

SIMULAÇÃO DA FORMAÇÃO DE POLIOLEFINAS RAMIFICADAS
UTILIZANDO TÉCNICAS ESTOCÁSTICAS

José da Paixão Lopes dos Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, D.Sc.

Prof. Marcelo Castier, Ph.D.

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof^a. Silvana Mattedi e Silva, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

SANTOS, JOSÉ DA PAIXÃO LOPES DOS

Simulação da Formação de Poliolefinas Ramificadas utilizando Técnicas Estocástica [Rio de Janeiro] 2006

XI, 148 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Química, 2006)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Polilefinas Ramificadas
2. 2. Simulação Molecular

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, José Carlos e Josefa e às minhas irmãs, Isabel, Cleidevânia, Rosenilde, Rosilene e Taisa, pelo apoio e compreensão nos momentos mais difíceis, porém superáveis. E à minha grande avó Josepha, por ser a minha referência de força e superação.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha existência e pela sua presença em minha vida.

Ao grande Prof. Gabriel, pela sua eterna amizade (com fé em Deus), pelo apoio e compreensão.

À Dona Sauvelina e ao Sr. Carlos, pela confiança em minha pessoa e por acreditarem em meus sonhos.

Aos meus grandes amigos, Sílvio (Adalvenon) e Matheus, pela paciência, brincadeiras, companheirismo e, principalmente, por me fazerem voltar a acreditar na existência de pessoas de caráter.

Aos meus orientadores, Prof. Príamo e Prof. Marcelo Castier, pela confiança em meu trabalho e por fornecerem toda a estrutura para o desenvolvimento da pesquisa.

Aos colegas do laboratório de Simulação Molecular pela contribuição de forma indireta e algumas vezes direta em meu trabalho, e também pelo ambiente agradável, que fertilizou a minha inspiração.

Aos colegas do LMSCP (sala G-130), os *trogloдитas*, pelo auxílio na fase final da dissertação e também pela boa recepção, e aos demais colegas do LMSCP (laboratório I-140), pela paciência e por se solidarizarem com as minhas dificuldades.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

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

SIMULAÇÃO DA FORMAÇÃO DE POLIOLEFINAS RAMIFICADAS UTILIZANDO TÉCNICAS ESTOCÁSTICAS

José da Paixão Lopes dos Santos

Março/2006

Orientadores: Príamo Albuquerque Melo Junior

Marcelo Castier

Programa: Engenharia Química

Esta dissertação apresenta o desenvolvimento de modelos estocásticos capazes de simular a polimerização de α -olefinas obtidas com os catalisadores α -diimínicos de Ni (II) através do mecanismo *chain-walking*. São apresentados algoritmos computacionais para simular a distribuição de ramos formados durante a polimerização de etileno, propileno, 1-hexeno e copolímeros de etileno/propileno. Os resultados obtidos para a distribuição de ramos das resinas de polietileno, polipropileno e poli (1-hexeno) foram comparados com sucesso com dados experimentais reportados na literatura. Para os copolímeros de etileno/propileno, foi postulado um mecanismo cinético para a reação de copolimerização face à ausência de investigações experimentais com esse sistema catalítico para este sistema de copolimerização. Para as cadeias de polietilenos gerados pelo mecanismo de *chain-walking* com catalisadores α -diimínicos de Ni (II), apresenta-se uma investigação sobre as propriedades conformacionais das cadeias poliméricas obtidas com vistas ao cálculo do raio de giração médio e segundo coeficiente do virial de cadeias isoladas. Inicialmente, a metodologia computacional implementada é testada com polímeros ramificados do tipo pente, e os resultados para este caso são comparados com sucesso com estudos anteriores sobre este sistema disponíveis na literatura. Posteriormente, cadeias de polietileno densamente ramificadas são investigadas. Para auxiliar a análise dos resultados, uma metodologia baseada em realidade virtual para visualização tridimensional das cadeias é implementada.

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

SIMULATION OF THE FORMATION OF BRANCHED POLIOLEFINS USING
STOCHASTIC TECHNIQUES

José da Paixão Lopes dos Santos

March/2006

Advisors: Príamo Albuquerque Melo Junior

Marcelo Castier

Department: Chemical Engineering

This dissertation presents the development of stochastic models capable of simulating the polymerization of α -olefins obtained with α -diimine Ni (II) catalysts through the chain-walking mechanism. Computational algorithms are presented to simulate the distribution of branches formed during the polymerization of ethylene, propylene, 1-hexene, and ethylene/propylene copolymers. The obtained results for the branches distribution of polyethylene, polypropylene and poly(1-hexene) resins were successfully compared to experimental data reported in the literature. For the ethylene/propylene copolymers, a kinetic mechanism for the copolymerization reaction was postulated in view of the lack of experimental investigations with this catalytic system for this copolymerization system. For the polyethylenes generated by the chain-walking mechanism with α -diimine Ni (II) catalysts, it is presented an investigation on the conformational properties of the polymeric chains aiming at the calculation of the mean gyration radius and second virial coefficient of isolated chains. Initially, the implemented computational methodology is tested with comb-type branched polymers, and the results for this case are successfully compared with previous studies on this system reported in the literature. Afterwards, densely branched polyethylene chains are investigated. In order to support the analysis of results, a virtual reality based methodology to visualize the polymeric chains tridimensionally is implemented.

ÍNDICE

DEDICATÓRIA.....	iii
AGRADECIMENTOS.....	iv
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
ÍNDICE.....	vii
CAPÍTULO 1	1
Aspectos Gerais da Polimerização de Olefinas	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 <i>Objetivos gerais</i>	4
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	4
1.3 Referências Bibliográficas.....	5
CAPÍTULO 2	8
Catalisadores α -Diimínicos de Níquel e Paládio: Descrição do Mecanismo Cinético ...	8
2.1 Introdução.....	8
2.2 Características dos Ligantes α -Diimínicos.....	10
2.3 Efeito da Temperatura e Concentração de Etileno	11
2.4 Mecanismo da Polimerização dos Polietilenos Utilizando os Catalisadores α - Diimínicos	12
2.4 Referências Bibliográficas.....	15
CAPÍTULO 3	17
Modelagem Matemática da Cinética da Formação de Poliolefinas Ramificadas	17
3.1 Introdução.....	17
3.2 Modelagem da Cinética da Formação de Poliolefinas Ramificadas	17
3.3 Referências Bibliográficas.....	22
CAPÍTULO 4	24

Simulação da Distribuição de Ramos dos Polietilenos Obtidos com Catalisadores α -Diimínicos de Ni (II)	24
4.1 Introdução	24
4.2 Mecanismo de <i>Chain-walking</i>	25
4.3 Descrição do modelo	26
4.4 Explicação das etapas do modelo estocástico de SIMON <i>et al.</i> (2000).....	29
4.5 Resultados e Discussões	31
4.6 Conclusão	31
4.7 Referências Bibliográficas.....	38
Capítulo 5	39
Simulação da Distribuição de Ramos dos Poli(α -olefinas) Obtidos com Catalisadores α -Diimínicos de Ni (II)	39
5.1 Introdução.....	39
5.1 Mecanismo <i>Chain-walking</i> para a Formação do Propileno.....	41
5.1.1 Modelagem estocástica do mecanismo de formação dos polipropilenos	43
5.1.2 Resultados e discussão	43
5.1.3 Conclusão	45
5.2 Copolimerização de Eteno/Propeno	45
5.2.1 Mecanismo da copolimerização eteno/propeno	46
5.2.2 Modelagem estocástica da copolimerização eteno/propeno	47
5.2.3 Resultados e discussão	48
5.2.4 Conclusão	49
5.3 Polimerização de 1-Hexeno.....	53
5.3.1 Mecanismo da polimerização de 1-hexeno usando o catalisador α -diimínico catiônico de Ni (II)	53
5.3.2 Descrição do modelo	56
5.3.3 Resultados e discussão	59
5.3.4 Conclusão	63
5.4 Referências Bibliográficas.....	63
Capítulo 6	65
Propriedades Conformacionais de Cadeias Poliméricas	65
6.1 Introdução.....	65

6.2 Modelos em Espaço Contínuo para Cadeias Poliméricas Lineares.....	66
6.3 Modelos em Espaço Discreto para Cadeias Poliméricas Lineares	68
6.4 Dimensões das Cadeias Poliméricas	69
6.4.1 <i>Distância entre extremidades de cadeia</i>	69
6.4.2- <i>Raio de giração (R_g)</i>	70
6.4.3 <i>Efeito do solvente e da temperatura nas propriedades conformacionais</i>	72
6.5 Referências Bibliográficas.....	74
Capítulo 7	75
Simulação Molecular de Cadeias Poliméricas.....	75
7.1 Introdução.....	75
7.2 Revisão da Mecânica Estatística.....	75
7.2.1 <i>Ensemble canônico</i>	77
7.3 Princípios da Simulação Molecular	79
7.4 Método de Monte Carlo.....	82
7.4.1 <i>Introdução</i>	82
7.4.2 <i>Integração com o Método de Monte Carlo</i>	83
7.4.3 <i>Amostragem de Metropolis e cadeias de Markov</i>	86
7.4.4 <i>Potenciais de interação</i>	89
7.4.5 <i>Condições de contorno periódicas</i>	92
7.4.6 <i>Lista de vizinhos</i>	94
7.5 Referência Bibliográfica.....	95
Capítulo 8	98
Revisão da Literatura sobre Métodos de relaxação	98
8.1 Introdução.....	98
8.2 Método de Reptation	98
8.2 Método de Pivô.....	99
8.3 Método CCB (<i>Continuum Configurational Bias</i>)	99
8.4 Método <i>Crank-shaft</i>	100
8.5 Método ECCB (<i>Extended Continuum Configurational Bias</i>).....	100
8.6 Método ConRot (<i>Concerted Rotation</i>)	101
8.7 Método ICB (<i>Internal Configurational Bias</i>).....	101

8.8 Método RG (<i>Recoil Growth</i>)	101
8.9 Método da Ligação Flutuante	101
8.10 Referências Bibliográficas	104
Capítulo 9	108
Desenvolvimento de Algoritmos para Geração de Configurações Iniciais e Equilíbrio das Cadeias	108
9.1- Introdução	108
9.2 Geração das Configurações Iniciais	108
9.2.1 Geração das configurações iniciais das moléculas de polietilenos obtidas com os catalisadores α -diimínicos de níquel	110
9.3 Relaxação das Cadeias Ramificadas	110
9.4 Equilíbrio das Cadeias Ramificadas	111
9.5 Validação do Algoritmo Implementado	112
9.6 Parâmetros de Entrada para a Simulação Monte Carlo	114
9.7 Visualização das Cadeias Poliméricas	115
9.8 Referências Bibliográficas	115
Capítulo 10	118
Resultados da Simulação Conformacional de Polímeros Ramificados	118
10.1 Resultados das Simulações de Monte Carlo das Moléculas do Tipo Pent	118
10.2 Resultados das Simulações de Monte Carlo das Moléculas de Polietilenos Ramificados	121
10.3 Conclusões	127
Capítulo 11	129
Conclusões e Sugestões Finais	129
11.1 Introdução	129
11.2 Conclusões Finais	129
11.3 Sugestões para Trabalhos Futuros	130
11.4 Referências Bibliográficas	131

ANEXO I.....	132
Estudo do Segundo Coeficiente de Virial Osmótico.....	132
I.1 Descrição do Algoritmo.....	133
I.2 Validação do Algoritmo Implementado.....	134
I.3 Resultados e discussão.....	134
I.4 Conclusão.....	135
I.5 Referências Bibliográficas.....	136
ANEXO II.....	137
Algoritmo das Listas de Vizinhos.....	137
ANEXO III.....	139
Algoritmo da Geração das Configurações Iniciais e Lista de vizinhos Ligados.....	139
ANEXO IV.....	145
Rotinas para o Cálculo de Energia na Simulação Monte Carlo.....	145
ANEXO V.....	148
Visualização das Cadeias.....	148

CAPÍTULO 1

Aspectos Gerais da Polimerização de Olefinas

1.1 Introdução

As poliolefinas estão entre os produtos poliméricos mais importantes, destacando-se as resinas baseadas em polietilenos, polipropilenos e em seus copolímeros. Os polietilenos e os polipropilenos são bem atrativos economicamente e seus mercados movimentam vários bilhões de dólares anualmente. A produção dessas resinas gira em torno de 160 bilhões de toneladas, 60% das quais correspondem à produção de polietilenos (ITTEL *et al.*, 2000). Várias características desses polímeros contribuem para sua importância no comércio mundial de plásticos, dentre as quais destacam-se: baixa demanda energética para a polimerização catalítica, facilidade de reciclagem devido à conservação do conteúdo energético, síntese de óleos sintéticos e gás metano devido à sua degradação térmica, etc. Essas características mostram o potencial e versatilidade dessas resinas e sua atratividade ecológica (MÜLHAUPT, 2003). As poliolefinas podem ser industrialmente produzidas usando iniciadores do tipo radicais livres, do tipo Phillips, Ziegler-Natta e, recentemente, catalisadores metalocênicos. Do ponto de vista da produção industrial, os catalisadores Ziegler-Natta são os mais importantes devido ao amplo espectro de aplicações de seus produtos (HAMIELEC e SOARES, 1996).

A grande descoberta industrial na produção de polietilenos ocorreu em 1933 quando Fawcett e Gibson descobriram a polimerização de etileno em altas pressão e temperaturas usando radicais livres (MÜLHAUPT, 2003). A partir de então, vários grupos de pesquisas tentaram descobrir catalisadores que tornassem viável a polimerização de etileno a baixa pressão. Em 1953, Karl Ziegler e Giulio Natta conseguiram sintetizar tais catalisadores, que receberam o nome de catalisadores de Ziegler-Natta. Os catalisadores de Ziegler-Natta são constituídos, principalmente, de um sal de metal de transição pertencente aos grupos IV a VIII e um alquil metálico, sendo

que o metal é pertencente aos grupos I a III. As importantes inovações introduzidas na síntese de poliolefinas, usando esses catalisadores, foram a síntese de polietilenos lineares de alta densidade, a copolimerização de etileno e α -olefinas para produzir polietilenos de baixa densidade e a produção de polipropileno isotático e sindiotático. Após a revolucionária descoberta dos catalisadores de Ziegler-Natta, surgiu a classe dos catalisadores metallocênicos, que são compostos de coordenação organometálicos no qual um ou dois anéis do tipo ciclopentadienil ou anéis do tipo ciclopentadienil substituídos são ligados a um átomo de metal de transição. Essa nova família de catalisadores de coordenação pode produzir poliolefinas com propriedades diferentes daquelas sintetizadas pelos catalisadores Ziegler-Natta ou iniciadores do tipo radicais livres. As principais características dos catalisadores metallocênicos são o controle da microestrutura dos polímeros e a produção de cadeias contendo ramos longos (SOARES, 2004). Durante muitos anos, o grande foco do desenvolvimento catalítico foi colocado sobre os catalisadores derivados dos metais de transição do grupo IV (Ti, Zr e Hf). A partir de 1990, aumentou o interesse pelos complexos de metais de transição como Ni, Pd, Co e Fe, coordenados a ligantes com estruturas diferentes daquelas encontradas nos anéis ciclopentadienil para livrar-se das patentes impostas aos catalisadores metallocênicos.

Em 1995, a área da polimerização de etileno usando os catalisadores de metais de transição foi revigorada quando Johnson *et al.* reportaram uma família de novos catalisadores α -diimino-catiônicos de Ni (II) e Pd (II) para a polimerização de etileno e α -olefinas (JOHNSON *et al.*, 1995). Diferentemente dos outros métodos de polimerização, que demanda a síntese de monômeros especiais, naqueles sistemas catalíticos as ramificações são introduzidas por meio de um mecanismo que permite o sítio catalítico isomerizar para uma posição interna da cadeia. Durante a propagação, a próxima unidade do monômero pode ser inserida no interior cadeia polimérica ao invés em seu final como nos catalisadores de Ziegler-Natta e nos metallocênicos. Esse mecanismo de polimerização é conhecido como mecanismo de *chain-walking* (JOHNSON *et al.*, 1995; DENG *at al.*, 1997; KIM *et al.*, 1998; GUAN *et al.*, 1999; TEMPEL *et al.*, 2000). Este foi o primeiro sistema catalítico onde simples variações da pressão, temperatura e substituintes do ligante permitem variar a arquitetura dos polietilenos a partir de uma estrutura altamente ramificada (amorfa) para uma estrutura linear (semicristalina) (GUAN *et al.*, 1999). Para sintetizar moléculas ramificadas para

uma aplicação específica, é importante estudar a cinética de polimerização do sistema catalítico. Inúmeros trabalhos têm reportado a influência das variáveis do sistema (temperatura, pressão, concentração de etileno e estrutura do catalisador) no comportamento cinético dos catalisadores α -diiminos de Ni (II) (LO e RAY, 2005; SIMON *et al.*, 2001; SCHLEIS *et al.*, 1998). Apesar do amplo interesse nos catalisadores α -diimínicos de Ni (II), há poucos estudos dos modelos cinéticos para esse sistema catalítico. Os primeiros modelos para a predição das distribuições de ramos nos polietilenos sintetizados pelos catalisadores α -diimínicos de Ni (II) foram baseados em simulações estocásticas (SIMON *et al.*, 2000).

Simulações estocásticas são aquelas em que números aleatórios gerados por computador são usados para decidir sobre o resultado de eventos postulados para o sistema em estudo. Na literatura, o nome Monte Carlo é amplamente utilizado como sinônimo para simulações estocásticas. Entretanto, quando utilizado para representar simulações estocásticas da Termodinâmica, o método de Monte Carlo é utilizado com a técnica de amostragem proposta por Metropolis *et al.* (1953), que será discutida oportunamente nesta Dissertação. Assim sendo, não será feita distinção entre a utilização dos termos simulação estocástica e de Monte Carlo nesta Dissertação.

O primeiro modelo estocástico desenvolvido foi correlacionado com as condições experimentais (temperatura e concentração do monômero) para ampliar a capacidade de predição do mesmo (SIMON *et al.*, 2001). Foi também proposto um modelo estocástico para simular a formação dos polietilenos ramificados com o catalisador α -diimínico de Pd (II) cujas propriedades conformacionais dos polímeros obtidos foram calculadas mediante o uso da simulação molecular (CHEN *et al.*, 2002). Outros métodos têm sido reportados para modelagem das microestruturas dos polietilenos como, por exemplo, o método de balanço populacional, que descreve as distribuições de ramos dos polietilenos formados pelo sistema catalítico em estudo (SIMON *et al.*, 2001).

1.2 Objetivos

A dissertação apresenta o método estocástico como alternativa para a descrição das distribuições de ramos de poli(α -olefinas) e o uso da simulação molecular para o

cálculo de propriedades conformacionais dos polímeros. A dissertação é constituída de objetivos gerais e específicos que serão descritos a seguir.

1.2.1 Objetivos gerais

- Desenvolver modelos estocásticos para a obtenção da distribuição de ramos em poliolefinas.
- Estudar as propriedades conformacionais das cadeias poliméricas ramificadas.

1.2.2 Objetivos específicos

- Estudar o mecanismo de formação de polietilenos ramificados com os catalisadores α -diimínicos de Ni (II) utilizando-se técnicas estocásticas.
- Descrever a microestrutura de poli (α -olefinas) como polipropileno, copolímero eteno/propeno e o homopolímero 1-hexeno usando simulação estocástica.
- Calcular as propriedades conformacionais dos polietilenos ramificados obtidos com um catalisador α -diimínico derivado de níquel utilizando simulação molecular.

A organização do trabalho foi estabelecida como descrito a seguir. Os modelos cinéticos estocásticos do mecanismo de *chain-walking* das α -olefinas em estudo são apresentados nos Capítulos 2 a 5. Um estudo sobre as propriedades conformacionais dos polímeros, uma descrição da simulação molecular com ênfase no método de Monte Carlo e a descrição dos resultados das predições das propriedades conformacionais mediante o uso da simulação molecular são apresentados nos Capítulos 6 a 10.

O Capítulo 2 descreve a estrutura do catalisador α -diimínico de Ni (II), os principais ativadores, o mecanismo de *chain-walking* e os fatores que influenciam a distribuição das ramificações dos polietilenos formados. O Capítulo 3 reporta os métodos utilizados para modelar as distribuições de ramos e a comparação entre o método estocástico com os métodos determinísticos. O Capítulo 4 reporta os estudos experimentais da literatura que serviram como ponto de partida para o desenvolvimento do modelo cinético estocástico do mecanismo de *chain-walking*, a apresentação do

algoritmo do mecanismo de *chain-walking*, as distribuições de ramos resultantes da simulação estocástica e a comparação com os resultados experimentais.

O Capítulo 5 aborda o estudo do mecanismo de *chain-walking* de α -olefinas como o propeno, o copolímero eteno/propeno e o 1-hexeno, e os modelos estocásticos das respectivas α -olefinas. O Capítulo 6 apresenta uma descrição dos modelos das cadeias poliméricas e dos parâmetros que quantificam as dimensões das cadeias poliméricas. O Capítulo 7 descreve a simulação molecular, com maior destaque na técnica de Monte Carlo. O Capítulo 8 apresenta um estudo sobre os métodos de relaxação das cadeias poliméricas reportados na literatura. O Capítulo 9 mostra, de maneira detalhada, os algoritmos para a geração dos polímeros ramificados e as peculiaridades das rotinas desenvolvidas para a equilibração do sistema. O Capítulo 10 apresenta os resultados da implementação, a validação do algoritmo desenvolvido para o cálculo das propriedades conformacionais. O Capítulo 11 apresenta as principais conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros. O Anexo I reporta o cálculo do segundo coeficiente de virial osmótico. O Anexo II descreve as rotinas das listas de vizinhos do tipo Verlet e células indexadas. O Anexo III apresenta os algoritmos da geração das configurações iniciais dos polímeros em estudo e da lista de vizinhos de átomos ligados. O Anexo IV mostra as rotinas usadas durante as simulações utilizando o método de Monte Carlo. Finalmente, o Anexo V reporta o programa desenvolvido para a visualização das cadeias poliméricas usando a ferramenta VRML.

1.3 Referências Bibliográficas

CHEN, Z., GOSPODINOV, I., ESCOBEDO, F.A., 2002, "Monte Carlo Simulation of the Topology and Conformational Behavior of Hyperbranched Molecules: Pd—Diimine-Catalyzed Polyethylene", *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 11, n. 2(Feb), pp. 136-146.

DENG, L., MARGL, P., ZIEGLER, T., 1997, "A Density Functional Study of Nickel (II) Diimine Catalyzed Polymerization of Ethylene", *Journal American Chemical Society*, v. 119, n. 5(Jan), pp. 1094-1100.

GUAN, Z., COTTS, P.M., MCCORD, E.F. *et al.*, 1999, "Chain Walking: A New Strategy to Control Polymer Topology", *Science*, v. 283, n. 5410(Mar), pp. 2059-2062.

HAMIELEC, A.E., SOARES, J.B.P, 1996, "Polymerization Reaction Engineering-Metallocene Catalysis", *Progress in Polymer Science*, v. 21, n. 4, pp. 651-706.

ITTEL, S.D., JOHNSON, L.K., BROOKHART, M., 2000, "Late-Metal Catalysts for Ethylene Homo- and Copolymerization", *Chemical Reviews*, v. 100, n. 4(Sep), pp.1169-1203.

JOHNSON, L.K., KILLIAN, C.M., BROOKHART, M., 1995, "New Pd (II) - and Ni (II)- Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins", *Journal American Chemical Society*, v.117, n. 23(Mar), pp. 6414-6415.

KIM, J.S, PAWLOW, J.H., WOJCINSKI, L. M. *et al.*, 1998, "Novel Nickel (II) - and Palladium (II) - Based Catalytic Systems for the Synthesis of Hyperbranched Polymer from Ethene", *Journal American Chemical Society*, v. 120, n. 8, (Sep), pp. 1932-1933.

LO, D.P, RAY, W.H., 2005, "Kinetic modeling and prediction of polymer properties for ethylene polymerization over nickel diimine catalysts", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n.16 (Aug), pp. 5932-5949.

MÜLHAUPT, R., 2003, "Catalytic Polymerization and Post Polymerization Catalyst Fifty Years the After the Discovery of Ziegler's Catalysts", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 204, n. 2(Feb), pp. 289-327.

MUSAEV, D. G., FROESE, R.D.J, SVENSSON, M. *et al.*, 1997, "Density Function Study of the Mechanism of the Diimine—Nickel-Catalized Ethylene Polymerization Reaction", *Journal American Chemical Society*, v.119, n.2 (Aug), pp. 367-374.

