra decisão importante leva em conta se todos os átomos do sistema serão considerados. Átomos como o hidrogênio são geralmente negligenciados, sendo contabilizados pelo aumento do tamanho dos sítios aos quais estão ligados, o que acarreta em um aumento no raio de van der Waals. A principal vantagem dessa estratégia é a grande diminuição do tempo computacional. Seguindo esse raciocínio, pode-se considerar a substituição de grupos inteiros de átomos por um único sítio [67, 68, 69].

Uma vez feita a escolha de um campo de força, seus parâmetros precisam ser determinados. Mesmo em sistemas simplificados, essa operação pode ser dispendiosa. Por exemplo, os parâmetros necessários para um sistema que compreende o polímero PDMS (Fig. 3.4) são:

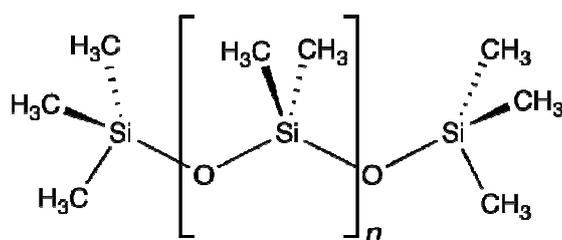


Figura 3.4: Fórmula estrutural do polímero PDMS.

- Constante de força e comprimento de ligação no equilíbrio para Si-CH<sub>3</sub> e Si-O (quatro parâmetros);
- Constante de força e ângulo de ligação no equilíbrio para Si-O-Si, O-Si-O, O-Si-CH<sub>3</sub> e CH<sub>3</sub>-Si-CH<sub>3</sub> (oito parâmetros);
- Barreira de energia para a torção e número de máximos de energia em uma torção completa para CH<sub>3</sub>-Si-O-Si, Si-O-Si-CH<sub>3</sub>, O-Si-O-Si e Si-O-Si-O (oito parâmetros);
- Parâmetros de van der Waals para Si, O e CH<sub>3</sub> (seis parâmetros); e
- Cargas parciais para os átomos Si, O e CH<sub>3</sub> (três parâmetros).

Assim, vinte e nove parâmetros são requeridos para um campo de força de uma molécula contendo apenas três tipos de sítios atômicos. No caso de campos de força mais complexos, esse número aumenta rapidamente. Um exemplo é o campo de força MM2 que tem 3722 parâmetros diferentes para trinta tipos de sítios atômicos [70, 71].

Esses parâmetros precisam ser validados e são, comumente, determinados a partir de dados experimentais. Comprimento e ângulo de ligação podem ser obtidos a partir de cristalografia, enquanto que os parâmetros de van der Waals, a partir de estruturas cristalinas. No entanto, parâmetros de campo de força, como os de potenciais torcionais, podem ser de difícil determinação, assim como cargas parciais de alguns átomos. Outra forma de parametrizar campos de força é usando cálculos de estrutura eletrônica [72,73]. Essa alternativa permite, de forma consistente, a determinação dos parâmetros quando nenhum ou poucos dados existem.

### 3.4 Condições de Contorno Periódicas

Condições de contorno periódicas constituem em uma estratégia importante em dinâmica molecular. Seu principal objetivo é remover efeitos de superfície, já que moléculas presentes em regiões interfaciais são submetidas a forças diferenciadas. Esta técnica faz com que o sistema seja cercado de um número infinito de sistemas idênticos, como mostrado na Figura 3.5. A região sombreada representa o sistema simulado. Assim, toda partícula dentro da caixa de simulação apresenta uma cópia exata em cada uma das caixas vizinhas. Durante toda a simulação, as réplicas de uma mesma partícula se movimentam da mesma forma, com velocidades iguais. Portanto, sempre que uma

partícula atravessa um dos lados da caixa, outra idêntica entra na lateral oposta, conservando assim o número total de partículas dentro da caixa.

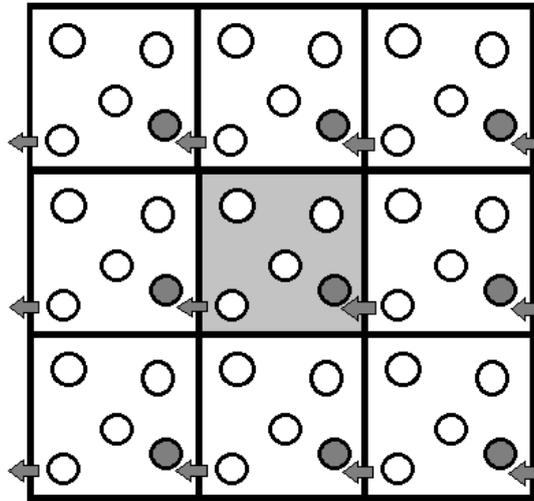


Figura 3.5: Representação de um sistema com condições de contorno periódicas. Um átomo ao deixar a caixa de simulação é substituído por sua imagem na face oposta.

(Adaptado de Maginn [74])

A aplicação da referida técnica deve ser considerada tanto nos cálculos de interação atômica quanto na integração das equações de movimento. Após cada passo de integração, devem ser analisadas as coordenadas dos átomos e, se algum deles estiver fora da caixa, suas coordenadas devem ser ajustadas para que permaneçam dentro da área de simulação, o substituindo, então, por sua imagem.

Além das condições de contorno periódicas, outra técnica, chamada convenção de imagem mínima, é normalmente utilizada. Ela é aplicada em forças de curto alcance, sendo consideradas apenas interações entre uma partícula e imagens de uma determinada vizinhança, o que aumenta a eficiência computacional. Esta região é determinada por um raio de corte na caixa de simulação como mostra a Figura 3.6. O raio de corte ( $r_{\text{cut}}$ ) é obtido de forma que uma partícula possa interagir somente com uma de suas imagens, o que significa que o  $r_{\text{cut}}$  não pode ser maior que a metade do comprimento da caixa. A caixa de simulação mais comumente utilizada tem formato cúbico, mas também é possível utilizar outras formas, tais como retangular ou octaédrico.

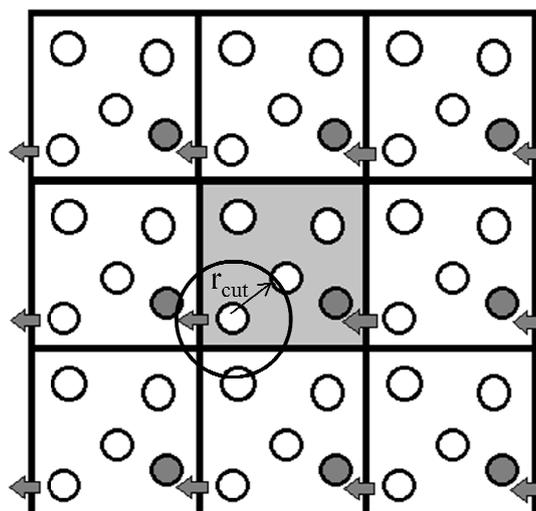


Figura 3.6: Representação de um sistema com condições de contorno periódicas com aplicação da técnica de convenção de imagem mínima. (Adaptado de Maginn [74])

### 3.5 Conjuntos Estatísticos

O cálculo de propriedades estruturais, energéticas, mecânicas, dinâmicas e de flutuações precisa ser feito a partir de um conjunto estatístico, também conhecido como *ensemble*. Dependendo das variáveis que se deseja manter constantes durante a simulação, ou de quais propriedades se deseja calcular, escolhe-se o conjunto estatístico mais adequado. Na Tabela 3.1 são mostrados alguns conjuntos estatísticos.

Tabela 3.1: Conjuntos Estatísticos. N – número de moléculas; V – volume; E – energia; T – temperatura;  $\mu$  – potencial químico; P – pressão.

Conjunto Estatístico	Variáveis Mantidas Constantes
Microcanônico	NVE
Canônico	NVT
Grande Canônico	$\mu$ VT
Isotérmico-isobárico	NPT

A integração das equações do movimento permite determinar a trajetória das partículas em um sistema de energia constante (Microcanônico;  $E_{total} = E_{potencial} + E_{cinética} = \text{constante}$ ). No entanto, a maioria dos fenômenos naturais ocorre em condições nas quais o sistema está exposto a pressões externas e/ou trocas de calor com o ambiente, fazendo-se necessário, por conveniência, o uso de outros conjuntos estatísticos, sendo os mais comuns o canônico e o isotérmico-isobárico.

### 3.5.1 Ensemble Canônico

Existem várias abordagens diferentes para manter a temperatura constante (NVT) em dinâmica molecular. Como a temperatura de um sistema está relacionada com a energia cinética média das partículas, a temperatura pode ser controlada através de uma expansão das velocidades, i.e. a cada passo de integração as velocidades são recalculadas (escalonadas), conforme a equação abaixo:

$$\mathbf{v}' = \lambda \mathbf{v} \quad (3.15)$$

Um método que se utiliza dessa estratégia é o termostato de Berendsen [75], em que o parâmetro de escalonamento,  $\lambda$ , é dado por:

$$\lambda = \left[ 1 + \frac{\delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (3.16)$$

em que  $\delta t$  é o passo de integração,  $T$  é a temperatura atual,  $T_0$  é a temperatura desejada, e  $\tau_T$  é uma constante de tempo.

Alternativamente, a temperatura pode ser mantida constante através de um banho térmico. Neste método, originalmente descrito por Anderson [76], a velocidade de uma partícula aleatória é substituída por outra pertencente à distribuição de Maxwell-Boltzmann na temperatura do banho térmico. Isto é equivalente à colisão com uma partícula em um banho térmico imaginário. Em outro método similar e largamente utilizado, o termostato de Nosé-Hoover [77, 78], a interação entre o sistema simulado e o banho de aquecimento é modelada pela troca de energia entre eles, o que faz com que a distribuição canônica possa ser gerada com trajetórias suaves, determinísticas e reversíveis no tempo. Como o termostato de Nosé-Hoover foi utilizado no presente trabalho, o mesmo é explicado mais detalhadamente no Apêndice A.

### 3.5.2 Ensemble Isotérmico-isobárico

Para simular experimentos realizados a temperatura e pressão constantes, o conjunto estatístico isotérmico-isobárico (NPT) é usado em simulações de dinâmica molecular. Muitos dos métodos utilizados para controlar a temperatura de uma simulação podem ser adaptados para controlar também a pressão. Essa variável é, então, controlada alterando o tamanho da caixa de simulação. Tal mudança pode ser isotrópica, quando o formato da caixa permanece inalterado, ou anisotrópica, quando há alteração.

Um método simples proposto por Berendsen *et al.* [75] envolve acoplar ao sistema um banho de pressão. A cada passo, o volume da caixa é redimensionado por um fator  $\mu$  e, dessa forma, as coordenadas do centro de massa das moléculas são multiplicadas por um fator  $\mu^{1/3}$ , i.e.:

$$\mathbf{r}' = \mu^{1/3} \mathbf{r} \quad (3.17)$$

$$\mu = \left[ 1 - \frac{\beta \delta t}{\tau_p} (P_0 - P) \right] \quad (3.18)$$

em que  $\delta t$  é o passo de integração,  $P$  é a pressão atual,  $P_0$  é a pressão desejada,  $\beta$  é a compressibilidade isotérmica, e  $\tau_p$  é uma constante de tempo.