SCHLEIS, T., SPANIOL, T.P., OKUDA, J. *et al.*, 1998, "Ethylene polymerization catalysts based on nickel (II) 1, 4-diazadiene complexes: the influence of the 1, 4-diazadiene backbone substituents on structure and reactivity", *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 569, n.1. (Apr), pp. 159-167.

SIMON, L.C., SOARES, JOAO B. P., DE SOUZA, R. F., 2000, "Monte-Carlo Simulation of Branching Distribution in Ni-Diimine Catalyzed Polyethylene", *AIChE Journal*, v. 46, n. 2(Jun), pp. 1234- 1240.

SIMON, L.C., WILLIAMS, C.P., SOARES, J.B.P. *et al.*, 2001, "Effect of polymerization temperature and pressure on the microstructure of Ni-diimine-catalyzed polyethylene: parameter identification for Monte-Carlo simulation", *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 13, (Jul), pp. 4181- 4190.

SOARES, J.B.P, 2004, "Polyolefins with Long Chain Branches Made with Single-Site Coordination Catalysts: A Review of Mathematical Modeling Techniques for Polymer Microstructure", *Macromolecular Material and Engineering*, v. 289, n. 1 (Jan), pp.70-87.

SOARES, J.B.P., SIMON, L.C, DE SOUZA, R.F, 2000, "Simulation of branching distribution of polyethylene made with Ni-diimine catalysts. An elegant solution using population balances", *Polymer Reaction Engineering Journal*, v. 9, n. 3 (Dec), pp. 199-223.

TEMPEL, D.J., JOHNSON, L.K., HUFF, R. L. *et al.*, 2000, "Mechanistic Studies of Pd (II)- α -Diimine- Catalyzed Olefin Polymerizations", *Journal American Chemical Society*, v.122, n. 28(Mar), pp. 6686-6700.

CAPÍTULO 2

Catalisadores α -Diimínicos de Níquel e Paládio: Descrição do Mecanismo Cinético

2.1 Introdução

Os catalisadores tradicionais solúveis de metais de transição d^0 e lantanídeos d^{0f^n} eram os mais estudados até 1980. Variações estruturais nesses catalisadores homogêneos permitiram um maior controle das microestruturas e das massas moleculares dos polímeros formados. Em meados dos anos 1980, surgiram os catalisadores metálicos que eram capazes de dimerizar ou oligomerizar α -olefinas com microestruturas diferentes daquelas que seriam esperadas caso o catalisador utilizado fosse do tipo Ziegler-Natta. Isto foi explicado pela competição existente entre a inserção de monômero e a eliminação de hidrogênio- β (SCHLEIS *et al.*, 1998). No entanto, esses sistemas catalíticos não convertiam α -olefinas a polímeros com altas massas moleculares. Então, em 1995, a área de polimerização de etileno e α -olefinas foi revigorada com a descoberta de novos catalisadores derivados de Ni (II) e Pd (II) capazes de converter etileno e α -olefinas a polímeros com altas massas moleculares e microestruturas específicas (JOHNSON *et al.*, 1995). Esses catalisadores nos estados iniciais são complexos metálicos catiônicos $[L_2MMe]^+$ (M = Ni, Pd; Me = CH₃) com o ligante diimínico $L_2 = ArN=C(R)C(R)=NAr$, onde Ar = 2,6-C₆H₃(i-Pr)₂ e 2,6-C₆H₃Me₂ (R= H, Me; i-Pr = isopropil) como mostra a Figura 2.1.

Estes foram os únicos sistemas catalíticos capazes de converter α -olefinas a polímeros de altas massas moleculares (JOHNSON *et al.*, 1995; KILLIAN *et al.*, 1996). O estudo dos espectros de RMN ¹³C dos polietilenos obtidos com esses catalisadores mostrou que as microestruturas dos polímeros obtidos com os catalisadores α -diimínicos de níquel diferiam daquelas apresentadas pelos catalisadores α -diimínicos derivados de paládio. A complexidade apresentada pelos espectros de RMN ¹³C dos

polietilenos obtidos com os catalisadores α -diimínico derivados do Pd indica uma cadeia extensamente ramificada com ramos distribuídos aleatoriamente e de comprimentos variáveis (McCORD *et al.*, 2001 apud JOHNSON *et al.*, 1995). O estudo da microestrutura dos polietilenos formados com esses catalisadores α -diimínico revelou a existência de ramo sobre ramo e mostrou que as topologias dos polietilenos podem ser reguladas pela pressão de etileno, podendo variar desde uma estrutura linear com moderadas ramificações até estruturas hiper-ramificadas (GUAN *et al.*, 1999) como mostra a Figura 2.2.

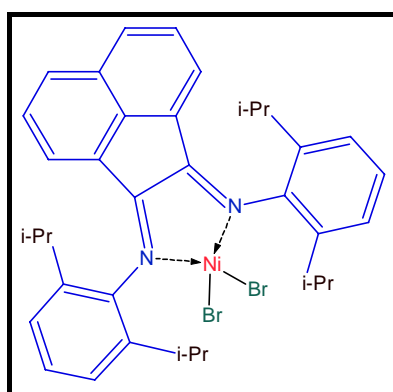


Figura 2.1: Estrutura típica dos catalisadores α -diimínico de Ni (II) (YE *et al.*, 2004)

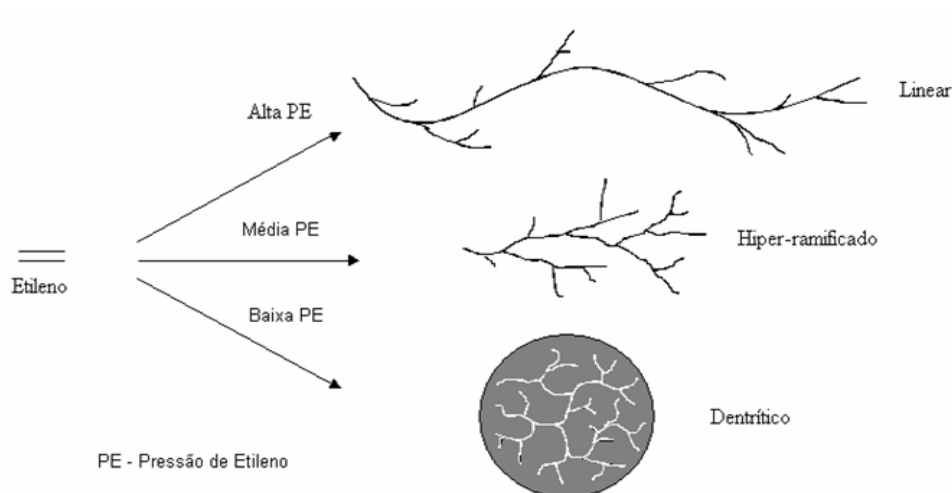


Figura 2.2: Variação da topologia da cadeia polimérica com a pressão de etileno (GUAN *et al.*, 1999).

Os polietilenos produzidos com os catalisadores α -diimínico de Ni apresentaram desde estruturas altamente lineares até estruturas com moderadas

ramificações, sendo o grau de ramificações desses polímeros dependente da temperatura, pressão de etileno e estrutura do catalisador. O número de ramificações é acentuado com o aumento da temperatura. Em altas pressões de etileno, ocorreu o decréscimo do número de ramificações. Observou-se também que, a redução do volume dos ligantes α -diimínicos resultou em polímeros menos ramificados, ou seja, favorecendo a formação dos polímeros lineares com reduzidas massas moleculares (JOHNSON *et al.*, 1995). Um estudo mais detalhado dos fatores que influenciam as microestruturas dos polietilenos formados pelos catalisadores α -diimínicos de Ni e do mecanismo da polimerização será apresentado nas próximas seções. A Seção 2.2 aborda as principais características dos ligantes α -diimínicos e sua influência nas microestruturas dos polietilenos formados. A Seção 2.3 mostra os diversos estudos dos efeitos da temperatura do sistema e da concentração de monômero no grau de ramificações dos polímeros. Finalmente, a Seção 2.4 mostra o mecanismo responsável pela formação dos ramos e as suas principais etapas elementares.

2.2 Características dos Ligantes α -Diimínicos

Os catalisadores α -diimínicos utilizados na polimerização de etilenos e α -olefinas apresentam três características importantes: (1) são altamente eletrofílicos; (2) os ligantes α -diimínicos são estericamente volumosos; (3) utilizam contra-íons não coordenados ou o uso de reagentes que produzem contra-íons não coordenados. A eletroafinidade do centro metálico nos complexos catiônicos resulta em altas taxas de inserções de olefinas. Os ligantes volumosos favorecem as inserções frente à transferência de cadeia e o uso de contra-íons não coordenados fornece um sítio de coordenação acessível para as olefinas entrantes (ITTEL *et al.*, 2000). Um dos principais ativadores é o metilaluminoxano (MAO), usado no trabalho reportado Brookhart *et al.*, além da função de ativar os catalisadores, o MAO tem funções especiais como agente alquilante, inibidor da desativação do catalisador e captador de impurezas (HAMIELEC e SOARES, 1996).

Os sistemas catalíticos α -diimínico de Ni/MAO apresentaram atividades comparáveis a dos catalisadores metalocênicos. Diversos estudos mostraram que diferentes ativadores tais como sesquicloreto de etilalumínio (EASC), cloreto de dietilalumínio (DEAC), trimetilalumínio (TMA) e triisobutilalumínio (TiBA) podem ter

atividades equivalentes à do MAO e podem ser usados como cocatalisadores (ESCHER *et al.*, 2001; FERREIRA Jr. *et al.*, 2004; SIMON *et al.*, 1999).

O volume dos ligantes diimínicos afeta a microestrutura dos polietilenos. A redução do efeito estérico desses ligantes resulta em menos ramificações e a formação de polímeros lineares com reduzidas massas moleculares (MUSAEV *et al.*, 1997). Alguns trabalhos reportados na literatura estudaram os efeitos dos substituintes na estrutura dos ligantes α -diimínicos e observaram que o efeito estérico bloqueia a etapa de terminação. Assim, o espaço em torno do níquel controla o comportamento da polimerização (SCHLEIS *et al.*, 1998). A redução do efeito estérico dos substituintes dos catalisadores α -diimínicos pode permitir a reincorporação de oligômeros na cadeia em crescimento permitindo a formação de longos ramos isolados (ZOU *et al.*, 2004).

2.3 Efeito da Temperatura e Concentração de Etileno

A temperatura e a concentração de etileno têm um efeito pronunciado sobre as microestruturas dos polímeros e na atividade catalítica. Diversos estudos foram reportados na literatura sobre o efeito da temperatura na atividade catalítica e mostraram que o TOF (turnover frequency) aumenta com o aumento da temperatura de reação, passando por um máximo até tornar inativo. O aumento da temperatura favorece o aumento da massa molecular dos polímeros e acentua a quantidade de ramificações, mas e em contrapartida a taxa de terminação da reação torna-se importante com a elevação da temperatura de reação até impedir o aumento da massa molecular (ESCHER *et al.*, 2001; SIMON *et al.*, 1999). Em baixas concentrações de etileno, a taxa de polimerização aumenta com o aumento da concentração de etileno, enquanto que em altas concentrações de etileno, a taxa de polimerização decresce com o aumento da concentração do monômero (SIMON *et al.*, 1999). As investigações do efeito da concentração de etileno na microestrutura dos polietilenos mostraram que o decréscimo da concentração de etileno acentua a formação de ramos nos polímeros (ESCHER *et al.*, 2001; SCHLEIS *et al.*, 1998).

2.4 Mecanismo da Polimerização dos Polietilenos Utilizando os Catalisadores α -Diimínicos

Os polietilenos produzidos com os catalisadores α -diimínicos de Ni ou Pd podem apresentar cadeias extensivamente ramificadas com ramos distribuídos de maneira aleatória e comprimentos variáveis. Essas ramificações são resultados de um mecanismo no qual o sítio ativo isomeriza para uma posição interna na cadeia polimérica e, durante a propagação, a próxima unidade monomérica é inserida no interior da cadeia ao invés de sê-lo no final (GUAN *et al.*, 1999). Este processo, cujo sítio ativo caminha para o interior da cadeia é conhecido como mecanismo de *chain-walking*. Os catalisadores α -diimínicos de Pd podem produzir polietilenos com alta massa molecular, cujos polímeros apresentaram estruturas amorfas e altamente ramificadas com baixas densidades (ITTEL *et al.*, 2000). O estudo das microestruturas dos polietilenos produzidos pelos catalisadores α -diimínicos de Pd apresentou a forma mais simples de ramo sobre ramo (ramo sec-butila) (GUAN *et al.*, 1999). Então, isso sugere que o sítio ativo passa por carbonos terciários para poder formar esse tipo de ramo.

Diferentemente dos polietilenos produzidos com os catalisadores α -diimínicos de Pd, os polietilenos obtidos com os catalisadores α -diimínicos de Ni tem suas microestruturas variando entre cadeias altamente lineares a moderadamente ramificadas com predominância de ramos do tipo metila (JOHNSON *et al.*, 1995). No mecanismo de *chain-walking* dos catalisadores α -diimínicos derivados do Ni, o sítio ativo não pode passar por um carbono terciário e, por isso, não há formação de ramo sobre ramo (SIMON *et al.*, 2000).

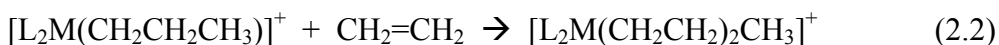
O mecanismo geral proposto para os catalisadores derivados do Ni ou Pd, mostrado na Figura 2.3, inclui a etapa de iniciação via coordenação de olefina no cátion metil diimínico I, seguida pela inserção migratória dentro da ligação metal-alquil e a formação de um novo complexo alquil III. Uma segunda olefina pode ligar-se a esta espécie formando o complexo IV, como mostra a rota A. Subseqüentes inserções de olefinas levam ao crescimento da cadeia e a formação de polietilenos lineares como mostra o complexo V. Alternativamente, o complexo III pode perder o hidrogênio- β para produzir o complexo VI. Esta espécie pode sofrer a reinserção com regioquímica oposta e produzir um ligante alquil ramificado, como mostra a rota B. Nesse, a

coordenação e inserção de olefina produz polietileno ramificado. O complexo VI pode sofrer deslocamento de modo associativo ou dissociativo da olefina ramificada pelo etileno para dar o complexo X, como mostra a rota C. Com essa transferência, a cadeia é terminada com a formação de uma olefina terminal e uma nova cadeia é iniciada (MUSAEV *et al.*, 1997). Como descrito acima, o mecanismo de *chain-walking* pode ser seccionado nas seguintes etapas:

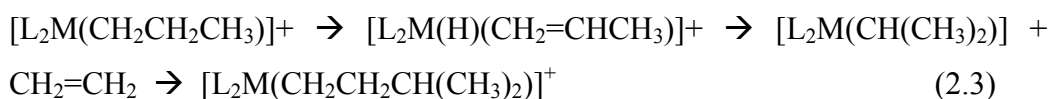
- ✓ Iniciação da cadeia (coordenação de olefina e inserção para o sítio ativo);



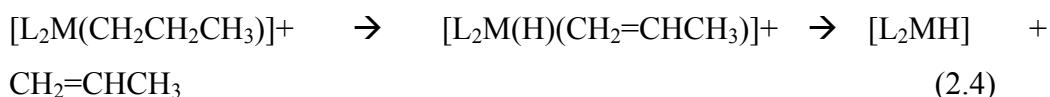
- ✓ Propagação da cadeia - **Rota A** (coordenação e inserção de olefina resultando em polímero linear em crescimento):



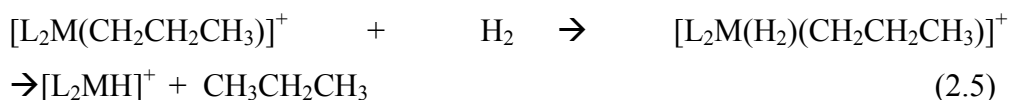
- ✓ Propagação da cadeia - **Rota B** (eliminação do hidrogênio-β e reinserção de olefina resultando em polímeros ramificados em crescimento):



- ✓ Terminação da cadeia ou transferência de cadeia (eliminação do hidrogênio-β e dissociação de olefina):



- ✓ Terminação da cadeia ou transferência de cadeia (hidrogenólise):



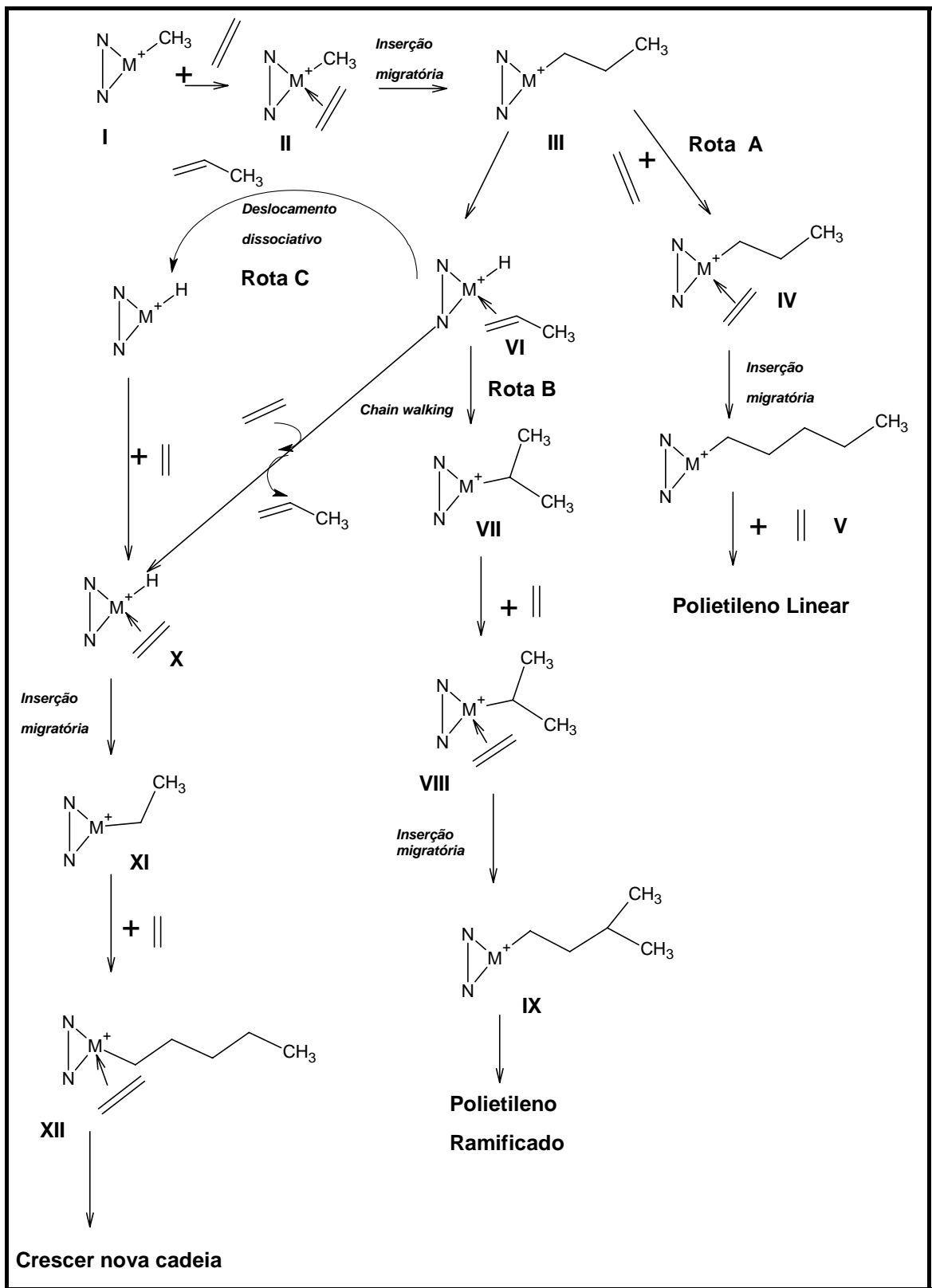


Figura 2.3: Mecanismo da reação de polimerização de etileno catalisada pelo α -diimínicos de Ni (II) ou Pd (II) (MUSAEV *et al.*, 1997).

2.4 Referências Bibliográficas

ESCHER, F.F.N., MAULER, R.S., SOUZA, R.F., 2001, “Control of Branch Formation in Ethylene Polymerization by a [Ni (α^3 -2-MeC₃H₄) (diimine)]PF₆/DEAC Catalyst System”, *Journal Of The Brazilian Chemical Society*, v. 12, n.1 (Jan), pp. 47-51.

FERREIRA Jr, L.C.J., NELE, M., CROSSETI, G.L. *et al.*, 2004, “Ethylene Polymerization with α -Diimine Ni Catalyst Activated by Ethyl Aluminum Sesquichloride”, *DECHEMA Monographs*, v. 138, pp. 261-265.

GALLAND, G.B., DE SOUZA, R.F., MAULER, R.S. *et al.*, 1999, “¹³C NMR Determination of the Composition of Linear Low-Density Polyethylene Obtained with [η^3 -Methallyl-nickel-diimine] PF₆ Complex “, *Macromolecules*, v. 32, n. 5 (Dec), pp. 1620-1625.

GUAN, Z., COTTS, P.M., MCCORD, E.F. *et al.*, 1999, “Chain Walking: A New Strategy to Control Polymer Topology”, *Science*, v. 283, n. 5410 (Mar) pp. 2059-2062.

HAMIELEC, A.E., SOARES, J.B.P, 1996, “Polymerization Reaction Engineering-Metallocene Catalysis”, *Progress in Polymer Science*, v. 21, n. 4, pp. 651-706.

ITTEL, S.D., JOHNSON, L.K., BROOKHART, M., 2002, “Late-Metal Catalysts for Ethylene Homo- and Copolymerization”, *Chemical Review*, v.100, n. 4 (Sep), pp. 1169-1203.

JOHNSON, L.K., KILLIAN, C.M., BROOKHART, M., 1995, “New Pd (II) - and Ni (II) - Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins”, *Journal American Chemical Society*, v.117, n. 23 (Mar), pp. 6414-6415.

KILLIAN, C.M., TEMPEL, D.J., JOHNSON, L.K. *et al.*, 1996, “Living Polymerization of α -Olefins Using Ni(II)- α -Diimine Catalysts, Synthesis of New Block Polymers Based on α -Olefins”, *Journal American Chemical Society*, v. 118, n. 23 (Jul), pp. 11664-11665.

MCCORD, E.F, MCLAIN, S. J., NELSON, L.T.J *et al.*,2001, “¹³C and 2D NMR Analysis of Propylene Polymers Made with α -Diimine Late Metal Catalysts”, *Journal American Chemical Society*, v. 34,n. 3 (Nov), pp. 362-371.

MUSAEV, D.G., FROESE, R.D.J., SVENSSON, M. *et al.*, 1997, “A Density Function Study of the Mechanism of the Diimine–Nickel-Catalized Ethylene Polymerization Reaction”, *Journal American Chemical Society*, v.119, n.2 (Aug), pp. 367-374.

SCHLEIS, T., SPANIOL, T.P., OKUDA, J. *et al.*, 1998, “Ethylene polymerization catalysts based on nickel (II) 1,4-diazadiene complexes: the influence of the 1,4-diazadiene backbone substituents on structure and reactivity”, *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 569, n. 1 (Apr), pp. 159-167.

SIMON, L.C., MAULER, R.S., DE SOUZA, R.F., 1999, “Effect of the Alkylaluminum Cocatalyst on Ethylene Polymerization by a Nickel–Diimine Complex”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 37, n.24 (Sep), pp. 4656-4663.

SIMON, L.C., SOARES, J. B. P., DE SOUZA, R. F., 2000, “Monte-Carlo Simulation of Branching Distribution in Ni-Diimine Catalyzed Polyethylene”, *AIChE Journal*, v. 46,n. 2 (Jun), pp. 1234- 1240.

YE, Z.B, ALOBAIDI, F., ZU, S.P., 2004, “Melt rheological properties of branched polyethylenes produced with Pd- and Ni-diimine catalysts”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 205, n. 7 (May), pp. 897-906.

ZOU, H, MING, F., WU, Q. *et al.*, 2005, “Synthesis of Long-Chain-Branched Polyethylene by Ethylene Homopolymerization with a Novel nickel (II) α -Diimine Catalyst”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 43, n.7 (Feb), pp. 1325-1330.

CAPÍTULO 3

Modelagem Matemática da Cinética da Formação de Poliolefinas Ramificadas

3.1 Introdução

Este capítulo reporta uma breve revisão da literatura dos principais métodos utilizados na modelagem de sistemas poliméricos, com ênfase no método de Monte Carlo e na técnica de balanços populacionais e faz uma comparação entre esses métodos.

3.2 Modelagem da Cinética da Formação de Poliolefinas Ramificadas

As técnicas de modelagem vêm sendo utilizadas nas predições das distribuições de massas moleculares, ramos curtos e longos (SOARES, 2001). Diferentes técnicas de modelagem matemática têm sido usadas para descrever as microestruturas de poliolefinas (SOARES, 2004).

As principais técnicas usadas na modelagem da polimerização de α -olefinas são o método de Monte Carlo e o método de balanço populacional. Os balanços populacionais baseiam-se na realização de balanços de massa para todas as espécies presentes no meio reacional (cadeias vivas e mortas) de acordo com um mecanismo cinético estabelecido (SMAGALA e McCOY, 2006). O resultado, tipicamente, é um conjunto de equações diferenciais que são resolvidas para obter a completa distribuição das massas moleculares. As variáveis dos balanços podem ser multidimensionais, dimensões tais como: o tamanho da cadeia, a quantidade de ramificações e número de insaturações (FERREIRA, 2005). No entanto, para polímeros com alta massa molecular, o sistema de equações diferenciais pode ser muito grande, assim podendo demandar um grande tempo computacional para sua resolução. Para sua resolução, há

várias técnicas numéricas que podem ser usadas para resolver os sistemas de equações diferenciais oriundas dos balanços populacionais tais como: o método das distribuições instantâneas (SOARES, 2004), técnicas de discretização por classes de tamanho (FERREIRA, 2005), colocação ortogonal (NELE, 2002 apud FERREIRA, 2005), e de elementos finitos (FERREIRA, 2005) e o método dos momentos (SOARES, 2001).

A outra técnica consiste na aplicação de um método estocástico (Monte Carlo). Este método é usado para descrever a microestrutura das poliolefinas fornecendo informações sobre as cadeias individualmente construídas durante a simulação, usando um conjunto de probabilidades relacionadas às etapas do mecanismo cinético de polimerização. O modelo estocástico envolve a geração de números aleatórios, que são comparados com os parâmetros probabilísticos que representam a ocorrência das etapas do mecanismo cinético. Em princípio, todas as informações codificadas no mecanismo de polimerização podem ser geradas com um método estocástico (SOARES, 2004). Esse aspecto é muito importante, pois os métodos estocásticos podem ser vistos como as soluções de todas as dificuldades de modelagem, mas de fato apenas recupera as informações que estão implícitas no mecanismo da polimerização.

Inúmeros trabalhos têm reportado o uso do método estocástico na modelagem do mecanismo da cinética de polimerização de etileno usando os catalisadores metalocênicos (BEIGZADEH *et al.*, 1999, SIMON e SOARES, 2002, COSTEUX *et al.*, 2002, COSTEUX, 2003, HOEFSLOOT e IEDEMA, 2003). Por exemplo, o método estocástico foi usado para descrever a formação de ramos longos durante a polimerização de etileno com uma combinação de catalisadores, um metalocênico (sítio do tipo 1), que produz macromônmeros lineares, e um outro catalisador metalocênico com geometria restringida (CGR) (sítio do tipo 2), que produz macromônmeros lineares ou ramificados. Os ramos longos são formados quando o catalisador (CGR) incorpora o macromônmero (cadeia polimérica previamente construída, com uma insaturação em seu final). O modelo descreve as distribuições do comprimento da cadeia e o número de ramos longos de polietilenos obtidos com a combinação de dois catalisadores. A Figura 3.1 mostra o fluxograma do modelo estocástico (SIMON e SOARES, 2002), na qual, P_{p2} é a probabilidade de terminação, P_{LCB} é a probabilidade de inserção de macromônmeros e P_{m1} é a probabilidade de inserção de macromônmero do catalisador CGR. Esses três parâmetros foram usados para gerar as cadeias poliméricas.

O procedimento se inicia com a comparação da probabilidade de terminação com um número aleatório, ran , distribuído uniformemente entre 0 e 1. Se $\text{ran} < P_{p2}$, a cadeia termina. Caso contrário, ocorre à propagação e a próxima etapa seria a verificação do tipo de unidade a ser adicionado (macromonômero ou monômero). Se $\text{ran} > P_{LCB}$, um monômero é adicionado; em caso contrário, adiciona-se um macromonômero. A escolha do tipo de macromonômero é feita pelo parâmetro P_{m1} . Se $\text{ran} > P_{m1}$, o macromonômero adicionado é do sítio tipo 1. Então, o programa chama uma rotina que gera uma cadeia a partir do sítio ativo do tipo 1, e essa cadeia é adicionada como um macromonômero na cadeia em crescimento. Como esse macromonômero é linear, é somente necessário o comprimento da cadeia. Se $\text{ran} > P_{m1}$, escolhe-se um macromonômero (sítio tipo 2), este pode ser linear ou ramificado. Neste caso, uma das cadeias previamente formada a partir do sítio do tipo 2 é adicionada.

O conhecimento das informações estruturais é muito importante para estudar a relação entre a estrutura das cadeias e propriedades reais de uma resina polimérica. Por exemplo, simulações de Monte Carlo já foram usadas para gerar um conjunto de moléculas de polietilenos com ramos longos obtidos a partir de um catalisador metalocênico (BEIGZADEH *et al.*, 1999 apud COSTEUX *et al.*, 2002), cujas estruturas foram relacionadas com o comportamento reológico destas resinas (COSTEUX *et al.*, 2002). A cinética de polimerização das cadeias de polietilenos com ramos longos foi descrita na literatura. A Figura 3.2 mostra o algoritmo estocástico que prediz as estruturas ramificadas dos polietilenos obtidas com o catalisador metalocênico (simplex sítio); na qual P_p é a probabilidade de propagação e P_i é a probabilidade de inserção de monômero. Esses dois parâmetros foram usados para gerar as cadeias poliméricas. Em cada etapa de decisão, um número aleatório R uniformemente distribuído entre 0 e 1 é comparado com uma probabilidade do modelo para decidir entre dois possíveis resultados (propagação ou terminação). No caso de propagação, um monômero ou macromonômero é inserido na cadeia em crescimento e o processo é repetido até que o número total de cadeias tenha sido alcançado.

Outros trabalhos reportam o uso de modelos estocásticos na descrição das microestruturas dos polietilenos obtidos com os catalisadores metalocênicos (COSTEUX, 2003). No entanto, o uso da modelagem estocástica ainda é pouco utilizado no campo da polimerização. A Tabela 3.1 mostra a comparação entre os métodos citados.

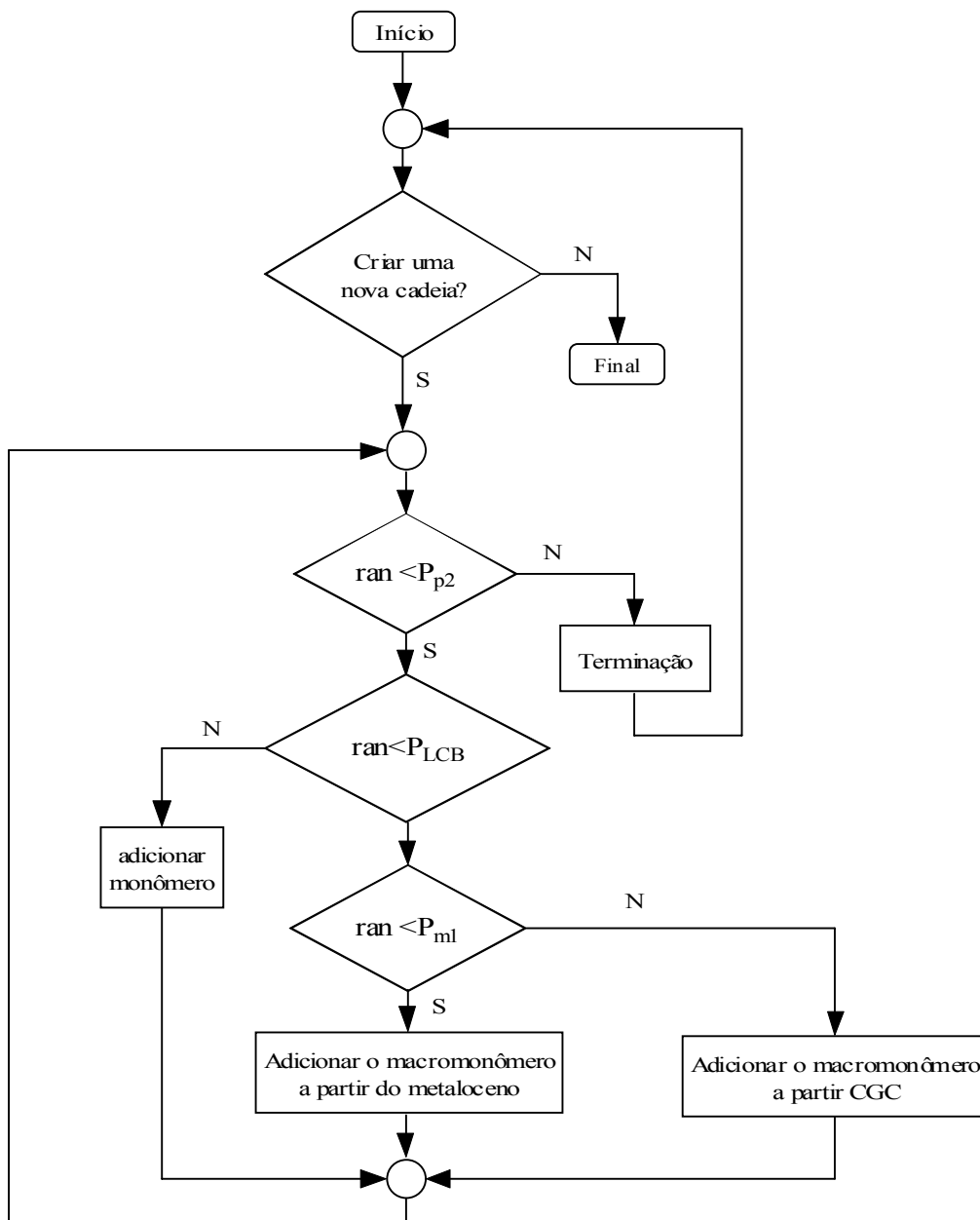


Figura 3.1: Algoritmo estocástico para simular a incorporação de macromônômeros e polimerização de etileno com a combinação de catalisadores (SIMON e SOARES, 2002).

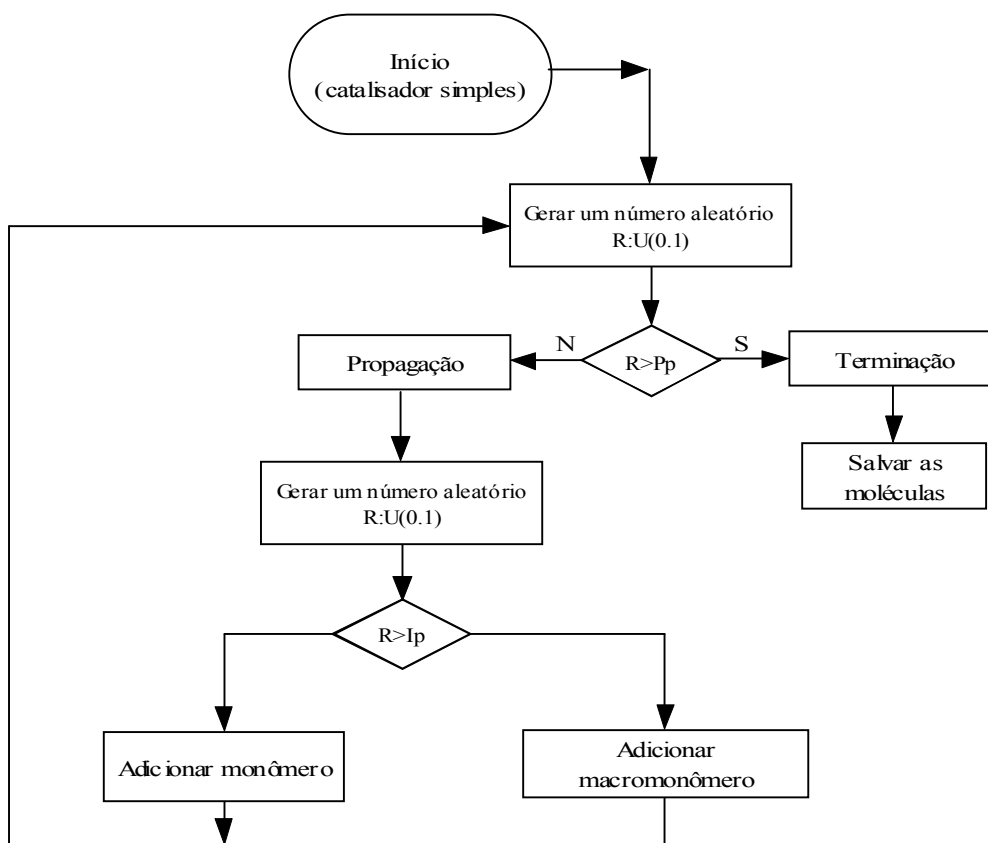


Figura 3.2: Algoritmo para simulações estocásticas (COSTEUX *et al.*, 2002).

Tabela 3.1: Comparação entre o método de Monte Carlo e de balanço populacional.

Tipo de Modelagem	Prós	Contra
Balancos Populacionais	Abordagem cinética clássica Aplicados em problemas no estado transiente e estacionário	Grande número de parâmetros a estimar Possibilidade de longo tempo para o desenvolvimento
Monte Carlo	Completa informação da microestrutura. Poucos parâmetros para representar o mecanismo cinético Fácil implementação	Abordagem típica no estado estacionário Tempo Computacional alto Possível dificuldade para explicar a variabilidade dos parâmetros

Devido ao custo computacional, as simulações estocásticas são menos preferíveis que as soluções analíticas dos balanços populacionais. Contudo, as simulações estocásticas podem ser uma boa opção quando se requer um detalhamento da microestrutura das cadeias. As soluções analíticas apresentadas pelo balanço

populacional descrevem as distribuições de ramos por número de cadeias, mas não discrimina entre as diferentes estruturas ramificadas (polímero do tipo pente versus dendrímeros, por exemplo). Essas informações são muito relevantes para prever certas propriedades reológicas e mecânicas de olefinas. Portanto, a modelagem estocástica pode ser considerada uma poderosa ferramenta, caso seja relevante o conhecimento das microestruturas. Aqui, o mais importante não é escolher qual dos métodos é melhor, mas utilizar cada método de acordo como o tipo de informação que se pretenda obter.

Durante o restante do trabalho, será utilizada a modelagem estocástica, pois será necessário conhecer as microestruturas, como objetivo de calcular propriedades conformacionais das cadeias poliméricas.

3.3 Referências Bibliográficas

BEIGZADEH, D., SOARES, J.B.P, HAMIELEC, A.E., 1999, “Recipes for synthesizing polyolefins with tailor-made molecular weight, polydispersity index, long-chain branching frequencies, and chemical composition using combined metallocene catalyst systems in a CSTR at steady state”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 71, n. 11(Mar), pp. 1753-1770.

COSTEUX, S., 2003, “Statistical Modeling of Randomly Branched Polymer Produced by Combination of Several Single-Site Catalysts: Toward Optimization of Melt Properties”, *Macromolecules*, v.36, n. 11 (Dec), pp. 4168-4187.

COSTEUX, S., ADAMS, P.W., BEIGZADEH, D., 2002, “Molecular Structure of Metallocene-Catalyzed Polyethylene: Rheologically Relevant Representation of Branching Architecture in Single Catalyst and Blended Systems”, *Macromolecules*, v. 35, n.7 (Jan), pp. 2514-2528.

FERREIRA Jr, L.C, 2005, *Modelagem da produção de poliolefinas ramificadas com catalisadores organometálicos*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

HOEFSLOOT, H.C.J., IEDEMA, P.D., 2003, "A Conditional Monte Carlo Method to Determine the Architectures of Metallocene Catalyzed Polyethylene", *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 12, n.7 (Jun), pp. 484-498.

SIMON, L.C., SOARES, J.B.P., 2002, "Polyethylene Made with Combinations of Single-Site-Type Catalysts: Monte Carlo Simulation of Long-Chain Branch Formation", *Macromolecular Theory and Simulation*, v.11, n. 2 (Feb), pp. 222-232.

SMAGALA, T.G, McCOY, B.J., 2006, "Population balance modeling of polymer branching and hyperbranching", *Chemical Engineering Science*, v. 61, n.1 (Jan), pp. 3-17.

SOARES, J.B.P, 2001, "Mathematical modelling of the microstructure of polyolefins made by coordination polymerization: a review", *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 14 (Jul), pp. 4131-4153.

SOARES, J.B.P, 2004, "Polyolefins with Long Chain Branches Made with Single-Site Coordination Catalysts: A Review of Mathematical Modeling Techniques for Polymer Microstructure", *Macromolecular Material and Engineering*, v.289, n.1 (Jan), pp.70-87.

CAPÍTULO 4

Simulação da Distribuição de Ramos dos Polietilenos Obtidos com Catalisadores α -Diimínicos de Ni (II)

4.1 Introdução

Apesar do amplo interesse nos catalisadores α -diimínicos de Ni, têm-se ainda poucos estudos publicados a respeito dos modelos cinéticos das reações de polimerização utilizando esses catalisadores. Os primeiros modelos capazes de prever a distribuição de ramificações nos polietilenos sintetizados a partir dos catalisadores α -diimínicos de Ni foram elaborados por Simon *et al.*, que usaram técnicas de simulação estocástica (SIMON *et al.*, 2000). O modelo estocástico que descreve o mecanismo cinético possui cinco parâmetros de entrada relacionados à probabilidade de ocorrência das etapas do mecanismo de *chain-walking*, para crescimento e terminação da cadeia, tais como: a etapa de eliminação do hidrogênio- β , de isomerização (reinscrição do hidrogênio dentro da cadeia polimérica com regioquímica oposta), de *chain-walking* para frente, de favorecimento de metila e a da transferência de cadeia. O modelo estocástico desenvolvido forneceu uma boa descrição dos dados experimentais e mostrou as distribuições das ramificações em uma determinada condição experimental. Para prever as distribuições das ramificações em um amplo intervalo de condições de polimerização, correlacionaram-se os parâmetros do modelo com a concentração do monômero e com a temperatura, ajustando-se os parâmetros probabilísticos com os dados da distribuição de ramos de um particular catalisador α -diimínico de Ni (SIMON *et al.*, 2001). As distribuições das ramificações desses polietilenos podem também ser obtidas através do método de balanço populacional (SIMON *et al.*, 2000).

O modelo desenvolvido por Simon *et al.* (2000) foi tomado como referência básica e será apresentado à implementação do algoritmo estocástico desenvolvido nesta dissertação nas próximas seções. Na Seção 4.2, expõem-se as considerações

mecanísticas com base nas observações experimentais, a Seção 4.3 reporta os parâmetros do modelo, a Seção 4.4 descreve as etapas do algoritmo proposto para o mecanismo de polimerização de etileno usando o catalisador α -diimínico de Ni. Finalmente, na Seção 4.5, reporta a implementação, os resultados e a discussão.

4.2 Mecanismo de *Chain-walking*

Os catalisadores α -diimínicos de Ni podem produzir polietilenos com controlado grau de ramos curtos. Essa característica deve-se ao mecanismo de *chain-walking* que pode ocorrer durante a polimerização com esses catalisadores. No mecanismo de *chain-walking*, o sítio ativo move-se ao longo da cadeia polimérica em crescimento. O processo inicia quando ocorre a eliminação do hidrogênio- β seguida pela reinserção, isto é, mudança na regioquímica do hidrogênio- β ao invés da adição de um monômero. Neste processo, o sítio ativo move-se a partir do carbono terminal para carbonos mais internos da cadeia polimérica. Essa etapa do mecanismo pode repetir-se várias vezes antes da adição do monômero ou da terminação da cadeia (JOHNSON *et al.*, 1995; SCHLEIS *et al.*, 1998; SIMON *et al.*, 1999). A inserção do monômero após o mecanismo de *chain-walking* levará à formação de um ramo. A Figura 4.1 apresenta um esquema simplificado desse mecanismo.

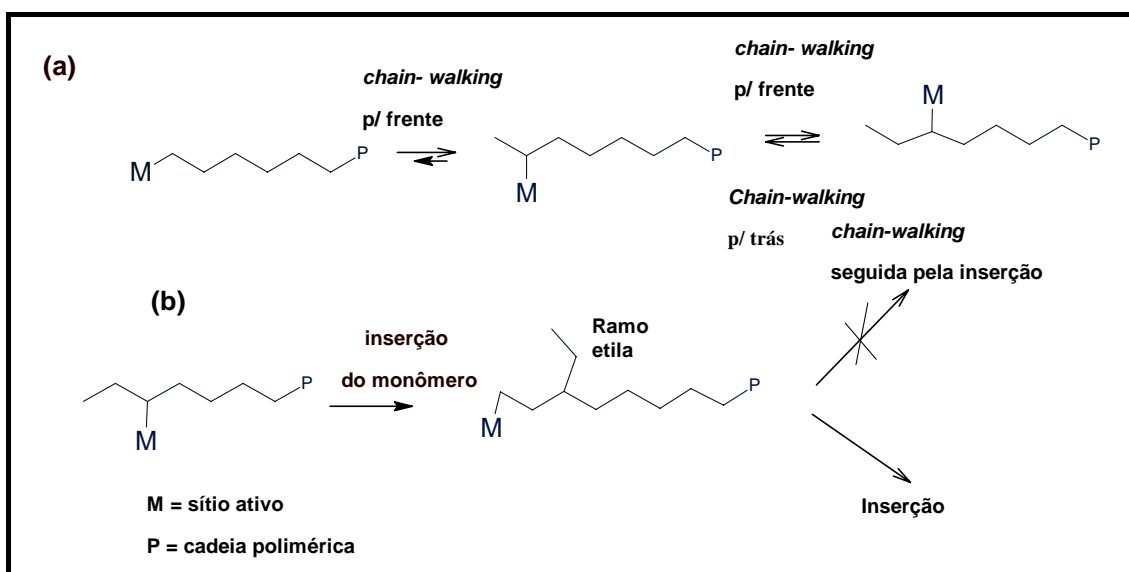


Figura 4.1: Mecanismo de *chain-walking* (SIMON *et al.*, 2000): a – *Chain-walking* pode ocorrer em ambas as direções; b – *Chain-walking* não ocorre imediatamente depois da formação do ramo.

O mecanismo de *chain-walking* pode ocorrer em ambas direções, a partir de um carbono terminal para o interior da cadeia ou a partir de quaisquer carbonos internos em direção ao carbono terminal.

A partir de observações experimentais, verificou-se que não há evidências de ramos sobre ramo e de ramos ligados a carbonos consecutivos ou separados por somente um átomo de carbono (JURKIERWICZ *et al.*, 1999; GALLAND *et al.*, 1999). Então, a partir dessas evidências é improvável que o sítio ativo migre para o segundo carbono mais próximo ao último carbono terciário.

4.3 Descrição do modelo

Os parâmetros de entrada do modelo estocástico desenvolvido para simular a distribuição de ramos dos polietilenos sintetizados com os catalisadores α -diimínicos de Ni são descritos a seguir (SIMON *et al.*, 2000):

- r_n - número médio de inserções;
- P_β - probabilidade de transferência do hidrogênio- β ;
- P_i - probabilidade de isomerização;
- P_f - probabilidade de caminhar para frente;
- P_m - probabilidade de favorecer metila;

A probabilidade da terminação (P_t) da cadeia é obtida a partir de r_n (SIMON *et al.*, 2000), como mostram as Equações (4.1) e (4.2):

$$r_n = \frac{1}{P_\beta P_t}. \quad (4.1)$$

Então,

$$P_t = \frac{1}{P_\beta r_n}. \quad (4.2)$$

A etapa descrita pelo parâmetro P_β está reportada na Figura 4.2.

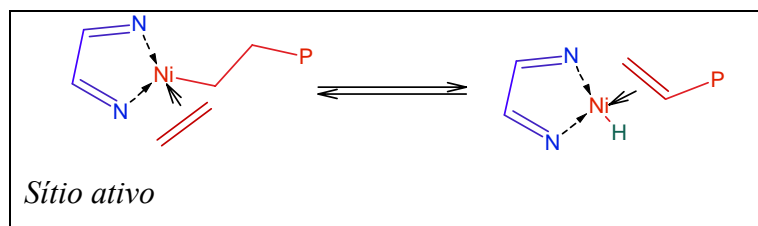


Figura 4.2: Eliminação do hidrogênio- β (SIMON *et al.*, 2000)

A espécie hidrogênio-níquel coordenada a uma cadeia polimérica com o final insaturado está apta para iniciar o processo de *chain-walking*. Para que este processo ocorra, é necessária uma isomerização sem transferência de cadeia (eliminação/reinserção do hidrogênio- β). O parâmetro P_i descreve essa isomerização. A Figura 4.3 mostra o processo de isomerização e o movimento do sítio ativo pela cadeia polimérica.