O algoritmo de Berendsen é fácil de implementar e muito eficiente fora das condições de equilíbrio. Isso é verdadeiro tanto como termostato, quanto como barostato. No entanto, ele se torna menos confiável no equilíbrio, condição em que o uso do algoritmo de Nosé-Hoover é mais favorável por propiciar flutuações realísticas na temperatura e pressão.

## CAPÍTULO IV

### 4. Metodologia

#### 4.1 Simulação das Membranas Poliméricas

A simulação das membranas poliméricas foi realizada em um simulador de dinâmica molecular de código aberto, LAMMPS [79], desenvolvido pelo Sandia National Laboratories, um dos laboratórios do departamento de energia americano. Além de ser um software livre distribuído sob a licença GNU General Public License [80], o LAMMPS foi projetado para processamento paralelo, sendo um código de fácil modificação ou ampliação para novas funcionalidades.

O presente trabalho compreende estudar doze sistemas consistindo em oito cadeias de dez ou trinta unidades constitutivas, ou meros, de polidimetilsiloxano (PDMS) ou polipropilmetilsiloxano (PPMS), e quatro moléculas penetrantes de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S ou CO<sub>2</sub>. As estruturas poliméricas foram criadas utilizando o modelo “united atoms” (UA), em que seus grupos laterais (-CH<sub>3</sub>) e (-CH<sub>2</sub>-) são agrupados em sítios. Além disso, condições de contorno periódicas foram aplicadas a uma caixa de simulação cúbica, a fim de eliminar efeitos de superfície. As simulações foram realizadas em condições NVT (T = 300 K) utilizando o termostato de Nosé-Hoover, e as densidades experimentais foram responsáveis para a determinação do comprimento da caixa, i.e., 0,971 e 0,916 g/cm<sup>3</sup> [51] para PDMS e PPMS, respectivamente. Os sistemas poliméricos e seus parâmetros são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Sistemas poliméricos e seus parâmetros.

Sistema	1	2	3	4
Polímero	PDMS	PDMS	PPMS	PPMS
Número de meros (n)	10	30	10	30
Comprimento da caixa (Å)	23,124	31,964	26,202	36,250
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,971	0,971	0,916	0,916

As equações do movimento foram resolvidas usando o algoritmo Velocity Verlet com um *timestep* (passo de integração) de 1 fs. Os potenciais devidos ao estiramento de ligação, ângulo e torção foram modelados como potenciais harmônicos. As interações entre átomos não-ligados foram descritas pela Lei de Coulomb (usando soma de Ewald) e pelo potencial de Lennard-Jones com um raio de corte de 10 Å de distância. As regras de combinação de Lorentz-Berthelot foram usadas para determinar os parâmetros cruzados do potencial de Lennard-Jones. Os parâmetros usados nas simulações estão listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Parâmetros do campo de força [81-83].

<b>Ligação</b>	$k_l$ (kcal/molÅ <sup>2</sup> )	$l_0$ (Å)		
C-O	937.96	1.160		
H-S	191.63	1.365		
Si-O	350.00	1.600		
Si-CH <sub>3</sub>	350.00	1.880		
Si-CH <sub>2</sub>	350.00	1.425		
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	350.00	1.526		
CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	350.00	1.526		
<b>Ângulo</b>	$k_\theta$ (kcal/molrad <sup>2</sup> )	$\theta_0$ (°)		
O-C-O	144.903	180.0		
H-S-H	124.114	91.5		
Si-O-Si	28.279	144.0		
O-Si-O	188.970	109.5		
O-Si-CH <sub>3</sub>	99.933	109.5		
O-Si-CH <sub>2</sub>	99.933	109.5		
CH <sub>3</sub> -Si-CH <sub>3</sub>	99.933	109.5		
CH <sub>3</sub> -Si-CH <sub>2</sub>	99.933	109.5		
Si-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	99.933	109.5		
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	63.007	112.4		
<b>Torção</b>	$k_\phi$ (kcal/mol)	$n$		
Si-O-Si-O	0.9004	3		
O-Si-O-Si	0.9004	3		
Si-O-Si-CH <sub>3</sub>	0.9004	3		
CH <sub>3</sub> -Si-O-Si	0.9004	3		
O-Si-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	0.9004	3		
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Si-O	0.9004	3		
CH <sub>3</sub> -Si-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	0.9004	3		
Si-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	0.9004	3		
<b>LJ e Coulomb</b>	$\epsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)	$q$ (e)	$m$ (g/mol)
C	0.0536	2.800	0.700	12.010
O (oxigênio)	0.1568	3.050	-0.350	15.999
H	0.0077	0.980	0.124	1.008
S	0.4965	3.720	-0.248	32.065
Si	0.5848	3.385	0.300	28.080
O (polímero)	0.2029	2.955	-0.300	15.999
CH <sub>2</sub>	0.1179	3.905	0.000	14.027
CH <sub>3</sub>	0.1799	3.786	0.000	15.035
CH <sub>4</sub>	0.2977	3.733	0.000	16.043

### 4.1.1 Configurações Iniciais

Os sistemas poliméricos foram gerados pelo software PACKMOL [84], que cria uma configuração inicial para simulações de dinâmica molecular ao executar um empacotamento das moléculas em regiões definidas do espaço. Esse processo de otimização tenta evitar que as interações repulsivas de curto alcance provoquem problemas numéricos nas simulações. Para tanto, o PACKMOL requer a configuração de pelo menos uma cadeia polimérica e a de uma molécula de gás para gerar os sistemas. Com isso, foi preciso utilizar um visualizador e editor molecular avançado criado especialmente para as áreas de química computacional, modelagem molecular, entre outras, chamado AVOGADRO [85].

Por fim, as cadeias poliméricas foram geradas juntamente com as quatro moléculas penetrantes, que foram separadas entre si por, pelo menos, 10 Å, de modo a dispersá-las na caixa de simulação. A título de exemplificação, na Fig. 4.1 é mostrado o sistema constituído de uma membrana polimérica de PPMS com oito cadeias de trinta unidades constitutivas, e quatro moléculas de gás metano, modeladas como UA. Na Fig. 4.2 uma visualização aproximada do sistema acima mencionado é apresentada. Todas as visualizações foram realizadas pelo software livre VMD [86].

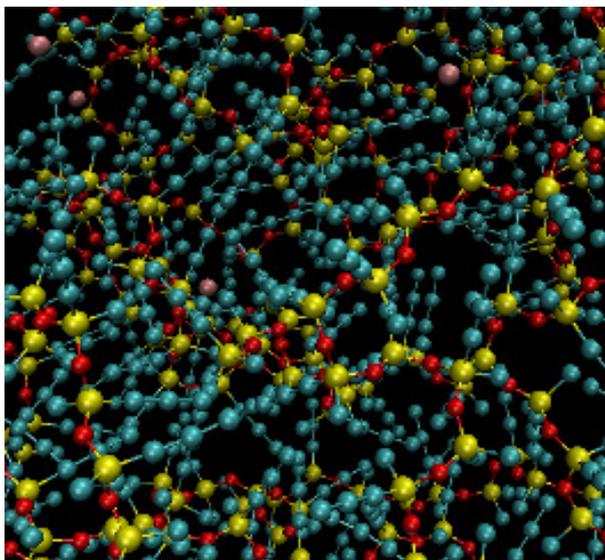


Figura 4.1: Membrana de PPMS ( $n = 30$ ) com quatro moléculas do gás metano.

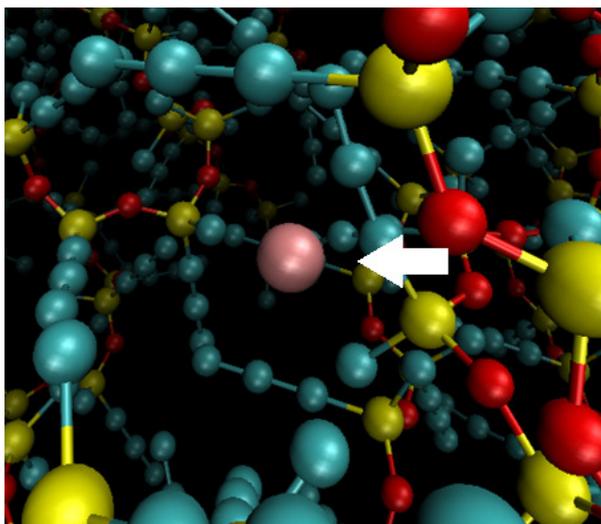


Figura 4.2: Visualização da estrutura molecular mostrando detalhes e arrumação espacial de uma molécula de metano em uma membrana de PPMS ( $n = 30$ ).

É importante ressaltar que o primeiro passo para se iniciar uma simulação de dinâmica molecular é especificar as posições iniciais dos átomos que constituem o sistema. A escolha da melhor estratégia para se obter essas configurações iniciais precisa ser feita com cuidado, visto que é necessário evitar a sobreposição das partículas, o que geraria sistemas com energias demasiadamente altas. Dessa forma, essa etapa é de suma importância, podendo influenciar substancialmente a qualidade das simulações.

#### 4.1.2 Minimização de Energia

A energia potencial de um sistema polimérico gerado de forma aleatória (método descrito acima) é geralmente muito mais elevada do que a energia potencial do sistema de interesse, ou seja, o sistema apresenta uma distribuição conformacional distante da estável. Além disso, nesta etapa da simulação o sistema ainda não está uniformemente ocupado pelos átomos que constituem a membrana polimérica e as moléculas penetrantes. Portanto, antes de iniciar uma simulação de dinâmica molecular, é necessário fazer uma minimização da energia do sistema. Isso remove quaisquer interações repulsivas de van der Waals que possam levar a uma distorção estrutural, resultando em uma simulação instável, e faz com que a simulação seja mais representativa de um sistema real.

A minimização de energia, também conhecida como otimização da geometria, é uma técnica que visa encontrar um conjunto de coordenadas que minimiza a energia potencial do sistema de interesse. O procedimento básico consiste em caminhar sobre a superfície da energia potencial na direção em que a energia decresce, de maneira que o sistema é levado a um mínimo local de energia. Através de ajustes nas posições atômicas, o processo relaxa as distorções estruturais.

No presente trabalho, o processo de minimização foi executado pelo software LAMMPS através do método dos Gradientes Conjugados (CG) após ter sido inserida a configuração inicial gerada pelo PACKMOL.

### 4.1.3 Equilibração do Sistema

A etapa seguinte, chamada de equilibração, tem como objetivo assegurar que as propriedades do sistema permaneçam constantes durante todo o tempo de simulação. Isso é necessário, porque os polímeros de silicone estudados, PDMS e PPMS, estão em um estado de equilíbrio termodinâmico, i. e., suas estruturas estão “equilibradas”.

O método de equilibração utilizado no presente trabalho foi inicialmente proposto por Hossain *et al.* [87] e envolve quatro etapas diferentes. Primeiramente, o sistema foi submetido a uma dinâmica NVT durante  $10^5$  fs a 500 K, seguido de  $5,0 \times 10^5$  fs em condições NPT ( $P = 1$  atm) na mesma temperatura. Por fim, a estrutura é resfriada até a temperatura desejada durante  $5,0 \times 10^5$  fs e é submetida a uma etapa de igual duração a 300 K. Esse processo também visa o relaxamento de qualquer configuração que ainda tenha permanecido com energia elevada.

A equilibração da membrana polimérica foi avaliada de forma qualitativa a partir da análise dos gráficos de Energia Potencial vs. Tempo de Simulação e Densidade vs. Tempo de Simulação com dados obtidos durante  $10^6$  fs após as etapas descritas acima. O estado de equilíbrio é verificado pela flutuação aleatória dos valores de energia e densidade em torno de um valor médio [88], conforme é mostrado nas Fig. 4.3 e 4.4.

Uma análise mais representativa para verificar se a equilibração do sistema foi realmente alcançada é feita utilizando o método *Block Averages* proposto por Flyvbjerg

e Petersen [89]. Esse método valida o estado de equilíbrio do sistema pela verificação da decorrelação entre os dados de energia potencial.

Em uma simulação de dinâmica molecular, o intervalo de tempo entre a aquisição de dois dados é muito curto para obter uma amostra estatisticamente independente. Como consequência, dados consecutivos podem ser altamente correlacionados, o que indica uma dependência entre seus valores.

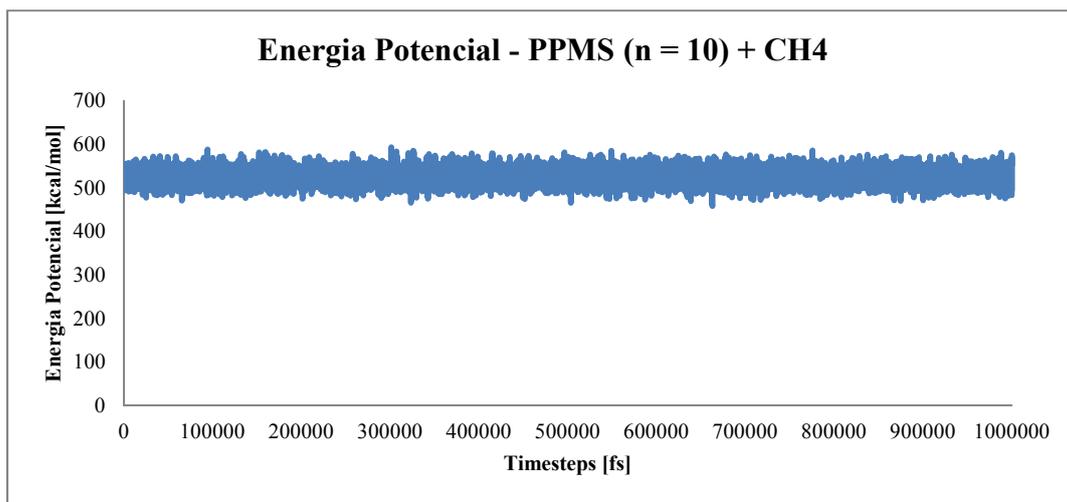


Figura 4.3: Exemplo da equilibração da energia potencial no sistema constituído de PPMS ( $n = 10$ ) e metano a 300 K e 1 atm.

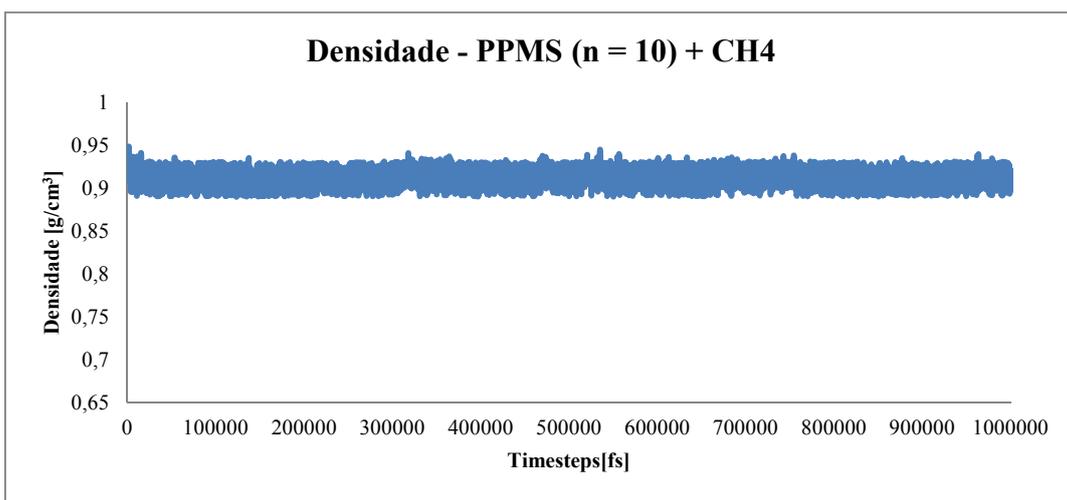


Figura 4.4: Exemplo da equilibração da densidade no sistema constituído de PPMS ( $n = 10$ ) e metano a 300 K e 1 atm.

A idéia por trás do método de Flyvbjerg e Petersen é agrupar os dados da simulação em blocos consecutivos e calcular o desvio padrão de cada um deles. Dessa forma, podemos verificar se o sistema em estudo alcançou o equilíbrio ao analisarmos o gráfico Desvio Padrão vs. Número de Blocos, como pode ser visto nas Fig. 4.5 e 4.6.

De acordo com o método, o desvio padrão mostra uma dependência com o número de blocos durante todo o processo quando os dados estão correlacionados, e um patamar é formado quando os mesmos estão descorrelacionados. Exemplos destes comportamentos são mostrados nas Fig. 4.5 e 4.6.

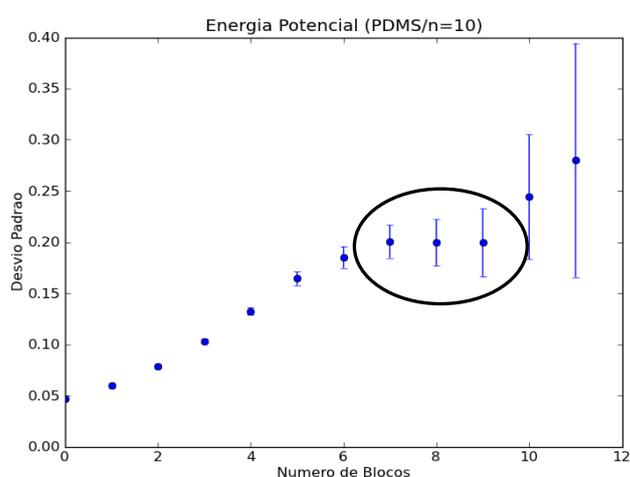


Figura 4.5: Análise da equilibração do sistema PDMS ( $n = 10$ ) e gás carbônico a 300 K e 1 atm pelo método Block Averages. O patamar formado a partir do bloco 7 indica que o sistema em questão está equilibrado.

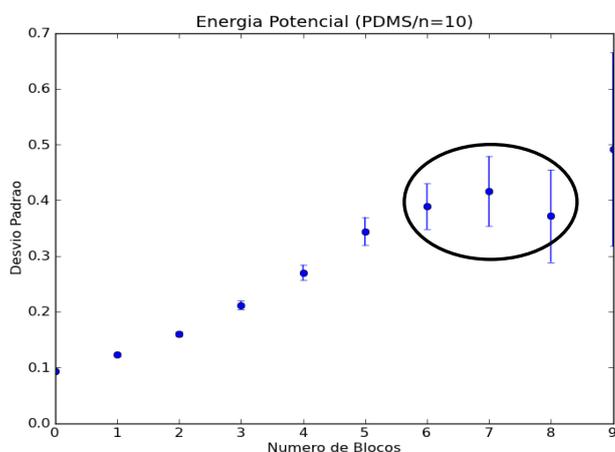


Figura 4.6: Exemplo de um sistema de PDMS ( $n = 10$ ) que ainda não alcançou o equilíbrio termodinâmico (tempo de simulação insuficiente). O patamar característico não foi formado.

#### 4.1.4 Homogeneidade do Sistema

Após inúmeras simulações malsucedidas, culminando em resultados insatisfatórios com relação ao cálculo do coeficiente de difusão, foi verificada a necessidade de avaliar uma importante propriedade, a homogeneidade do sistema. Inicialmente, apenas a densidade global estava sendo analisada e na Figura 4.7 é mostrado, como exemplo, um sistema constituído de uma membrana polimérica de PPMS com oito cadeias de trinta unidades constitutivas. É possível observar que mesmo tendo sua densidade global validada, o sistema não está homogêneo.

Assim, após o procedimento de equilibração da membrana polimérica, a densidade global e local das caixas de simulação foram calculadas durante  $10^6$  fs em condições NPT ( $P = 1$  atm;  $T = 300$ K). As Tabelas 4.3 - 4.5 mostram os resultados obtidos no cálculo da densidade global.

O cálculo da densidade local foi realizado ao se dividir a caixa de simulação em oito regiões cúbicas de mesma dimensão. O desvio percentual foi calculado com relação à densidade global da caixa de simulação, e não ao valor experimental. As Tabelas 4.6 - 4.17 mostram os resultados obtidos.

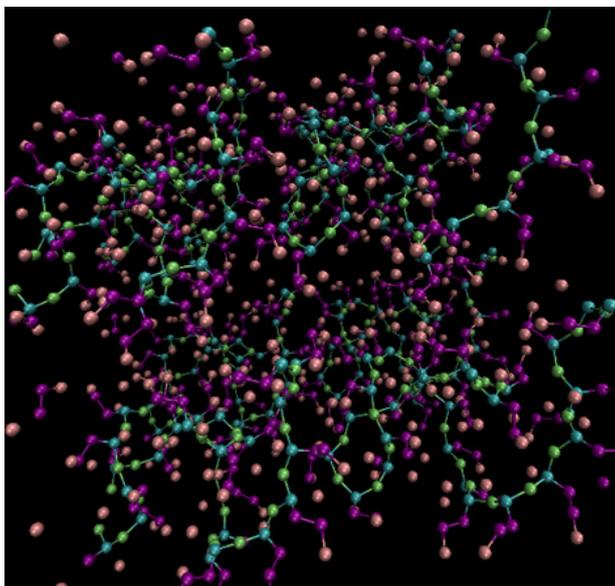


Figura 4.7: Membrana de PPMS ( $n = 30$ ) não homogênea.

Tabela 4.3: Densidades globais médias dos sistemas com metano.