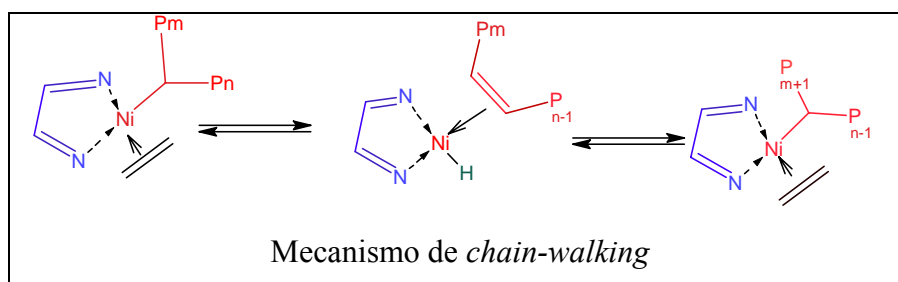


Figura 4.3: Etapa de isomerização e chain-walking para frente (SIMON *et al.*, 2000).

O sítio ativo move-se em ambas direções ao longo da cadeia polimérica (para posições internas ou para o final da cadeia) durante o processo de *chain-walking*. Este movimento é descrito pelo parâmetro P_f , que é a probabilidade do sítio ativo caminhar para posições internas a partir do final da cadeia. De acordo com os dados experimentais da distribuição de ramos para esses sistemas catalíticos (JURKIERWICZ *et al.*, 1999; GALLAND *et al.*, 1999), o número de metilas é sempre predominante, então, introduz-se um parâmetro para descrever o favorecimento do ramo metila, que é o parâmetro P_m (Figura. 4.4).

A Figura 4.5 ilustra um simplificado fluxograma usado para descrever a sequência de eventos do modelo. O fluxograma mais detalhado é dado na Figura 4.6.

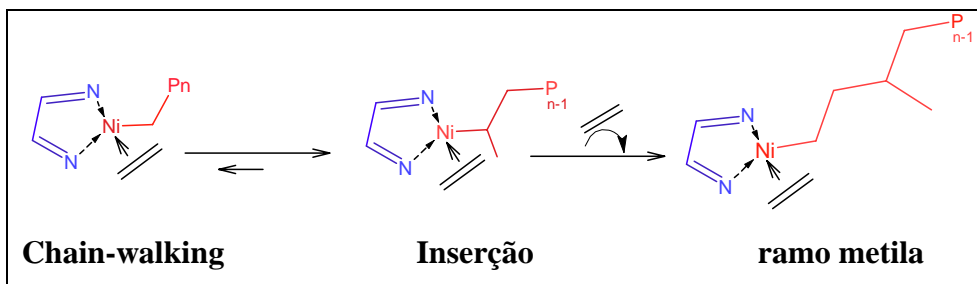


Figura 4.4: *Chain-walking* para frente e formação de metila (SIMON *et al.*, 2000).

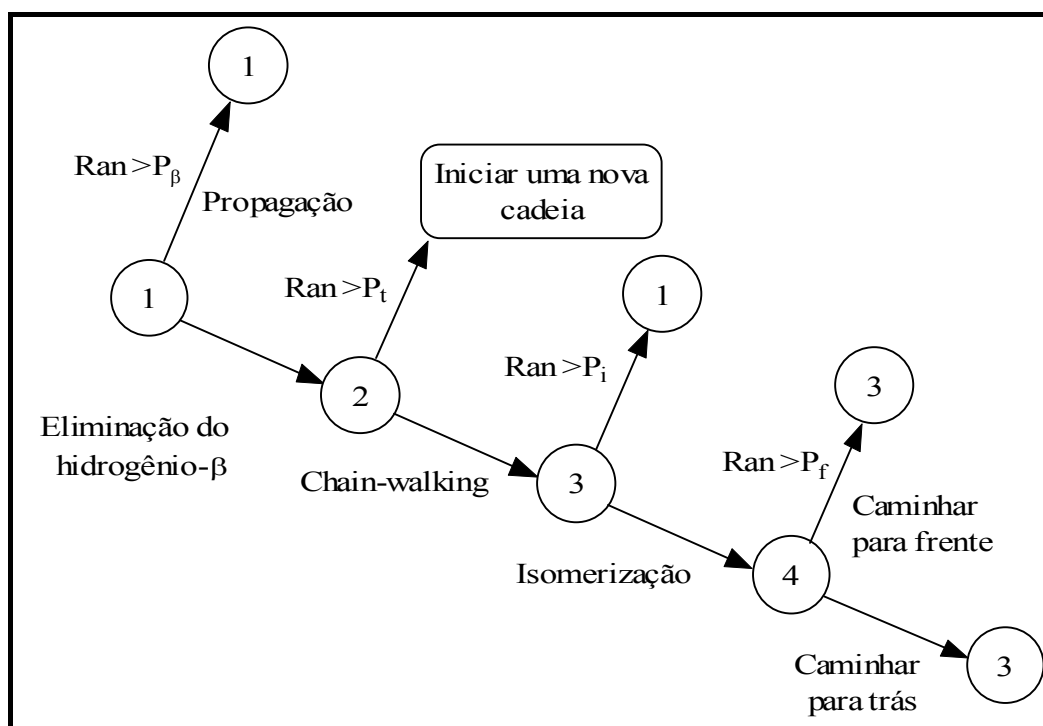


Figura 4.5: Sequências de eventos durante a simulação estocástica do mecanismo de *chain-walking* (SIMON *et al.*, 2000).

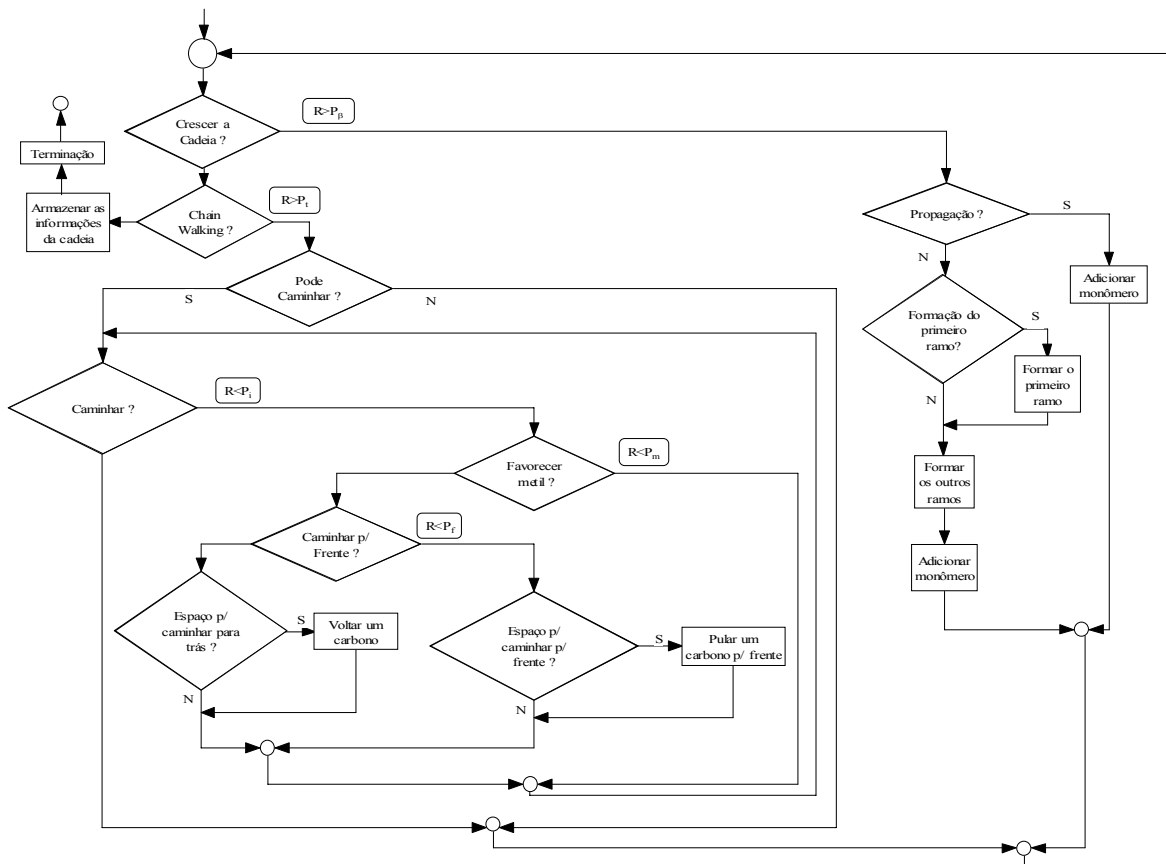


Figura 4.6: Programa computacional para a simulação estocástica (SIMON *et al.*,2000).

4.4 Explicação das etapas do modelo estocástico de SIMON *et al.* (2000).

Um número aleatório, R , de distribuição uniforme entre 0 e 1 é gerado para decidir entre dois possíveis resultados de uma etapa elementar. Os números observados na Figura 4.5 indicam um gerador de números aleatórios. Se $R > P_{\beta}$, um monômero é adicionado na cadeia polimérica e o gerador aleatório é chamado novamente. Se $R \leq P_{\beta}$, ocorre a eliminação do hidrogênio- β e o gerador aleatório é chamado para decidir entre as duas próximas etapas. Se $R < P_t$, ocorre à terminação da cadeia e todas informações estruturais são armazenadas e uma nova cadeia é iniciada até que o número total de cadeias tenha sido alcançado. Se $R > P_t$, pode ocorrer o mecanismo de *chain-walking*. Primeiramente, testa-se a viabilidade do mecanismo de *chain-walking* (o número mínimo de carbonos fixado entre os ramos é 2 e não há formação de ramo sobre ramo) de acordo com os informações experimentais da estrutura polimérica.

Se o *chain-walking* é viável, um número aleatório é gerado para testar a probabilidade de isomerização. Se $R > P_i$, não ocorre isomerização e o programa retorna para a etapa de inserção do monômero. Se $R < P_i$, o sítio ativo pode caminhar para frente (em direção às posições mais internas) ou para trás (em direção ao final da cadeia), de acordo com a decisão tomada pela geração do próximo número aleatório. Se $R < P_f$, o sítio ativo caminha em direção às posições internas (afasta-se do final da cadeia) caso haja espaço para caminhar. Caso contrário, o sítio move-se na direção oposta.

O valor do parâmetro P_f para uma posição acima do quinto carbono a partir do final da cadeia tem um valor fixo e igual a 0,5, ou seja, não há preferência na direção do *chain-walking*. Depois de uma etapa *chain-walking*, o programa retorna para etapa de decisão da probabilidade de isomerização e o processo é repetido até $R > P_i$. O parâmetro P_m é usado para aumentar o número de ramos metila sobre os outros tipos de ramos. Se o sítio ativo estiver em uma posição favorável para a formação do ramo metila (segundo carbono a partir do final da cadeia) e $R < P_m$, o mecanismo de *chain-walking* é evitado e o ramo metila é formado caso haja inserção de monômero naquela posição.

A análise da sensibilidade dos valores dos parâmetros probabilísticos do modelo foi descrita na literatura (SIMON *et al.* 2000). De acordo com esta análise, aumentando-se o valor de P_β , aumenta-se o número total de ramos. O aumento do valor de P_i decresce a razão entre os ramos com n carbonos e os ramos de $n+1$ carbonos para um valor próximo de um. Aumentado o valor de P_f , aumenta-se o conteúdo total de ramos e produz-se uma distribuição de ramos mais uniformes. Finalmente, aumentando o valor de P_m , aumenta-se à quantidade de ramos do tipo metila, sem qualquer efeito sobre a quantidade total de ramos.

O algoritmo proposto por Simon *et al.* (2000) que simula o mecanismo de *chain-walking* foi implementado. Neste trabalho, considerou-se a geração de 1000 cadeias de polietileno. A distribuição de ramos resultante é a média das distribuições de todos os polímeros gerados e a base de cálculo utilizada foi a de número de ramos por 1000 átomos de carbonos da cadeia principal. O programa computacional que simula esse mecanismo de polimerização foi implementado em linguagem computacional Fortran 90 e as simulações foram realizadas em um computador do tipo Pentium IV (processador Intel) de 32 bits, CPU de 2.0 GHz e 256 MB de memória RAM.

4.5 Resultados e Discussões

As Tabelas 4.1 a 4.6 comparam os resultados obtidos nas simulações estocásticas reportadas por Simon *et al.* (2001) com as simulações obtidas neste trabalho. Os resultados provenientes das simulações são comparados com os resultados experimentais (SIMON *et al.*, 2001) em diferentes temperaturas (T) e/ou concentrações de monômeros ([Etileno]). Observa-se que as distribuições de ramos obtidas neste trabalho estão em concordância com as distribuições das ramificações experimentais (SIMON *et al.*, 2001) dos polietilenos formados com o sistema catalítico em estudo e com as distribuições de ramos resultantes das simulações estocásticas do mesmo catalisador obtidas na literatura nas mesmas condições experimentais.

As pequenas discrepâncias apresentadas entre os dados reportados por Simon *et al.* e os reproduzidos neste trabalho possivelmente se devem a alguns detalhes de implementação como, por exemplo, o algoritmo proposto por Simon *et al.* (2000) não descreve a respeito do sítio ativo poder caminhar livremente pela cadeia polimérica sem restrições quando ainda não há ramificações. Também não há uma descrição do tamanho mínimo da cadeia para que ocorra a formação dos ramos. Na implementação do algoritmo, procurou-se dar o máximo de aleatoriedade, porém, respeitando as restrições experimentais citadas anteriormente. As probabilidades do modelo foram ajustadas aos dados experimentais por tentativa e erro (SIMON *et al.*, 2000). Portanto, a solução não é única e um melhor ajuste poderia ser obtido utilizando uma rotina de otimização. No entanto, o objetivo desta parte do trabalho é somente reproduzir o algoritmo que simula o mecanismo de *chain-walking* para posteriormente utilizar as informações das microestruturas das cadeias para o cálculo de outras propriedades.

4.6 Conclusão

O algoritmo proposto por Simon *et al.* (2000) foi implementado e os resultados obtidos estão em boa concordância com os resultados da literatura. Em particular, o mecanismo de *chain-walking* foi corretamente implementado, apesar da falta de algumas informações discutidas anteriormente, permitindo assim, estender este algoritmo para descrever a polimerização de outras α -olefinas com os catalisadores α -diimínicos de Ni ou Pd como será reportado nos próximos capítulos.

Tabela 4.1: Comparação entre as distribuições de ramos obtidas a partir de dados experimentais ($T= 30^{\circ}\text{C}$ e $[\text{Etileno}] = 0,42 \text{ mol/L}$) e os simulados por Simon *et al.* (2001) com os reproduzidos neste trabalho ($P_{\beta} = 0,12$; $P_i = 0,886$; $P_f = 0,75$; $P_m = 0,88$).

Tipo de Ramo	RMN ^{13}C (SIMON <i>et al.</i> , 2001) (Ramos/1000C)	Simon <i>et al.</i> (2001) (Ramos/1000C)	Santos (Ramos/1000C)
Metil	34	34,4	34,2
Etil	3,2	3,4	3,4
Propil	2,3	2,8	2,9
Butil	2,3	2,4	2,5
Pentil	1,5	2,5	2,5
Hexil	7,7	5,4	5,5
Total	50,9	50,9	51

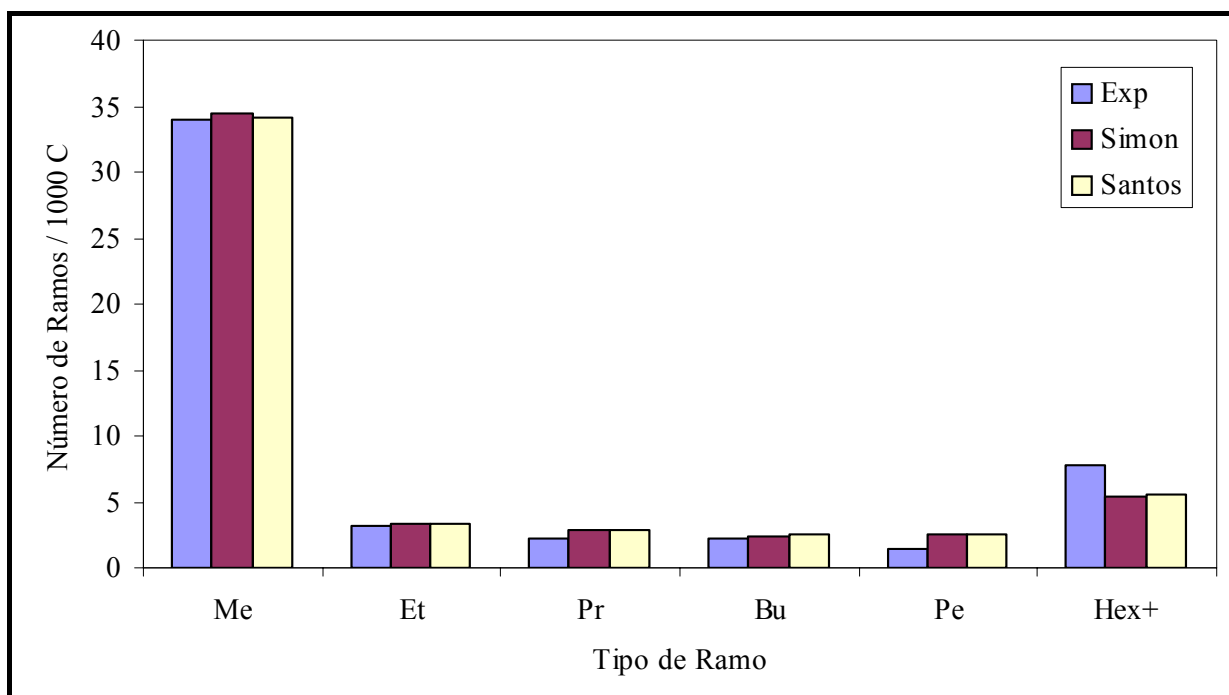


Figura 4.7: Comparação das distribuições de ramos ($P_{\beta} = 0,12$; $P_i = 0,886$; $P_f = 0,75$; $P_m = 0,88$).

Tabela 4.2: Comparação entre as distribuições de ramos obtidas a partir dos dados experimentais ($T= 30^{\circ}\text{C}$ e $[\text{Etileno}] = 2,35 \text{ mol/L}$) e os simulados reportados por Simon *et al.* (2001) com os reproduzidos neste trabalho ($P_{\beta} = 0,033$; $P_i = 0,89$; $P_f = 0,5$; $P_m = 0,88$).

Tipo de Ramo	RMN ^{13}C (SIMON <i>et al.</i> , 2001) (Ramos/1000C)	Simon <i>et al.</i> (2001) (Ramos/1000C)	Santos (Ramos/1000C)
Metil	10,1	10,1	10,2
Etil	0,9	0,7	0,7
Propil	0,5	0,4	0,4
Butil	0,3	0,3	0,3
Pentil	0,0	0,2	0,2
Hexil	0,2	0,5	0,3
Total	12,1	12,2	12,1

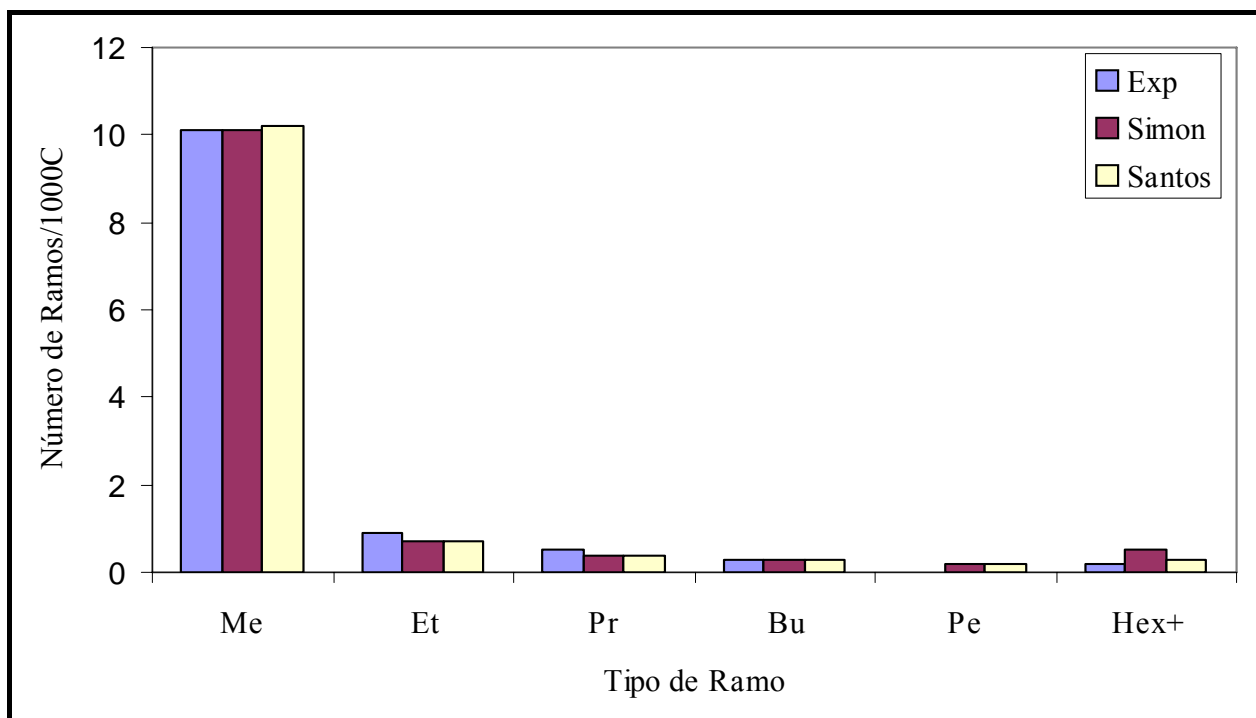


Figura 4.8: Comparação das distribuições de ramos ($P_{\beta}=0,033$; $P_i=0,89$; $P_f =0,5$; $P_m=0,88$).

Tabela 4.3: Comparação entre as distribuições de ramos obtidas a partir dos dados experimentais ($T= 40^{\circ}\text{C}$ e $[\text{Etileno}] = 0,35 \text{ mol/L}$) e os simulados reportados por Simon *et al.* (2001) com os reproduzidos neste trabalho ($P_{\beta} = 0,152$; $P_i = 0,88$; $P_f = 0,82$; $P_m = 0,88$).

Tipo de Ramo	RMN ^{13}C (SIMON <i>et al.</i> , 2001) (Ramos/1000C)	Simon <i>et al.</i> (2001) (Ramos/1000C)	Santos (Ramos/1000C)
Metil	43,7	42,9	42,4
Etil	4,2	4,5	4,4
Propil	3,7	3,8	3,9
Butil	3,5	3,2	3,5
Pentil	2,8	3,8	3,8
Hexil	11,2	7,9	8,3
Total	69,2	66,1	66,3

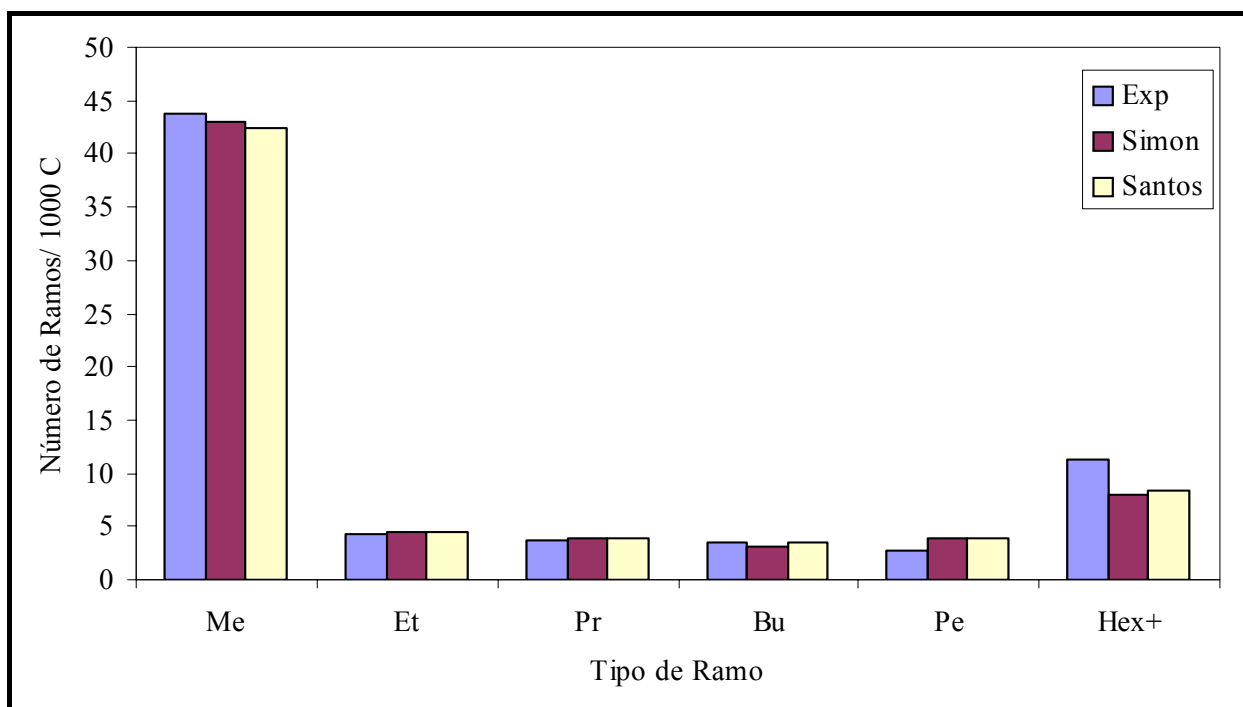


Figura 4.9: Comparação das distribuições de ramos ($P_{\beta}=0,152$; $P_i=0,88$; $P_f =0,82$; $P_m=0,88$).