<b>Sistema</b>	$\rho_{exp}$	$\rho_{global}$	<b>Desvio %</b>
PDMS 10	0,971	0,978	0,721
PDMS 30	0,971	0,982	1,133
PPMS 10	0,916	0,91	-0,655
PPMS 30	0,916	0,909	-0,764

Tabela 4.4: Densidades globais médias dos sistemas com gás carbônico.

<b>Sistema</b>	$\rho_{exp}$	$\rho_{global}$	<b>Desvio %</b>
PDMS 10	0,971	0,976	0,515
PDMS 30	0,971	0,965	-0,612
PPMS 10	0,916	0,92	0,437
PPMS 30	0,916	0,914	-0,218

Tabela 4.5: Densidades globais médias dos sistemas com gás sulfídrico.

<b>Sistema</b>	$\rho_{exp}$	$\rho_{global}$	<b>Desvio %</b>
PDMS 10	0,971	0,985	1,144
PDMS 30	0,971	0,977	0,618
PPMS 10	0,916	0,907	-0,982
PPMS 30	0,916	0,912	-0,437

Tabela 4.6: Densidades locais médias do sistema de PDMS 10 com metano.

<b>Região</b>	$\rho_{\text{local}}$	$\rho_{\text{global}}$	<b>Desvio %</b>
1	0,979	0,978	0,102
2	0,967	0,978	-1,125
3	0,981	0,978	0,307
4	0,975	0,978	-0,307
5	0,968	0,978	-1,022
6	0,976	0,978	-0,204
7	0,969	0,978	-0,920
8	0,974	0,978	-0,409

Tabela 4.7: Densidades locais médias do sistema de PDMS 30 com metano.

<b>Região</b>	$\rho_{\text{local}}$	$\rho_{\text{global}}$	<b>Desvio %</b>
1	0,969	0,982	-1,324
2	0,983	0,982	0,102
3	0,975	0,982	-0,713
4	0,994	0,982	1,222
5	0,985	0,982	0,305
6	0,972	0,982	-1,018
7	0,977	0,982	-0,509
8	0,988	0,982	0,611

Tabela 4.8: Densidades locais médias do sistema de PPMS 10 com metano.

<b>Região</b>	<b><math>\rho_{local}</math></b>	<b><math>\rho_{global}</math></b>	<b>Desvio %</b>
1	0,899	0,910	-1,209
2	0,906	0,910	-0,440
3	0,909	0,910	-0,110
4	0,921	0,910	1,209
5	0,898	0,910	-1,319
6	0,909	0,910	-0,110
7	0,906	0,910	-0,440
8	0,913	0,910	0,330

Tabela 4.9: Densidades locais médias do sistema de PPMS 30 com metano.

<b>Região</b>	<b><math>\rho_{local}</math></b>	<b><math>\rho_{global}</math></b>	<b>Desvio %</b>
1	0,908	0,909	-0,110
2	0,904	0,909	-0,550
3	0,907	0,909	-0,220
4	0,914	0,909	0,550
5	0,902	0,909	-0,770
6	0,919	0,909	1,100
7	0,920	0,909	1,210
8	0,918	0,909	0,990

Tabela 4.10: Densidades locais médias do sistema de PDMS 10 com gás carbônico.

<b>Região</b>	<b><math>\rho_{local}</math></b>	<b><math>\rho_{global}</math></b>	<b>Desvio %</b>
1	0,970	0,976	-0,615
2	0,967	0,976	-0,922
3	0,963	0,976	-1,332
4	0,972	0,976	-0,410
5	0,978	0,976	0,205
6	0,971	0,976	-0,512
7	0,969	0,976	-0,717
8	0,979	0,976	0,307

Tabela 4.11: Densidades locais médias do sistema de PDMS 30 com gás carbônico.

<b>Região</b>	<b><math>\rho_{local}</math></b>	<b><math>\rho_{global}</math></b>	<b>Desvio %</b>
1	0,963	0,965	-0,207
2	0,971	0,965	0,622
3	0,976	0,965	1,140
4	0,972	0,965	0,725
5	0,977	0,965	1,244
6	0,969	0,965	0,415
7	0,964	0,965	-0,104
8	0,956	0,965	-0,933

Tabela 4.12: Densidades locais médias do sistema de PPMS 10 com gás carbônico.

<b>Região</b>	<b><math>\rho_{local}</math></b>	<b><math>\rho_{global}</math></b>	<b>Desvio %</b>
1	0,913	0,920	-0,761
2	0,926	0,920	0,652
3	0,916	0,920	-0,435
4	0,923	0,920	0,326
5	0,927	0,920	0,761
6	0,931	0,920	1,196
7	0,926	0,920	0,652
8	0,921	0,920	0,109

Tabela 4.13: Densidades locais médias do sistema de PPMS 30 com gás carbônico.

<b>Região</b>	<b><math>\rho_{local}</math></b>	<b><math>\rho_{global}</math></b>	<b>Desvio %</b>
1	0,911	0,914	-0,328
2	0,915	0,914	0,109
3	0,921	0,914	0,766
4	0,919	0,914	0,547
5	0,917	0,914	0,328
6	0,909	0,914	-0,547
7	0,918	0,914	0,438
8	0,907	0,914	-0,766

Tabela 4.14: Densidades locais médias do sistema de PDMS 10 com gás sulfídrico.

<b>Região</b>	<b><math>\rho_{local}</math></b>	<b><math>\rho_{global}</math></b>	<b>Desvio %</b>
1	0,977	0,985	-0,812
2	0,989	0,985	0,406
3	0,979	0,985	-0,609
4	0,986	0,985	0,102
5	0,981	0,985	-0,406
6	0,975	0,985	-1,015
7	0,987	0,985	0,203
8	0,976	0,985	-0,914

Tabela 4.15: Densidades locais médias do sistema de PDMS 30 com gás sulfídrico.

<b>Região</b>	<b><math>\rho_{local}</math></b>	<b><math>\rho_{global}</math></b>	<b>Desvio %</b>
1	0,971	0,977	-0,614
2	0,984	0,977	0,716
3	0,972	0,977	-0,512
4	0,979	0,977	0,205
5	0,981	0,977	0,409
6	0,988	0,977	1,126
7	0,983	0,977	0,614
8	0,975	0,977	-0,205

Tabela 4.16: Densidades locais médias do sistema de PPMS 10 com gás sulfídrico.

<b>Região</b>	<b><math>\rho_{local}</math></b>	<b><math>\rho_{global}</math></b>	<b>Desvio %</b>
1	0,912	0,907	0,551
2	0,917	0,907	1,103
3	0,909	0,907	0,221
4	0,904	0,907	-0,331
5	0,901	0,907	-0,662
6	0,915	0,907	0,882
7	0,911	0,907	0,441
8	0,908	0,907	0,110

Tabela 4.17: Densidades locais médias do sistema de PPMS 30 com gás sulfídrico.

<b>Região</b>	<b><math>\rho_{local}</math></b>	<b><math>\rho_{global}</math></b>	<b>Desvio %</b>
1	0,915	0,912	0,329
2	0,919	0,912	0,768
3	0,913	0,912	0,110
4	0,908	0,912	-0,439
5	0,916	0,912	0,439
6	0,905	0,912	-0,768
7	0,902	0,912	-1,096
8	0,91	0,912	-0,219

Após a análise dos resultados das Tabelas 4.1 - 4.17, pode-se verificar que as densidades globais e locais das membranas estavam em excelente concordância com os valores de referência, apresentando um desvio máximo de 1,332%, sendo que 83% das densidades globais e 81% das densidades locais tiveram desvios abaixo de 1%.

## 4.2 Estimação dos Coeficientes de Difusão

Após a construção, equilibração e validação da homogeneidade das membranas amorfas, simulações de dinâmica molecular foram realizadas a 300 K em condições NVT durante 5000 ps, a fim de obter os coeficientes de difusão dos gases H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Em tais simulações, as trajetórias de cada molécula penetrante são computadas em função do tempo através da resolução das equações de movimento.

Os coeficientes de difusão ( $D_s$ ) foram calculados a partir do deslocamento quadrático médio (MSD) dos gases por meio da equação de Einstein [90]:

$$D_s \equiv \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [\mathbf{r}(t_0 + t) - \mathbf{r}(t_0)]^2 \rangle}{t} = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{MSD}{t} \quad (4.1)$$

em que  $d$  é a dimensão do sistema ( $d$  é igual a 3 para um sistema tridimensional),  $\mathbf{r}(t_0)$  é a posição inicial da molécula de gás na matriz polimérica;  $\mathbf{r}(t_0 + t)$  é a posição desta molécula após um tempo  $t$ ;  $[\mathbf{r}(t_0 + t) - \mathbf{r}(t_0)]^2$  representa o MSD do gás durante o tempo  $t$ ; e  $\langle \rangle$  significa uma média do conjunto estatístico. Tal valor compreende uma média de todas as moléculas penetrantes na simulação e todas as suas origens. É importante ressaltar que qualquer intervalo de tempo pode ser considerado um tempo inicial na Eq. 4.1, porque apenas tempos relativos ou tempos decorridos são considerados e não tempos absolutos.

Com isso, podemos verificar que Einstein relacionou o coeficiente de difusão com o deslocamento quadrático médio de uma partícula em função do tempo de observação. O deslocamento quadrático médio é proporcional ao tempo de observação no limite em que o mesmo tende ao infinito. Além disso, a constante de proporcionalidade que relaciona o MSD com o tempo é também chamada de auto-difusividade.

Assim, torna-se claro que guardando as posições dos penetrantes em função do tempo durante as simulações de dinâmica molecular, podemos calcular o MSD e, dessa forma, obter o coeficiente de difusão.

## 4.2.1 Cálculo do MSD

Para a determinação do MSD, foi necessário criar um programa computacional que a partir de um arquivo fornecido pelo LAMMPS e contendo as posições das moléculas penetrantes, fizesse o cálculo do MSD a cada intervalo de tempo. Para um melhor entendimento de como esse cálculo é feito, uma breve descrição é apresentada a seguir.

A Figura 4.7 mostra a trajetória de uma molécula considerando apenas as onze primeiras posições para fins de exemplificação.

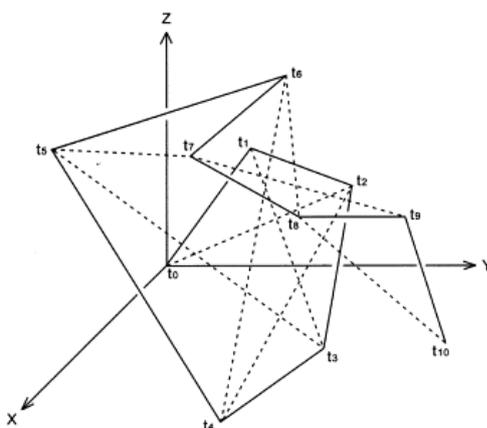


Figura 4.7: Trajetória de uma molécula considerando apenas as onze primeiras posições.

Linhas cheias representam  $1 \Delta t$  e pontilhadas  $2 \Delta t$  [91].

O deslocamento da molécula, considerando um intervalo de tempo ( $\Delta t$ ), é calculado da seguinte forma:

$$x_0 = x(t_0) \quad x_1 = x(t_0 + \Delta t) \quad \Delta x_0(\Delta t) = x_1 - x_0 \quad (4.2)$$

$$y_0 = y(t_0) \quad y_1 = y(t_0 + \Delta t) \quad \Delta y_0(\Delta t) = y_1 - y_0 \quad (4.3)$$

$$z_0 = z(t_0) \quad z_1 = z(t_0 + \Delta t) \quad \Delta z_0(\Delta t) = z_1 - z_0 \quad (4.4)$$

$\vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots$

$$x_i = x(t_i) \quad x_{i+1} = x(t_i + \Delta t) \quad \Delta x_i(\Delta t) = x_{i+1} - x_i \quad (4.5)$$

$$y_i = y(t_i) \quad y_{i+1} = y(t_i + \Delta t) \quad \Delta y_i(\Delta t) = y_{i+1} - y_i \quad (4.6)$$

$$z_i = z(t_i) \quad z_{i+1} = z(t_i + \Delta t) \quad \Delta z_i(\Delta t) = z_{i+1} - z_i \quad (4.7)$$



em que  $n$  equivale a nove intervalos segundo a Fig. 4.7.

Dessa forma, o cálculo do MSD é feito até o maior intervalo de tempo possível, que corresponde ao deslocamento da molécula considerando a posição 0 e a posição 10, mostrado a seguir:

$$x_0 = x(t_0) \quad x_{10} = x(t_0 + 10\Delta t) \quad \Delta x_0(10\Delta t) = x_{10} - x_0 \quad (4.18)$$

$$y_0 = y(t_0) \quad y_{10} = y(t_0 + 10\Delta t) \quad \Delta y_0(10\Delta t) = y_{10} - y_0 \quad (4.19)$$

$$z_0 = z(t_0) \quad z_{10} = z(t_0 + 10\Delta t) \quad \Delta z_0(10\Delta t) = z_{10} - z_0 \quad (4.20)$$

O deslocamento quadrático e o MSD são expressos por:

$$(\Delta r_0(10\Delta t))^2 = (\Delta x_0(10\Delta t))^2 + (\Delta y_0(10\Delta t))^2 + (\Delta z_0(10\Delta t))^2 \quad (4.21)$$

$$\langle (\Delta r(10\Delta t))^2 \rangle = \frac{1}{n} (\Delta r_0(10\Delta t))^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n r_i^2(10\Delta t) \quad (4.22)$$

em que  $n$  equivale a um intervalo possível.

Assim, o gráfico MSD vs. Tempo pode ser construído a partir da seguinte tabela (arquivo de saída do programa computacional criado):

Tabela 4.18: MSD vs. Tempo.

$\Delta t$	Tempo [T]	MSD [ $L^2/T$ ]
1	1 x $\Delta t$	$\langle (\Delta r(\Delta t))^2 \rangle$
2	2 x $\Delta t$	$\langle (\Delta r(2\Delta t))^2 \rangle$
⋮	⋮	⋮
9	9 x $\Delta t$	$\langle (\Delta r(9\Delta t))^2 \rangle$
10	10 x $\Delta t$	$\langle (\Delta r(10\Delta t))^2 \rangle$

No presente trabalho, foi utilizado um  $\Delta t = 0,1$  ps. Com isso, 50.000 pontos estão presentes em cada uma das 12 tabelas referentes aos sistemas estudados.

### 4.3 Esquematização da Metodologia

A Fig. 4.7 apresenta uma representação simplificada das etapas necessárias para a execução de uma simulação de dinâmica molecular.

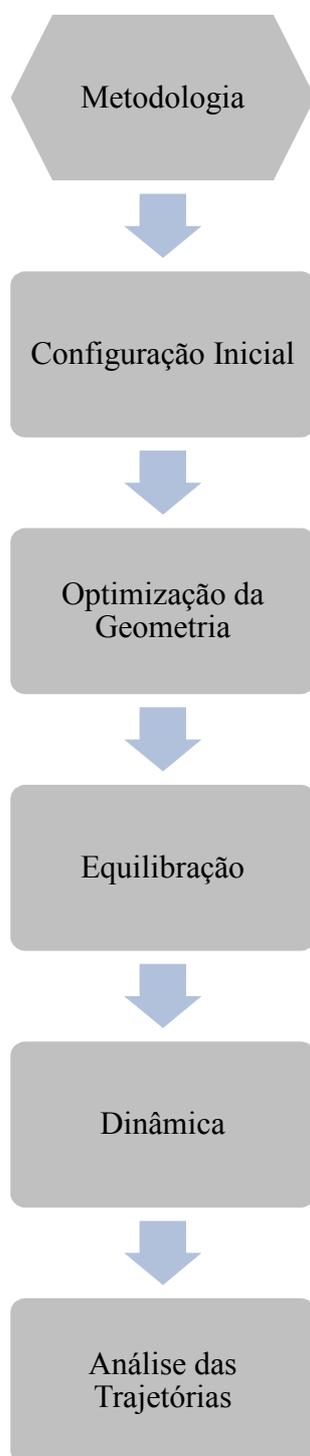


Figura 4.7: Fluxograma da metodologia computacional utilizada no estudo da difusão dos gases H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

## CAPÍTULO V

### 5. Resultados e Discussões

As Figuras 5.2 - 5.4 mostram o MSD das moléculas penetrantes ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{S}$ ) com o tempo. No entanto, somente a parte relevante da curva é apresentada, isto é, a região onde uma correlação linear entre o MSD e o tempo de observação é observada. Além disso, o comportamento da curva após 2500 ps foi desconsiderado, visto que em tempos muito longos (normalmente, depois da metade do tempo de amostragem), a curva se desvia da linearidade em função do erro estatístico envolvido nos cálculos do MSD [90]. A Figura 5.1 exemplifica esse comportamento ao mostrar a curva completa do MSD das moléculas de gás carbônico na membrana de PPMS 10 .

Os coeficientes de difusão foram calculados a partir do ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados do MSD com relação aos centros de massa dos gases de acordo com a Eq. 4.1. Os resultados, juntamente com os dados experimentais, são apresentados na Tabela 5. É mostrada ainda a correspondência percentual dos valores estimados com relação aos dados experimentais ( $D_{\text{sim}} / D_{\text{exp}}$ ).

É importante notar que a equação de Einstein é válida somente quando  $t$  tende ao infinito (tempos longos). Dessa forma, para chegar ao melhor resultado, é preciso efetuar simulações suficientemente longas e calcular a inclinação da reta desta região, onde o regime difusivo está totalmente desenvolvido.

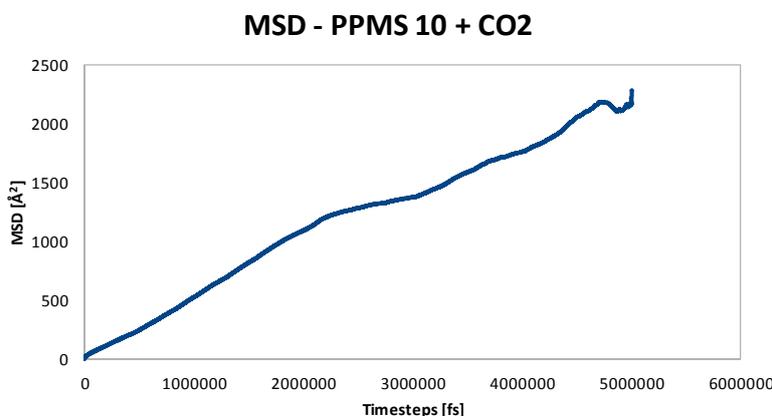


Figura 5.1: MSD das moléculas de gás carbônico na membrana de PPMS 10. Pode-se observar que após 2500 ps a curva se desvia da linearidade.

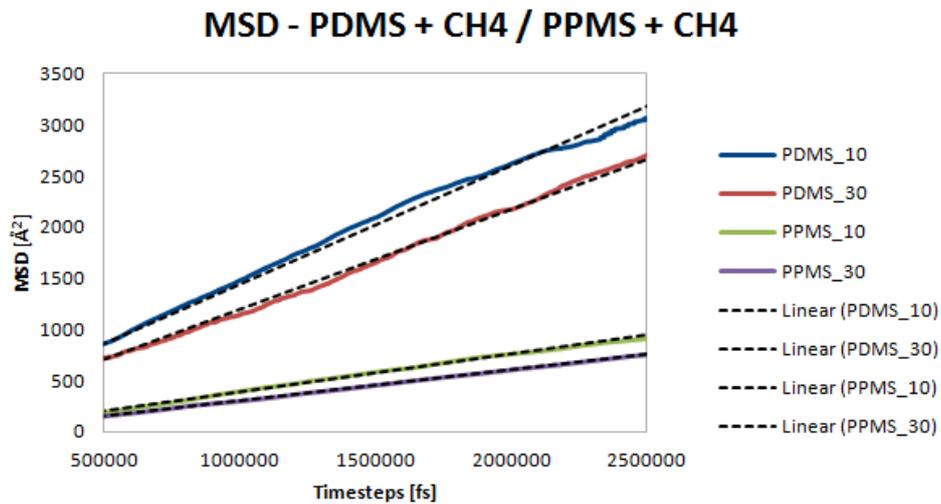


Figura 5.2: MSD das moléculas de metano nas membranas de PDMS e PPMS.

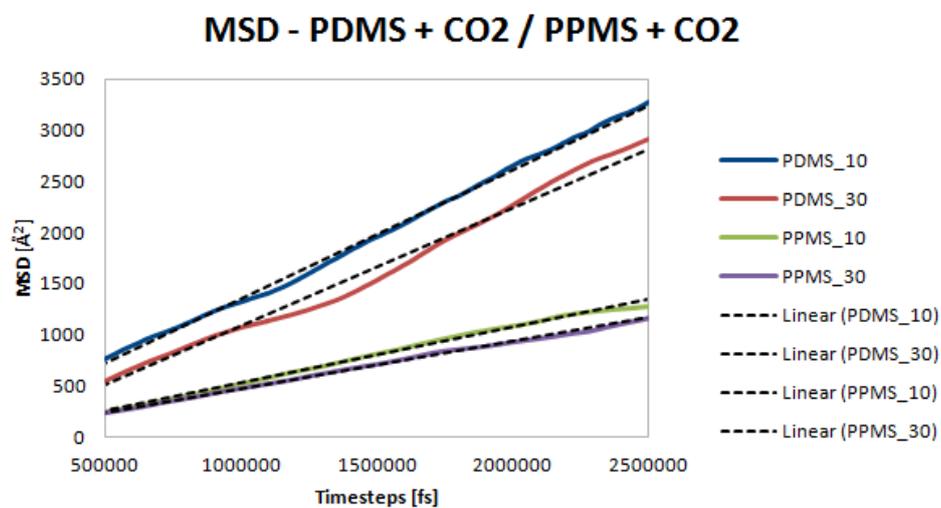


Figura 5.3: MSD das moléculas de gás carbônico nas membranas de PDMS e PPMS.