Tabela 4.4: Comparação entre as distribuições de ramos obtidos a partir dos dados experimentais ($T= 50^{\circ}\text{C}$ e $[E] = 0,32 \text{ mol/L}$) e os simulados reportados por Simon *et al.* (2001) com os reproduzidos neste trabalho ($P_{\beta} = 0,21$; $P_i = 0,87$; $P_f = 0,8$; $P_m = 0,8$).

Tipo de Ramo	RMN ^{13}C (SIMON <i>et al.</i> , 2001) (Ramos/1000C)	Simon <i>et al.</i> (2001) (Ramos/1000C)	Santos (Ramos/1000C)
Metil	56,3	52,3	52,0
Etil	5,7	8,5	8,8
Propil	4,9	7	7,5
Butil	4,4	5,6	6,5
Pentil	4,1	6,1	6,2
Hexil	13,4	11,1	12,4
Total	88,8	90,6	93,4

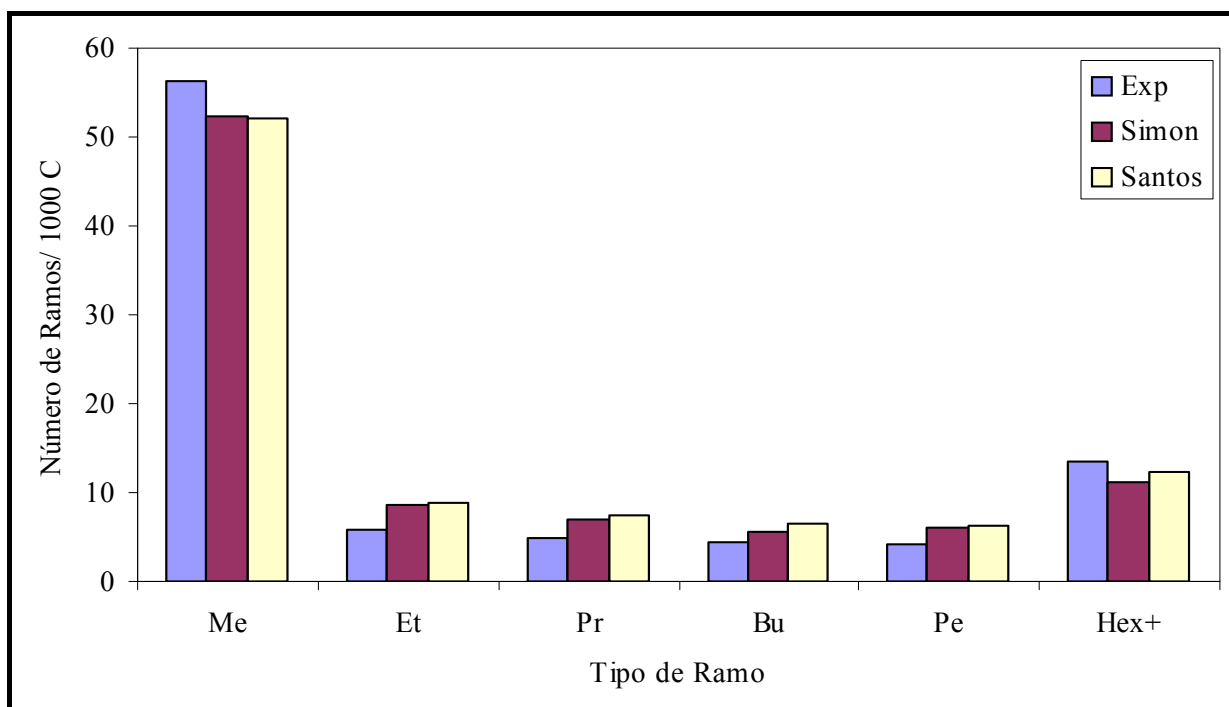


Figura 4.10: Comparação das distribuições de ramos ($P_{\beta}=0,21$; $P_i=0,87$; $P_f =0,8$; $P_m=0,8$).

Tabela 4.5: Comparação entre a distribuição de ramos obtidos a partir dos dados experimentais ($T= 50^{\circ}\text{C}$ e $[\text{Etileno}] = 2,34 \text{ mol/L}$) e simulados reportados por Simon *et al.* (2001) com os reproduzidos neste trabalho ($P_{\beta} = 0,07$; $P_i = 0,94$, $P_f = 0,55$; $P_m = 0,895$).

Tipo de Ramo	RMN ^{13}C (SIMON <i>et al.</i> , 2001) (Ramos/1000 C)	Simon <i>et al.</i> (2001) (Ramos/1000 C)	Santos (Ramos/1000 C)
Metil	22,3	22,4	22,4
Etil	2,0	1,8	1,8
Propil	1,2	1,3	1,4
Butil	1,1	1,0	1,1
Pentil	1,0	0,8	0,9
Hexil	1,5	2,2	2,1
Total	29	29,5	29,7

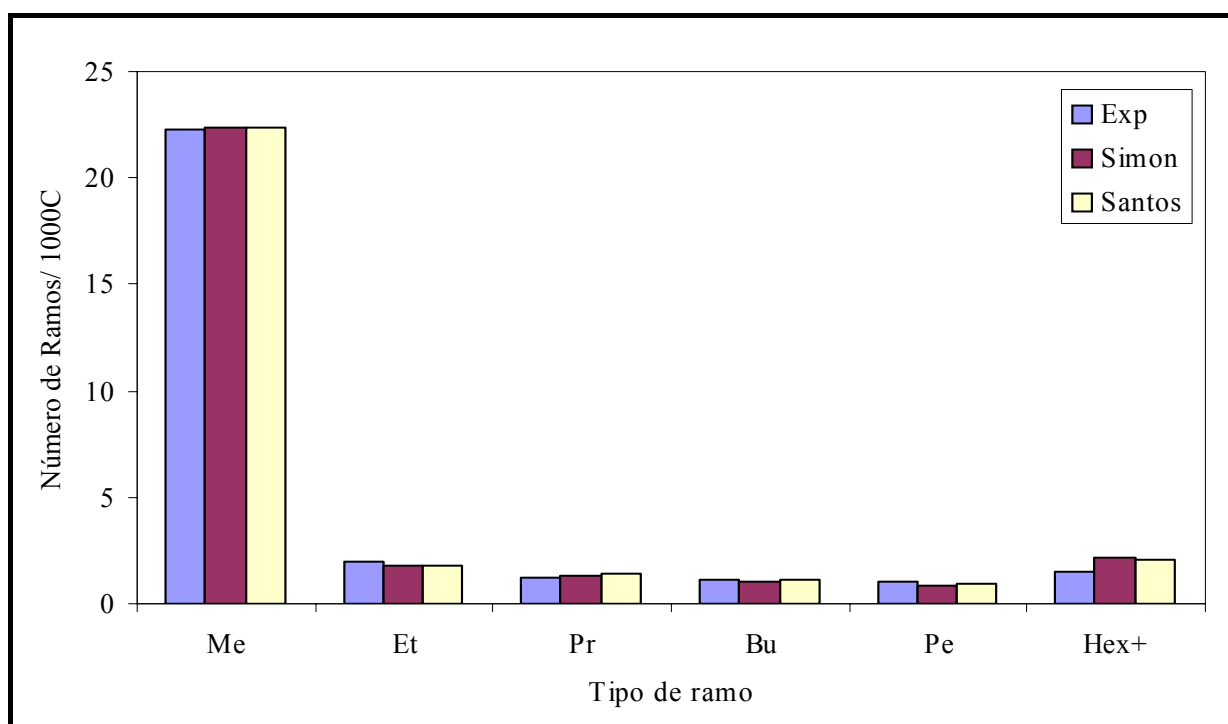


Figura 4.11: Comparação das distribuições de ramos ($P_{\beta}=0,07$; $P_i=0,97$; $P_f=0,55$; $P_m=0,895$).

Tabela 4.6: Comparação entre as distribuições de ramos obtidos a partir dos dados experimentais ($T= 50^{\circ}\text{C}$ e $[\text{Etileno}] = 2,87 \text{ mol/L}$) e os simulados reportados por Simon *et al.* (2001) com os reproduzidos neste trabalho ($P_{\beta} = 0,0548$; $P_i = 0,94$; $P_f = 0,53$; $P_m = 0,915$).

Tipo de ramo	RMN ^{13}C (SIMON <i>et al.</i> , 2001) (Ramos/1000C)	Simon <i>et al.</i> (2001) (Ramos/1000C)	Santos (Ramos/1000C)
Metil	19	18,6	18,6
Etil	0,7	1,1	1,2
Propil	0,5	0,8	0,9
Butil	0,3	0,6	0,7
Pentil	0,2	0,5	0,5
Hexil	0,5	1,3	1,2
Total	21,1	22,9	23,1

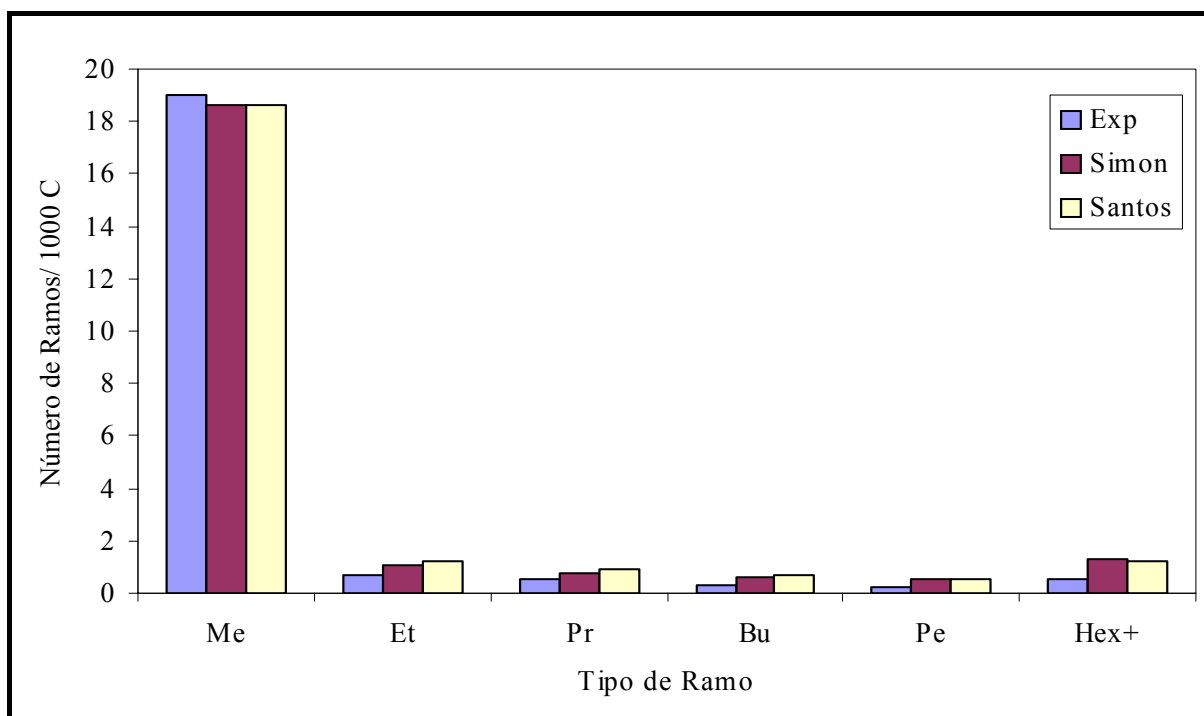


Figura 4.12: Comparação das distribuições de ramos ($P_{\beta}=0,0548$; $P_i=0,94$; $P_f=0,53$, $P_m=0,915$).

4.7 Referências Bibliográficas

GALLAND, G.B., DE SOUZA, R. F., MAULER, R.S. *et al.*, 1999, “ ^{13}C NMR Determination of the Composition of Linear Low-Density Polyethylene Obtained with $[\eta^3\text{-3-Methallyl-nickel-diiimine}]\text{PF}_6$ Complex”, *Macromolecules*, v. 32, n. 5 (Dec), 1620-1625.

JOHNSON, L.K., KILLIAN, C.M., BROOKHART, M., 1995, “New Pd (II) - and Ni (II)- Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins”, *Journal American Chemical Society*, v.117, n. 23 (Mar), pp. 6414-6415.

JURKIEWICZ, A., EILERTS, N.W., HSIED, E.T., 1999, “ ^{13}C NMR Characterization of Short Chain Branches of Nickel Catalyzed Polyethylene”, *Macromolecules*, v. 32, n. 17 (Aug), pp. 5471-5476.

SCHLEIS, T., SPANIOL, T.P., OKUDA, J. *et al.*, 1998, “Ethylene polymerization catalysts based on nickel (II) 1, 4-diazadiene complexes: the influence of the 1, 4-diazadiene backbone substituents on structure and reactivity”, *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 569, n.1. (Apr), pp. 159-167.

SIMON, L.C., MAULER, R.S., DE SOUZA, R.F., 1999, “Effect of the Alkylaluminum Cocatalyst on Ethylene Polymerization by a Nickel–Diimine Complex”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 37, n.24 (Sep),pp. 4656-4663.

SIMON, L.C., SOARES, J.B.P., DE SOUZA, R. F., 2000, “Monte-Carlo Simulation of Branching Distribution in Ni-Diimine Catalyzed Polyethylene”, *AIChE Journal*, v. 46,n. 2, (Jun), pp. 1234- 1240.

SIMON, L.C., WILLIANS, C.P., SOARES, J.B.P. *et al.*, 2001, “Effect of polymerization temperature and pressure on the microstructure of Ni-diiimine-catalyzed polyethylene: parameter identification for Monte-Carlo simulation”, *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 13 (Jul), pp. 4181- 4190.

Capítulo 5

Simulação da Distribuição de Ramos dos Poli(α -olefinas) Obtidos com Catalisadores α -Diimínicos de Ni (II)

5.1 Introdução

Os catalisadores de metais de transição α -diimínicos de Ni (II) e Pd (II) produzem poli(α -olefinas) que exibem propriedades estruturais diferentes daquelas preparadas por catalisadores tradicionais (ITTEL *et al.*, 2000). Os catalisadores α -diimínicos de Ni (II) podem polimerizar α -olefinas a polímeros de altas massas moleculares com microestruturas atípicas (JOHNSON *et al.*, 1995). Por exemplo, polipropilenos preparados com catalisadores α -diimínicos apresentam vários ramos (ramos longos, ramo sobre ramo, ramos do tipo isobutila e também a ocorrência do fenômeno 1,3-*enchainment*) diferentes daqueles sintetizados com os catalisadores tradicionais (McCORD *et al.*, 2001). O fenômeno 1,3-*enchainment* é observado quando ocorre uma inserção do tipo 2,1 seguida de *chain-walking* do sítio ativo para o final do monômero, como apresentado na Figura 5.1. Este fenômeno promove um “esticamento” da cadeia, aumentando a quantidade de segmentos lineares.

A explicação para a formação dessas estruturas incomuns baseia-se no mecanismo de *chain-walking*. Durante a polimerização, podem ocorrer inserções de α -olefinas de modo 2,1 e, após a migração do sítio catalítico para o carbono terminal ω (1, ω *enchainment*) da α -olefina, podem ocorrer inserções subseqüentes na posição ω (KILLIAN *et al.*, 1996). No mecanismo da polimerização de α -olefinas usando os catalisadores α -diimínicos derivados do Pd, inserções em carbonos secundários não ocorrem. O sítio ativo migra até encontrar um carbono primário para poder inserir a α -olefina (JOHNSON *et al.*, 1995; McCORD *et al.*, 2001), como mostra a Figura 5.2.

Este capítulo descreve o mecanismo de polimerização da α -olefinas usando os catalisadores α -diimínicos de Ni e as distribuições de ramos obtidas pelo método estocástico.

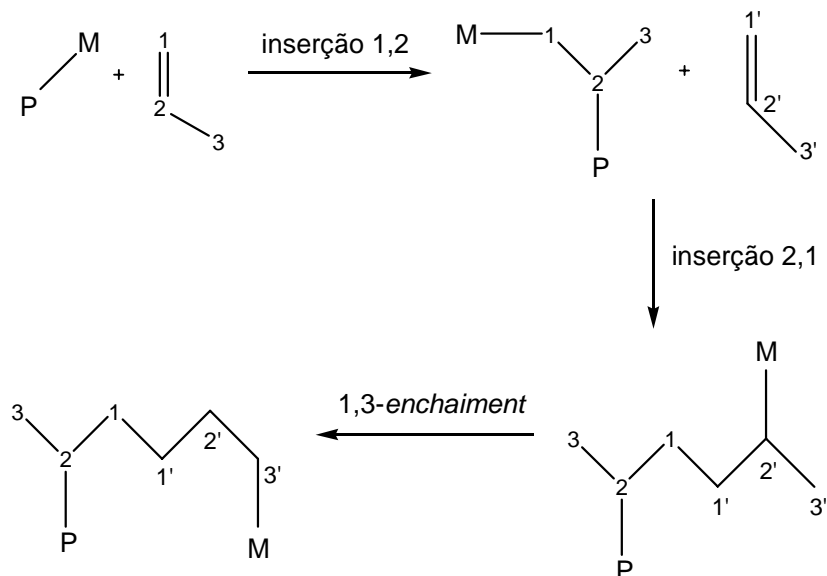


Figura 5.1: Fenômeno 1,3-enchainment durante a polimerização do propileno.

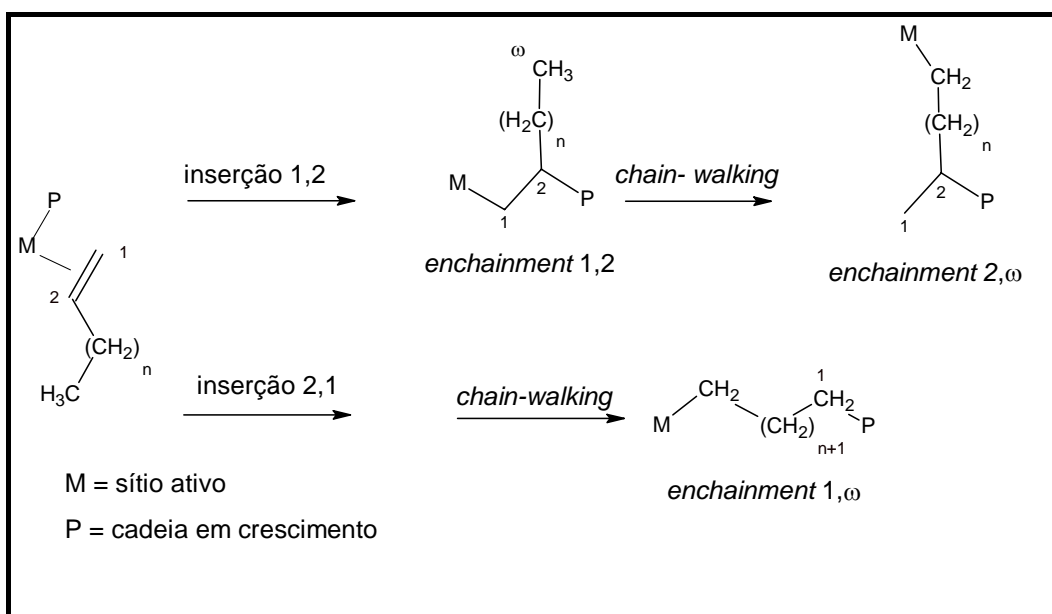


Figura 5.2: Mecanismo da polimerização das α -olefinas usando o catalisador diimínico de Pd (KILLIAN *et al.*, 1996).

A Seção 5.2 descreve o mecanismo de polimerização do propileno baseada em informações da literatura e a descrição do modelo estocástico visando à obtenção de informações da microestrutura dos polipropilenos formados.

A Seção 5.3 mostra o modelo estocástico que descreve a copolimerização eteno/propeno, que é um tipo de copolimerização ainda não reportado na literatura aberta. Finalmente, a Seção 5.4 reporta o mecanismo de polimerização do 1-hexeno e o modelo estocástico que simula o mecanismo.

5.1 Mecanismo *Chain-walking* para a Formação do Propileno

As microestruturas dos polipropilenos obtidos com os catalisadores Ziegler-Natta ou metallocenos são bem conhecidas (YOUNG e LOVELL, 1991). Alguns trabalhos vêm sendo recentemente publicados a respeito da formação dos polipropilenos com os catalisadores α -diimínicos, sendo reportada uma ampla análise das microestruturas dos vários polipropilenos formados (GALLAND *et al.*, 2004; McCORD *et al.*, 2001).

O estudo das microestruturas dos polipropilenos obtidos com os catalisadores α -diimínicos mostrou que os espectros de RMN¹³C desses polímeros são complexos e dependem do tipo de catalisador e das condições de polimerização (McCORD *et al.*, 2001). Observou-se que os espectros de RMN¹³C dos polipropilenos sintetizados com os catalisadores α -diimínicos de Pd (II) diferem dos polipropilenos obtidos com os catalisadores α -diimínicos de Ni.

Nos catalisadores α -diimínicos derivados de Pd, as inserções ocorrem somente em carbonos primários e os polímeros obtidos apresentam estruturas ramificadas com ramos do tipo metila, butila, hexil⁺, 2-metilhexil⁺ (ramos que têm em seus finais um grupo isopropil e possuem no mínimo três metilenos entre os metinos) e isobutila. As seqüências de metilenos entre os ramos metilas são números discretos (4, 7 e ramos metilas isolados), ou seja, não há formação de ramos metilas adjacentes. No sistema catalítico α -diimínico de Ni todos os valores de n em (CH₂)_n (n = 0, 1, 2, 3, 4, 5⁺, 6⁺ e 7⁺) foram observados e também observaram-se inserções em carbonos secundários como mostrado na Figura 5.2. Então, nos catalisadores derivados do Ni, todas as estruturas são observadas, as inserções são do tipo 1,2 ou 2,1, e há inserções em

carbonos secundários, aumentando a complexidade das microestruturas que podem ser obtidas.

Os polipropilenos obtidos com os catalisadores α -diimínicos de Ni (II) exibem um baixo nível de *chain-walking* devido ao fato das inserções 1,2 ocorrerem predominantemente. Nesse sistema catalítico, quando a inserção 2,1 ocorre, 57% das vezes as cadeias sofrem o fenômeno de *chain-straighening*, neste o sítio ativo caminha para o final da α -olefina antes da inserção do próximo α -olefina, ou seja, mesmo significado do 1,3-*enchainments*. No restante das vezes a inserção do monômero ocorre a partir de carbonos secundários. Se *chain-straighening* não ocorresse, a frequência de inserção seria de 66% para inserção 1,2 e 33% para a inserção 2,1- *chain-straighened*. Inserções 2,1 sem *chain-straighening* são improváveis (McCORD *et al.*, 2001).