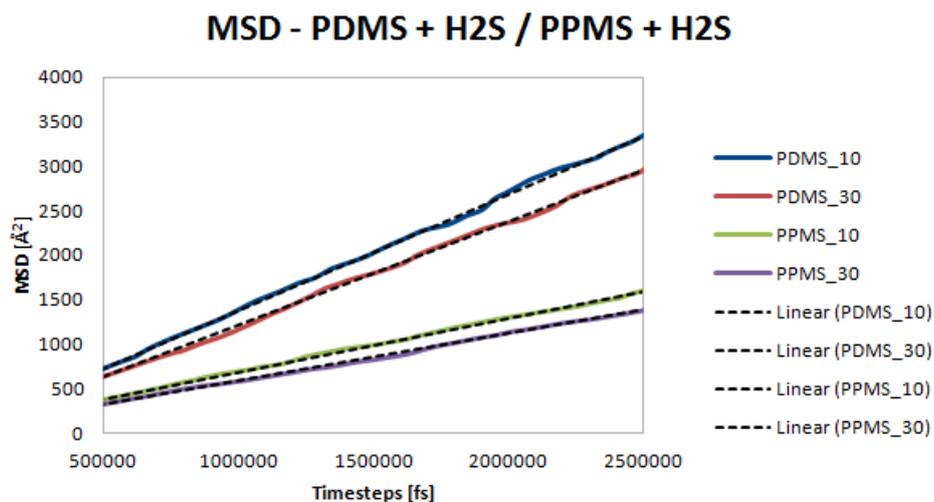


Figura 5.4: MSD das moléculas de gás sulfídrico nas membranas de PDMS e PPMS.

Tabela 5: Comparação dos dados experimentais [51] com os resultados das simulações.

	$D_{sim} \times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$D_{exp} \times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$D_{sim} / D_{exp} \text{ (%)}$
<b>CH<sub>4</sub></b>			
PDMS 10	19,3	24,0	80,4
PDMS 30	16,4	24,0	68,3
PPMS 10	6,1	8,1	75,3
PPMS 30	4,9	8,1	60,5
<b>CO<sub>2</sub></b>			
PDMS 10	20,8	26,0	80,0
PDMS 30	18,6	26,0	71,5
PPMS 10	9,1	11,0	82,7
PPMS 30	7,9	11,0	71,8
<b>H<sub>2</sub>S</b>			
PDMS 10	21,6	-	-
PDMS 30	19,1	-	-
PPMS 10	10,2	-	-
PPMS 30	8,9	-	-

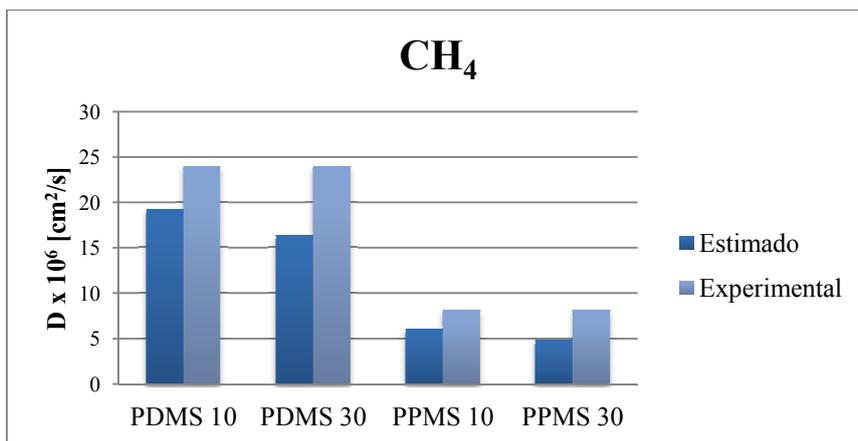


Figura 5.5: Comparação entre  $D_{sim}$  e  $D_{exp}$  do  $CH_4$  nas membranas de PDMS e PPMS.

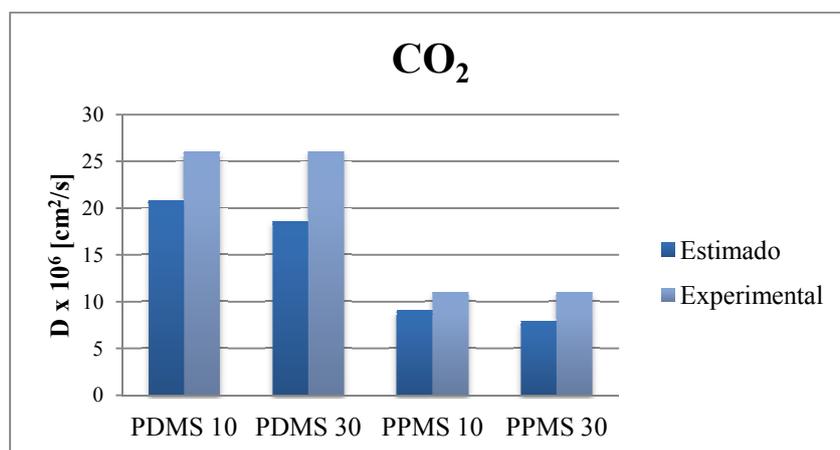


Figura 5.6: Comparação entre  $D_{sim}$  e  $D_{exp}$  do  $CO_2$  nas membranas de PDMS e PPMS.

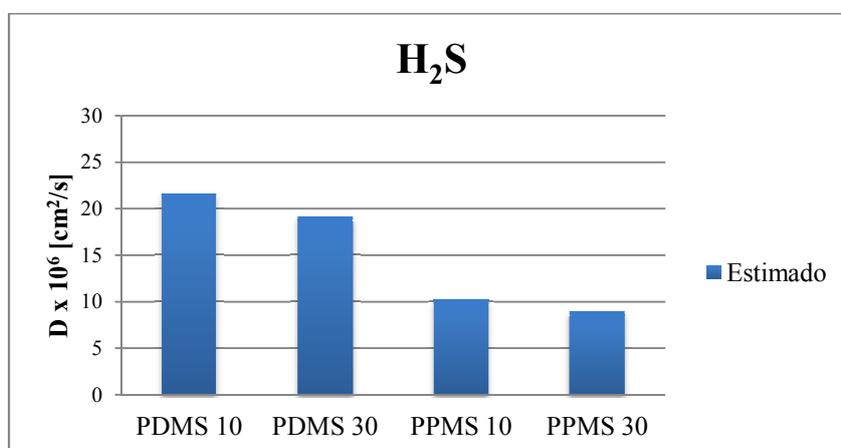


Figura 5.7: Comparação entre  $D_{sim}$  e  $D_{exp}$  do  $H_2S$  nas membranas de PDMS e PPMS.

É possível observar, a partir da inclinação das curvas nas Fig. 5.2 - 5.4, que os coeficientes de difusão diferem mais significativamente em sistemas com membranas de PDMS. A diferença entre os coeficientes de difusão das membranas de PDMS 10 e PDMS 30 é quase o dobro da diferença nos sistemas com PPMS, o que pode também ser observado através da análise da Tabela 5. A partir das Fig. 5.5 - 5.7, podemos verificar que há uma diminuição do coeficiente de difusão quando se aumenta o número de meros em ambas as membranas, indicando que uma menor mobilidade segmental na membrana diminui o deslocamento das moléculas do gás. Além disso, cadeias menores estão sujeitas a menores restrições internas, o que facilita a movimentação dos penetrantes.

Com relação à Tabela 5, podemos verificar que os coeficientes de difusão estimados dos gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  são menores do que os valores experimentais cerca de 20 - 40%, sendo que o valor estimado para o  $\text{CH}_4$  na membrana de PPMS 30 é o menor deles, correspondendo a 60,5% do valor experimental. Dessa forma, os resultados apresentados são consistentes com os dados experimentais, representando mais de 60% do seu valor. Além disso, a acurácia dos coeficientes estimados depende do campo de força, do tempo de simulação, da distância de corte utilizada na função de energia potencial, e outras considerações adotadas nas simulações de MD.

Em relação ao  $\text{H}_2\text{S}$ , não se têm conhecimento de qualquer valor experimental para o coeficiente de difusão deste gás nas membranas estudadas. Portanto, o presente trabalho foi uma grande oportunidade para estimar esses dados tão importantes para o processo de adoçamento do gás natural. Com base nos resultados da Tabela 5, os coeficientes de difusão estimados para o  $\text{H}_2\text{S}$  foram os maiores dentre todos os gases estudados.

Por fim, é importante notar que a comparação dos coeficientes de difusão estimados com os dados experimentais não é a questão mais essencial no estudo de dinâmica molecular. Ela tem como finalidade validar a metodologia proposta, visto que o objetivo maior é aplicá-la em sistemas ainda não estudados experimentalmente, como na criação de membranas com propriedades pré-definidas.

## CAPÍTULO VI

### **6. Conclusões**

Os coeficientes de difusão dos gases CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S em duas membranas poliméricas diferentes, de PDMS e PPMS, a 300 K foram estimados por meio de simulações de dinâmica molecular. O presente trabalho apresentou uma metodologia sólida para a estimação dos coeficientes de difusão de gases em membranas poliméricas densas que culminou em resultados qualitativamente consistentes com os valores experimentais; fato que corrobora os valores estimados para o gás sulfídrico. Ademais, outra forma de avaliar o presente estudo é verificar se as tendências de comportamento foram seguidas em todos os sistemas, o que foi verificado positivo.

Os sistemas com cadeias menores tiveram maiores coeficientes de difusão quando comparados com outros sistemas de igual polímero, o que indica uma relação entre o deslocamento das moléculas penetrantes e a mobilidade segmental da membrana. A diferença  $((D_{10} - D_{30})/D_{10})$  entre os sistemas com 10 e 30 unidades constitutivas foi inferior a 20%. No entanto, isso ainda indica uma influência do tamanho da cadeia nos resultados.

Além disso, os coeficientes de difusão dos gases CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> estão em consonância com os dados experimentais, sendo que os valores estimados considerando todos os sistemas correspondem a 60,5 - 80,4% dos experimentais. Com relação ao gás H<sub>2</sub>S, não foi possível fazer uma análise comparativa devido à indisponibilidade de dados na literatura.

Os coeficientes de difusão nas duas membranas poliméricas diminuem na seguinte ordem: H<sub>2</sub>S > CO<sub>2</sub> > CH<sub>4</sub>.

Fazendo uma comparação entre os dois tipos de membrana, a membrana de PDMS tem os melhores resultados em todos os sistemas estudados, o que indica que as moléculas penetrantes passam mais tempo dentro das cavidades da estrutura de PPMS, possivelmente devido a sua matriz mais complexa.