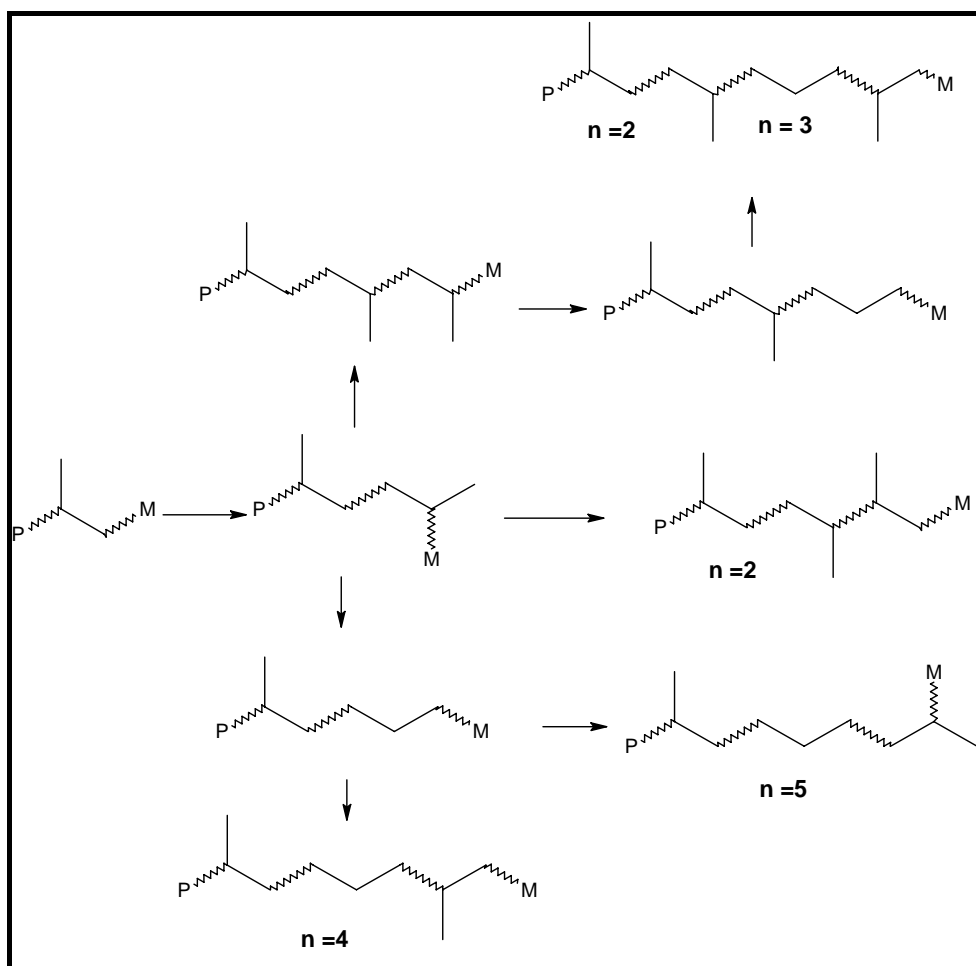


Figura 5.2: Rotas para avaliar os segmentos (CH₂)_n na polimerização com o catalisador α -diimínico de Ni (II) (MCCORD *et al.*, 2001).

5.1.1 Modelagem estocástica do mecanismo de formação dos polipropilenos

Um modelo estocástico foi desenvolvido para descrever a microestrutura dos polipropilenos obtidos com os catalisadores α -diimínicos de Ni (II). O modelo básico utilizou os parâmetros que descrevem o mecanismo de *chain-walking* da homopolimerização de etileno (SIMON *et al.*, 2000). Foi acrescentado um novo parâmetro para descrever o tipo de inserção, denominado P_{12} , que representa a probabilidade de inserção 1,2. O modelo não considera a formação de ramos atípicos (ramos isobutílicos e 2-metilhexil), pois, de acordo com a literatura, o erro em não considerar a formação desses tipos de ramos pode ser considerado desprezível (GALLAND *et al.*, 2004). O modelo também restringe a passagem do sítio ativo pelos pontos de ramificações e não permite duas inserções 2,1 consecutivas sem a ocorrência do fenômeno 1,3 *enchainment*. A Figura 5.3 mostra, de maneira simplificada, o algoritmo do modelo estocástico que representa o mecanismo da formação dos polipropilenos com o catalisador α -diimínico de Ni (II).

Neste trabalho, considerou a geração de 10.000 cadeias de polipropileno, sendo a distribuição de ramos resultante, obtida a partir da média das distribuições de todos os polímeros formados e a base de cálculo foi número de ramos por 1.000 metilenos (CH_2). O programa estocástico que simula esse mecanismo foi escrito na linguagem computacional Fortran 90 e as simulações foram realizadas em um computador do tipo Pentium IV (processador Intel) de 32 bits, CPU de 2.0 GHz e 256 MB de memória RAM. O parâmetro r_n tem um valor constante e igual a 5.000.

5.1.2 Resultados e discussão

As simulações estocásticas das distribuições de ramos dos polipropilenos foram realizadas e estão reportadas na Tabela 5.1. Esta tabela mostra a comparação do número de ramos metílicos obtidos pelo modelo estocástico com os apresentados na literatura (McCORD *et al.*, 2001). É possível verificar que o modelo consegue prever com boa precisão o número de ramos metílicos nos polipropilenos formados pela simulação estocástica. A Tabela 5.2 reporta a análise da sensibilidade dos parâmetros do modelo. O aumento do parâmetro P_{12} (simulações 3 e 4) aumenta a quantidade de ramos metílicos, sendo esse mesmo efeito também verificado com o parâmetro P_i (simulações 2 e 3), no entanto o aumento é menos nítido. O decréscimo dos parâmetros P_f (simulação 4 e 5)

diminui a quantidade de ramos, enquanto que o aumento do parâmetro P_β (simulação 1 e 2) decresce o número de ramos metilas. Vale ressaltar que o aumento dos parâmetros P_i e P_f , também favorecem a formação de ramos como etila, propila, butila, pentila e longos, no entanto, durante as simulações não foi permitida a formação desses ramos devido ao fato das quantidades desses ramos serem insignificantes, como já observados experimentalmente (GALLAND *et al.*, 2004).

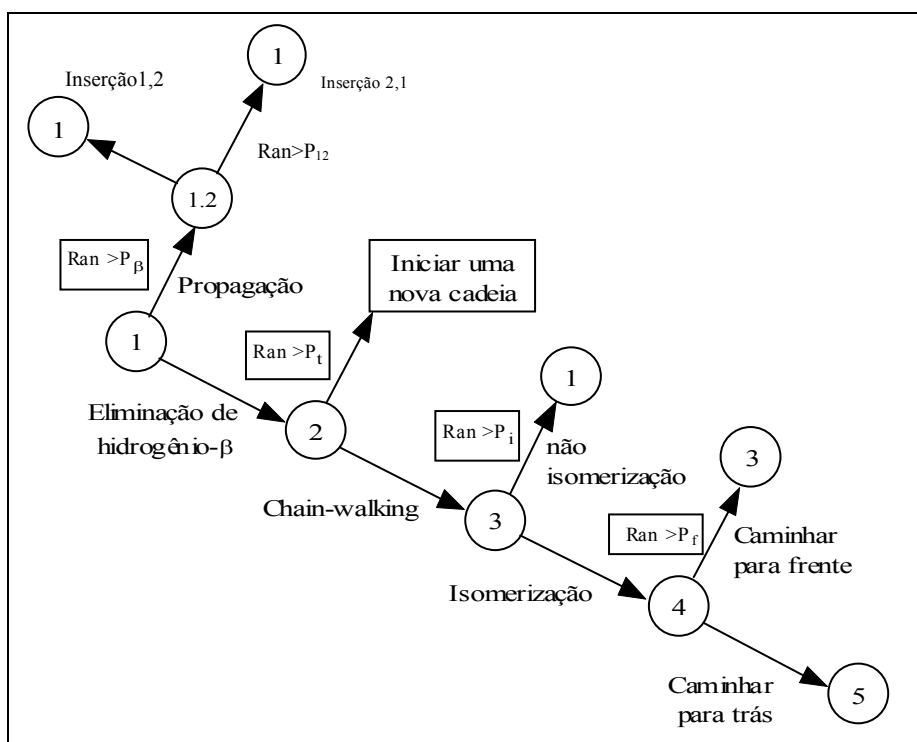


Figura 5.3: Algoritmo da formação de polipropileno usando o método estocástico.

Tabela 5.1: Distribuições de ramos dos polipropilenos obtidas pelo método estocástico.

Simulação	P_β	P_i	P_{12}	P_f	Simulação		Experimental*
					Me/1000CH ₂	Me/1000CH ₂	
1	0,1	0,09	0,135	0,4	346,13		346
2	0,095	0,99	0,0015	0,0008	233,64		226
3	0,1	0,08	0,677	0,009	781,4		782

* McCord *et al.*(2001).

Tabela 5.2: Análise da sensibilidade paramétrica

Experimento	P_{β}	P_i	P_{12}	P_f	Simulação Me/1000CH ₂
1	0,1	0,09	0,1	0,4	345,4
2	0,5	0,09	0,1	0,4	329,9
3	0,5	0,8	0,1	0,4	339,8
4	0,5	0,8	0,9	0,4	920,3
5	0,5	0,8	0,9	0,01	873,8

5.1.3 Conclusão

O modelo estocástico foi capaz de prever a existência dos ramos predominantes nos polipropilenos obtidos com os catalisadores α -diimínicos derivados de Ni. Os resultados das simulações estão em boa concordância com os dados experimentais. Isso confirma que as etapas e os parâmetros probabilísticos que descrevem o mecanismo da polimerização do propileno foram elaborados de maneira correta. Mas vale lembrar que os outros tipos de ramos, mesmo em quantidades insignificantes poderiam ser reportados, mas isso comprometeria a qualidade do modelo, pois as etapas necessárias para a formação dos tais ramos atípicos são difíceis de ocorrer pelo ponto de vista estatístico.

5.2 Copolimerização de Eteno/Propeno

As copolimerizações de α -olefinas com o etileno são feitas com o objetivo de formar polímeros amorfos com propriedades elastoméricas (NATTA *et al.*, 1962). Os produtos da copolimerização de propeno com pequenas quantidades de eteno têm atraído a atenção devido ao controle do processo de cristalização (VOEGELE *et al.*, 2002). Esses polímeros têm melhor resistência ao impacto e formam uma nova classe de elastômeros termoplásticos e plastômeros. O parâmetro determinante das propriedades mecânicas é sua massa molecular suficientemente alta (VOEGELE *et al.*, 2002). Tais resinas são obtidas com a utilização de catalisadores convencionais do tipo Ziegler-Natta e, mais recentemente, metallocênicos. Os mais recentes catalisadores α -diimínicos de Ni ou Pd são usados na copolimerização de etileno com α -olefinas funcionalizadas

como acrilatos e outros carboxilatos olefinicos com alto valor comercial (ITTEL *et al.*, 2000). No entanto, não há na literatura aberta, trabalhos experimentais reportando a copolimerização de etileno/propeno utilizando esses catalisadores α -diimínicos.

Esta seção propõe o mecanismo da copolimerização de eteno/propeno usando os catalisadores α -diimínicos de Ni e a distribuição de ramos nos copolímeros resultantes usando o método de Estocástico. A Seção 5.2.1 descreve o mecanismo da copolimerização de etileno/propileno baseada em informações da literatura da homopolimerização de eteno e propileno com os catalisadores α -diimínicos de Ni e a descrição do modelo estocástico visando à obtenção de informações das microestruturas. A Seção 5.2.2 mostra o modelo estocástico inédito que descreve a copolimerização eteno-propeno. Por último, a Seção 5.2.3 reporta os resultados das copolimerizações, a comparação entre as distribuições de ramos dos polietilenos com as distribuições de ramos dos copolímeros etileno/propeno nas mesmas condições.

5.2.1 Mecanismo da copolimerização eteno/propeno

O mecanismo proposto para a copolimerização eteno/propileno usando os catalisadores α -diimínicos de Ni foi o resultado da junção entre o mecanismo da homopolimerização de etileno e de propileno. Os mecanismos da homopolimerização de eteno e de propileno são bastante conhecidos e foram reportados previamente neste trabalho. Para a homopolimerização de eteno o mecanismo *chain-walking* reportado admite que:

- O sítio ativo move-se em ambas direções (para a parte interna ou para o final da cadeia) (SIMON *et al.*, 2000);
- Não é permitida a formação de ramos em carbonos consecutivos ou separados por apenas um átomo de carbono (JURKIEWICZ *et al.*, 1999; GALLAND *et al.*, 1999);
- O sítio ativo não pode migrar para o segundo carbono mais próximo a um ponto de ramificação;

As considerações do mecanismo proposto por McCORD *et al.* (2001) para a explicação das estruturas observadas durante a formação dos polipropilenos foram reportados na seção anterior deste capítulo. É importante ressaltar que o tipo de inserção

(1,2 ou 2,1) e o fenômeno *chain-straightening* dependem do efeito estérico do ligante α -diimínico.

5.2.2 Modelagem estocástica da copolimerização eteno/propeno

O modelo utilizou os parâmetros que descrevem o mecanismo de *chain-walking* da homopolimerização de etileno (SIMON *et al.*, 2000). Foram acrescentados novos parâmetros, o parâmetro P_{12} , que representa a probabilidade de inserção 1,2 assim como descrito anteriormente, e o parâmetro P_{IE} , que representa a inserção de eteno. O tipo de monômero é escolhido de maneira aleatória. Se $R > P_{IE}$, o monômero escolhido será o propileno, então, sorteia-se o tipo de inserção (1,2 ou 2,1). Por exemplo, se $R < P_{12}$, a inserção será do tipo 1,2, caso contrário a inserção será do tipo 2,1. Caso $R \leq P_{IE}$, adiciona-se uma molécula de eteno. Após a fase inicial, o mecanismo da copolimerização será dominado pelo último monômero, ou seja, se o último monômero, por exemplo, for o eteno, o mecanismo será dominado pelas restrições do *chain-walking* reportadas por Simon *et al.*. Caso contrário, seguirá o mecanismo proposto McCord *et al.* (2001). Para a construção do algoritmo, foi necessário fazer as seguintes considerações adicionais:

- Não permitir a formação de ramos como: isobutila e 2-metilhexil;
- Impedir que o sítio ativo migre para um ponto de ramificação.

A primeira consideração está de acordo com as informações da literatura, porque o erro cometido por não considerar aquelas estruturas atípicas pode ser considerado desprezível (GALLAND *et al.*, 2004). A segunda consideração foi feita para simplificar a modelagem, pois não há inserção de monômero nos pontos de ramificações.

No algoritmo desenvolvido, quando o domínio está na homopolimerização do propileno, considera-se apenas a formação dos ramos metilas e algumas vezes traços de etileno. A Figura 5.4 mostra o algoritmo do modelo estocástico que representa o mecanismo da copolimerização eteno/propileno com um catalisador α -diimínico de Ni. A Figura 5.5 mostra o algoritmo da simulação estocástica.

Neste trabalho, considerou-se a geração de 10.000 cadeias de copolímeros eteno/propileno, sendo que o número de ramos é o resultado da média das distribuições de todos os copolímeros e a base de cálculo foi o número de ramos por 1000 átomos de carbonos da cadeia principal. O programa estocástico que simula esse mecanismo foi escrito na linguagem computacional Fortran 90 e as simulações foram realizadas em um computador do tipo Pentium IV (processador Intel) de 32 bits, CPU de 2.0 GHz e 256 MB de memória RAM. O parâmetro r_n tem um valor constante e igual a 5.000.

5.2.3 Resultados e discussão

Os resultados das simulações estocásticas da copolimerização eteno/propeno estão reportados nas tabelas a seguir. A Tabela 5.3 mostra o efeito do tipo de inserção na homopolimerização de propileno. Observa-se que o conteúdo de ramos do tipo metila decresce com o aumento da inserção do tipo 2,1. O parâmetro P_{12} está associado ao efeito estérico dos catalisadores α -diimínicos, ou seja, a diminuição do efeito estérico favorece o tipo de inserção 2,1, assim como reportado na literatura (McCORD *et al.*, 2001).

A Tabela 5.4 descreve a influência das inserções de etilenos nas distribuições de ramos. O aumento da quantidade de etileno na reação de copolimerização está relacionado com o aumento do parâmetro P_{IE} e observa uma diminuição dos ramos do tipo metila e aumento dos ramos longos com o aumento do parâmetro P_{IE} . Nas Tabelas 5.5 e 5.6, apresenta-se uma comparação da copolimerização eteno/propileno com a homopolimerização de etileno para o mesmo conjunto de parâmetros de simulação. Para dois conjuntos distintos de parâmetros de simulação, verifica-se que o conteúdo total de ramos nos copolímeros formados é maior que nos polietilenos obtidos nas mesmas condições. A diferença acentuada entre essas duas microestruturas é a quantidade de ramos do tipo metila, sendo maior nos copolímeros. A diferença entre as Tabelas 5.5 e 5.6 está no parâmetro P_{IE} , sendo este maior na Tabela 5.5, o aumento do parâmetro P_{IE} decresce a quantidade de ramos do tipo metila. Os resultados das comparações apresentadas nas Tabelas 5.5 e 5.6 podem ser também visualizados nas Figuras 5.6 e 5.7, respectivamente.

5.2.4 Conclusão

A simulação estocástica da copolimerização eteno/propileno apresentou-se coerente de modo qualitativo com as informações da literatura. Inserções de propilenos na polimerização de eteno com os catalisadores α -diimínico de Ni (II) mudam de forma significativa às distribuições de ramos, principalmente os ramos do tipo metila. Para confirmar as supostas etapas da copolimerização, será necessário desenvolver experimentos que investiguem o mecanismo envolvido. No entanto, vale ressaltar que essa reação de copolimerização eteno/propileno não foi ainda realizada na prática usando esse tipo de catalisador, pois os polipropilenos obtidos com o catalisador α -diimínico de Ni (II) apresentam estruturas e propriedades semelhantes às dos copolímeros etileno/propileno.

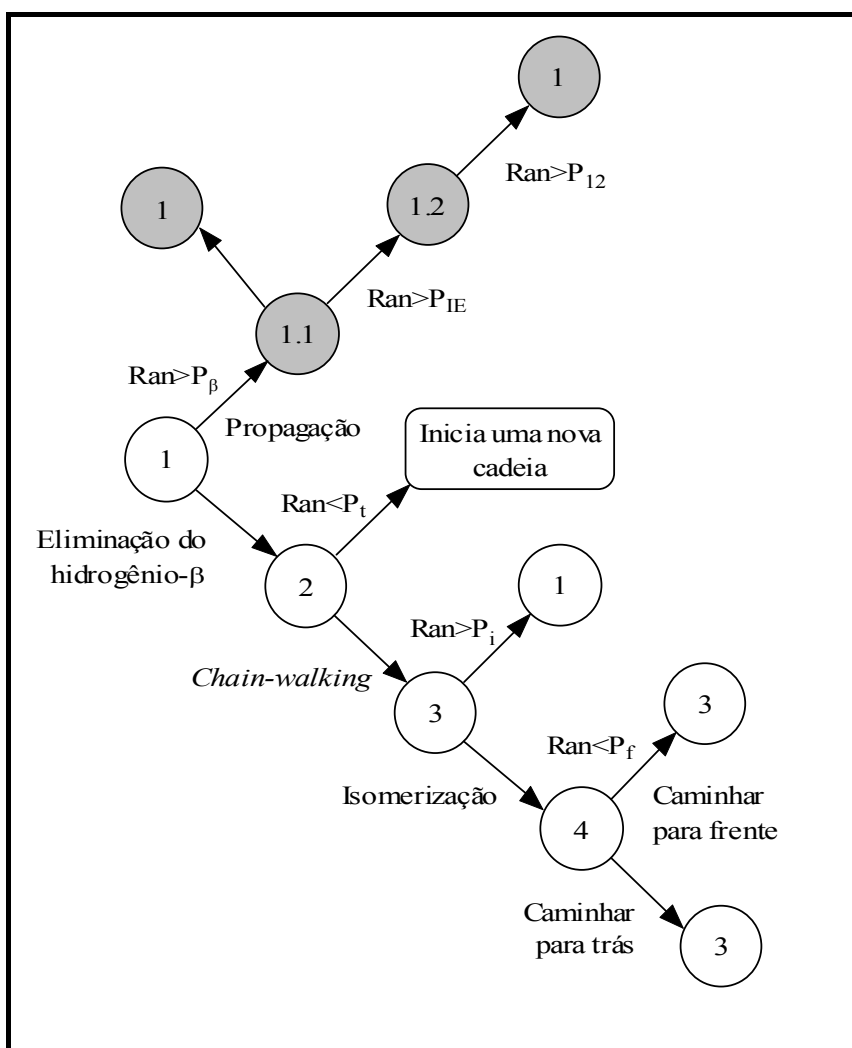


Figura 5.4: Sequências de eventos durante a simulação da copolimerização eteno/propileno com os catalisadores α -diimínicos de Ni.

Tabela 5.3: Diferentes distribuições de ramos nos polipropilenos devido ao tipo de inserção.

P_{β}	P_{IE}	P_{12}	P_i	P_f	P_m	Metil	Etil	Propil	Butil	Pentil	Hexil
0,226	0	1	0,01	0,7	0,2	500	0	0	0	0	0
0,226	0	0,8	0,01	0,7	0,2	488,53	0	0	0	0	0
0,226	0	0,1	0,01	0,7	0,2	412,48	0	0	0	0	0
0,226	0	0	0,01	0,7	0,2	304	0,033	0	0	0	0

Tabela 5.4: Efeito do conteúdo dos ramos quando devido a variação razão entre eteno/propeno e o modo de inserção de propeno.

P_{β}	P_{IE}	P_{12}	P_i	P_f	P_m	Metil	Etil	Propil	Butil	Pentil	Hexil
0,226	0	1	0,94	0,7	0,797	500	0	0	0	0	0
0,226	0,1	0,8	0,01	0,7	0,2	427,97	0,00024	0	0	0	0
0,226	0,4	0,8	0,01	0,7	0,2	294,14	3,52	1,37	1,56	0,57	0,83
0,226	0,8	0,8	0,01	0,7	0,2	108,34	6,8	6,7	6,25	5,8	9,38
0,226	1	0	0,01	0,7	0,2	54,7	9,68	8,99	9,33	8,26	13,37

Tabela 5.5: Comparação entre os resultados das simulações de polietileno com copolímero eteno/propeno ($P_{\beta}=0,86$; $P_i=0,9$; $P_f=0,99$; $P_m=0,1$; $P_{IE}=0,9$; $P_{12}=0,8$).

Tipo de ramo	Homopolímero (Eteno) (Ramos/1000C)	Copolímero (Ramos/1000C)
Metil	167,54	197,26
Etil	20,13	22,91
Propil	15,51	13,37
Butil	2,66	4,17
Pentil	2,29	2,67
Hexil+	0,34	0,60
Total	208,52	237,04

Tabela 5.6: Comparação entre os resultados das simulações de polietileno com copolímero eteno/propeno ($P_{\beta}=0,86$; $P_i=0,9$; $P_f=0,99$; $P_m=0,1$; $P_{IE}=0,5$; $P_{I2}=0,8$).

Tipo de ramo	Homopolímero (Eteno) (ramos/1000C)	Copolímero (ramos/1000C)
Metil	167,54	335,94
Etil	20,13	17,44
Propil	15,51	5,98
Butil	2,66	4,04
Pentil	2,29	1,31
Hexil+	0,34	0,44
Total	208,52	237,04

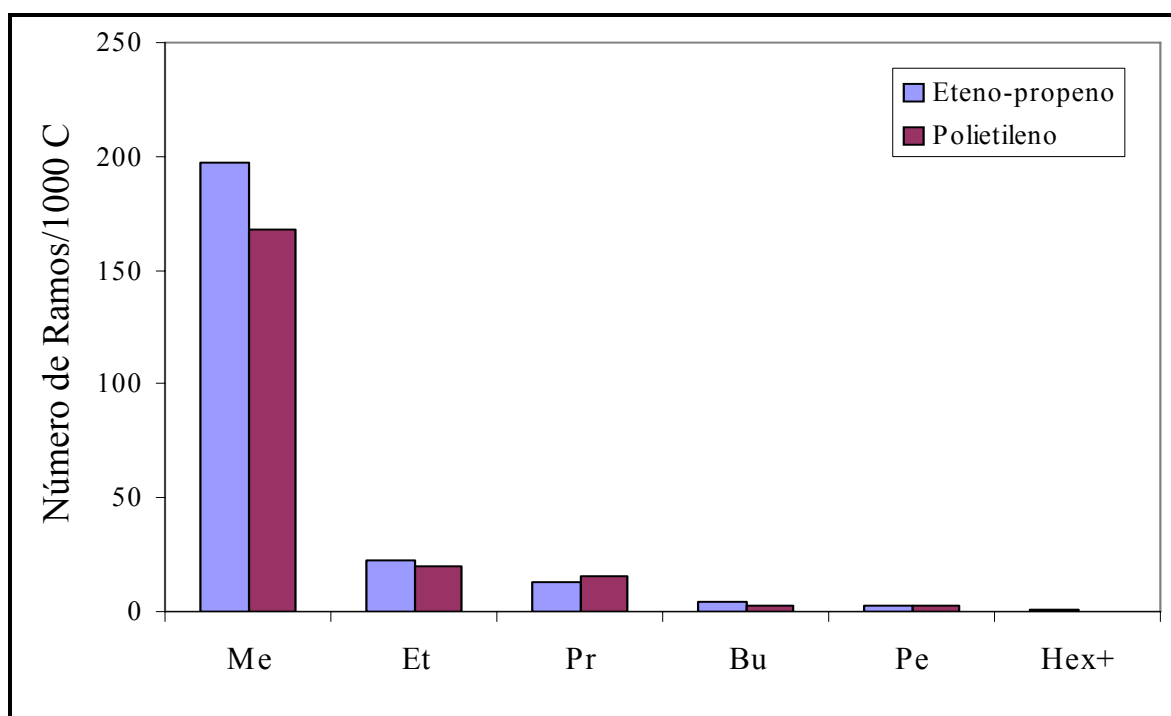


Figura 5.6: Comparação entre os resultados das simulações de polietileno com copolímero eteno/propeno ($P_{\beta}=0,86$; $P_i=0,9$; $P_f=0,99$; $P_m=0,1$; $P_{IE}=0,9$; $P_{I2}=0,8$).