## **CAPÍTULO VII**

### **7. Sugestões e Perspectiva Futura**

As inúmeras aplicações industriais da permeação seletiva de gases através de membranas poliméricas geraram um grande interesse em métodos teóricos para estudar os mecanismos moleculares envolvidos. Predições quantitativas de permeabilidade e seletividade são parte dos motivos para desenvolver ferramentas para a criação de membranas com propriedades pré-definidas. Simulações de dinâmica molecular são uma ferramenta apropriada para estudar processos difusionais. No entanto, a difusão sozinha não descreve o fenômeno de transporte através da membrana, pois a solubilidade do penetrante na membrana é também um fator determinante.

Assim, de forma a dar continuidade ao presente trabalho, seguem algumas sugestões que complementaríamos o mesmo:

- Com a finalidade de aprofundar o estudo da permeação de gases em membranas poliméricas densas, a solubilidade dos penetrantes pode ser investigada via método de energia livre para a determinação da permeabilidade e melhor compreensão do modelo sorção/difusão.
- Para quantificar a dependência do fenômeno de difusão com o número de cadeias em simulações de MD, o mesmo pode ser variado, juntamente com um aumento mais substancial da quantidade de unidades constitutivas do polímero.
- Para simular a umidade da membrana, simulações adicionando certa quantidade de água podem ser realizadas. A presença da água altera o sistema polímero / gás, podendo alterar também o coeficiente de difusão do gás.

Com isso, esses e outros estudos podem ser realizados a partir de simulações de dinâmica molecular. A presente dissertação mostrou que esta é uma área promissora na Engenharia e como perspectiva futura, tem-se a utilização da presente metodologia na confecção e/ou avaliação de novos materiais, a fim de aprimorar o processo de separação por membranas, tornando-o mais eficiente e atraente para a indústria.

## Bibliografia

- [1] ANP, *Resolução ANP N° 16, de 17.6.2008 - DOU 18.6.2008*, Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2008/junho/ranp%2016%20-%202008.xml](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/junho/ranp%2016%20-%202008.xml)>. Acesso em: 4 de fevereiro de 2013, 10:24.
- [2] BRASIL, N.I., ARAÚJO, M.A.S., SOUSA, E.C.M., 2011, *Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente*. Rio de Janeiro, LTC.
- [3] YAMPOLSKII, Y., PINNAU, I., FREEMAN, B.D., (Eds), 2006, *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. West Sussex, John Wiley & Sons.
- [4] PAUL, D.R., YAMPOLSKII, Y.P., (Eds), 1994, *Polymeric gas separation membranes*. Boca Raton, CRC Press.
- [5] BAKER, R.W., 2004, *Membrane technology and applications*. 2 ed. West Sussex, Wiley-VCH.
- [6] GRAHAM, T., 1966, “On the law of the diffusion of gases”, *Philos Mag*, v. 32, pp. 401-420.
- [7] MATSON, S.L., LOPEZ, J., QUIN, J.A., 1983, “Separation of gases with synthetic membranes”, *Chem Eng Sci*, v. 38, pp. 503-524.
- [8] SCHELL, W.J., 1983, “Membrane use/technology growing”, *Hydrocarbon Process*, v. 62, pp. 43-46.
- [9] STERN, S.A., 1986, “New developments in membrane processes for gas separations”, *MMI Press Symp Ser*, v. 5, pp. 1-37.
- [10] KOROS, W.J., CHERN, R.T., “Separation of gaseous mixtures using polymer membranes”. In: Rousseau R.W. (eds), *Handbook of Separation Process Technology*, chapter 20, New York, John Wiley & Sons, 1987.
- [11] SPILLMAN, R.W., 1989, “Economics of gas separation membranes”, *Chem Eng Prog*, v. 85, pp. 41-62.
- [12] ZOLANDX, R.R., FLEMING, G.K., “Gas permeation”. In: Ho W.S.W., Sirkar K.K. (eds), *Membrane Handbook*, chapter 10, New York, Van Nostrand Reinhold Co, 1992.

- [13] KESTING, R.E., 1985, *Synthetic Polymer Membranes*. 2 ed. New York, Wiley.
- [14] CABASSO, I., "Membranes". In: Kroschwitz J.I. (ed), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. vol. 9. 2 ed., New York, Wiley, 1987.
- [15] ROGERS, C.E., "Solubility and diffusivity". In: Fox D., Labes M.M., Weissberger A. (eds), *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*. New York, Interscience, 1965.
- [16] CRANK, J., 1975, *The Mathematics of Diffusion*. 2 ed. Oxford, Clarendon.
- [17] BARRER, R.M., "Formal theory of diffusion through membranes". In: Hopfenberg H.B. (ed), *Permeability of Plastic Films and Coatings to Gases, Vapors, and Liquids*. New York, Plenum, 1975.
- [18] STERN, S.A., FRISCH, H.L., 1981, "Selective permeation of gases through polymers", *Annu Rev Mater Sci*, v. 11, pp. 523-530.
- [19] FRISCH, H.L., STERN, S.A., 1983, "Diffusion of small molecules in polymers", *Solid State Mater Sci*, v. 11, pp. 123-187.
- [20] STERN, S.A., TROHALAKI, S., 1990, "Gas diffusion in rubbery and glassy polymers", *ACS Symp Ser*, v. 423, pp. 22-59.
- [21] KIMURA, S., HIROSE, T., "Theory of membrane permeation". In: Toshima N. (ed), *Polymers for Gas Separation*. New York, VCH, 1992.
- [22] BARRER, R.M., "Diffusion and permeation in heterogeneous media". In: Crank J., Park G.S. (eds), *Diffusion in Polymers*. New York, Academic, 1968.
- [23] PARK, G.S., "The glassy state and slow process anomalies". In: J. Crank J., Park G.S. (eds), *Diffusion in Polymers*. New York, Academic, 1968.
- [24] STANNETT, V., HOPFENBERGAND, H.B., PETROPOULOS, J.H., 1972, "Diffusion in polymers", *Macromol Sci*, v. 8, pp. 329-369.
- [25] HOPFENBERG, H.B., STANNETT, V., "The diffusion and sorption of gases and vapours in glassy polymers". In: Haward R.N. (ed), *The Physics of Glassy Polymers*. New York, Wiley, 1973.

- [26] PETROPOULOS, J.H., ROUSSIS, P.P., "A discussion of theoretical models of anomalous diffusion of vapors in polymers". In: Hopfenberg H.B. (ed), *Permeability of Plastic Films and Coatings to Gases, Vapors, and Liquids*. New York, Plenum, 1974.
- [27] FRISCH, H.L., 1980, "Sorption and transport in glassy polymers - a review", *Polym Eng Sci*, v. 20, pp. 2-13.
- [28] DURNING, C.J., 1985, "Differential sorption in viscoelastic fluids", *J Polym Sci*, v. 23, pp. 1831-1855.
- [29] ROGERS, C.E., "Permeation of gases and vapours in polymers". In: Conyn J. (ed), *Polymer Permeability*. New York, Elsevier, 1985.
- [30] KUMINS, C.A., KWEI, T.K., "Free volume and other theories". In: Crank J., Park G.S. (eds), *Diffusion in Polymers*. New York, Academic, 1968.
- [31] ROGERS, C.E., MACHIN, D., 1972, "The concentration dependence of diffusion coefficients in polymer penetrant systems", *J Macromol Sci*, v. 1, pp. 245-313.
- [32] YAMPOLSKII, Y.P., "Sorption and gas and vapor permeability in membranes based on glassy polymers. Role of free volume". In: Mika A.M., Winnicki T.Z. (eds), *Advances in Membrane Phenomena and Processes*. Wroclaw, Wroclaw Technical University Press, 1989.
- [33] FUJITA, H., 1964, "Diffusion in polymer-diluent systems", *Fortschr Hochpolym Forsch*, v. 3, pp. 1-47.
- [34] FUJITA, H., "Organic vapors above the glass-transition temperature". In: Crank J., Park G.S. (eds), *Diffusion in Polymers*. New York, Academic, 1968.
- [35] SUWANDI, M.S., STERN, S.A., 1973, "Transport of heavy organic vapors through silicone rubber", *J Polym Sci*, v. 11, pp. 663-681.
- [36] KULKARNI, S.S., STERN, S.A., 1983, "The diffusion of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> in polyethylene at elevated pressures", *J Polym Sci*, v. 21, pp. 441-465.
- [37] PACE, R.J., DATYNER, A., 1979, "Statistical mechanical model for diffusion of simple penetrants in polymers", I. Theory, *J Polym Sci*, v. 17, pp. 437-451, II. Applications: nonvinyl polymers, *ibid.*, v. 17, pp. 453-463, III. Applications: vinyl and related polymers, *ibid.*, v. 17, pp. 465-476.

- [38] PACE, R.J., DATYNER, A., 1979, "Statistical mechanical model of diffusion of complex penetrants in polymers", I. Theory, *J Polym Sci*, v. 17, pp. 1675-1692, II. Applications, *ibid.*, v. 17, pp. 1693-1708.
- [39] KLOCZKOWSKI, A., MARK, J.E., 1989, "On the Pace-Datynier theory of diffusion of small molecules through polymers", *J Polym Sci*, v. 27, pp. 1663-1674.
- [40] ROE, R.J., 1991, *Computer Simulation of Polymers*. Englewood Cliffs, Prentice Hall.
- [41] TROHALAKI, S., RIGBY, D., KLOCZKOWSKI, A., MARK, J.E., ROE, R.J., "Estimation of diffusion coefficients for small molecular penetrants in amorphous polyethylene". In: Roe R.J. (ed), *Computer Simulation of Polymers*. Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1991.
- [42] TAKEUCHI, H., OKAZAKI, K., 1990, "Molecular dynamics simulation of diffusion of simple gas molecules in a short chain polymer", *J Chem Phys*, v. 92, pp. 5643-5652.
- [43] TAKEUCHI, H., OKAZAKI, K., 1993, "Relation between amorphous structure of polymers and penetrant diffusion: a molecular dynamics simulation", *Macromol Chem, Macromol Symp*, v. 65, pp. 81-88.
- [44] TROHALAKI, S., KLOCZKOWSKI, A., MARK, J.E., ROE, R.J., 1992, "Molecular dynamics simulations of small-molecule diffusion in polyethylene", *Polym Prepr Am Chem Soc, Div Polym Chem*, v. 33, pp. 629-630.
- [45] PANT, P.V.K., BOYD, R.H., 1993, "Molecular dynamics simulation of diffusion of small penetrants in polymers", *Macromolecules*, v. 26, pp. 679-686.
- [46] MÜLLER-PLATHE, F., VAN GUNSTEREN, W.F., 1992, "Molecular simulations of polymer-penetrant systems", *Polym Prepr Am Chem Soc, Div Polym Chem*, v. 33, pp. 633-634.
- [47] MÜLLER-PLATHE, F., 1991, "Calculation of the free energy for gas absorption in amorphous polypropylene", *Macromolecules*, v. 24, pp. 6475-6479.
- [48] SOK, R.M., BERENDSEN, H.J.C., 1992, "Molecular dynamics simulation of the transport of small molecules across a polymer membrane", *Polym Prepr Am Chem Soc, Div Polym Chem*, v. 33, pp. 641-642.