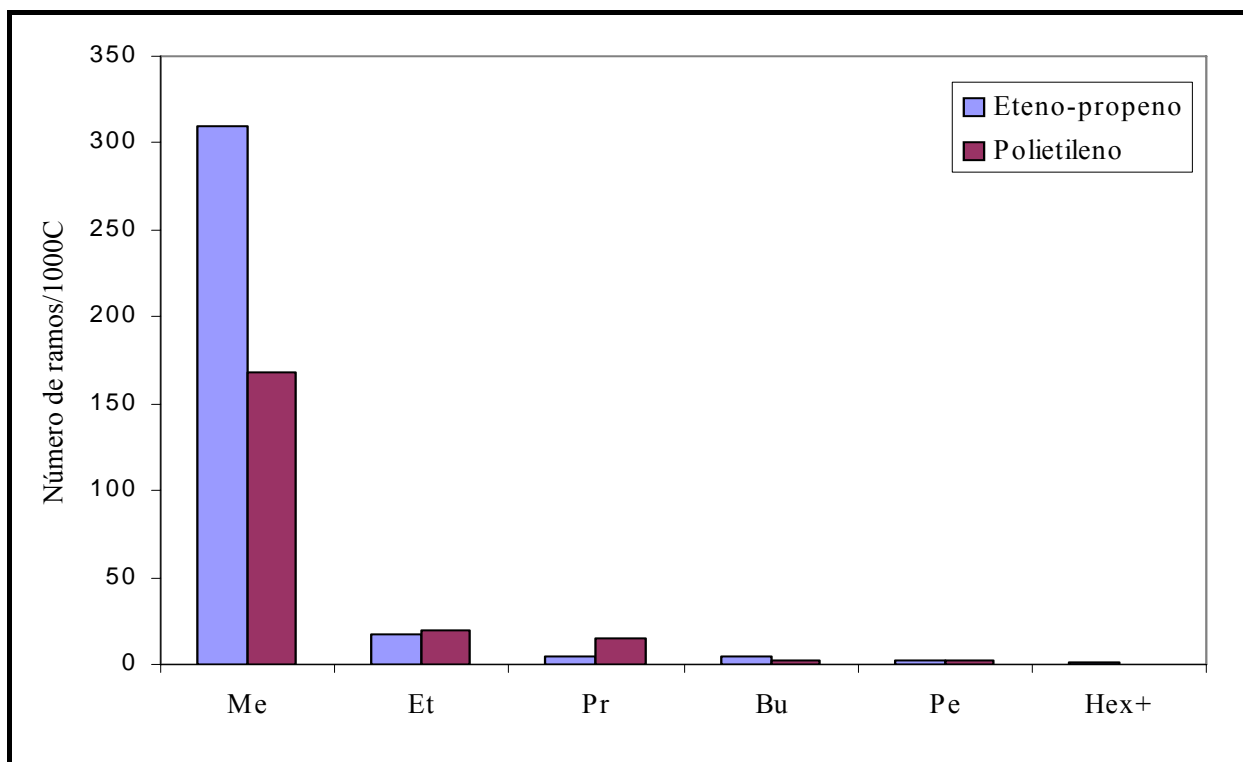


Figura 5.7: Comparação entre os resultados das simulações de polietileno com copolímero eteno/propeno ($P_{\beta}=0,86$; $P_i=0,9$; $P_f=0,99$; $P_m=0,1$; $P_{IE}=0,5$; $P_{12}=0,8$).

5.3 Polimerização de 1-Hexeno

Esta seção tem como objetivo desenvolver um modelo estocástico para simular o mecanismo da polimerização de 1-hexeno utilizando catalisadores α -diimínicos de Ni. O modelo deverá ser capaz de prever a microestrutura das moléculas formadas. A Seção 5.3.1 descreve o mecanismo de polimerização de 1-hexeno e os fatores que influenciam a distribuições de ramos. A Seção 5.3.2 retrata a implementação do algoritmo desenvolvido e a descrição dos parâmetros do modelo. Na Seção 5.3.3, discutem-se os resultados encontrados para as microestruturas. Finalmente, a Seção 5.3.4 reporta as conclusões e as perspectivas futuras do trabalho.

5.3.1 Mecanismo da polimerização de 1-hexeno usando o catalisador α -diimínico catiônico de Ni (II)

A análise da microestrutura do poli(1-hexeno) usando o catalisador α -diimínico de Ni (II) apresentou-se várias estruturas, como ramos do tipo butila, metila e ramos

longos, que foram explicadas por várias regras do mecanismo de polimerização (SUBRAMANYAM *et al.*, 2004), como descritas a seguir.

O ramo butila é formado quando o 1-hexeno é inserido de modo 1,2, resultando na espécie 2, inserção do mesmo tipo na espécie 2 leva à formação da espécie 3, ocorrendo assim a formação de ramos butila na cadeia, mostrado na Figura 5.8.

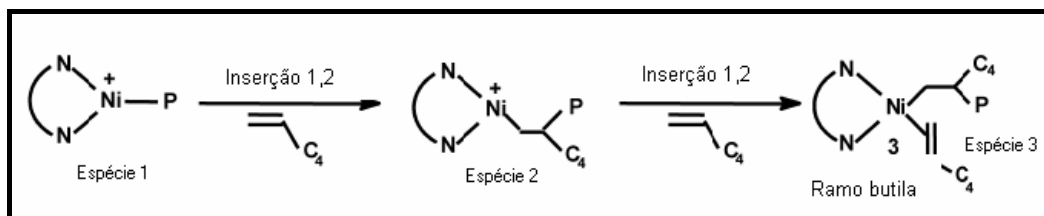


Figura 5.8: Mecanismo de formação de ramos butila (SUBRAMANYAM *et al.*, 2004).

Na espécie 2 da Figura 5.8, o sítio catalítico migra para o carbono terminal (ω) e resulta na espécie 4 (Figura 5.9). Seguidas inserções de 1-hexeno introduzem ramos do tipo metila na cadeia em crescimento.

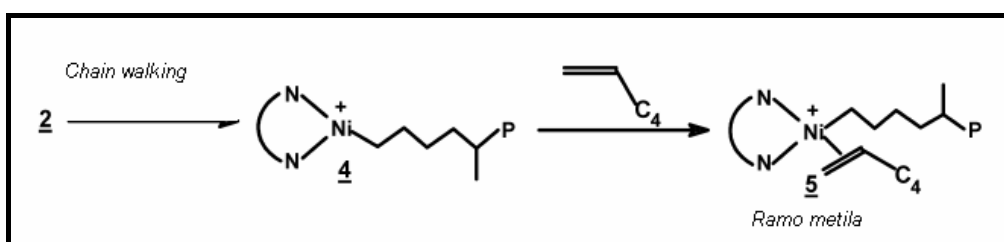


Figura 5.9: Mecanismo de formação de ramos metila (SUBRAMANYAM *et al.*, 2004).

A formação de ramos metilas adjacentes na polimerização do 1-hexeno pode ser explicada pelo mecanismo cinético como mostrado na Figura 5.10, cujas principais etapas são:

- (i) Uma inserção do tipo 1,2 (formação da espécie 2);
- (ii) migração do sítio ativo para o carbono ($\omega-1$) com a formação da espécie 11;
- (iii) inserção 1,2 de 1-hexeno em espécie 11 e a repetição da etapa 2 a 6 resulta nas espécies 12 e 13; Inserções de 1-hexeno do tipo 1,2 na espécie 11 e subsequente migração para o carbono (ω) forma as espécies 14 e 15.

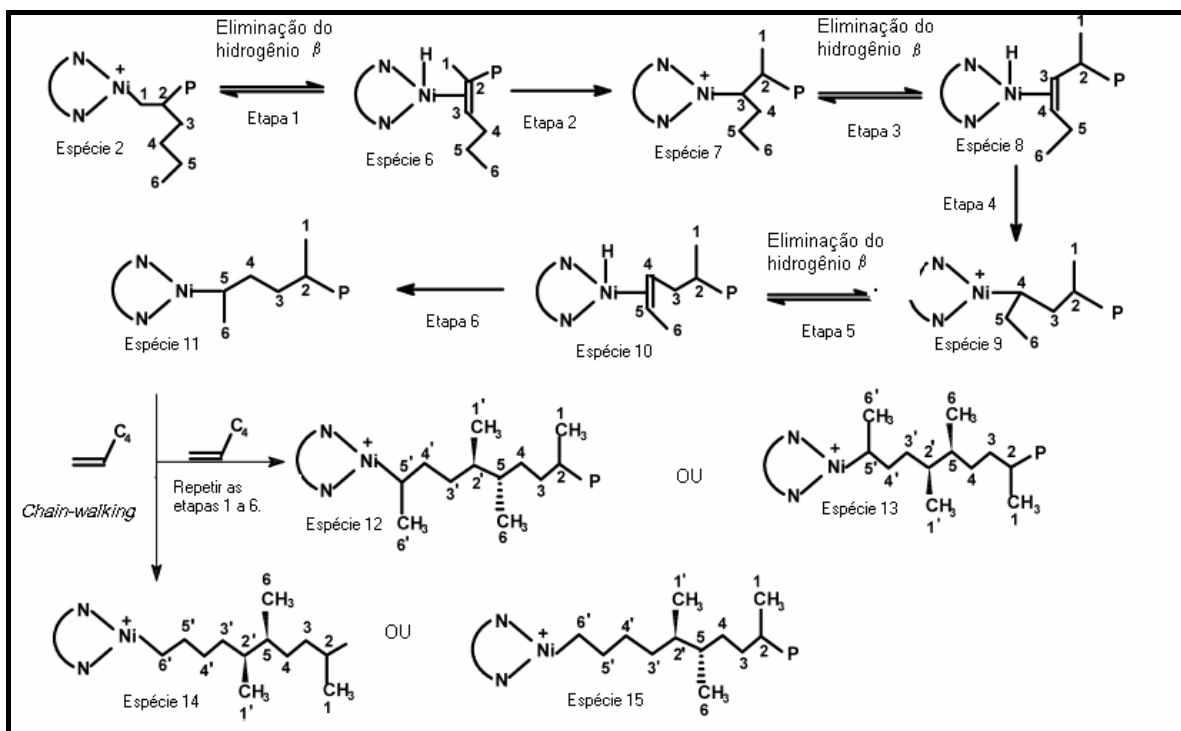


Figura 5.10: Formação de ramos metilas adjacentes (SUBRAMANYAM *et al.*, 2004).

A formação de ramos metilas adjacentes é possível somente quando a inserção do 1-hexeno é feita de modo 1,2 e o sítio catalítico está localizado em carbonos secundários. Ramos do tipo etila e propila não foram experimentalmente observados, o que sugere que o metal não migra para posições ($\omega-2$) e ($\omega-3$) preferindo migrar assim para o carbono ω ou ($\omega-1$) como mostra Figura 5.11.

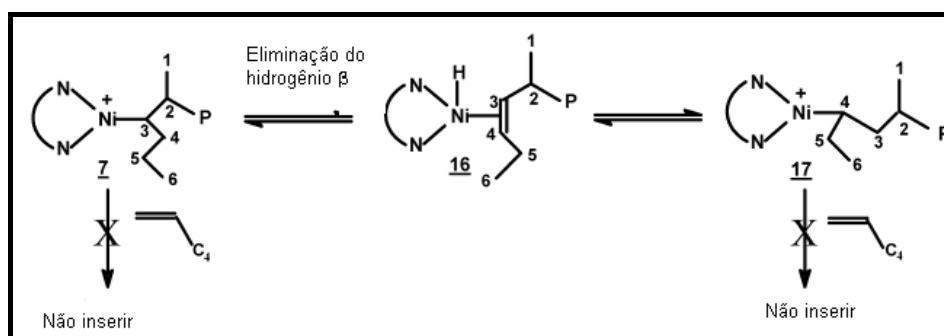


Figura 5.11: Posições menos favoráveis para a inserção de α -olefinas (SUBRAMANYAM *et al.*, 2004).

A Figura 5.12 mostra que a partir da espécie 4, depois de uma inserção 2,1 forma-se a espécie 18 e o centro ativo migra para a formação da espécie 19, gerando um

ramo longo do tipo C_{10} . A repetição desse processo de maneira equivalente forma ramos longos, maiores ainda que o ramo C_{10} como descrito na Figura 5.12.

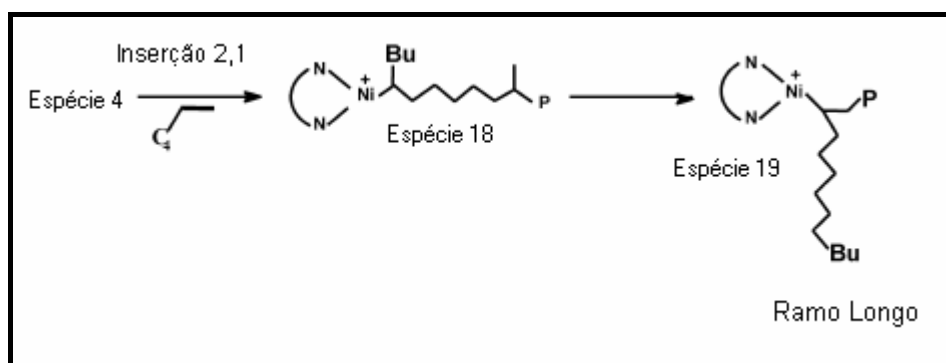


Figura 5.12: Formação de ramos longos (SUBRAMANYAM *et al.*, 2004).

Quando o 1-hexeno é inserido de modo 2,1 e há ocorrência de um completo *chain-walking*, ocorre a formação de unidades de metileno, como descrito na Figura 5.13.

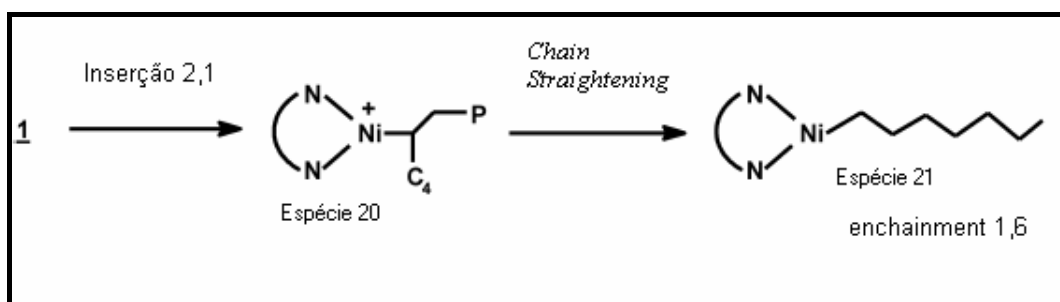


Figura 5.13: Formação de unidades de metilenos (SUBRAMANYAM *et al.*, 2004).

5.3.2 Descrição do modelo

O modelo estocástico foi desenvolvido para simular a microestrutura dos polímeros obtidos durante a polimerização de 1-hexeno com os catalisadores α -diimínicos de Ni (II). O modelo utilizou parâmetros que descrevem o mecanismo de *chain-walking* da homopolimerização de etileno (SIMON *et al.*, 2000). Esse modelo apresenta seis parâmetros de entrada: (a) r_n (número médio de inserções); (b) P_β (probabilidade de β -transferência); (c) P_i (probabilidade de isomerização); (d) P_f (probabilidade de caminhar para frente); (e) P_{12} (probabilidade de inserção de modo 1,2). A probabilidade de terminação da cadeia é obtida a partir de r_n como reportado

anteriormente. As etapas do algoritmo que simula o mecanismo de *chain-walking* para a polimerização do 1-hexeno são ilustradas na Figura 5.14.

De acordo com esse fluxograma da Figura 5.14, um número aleatório uniformemente distribuído entre 0 e 1, aqui representado por R , é gerado para decidir entre duas possíveis etapas do mecanismo pela comparação com um parâmetro probabilístico. Se $R > P_{\beta}$, um monômero é adicionado, cujo modo de inserção é escolhido pela comparação do parâmetro P_{12} com novo número aleatório gerado. Por exemplo, se $P_{12} \geq R$, o monômero é inserido de modo 1,2, caso contrário, o modo de inserção será do tipo 2,1. Se $R \leq P_{\beta}$, inicia-se a etapa de eliminação do hidrogênio- β e um novo número aleatório é gerado para decidir entre as duas próximas etapas. Se $R \leq P_t$, então, a construção da cadeia termina e armazena todas as informações da microestrutura, e uma nova cadeia é iniciada até que o número total de cadeias tenha sido alcançado. Se $R > P_t$, pode ocorrer o mecanismo de *chain-walking*. Para iniciar esse mecanismo, é necessário ultrapassar a barreira de isomerização. Então, gera-se um novo número aleatório para testar a probabilidade de isomerização. Se $R \geq P_i$, a isomerização não ocorre e o programa retorna para etapa de inserção do monômero. Caso contrário, o sítio ativo pode caminhar para frente ou para trás. No entanto, primeiramente, verifica-se se a última inserção foi do tipo 1,2 ou 2,1. Caso tenha sido do modo 2,1, gera-se um número aleatório e compara-se o parâmetro P_f ; Se $P_f \geq R$, verifica-se se a cadeia está na iminência de formar ramos longos e, caso haja espaço, o sítio caminha uma posição para frente. Caso contrário, o sítio retorna um carbono. Se a inserção anterior foi de modo 1,2, testa-se a direção da caminhada do sítio ativo; se $P_f \geq R$, o sítio ativo caminha para frente, caso haja espaço. Senão, o sítio ativo retorna uma posição. Observa que os ramos longos são formados somente se a inserção anterior foi do tipo 2,1.

O modelo desenvolvido é capaz de descrever os ramos observados experimentalmente: ramos do tipo metila, butila e ramos longos. O algoritmo estocástico que simula o mecanismo da homopolimerização de 1-hexeno foi escrito em linguagem computacional Fortran 90. As simulações foram realizadas em um processador do tipo Pentium IV (processador Intel) de 32 bits, CPU de 2.0 GHz e 256 MB de memória RAM.

5.3.3 Resultados e discussão

A Tabela 5.6 mostra a análise dos efeitos dos parâmetros do modelo nas distribuições de ramos. O aumento do parâmetro P_f (simulações 1 e 2) favorece a formação dos ramos do tipo metila, ou seja, a caminhada do sítio ativo favorece a formação de metilas isoladas ou metilas adjacentes como explicado mecanisticamente (Figuras 5.9 e 5.10). O aumento do parâmetro P_{12} (simulações 6 e 7) acentua a formação de ramos butila como descrito anteriormente pela Figura 5.8. Os parâmetros P_β e P_i possuem efeitos contrários aos esperados normalmente, que é o aumento dos ramos do tipo metila com aumento desses parâmetros. Quando esses parâmetros têm valores baixos a formação de ramos metilas é menos provável que a formação dos ramos butila, pois o sítio ativo estaciona em posições proibidas, mas o parâmetro P_i pode favorecer a formação de metilas, caso seus valores sejam próximo de 1.

Tabela 5.6: Análise da sensibilidade dos parâmetros que descrevem o modelo estocástico que simula o mecanismo de formação dos poli (1-hexenos).

Simulação	P_f	P_β	P_i	P_{12}	Metil	Butil	Hexil
1	0,451	0,18	0,58	0,65	33,9	63,91	0,6
2	0,8	0,18	0,58	0,65	70,88	19,62	6,7
3	0,6	0,3	0,58	0,65	52,45	43,95	2,69
4	0,6	0,6	0,58	0,65	34,43	64,2	0,974
5	0,6	0,6	0,2	0,65	27,98	71,1	0,118
6	0,6	0,6	0,1	0,65	25,59	73,18	0,027
7	0,6	0,6	0,1	0,9	11,18	88,4	0,021

As Tabelas 5.7 e 5.8 mostram os resultados das simulações em diferentes condições. Observa-se nitidamente o efeito da temperatura nas distribuições de ramos do sistema polimérico em estudo. Essas tabelas reportam a comparação entre as distribuições de ramos obtidas pelo modelo estocástico e aquelas obtidas experimentalmente. Em altas temperaturas, o modelo estocástico descreve de modo satisfatório os dados experimentais como observado nos experimentos 1, 2 e 3. No entanto, em baixas temperaturas, o modelo perde a sua capacidade preditiva,

principalmente, na descrição dos ramos longos, o que pode ser devido à variação abrupta na distribuição dos ramos com a diminuição da temperatura.

Tabela 5.7: Distribuição de ramos a partir da análise de RMN ^{13}C dos poli(1-hexenos) produzidos com o catalisador α -diimínico de Ni (II) (Subramanyam *et al.*, 2004) e a partir do modelo estocástico.

Tipo de Ramo	Experimento 1 (T = 70°C)		Experimento 2 (T=60°C)	
	RMN ^{13}C (NR /1000 NRt)	Simulação (NR /1000 NRt)	RMN ^{13}C (NR /1000 NRt)	Simulação (NR /1000 NRt)
Metila	80	79,23	80	79,23
Butila	14	12,78	15	12,78
Longos	8	8	7	7

Tabela 5.8: Distribuição de ramos a partir da análise de RMN ^{13}C dos poli(1-hexenos) produzidos com o catalisador α -diimínico de Ni (II) (Subramanyam *et al.*, 2004) e a partir do modelo estocástico.

Tipo de Ramo	Experimento 3 (T=35°C)		Experimento 4 (T=5°C)	
	RMN ^{13}C (NR /1000 NRt)	Simulação (NR /1000 NRt)	RMN ^{13}C (NR /1000 NRt)	Simulação (NR /1000 NRt)
Metila	73	70,6	39	36,228
Butila	21	20,8	60	59,74
Longos	6	6,02	3	0,33

Esses resultados foram obtidos a partir dos ajustes dos parâmetros do modelo por tentativas e erros. Os parâmetros que descrevem as distribuições de ramos estão reportados na Tabela 5.9. A boa descrição dos resultados pelo modelo mostra que as etapas que representam o mecanismo cinético da polimerização estão descritas corretamente. A base de cálculo utilizada para determinar as distribuições de ramos foi o número de ramos (NR) por número total de ramificações (NRt) (Galland *et al.*, 2002). Uma melhor visualização das comparações da Tabela (5.7) e (5.8) podem ser obtidas através das Figuras 5.15, 5.16 e 5.17.

Tabela 5.9: Parâmetros probabilísticos do modelo estocástico.

Experimento	Parâmetros das simulações			
	P_β	P_i	P_f	P_{12}
1	0,2	0,99	0,99	0,74
2	0,2	0,99	0,99	0,74
3	0,2	0,65	0,75	0,65
4	0,18	0,58	0,45	0,3

Note que $r_n = 5000$ e o número de cadeias = 10000.