- [49] TAKEUCHI, H., ROE, R.J., MARK, J.E., 1990, "Molecular dynamics simulations of small molecules in polymers. II. Effect of free volume distribution", *J Chem Phys*, v. 93, pp. 9042-9048.
- [50] TAMAI, Y., 1995, "Molecular design of polymer membranes using molecular simulation technics", *Fluid Phase Equilibria*, v. 104, pp. 363-374.
- [51] CHARATI, S.G., STERN, S.A., 1998, "Diffusion of gases in silicone polymers: molecular dynamics simulations", *Macromolecules*, v. 31, pp. 5529-5535.
- [52] TOCCI, E., 2001, "A molecular simulation study on gas diffusion in a dense poly(ether-ether-ketone) membrane", *Polymer*, v. 42, pp. 521-533.
- [53] COZMUTA, I., 2007, "Gas sorption and barrier properties of polymeric membranes from molecular dynamics and monte carlo simulations", *J Phys Chem B*, v. 111, pp. 3151-3166.
- [54] WANG, Z., 2012, "Simulation study of single gas permeation of carbon dioxide and methane in hybrid inorganic-organic membrane", *J Membr Sci*, v. 387, pp. 30-39.
- [55] ALDER, B.J., WAINWRIGHT, T.E., 1957, "Phase transition for a hard sphere system" *J Chem Phys*, v.27, pp. 1208-1209.
- [56] CHANDLER, D., 1987, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford, Oxford University Press.
- [57] GILLAN, M.J., 1991, "The molecular dynamics calculation of transport coefficients", *Phys Scr*, v. 39, pp. 362-366.
- [58] SWOPE, W.C., ANDERSEN, H.C., BERENS, P.H., WILSON, K.R., 1982, "A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters", *J Chem Phys*, v. 76, pp. 637-649.
- [59] VERLET, L., 1967, "Computer 'experiments' on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules", *Phys Rev*, v. 159, pp. 98-103.
- [60] TOXVAERD, S., 1993, "Molecular-dynamics at constant temperature and pressure", *Phys Rev E*, v. 47, pp. 343-350.
- [61] ALLEN, M.P., TILDESLEY, D.J., 1992, *Computer simulation of liquids*. Oxford, Clarendon.

- [62] STONE, A.J., 1996, *The Theory of Intermolecular Forces*. Oxford, Oxford University Press.
- [63] BURKETT, U., ALLINGER, N.L., 1982, *Molecular Mechanics*. Washington DC, ACS.
- [64] LENNARD-JONES, J.E., 1924, "On the determination of molecular fields", *Proc R Soc Lond Ser*, v. 106, pp. 463-477.
- [65] MORSE, P.M., 1929, "Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels", *Phys Rev*, v. 34, pp. 57-64.
- [66] HILL, J.R., 1948, "Steric effects. II. General equations. Application to cis and trans-2butene", *J Chem Phys*, v. 16, pp. 938-949.
- [67] CROSS, C.W., FUNG, B.M., 1994, "A simplified approach to molecular dynamics simulations of liquid crystals with atom-atom potentials", *J Chem Phys*, v. 101, pp. 6839-6848.
- [68] CROSS, C.W., FUNG, B.M., 1995, "Molecular dynamics simulations for cyanobiphenyl liquid crystals", *Molec Cryst Liq Cryst*, v. 262, pp. 507-524.
- [69] BERARDI, R., FAVA, C., ZANNONI, C., 1998, "A Gay-Berne potential for dissimilar biaxial particles", *Chem Phys Lett*, v. 297, pp. 8-14.
- [70] ALLINGER, N.L., HINDMAN, D., HOENIG, H., 1977, "Conformational analysis. 125. The importance of twofold barriers in saturated molecules", *J Am Chem Soc*, v. 99, pp. 3279-3284.
- [71] JENSEN, F.J., 1999, *Introduction to Computational Chemistry*. Chichester, Wiley.
- [72] HALGREN, T.A., 1996, "Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94", *J Comput Chem*, v. 14, pp. 490-519.
- [73] EWIG, C.S., BERRY R., DINUR U., *et al.*, 2001, "Derivation of class II force fields. VIII. Derivation of a general quantum mechanical force field for organic compounds", *J Comput Chem*, v. 22, pp. 1782-1800.
- [74] MAGINN, E.J., 1997, *Molecular Theory and Modeling Chemical Engineering*. Notre Dame, University of Notre Dame.

- [75] BERENSDEN, H.J.C., POSTMA, J.P.M., GUNSTEREN, W.F.V., *et al.*, 1984, “Molecular dynamics with coupling to an external bath”, *J Chem Phys*, v. 81, pp. 3684-3690.
- [76] ANDERSEN, H.C., 1980, “Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature”, *J Chem Phys*, v. 72, pp. 2384-2394.
- [77] NOSÉ, S., 1984, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods”, *J Chem Phys*, v. 81, pp. 511-519.
- [78] HOOVER, W.G., 1985, “Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions”, *Phys Rev A*, v. 31, pp. 1695-1697.
- [79] LAMMPS, *Lammps molecular dynamics simulator*, Disponível em: <<http://lammps.sandia.gov>>. Acesso em: 10 de fevereiro de 2013, 17:13.
- [80] GNU, *GNU General Public License*, Disponível em: <<http://www.gnu.org/licenses/gpl.html>>. Acesso em: 10 de fevereiro de 2013, 19:25
- [81] SOK, R.M., BERENDSEN, H.J.C., VAN GUNSTEREN, W.F., 1992, “Molecular dynamics simulation of the transport of small molecules across a polymer membrane”, *J Chem Phys*, v. 96, pp. 4699-4704.
- [82] TAMAI, Y., TANAKA, H., NAKANISHI, K., 1994, “Molecular simulation of permeation of small penetrants through membranes. 1. Diffusion coefficients”, *Macromolecules*, v. 27, pp. 4498-4508.
- [83] NATH, S.K., 2003, “Molecular Simulation of Vapor-Liquid Phase Equilibria of Hydrogen Sulfide and Its Mixtures with Alkanes”, *J Phys Chem B*, v. 107, pp. 9498-9504.
- [84] MARTÍNEZ, L., ANDRADE, R., BIRGIN, E.G., MARTÍNEZ, J.M., 2009, “Packmol: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations”, *J Comp Chem*, v. 30, pp. 2157-2164.
- [85] AVOGADRO, *Free cross-platform molecule editor*, Disponível em: <<http://avogadro.openmolecules.net>>. Acesso em: 11 de fevereiro de 2013, 10:02.
- [86] VMD, *Visual molecular dynamics*, Disponível em: <<http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>>. Acesso em: 11 de fevereiro de 2013, 15:17.

- [87] HOSSAIN, D., TSCHOPP, M.A., WARD, D.K., *et al.*, 2010, "Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene", *Polymer*, v. 51, pp. 6071-6083.
- [88] UNGERER, P., TAVITIAN, B., BOUTIN, A., 2005, *Applications of Molecular Simulation in the Oil and Gas industry*. Paris, Editions TECHNIP.
- [89] FLYVBJERG, H., PETERSEN, H.G., 1989, "Averages of Correlated Data", *J Chem Phys*, v. 91, pp. 461-466.
- [90] FRENKEL, D., SMIT, B., 1996, *Understanding Molecular Simulation*. San Diego, Academic Press.
- [91] LI, T., KILDSIG, D.O., PARK, K., 1997, "Computer simulation of molecular diffusion in amorphous polymers", *J Control Release*, v. 48, pp. 57-66.

## Apêndice A

### ➤ Termostato de Nosé-Hoover

Como a energia de um sistema de  $N$  partículas oscila a temperatura constante, é necessário algum mecanismo para introduzir tais flutuações. Em vez de usar colisões estocásticas sobre o sistema simulado, Nosé criou um Lagrangiano estendido, isto é, um Lagrangiano contendo coordenadas e velocidades adicionais e artificiais.

Considere um sistema contendo  $N$  partículas, com coordenadas  $\mathbf{q}'_i$ , massas  $m_i$ , energia potencial  $\phi(\mathbf{q}')$ , e momentos  $\mathbf{p}'_i$ . Um grau de liberdade adicional,  $s$ , é introduzido na qualidade de um sistema externo ao sistema simulado. Variáveis virtuais (coordenadas  $\mathbf{q}_i$ , momentos  $\mathbf{p}_i$  e tempo  $t$ ) também são adicionadas e se relacionam com as variáveis reais ( $\mathbf{q}'$ ,  $\mathbf{p}'$ ,  $t'$ ) da seguinte forma:

$$\mathbf{q}'_i = \mathbf{q}_i, \quad \mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i/s, \quad t' = \int_0^t \frac{dt}{s} \quad (\text{A.1})$$

Além disso, a velocidade real é expressa por:

$$\frac{d\mathbf{q}'_i}{dt'} = s \frac{d\mathbf{q}'_i}{dt} = s \frac{d\mathbf{q}_i}{dt} \quad (\text{A.2})$$

O Lagrangiano estendido do sistema contendo  $N$  partículas e variável  $s$ , em termos de variáveis virtuais, é dado por:

$$L_{\text{Nosé}} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\mathbf{q}}_i^2 - \phi(\mathbf{q}) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - gkT \ln s \quad (\text{A.3})$$

em que  $Q$  é a massa efetiva associada a  $s$ , e  $g$  é o número de graus de liberdade do sistema.

Os momentos conjugados a  $\mathbf{q}_i$  e  $s$  são:

$$\mathbf{p}_i = \frac{\partial L_{\text{Nosé}}}{\partial \dot{\mathbf{q}}_i} = m_i s^2 \dot{\mathbf{q}}_i, \quad p_s = \frac{\partial L_{\text{Nosé}}}{\partial \dot{s}} = Q \dot{s} \quad (\text{A.4})$$

Assim, o Hamiltoniano estendido do sistema contendo  $N$  partículas e variável  $s$ , em termos de variáveis virtuais, é dado por:

$$H_{Nosé} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + \phi(\mathbf{q}) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s \quad (\text{A.5})$$

De acordo com o formalismo Hamiltoniano, as equações do movimento são definidas da seguinte maneira:

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\partial H_{Nosé}}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i s^2} \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H_{Nosé}}{\partial \mathbf{q}_i} = -\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{q}_i} \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial H_{Nosé}}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q} \quad (\text{A.8})$$

Dessa forma, o Hamiltoniano  $H_{Nosé}$  é conservado.

O termostato de Nosé-Hoover reproduz a distribuição canônica no espaço de fases por meio da modificação das equações do movimento de forma a incluir um termo não-newtoniano a fim de manter a energia cinética do sistema constante. Assim, definindo os termos:

$$\zeta = \frac{\dot{s}}{s} = \frac{p_s}{Q} \quad (\text{A.9})$$

Pode-se chegar a:

$$\dot{\mathbf{q}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (\text{A.10})$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{q}_i} - \zeta \mathbf{p}_i \quad (\text{A.11})$$

em que  $\zeta$  é chamado de coeficiente de fricção termodinâmico.