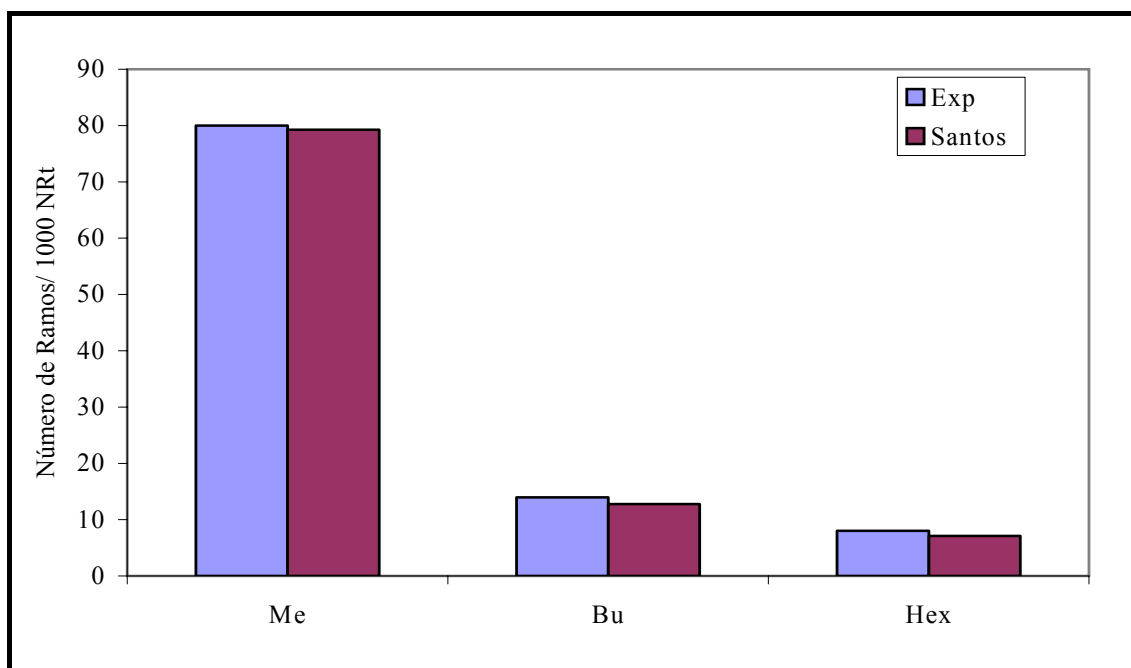


Figura 5.15: Comparação entre os resultados das distribuições de ramos em $T=70^\circ\text{C}$ e $T=60^\circ\text{C}$.

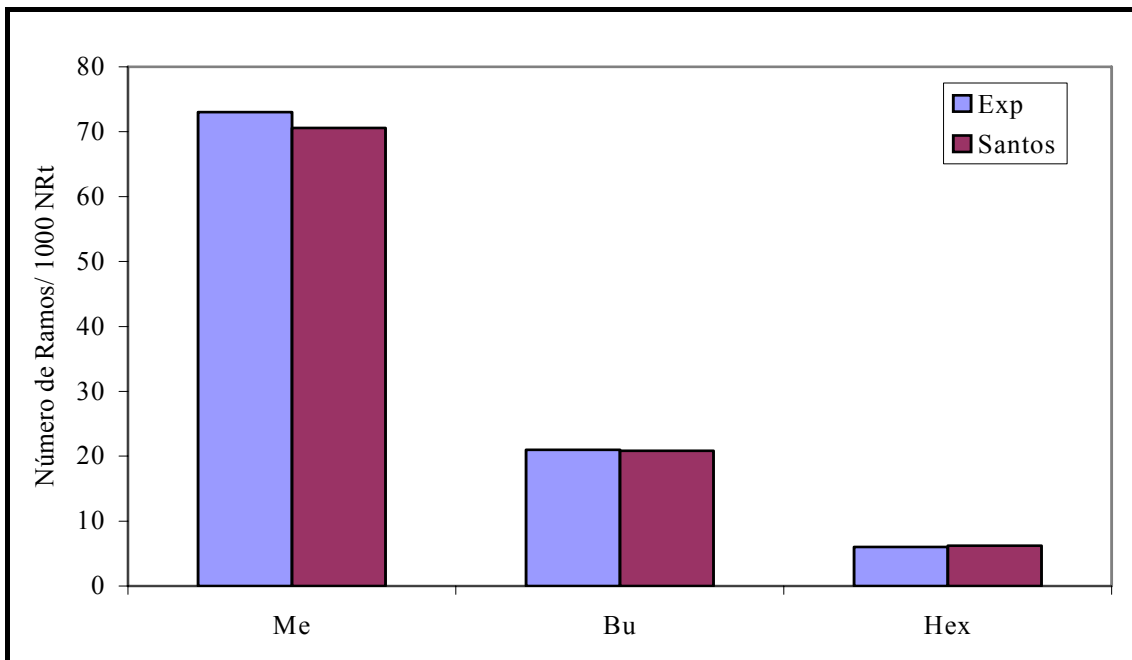


Figura 5.16: Comparação entre os resultados das distribuições ramos em T=35°C.

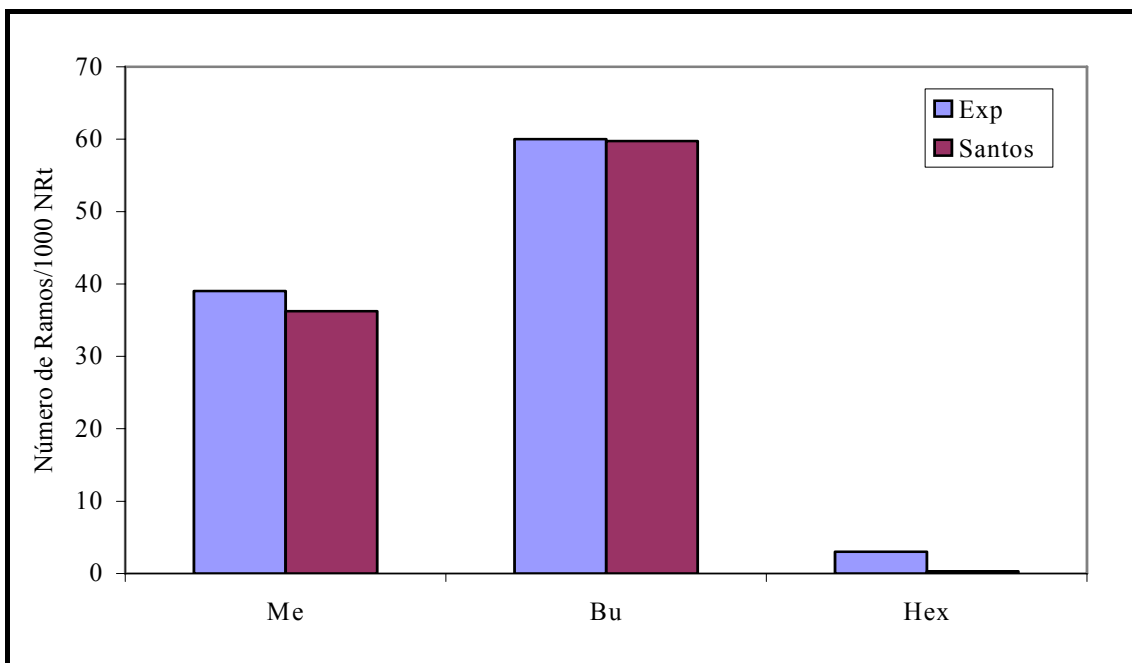


Figura 5.17: comparação entre os resultados das distribuições de ramos em T=7°C.

5.3.4 Conclusão

Os resultados das distribuições de ramos obtidos por simulação estocástica estão em concordância com os dados experimentais. Em baixas temperaturas, o modelo não consegue descrever a formação de ramos longos de maneira conveniente, mas descreve com uma certa acurácia os ramos do tipo metila e butila. De maneira geral, o modelo estocástico descreve de forma conveniente o mecanismo de polimerização do 1-hexeno usando os catalisadores α -diimínicos de Ni.

5.4 Referências Bibliográficas

GALLAND, G. B., SILVA, L.P., DIAS, M.L. *et al.*, 2004, “ ^{13}C NMR Determination of the microstructure of Polypropylene Obtained with the $\text{DADNi}(\text{NCS})_2$ /Methylaluminoxane Catalyst System”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 42, n. 9 (Jan), pp. 2171-2177.

GALLAND, G. B., DE SOUZA, R. F., MAULER, R. S. *et al.*, 1999, “ ^{13}C NMR Determination of the Composition of Linear Low-Density Polyethylene Obtained with $[\eta^3\text{-Methallyl-nickel-diimine}]\text{PF}_6$ Complex”, *Macromolecules*, v. 32, n. 5 (Dec), 1620-1625.

ITTEL, S.D., JOHNSON, L.K., BROOKHART, M., 2000, “Late-Metal Catalysts for Ethylene Homo- and Copolymerization”, *Chemical Reviews*, v.100, n. 4 (Sep), pp.1169-1203.

JOHNSON, L.K., KILLIAN, C.M., BROOKHART, M., 1995, “New Pd (II) - and Ni (II) - Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins”, *Journal American Chemical Society*, v.117, n. 23 (Mar), pp. 6414-6415.

JURKIEWICZ, A., EILERTS, N. W., HSIEH, E.T., 1999, “ ^{13}C NMR Characterization of Short Chain Branches of Nickel Catalyzed Polyethylene”, *Macromolecules*, v. 32, n. 17 (Aug), pp. 5471-5476.

KILLIAN, C.M., TEMPEL, D.J., JOHNSON, L.K. *et al.*, 1996, "Living Polymerization of α -Olefins Using Ni^{II}- α -Diimine Catalysts. Synthesis of New Block Polymers Based on α -Olefins", *Journal American Chemical Society*, v. 118, n. 46 (Jul), 11664-11665.

McCORD, E.F., McLAIN, S.J, NELSON, L.T.J. *et al.*, 2001, "¹³C and 2D NMR Analysis of Propylene Polymers Made with α -Diimine Late Metal Catalysts", *Macromolecules*, v. 34, n. 3 (Nov), pp. 362-371.

NATTA, G., ZAMBELLI, A., PASQUON, I., 1962, "Stereospecific Catalysts for Head-to-Tail Polymerization of Propylene to A Crystalline Syndiotactic Polymer", *Journal of the American Chemical society*, v. 84, n. 8 (Jan), pp. 1488-1490.

SUBRAMANYAN, U., RAJAMOCHANAN, P.R., SILVARAM, S., 2004, " A study of the structure of poly(hexene-1) prepared by nickel(α -diimine)/MAO catalyst using high resolution NMR spectroscopy", *Polymer*, v. 45, n. , pp. 4063-4076.

SIMON, L.C., SOARES, J.B.P., SOUZA, R.F., 2000, "Monte-Carlo Simulation of Branching Distribution in Ni-Diimine Catalyzed Polyethylene", *AIChE Journal*, v. 46, n. 2 (Jun), pp. 1234- 1240.

VOEGELE, J, TROLL, C, RIEGER, B., 2002, "Zirconocene-catalyzed propene-ethene copolymer elastomers: Kinetic investigations at low ethene concentration and characterization of microstructure", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 203, n. 13 (Oct), pp. 1918-1925.

YOUNG, R.J., LOVELL, P.A, 1991, *Introduction to Polymers*. 2 ed. London, Chapman & Hall.

Capítulo 6

Propriedades Conformacionais de Cadeias Poliméricas

6.1 Introdução

Em estado sólido, as cadeias poliméricas estão em contato entre si e empacotam-se de modo que deixam poucos espaços vazios, arranjando-se de modo regular (cristalino) ou aleatório (amorfo). Em solução, ao contrário, esses polímeros interagem com as moléculas de solvente, com seus próprios monômeros e/ou com outras cadeias na solução e é particularmente importante, para o desenvolvimento das ciências e aplicações tecnológicas de macromoléculas, estabelecer a relação entre as estruturas atômicas e as propriedades desses compostos. Por exemplo, no campo biológico é necessário conhecer a forma como as moléculas estão em solução, de modo a escolher apenas aquelas conformações de interesse (BLANEY e DIXON, 1994 apud UHLHER, 2000). Em ciências físicas (matéria condensada, ciência de polímeros, *etc.*), geralmente, é necessário caracterizar os compostos e suas propriedades por um conjunto representativo de todas as conformações acessíveis, onde cada conformação pode ocorrer com uma certa probabilidade.

Esse estudo determina alguns parâmetros que expressam as mudanças das conformações dos polímeros com a variação das condições do sistema.

Neste capítulo, serão abordadas as propriedades de macromoléculas em dispersão. A Seção 6.2 reporta o estudo dos modelos das cadeias poliméricas em meio contínuo. A Seção 6.3 mostra a descrição das cadeias em meio discreto e as principais características desse meio. Finalmente, a Seção 6.4 descreve os parâmetros que quantificam as dimensões dos polímeros e a variação desses com a temperatura.

6.2 Modelos em Espaço Contínuo para Cadeias Poliméricas Lineares

Uma cadeia polimérica em solução muda sua forma incessantemente devido às interações com as moléculas do solvente. A forma instantânea da cadeia em solução é definida como conformação. A conformação de uma cadeia pode ser representada graficamente de várias formas, que são representadas por modelos. O modelo mais apropriado para representar uma cadeia seria aquele que apresentasse todos os átomos da cadeia, como mostra a Figura 6.1a. Uma outra maneira de representar uma conformação global seria tirar todos os átomos, exceto os átomos da cadeia principal, como mostra a Figura 6.1b. Um outro modo consiste em remover os átomos e representar a cadeia somente por ligações, como reporta a Figura 6.1c e uma última maneira seria converter a conformação em uma linha, como descreve a Figura 6.1d. Neste último modelo, a cadeia polimérica estaria em forma de uma linha fina flexível (TERAOKA, 2002).

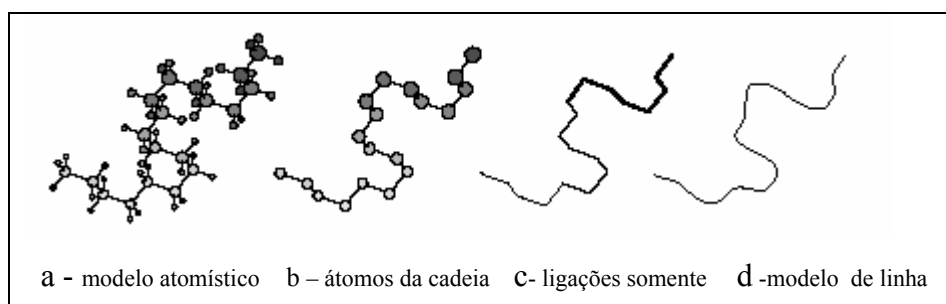


Figura 6.1: Modelo de conformações das cadeias a partir de um modelo atomístico (a) para os átomos da cadeia principal (b), para ligações da cadeia somente (c) e finalmente para modelos de linha completamente flexível (d) (TERAOKA, 2002).

Outros modelos diferentes dos citados acima poderiam ser utilizados para prever as variações das propriedades de interesse e também para serem aplicados em simulações computacionais, como os chamados modelos *coarse-grained*. Estes são definidos como modelos que associam um grupo de átomos a um monômero efetivo, cujo objetivo seria eliminar o grau de liberdade microscópico (vibração de comprimento de ligação, *etc.*).

Há dois tipos de modelos *coarse-grained*. O primeiro tipo consiste em modelos *coarse-grained* derivados de um polímero específico, em que algumas propriedades de interesse desses modelos (parâmetros de potencial de interação, densidade do sistema,

etc.) seriam ajustadas com os resultados obtidos a partir de simulações atomísticas do polímero em consideração. Esse tipo de modelo *coarse-grained* é mais eficaz que seu equivalente modelo atomístico. Na prática, tenta-se dividir a simulação em dois níveis: primeiramente, usa-se o modelo *coarse-grained* para equilíbrio (será definido no próximo capítulo) e para determinar as propriedades macroscópicas e, em seguida, insere-se os detalhes atomísticos de modo a permitir uma rigorosa comparação com os resultados experimentais. O outro tipo consiste em modelos *coarse-grained* sem nenhuma conexão com qualquer polímero específico. Esses são mais genéricos e retêm somente as características comuns para todos os polímeros da mesma topologia. Para polímeros lineares, essas características são as ligações entre os monômeros da cadeia, interações do tipo volume excluído e interações atrativas monômero-monômero, caso as simulações sejam realizadas em condições teta (condição na qual o segundo coeficiente virial osmótico é zero) ou em péssimo solvente (BASCHNAGEL *et al*, 2004).

A Figura 6.2 ilustra alguns tipos de modelos *coarse-grained* tais como: modelo bastão-pérola, modelo mola-pérola e o modelo do tipo colar de pérolas.

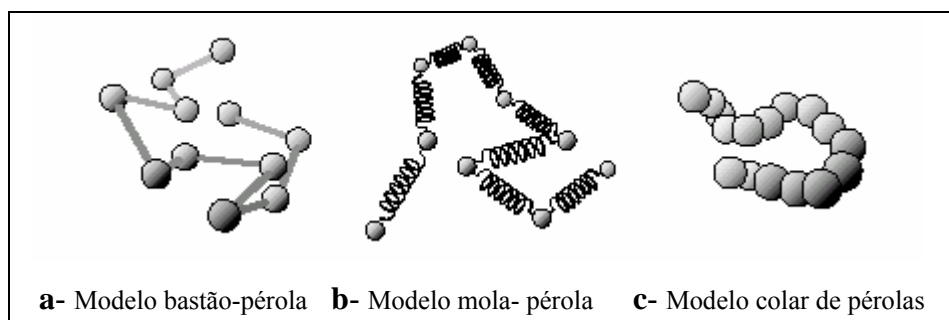


Figura 6.2: Vários modelos para cadeias lineares em espaço contínuos: o modelo de bastão-pérola (a), modelo de mola-pérola (b) e o modelo de colar de pérolas (c) (TERAOKA, 2002).

No modelo bastão-pérola, as cadeias são constituídas de pérolas ligadas por bastões. Nesse modelo, algumas considerações são possíveis, tais como: (1) o diâmetro da pérola e a espessura do bastão podem ser quaisquer valores não negativos, (2) o ângulo entre dois bastões sucessivos pode ser fixo ou livre (3) o ângulo de torção de um bastão relativo ao segundo bastão mais próximo pode ser fixado. Além disso, considera-se cada pérola como representante do centro de uma unidade monomérica (constituídos de vários átomos) e os bastões como sendo as ligações entre os monômeros efetivos. Um par pérola-bastão é chamado de segmento. O segmento é a menor unidade da

cadeia. Quando o diâmetro da pérola for igual zero, então, o segmento será representado simplesmente por um bastão.

No modelo mola-pérola, a cadeia é representada por uma série de pérolas conectadas por molas. Esse modelo descreve convenientemente o movimento de diferentes partes da cadeia. O segmento para esse modelo é constituído por uma mola e uma pérola ligada ao seu final. No modelo do tipo de colar de pérolas, pérolas estão sempre em contato com duas pérolas adjacentes. Esse modelo é, essencialmente, um modelo bastão-pérola com o comprimento do bastão igual ao diâmetro da pérola.

6.3 Modelos em Espaço Discreto para Cadeias Poliméricas Lineares

Os modelos descritos anteriormente foram definidos para o meio contínuo. Por exemplo, no modelo bastão-pérola, o centro da pérola poderia estar em qualquer posição no espaço tridimensional, desde que essa posição não violasse as restrições do modelo. Por outro lado, pode-se construir uma cadeia em espaço discreto chamado de reticulado ou *lattice*. Os modelos assim obtidos em espaços discretos são amplamente usados em teorias e em simulações computacionais.

No modelo em *lattice*, uma cadeia polimérica tem seus monômeros situados em pontos, cujas ligações são as conectividades entre esses pontos. Esse ponto no *lattice* é chamado de sítio. A Figura 6.3 ilustra uma cadeia linear em um *lattice* quadrado (a) e em um *lattice* triangular (b), ambos em espaço bidimensional. Os segmentos em espaços consistem de uma ligação e um monômero efetivo localizado em um sítio. No espaço tridimensional, o *lattice* cúbico e o *lattice* diamante são freqüentemente usados. A Figura 6.4 mostra uma cadeia linear em um *lattice* cúbico.

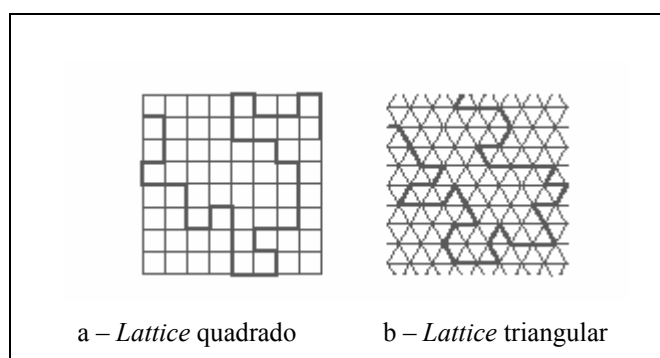


Figura 6.3: Cadeias lineares: (a) *lattice* quadrado; (b) *lattice* triangular (TERAOKA, 2002).

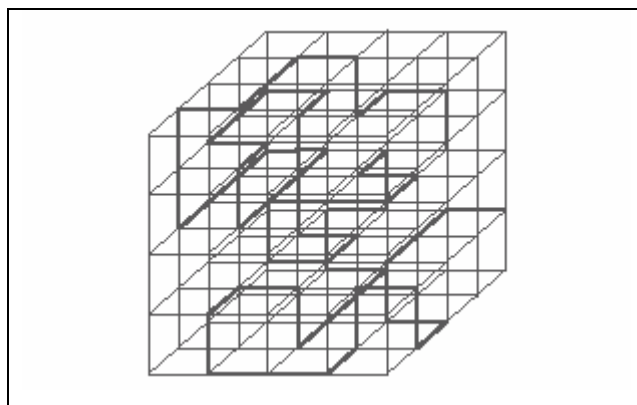


Figura 6.4: Cadeia linear em um *lattice* cúbico (TERAOKA, 2002).

A coordenação do *lattice* (Z) refere-se ao número de vizinhos próximos a um sítio no *lattice*. A Tabela 6.1 mostra o número de coordenação para os principais modelos discretos, não sendo consideradas vizinhanças diagonais.

Tabela 6.1: Número de coordenação (TERAOKA, 2002).

<i>Dimensão</i>	<i>Geometria</i>	Z
2	Quadrado	4
2	Triangular	6
3	Cúbica	6
3	Diamante	4

6.4 Dimensões das Cadeias Poliméricas

A dimensão ou tamanho de uma cadeia polimérica expressa o modo como esta interage com o solvente, com seus próprios monômeros e/ou com outras cadeias poliméricas presentes no meio, ou seja, expressa a conformação global do polímero em solução. Algumas propriedades importantes dependem da conformação da cadeia no meio, como, por exemplo, a viscosidade. Dois parâmetros são usados para expressar as dimensões das cadeias poliméricas em solução: a distância entre as extremidades da cadeia e o raio de giração (DE GENNES, 1979).

6.4.1 Distância entre extremidades de cadeia

Considere uma cadeia linear que consiste de N ligações de comprimento b (Figura 6.5). As posições dos monômeros efetivos são denotadas por \mathbf{r}_i ($i = 0, 1, \dots, N$).

As duas extremidades de uma ligação i são \mathbf{r}_{i-1} e \mathbf{r}_i . Então, o vetor \mathbf{R} , que liga as duas extremidades da cadeia é definido como:

$$\mathbf{R} \equiv \mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0. \quad (6.1)$$

Entretanto, como \mathbf{R} é diferente para cada conformação da cadeia, o que se faz na prática é a medida da dimensão global da cadeia. Portanto, a distância entre as extremidades da cadeia (R_F) é redefinida como a raiz da média do quadrado de \mathbf{R} :

$$R_F^2 = \langle \mathbf{R}^2 \rangle \equiv \langle (\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0)^2 \rangle. \quad (6.2)$$

Observa-se que, na média, a cadeia estaria contida em uma esfera de diâmetro R_F .

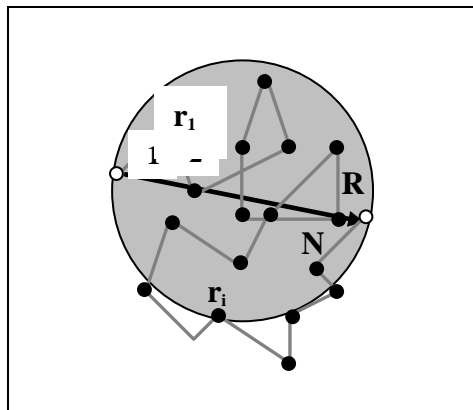


Figura 6.5: Vetor distância entre as extremidades da cadeia representada pelo modelo bastão-pérola (TERAOKA, 2002).

6.4.2- Raio de giração (R_g)

O raio de giração é freqüentemente usado para expressar a dimensão das cadeias poliméricas. O seu quadrado, R_g^2 , é o segundo momento em relação ao centro de massa da cadeia. Esse é definido como a média do quadrado da distância entre os monômeros efetivos ao centro de massa (YOUNG e LOVELL, 1991) (Figura 6). Aproximadamente, na média, a cadeia ocuparia um espaço de uma esfera de raio R_g . O centro de massa da cadeia (r_G) é definido como:

$$r_G = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N r_i \quad (6.3)$$

Admitindo-se que os monômeros efetivos tenham as mesmas massas e que sejam conectados por ligações sem massa, R_g é definido como:

$$R_g^2 = \left\langle \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N (r_i - r_G)^2 \right\rangle = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N \langle (r_i - r_G)^2 \rangle. \quad (6.4)$$

Aqui, o operador $\langle \bullet \rangle$ significa a média da propriedade.

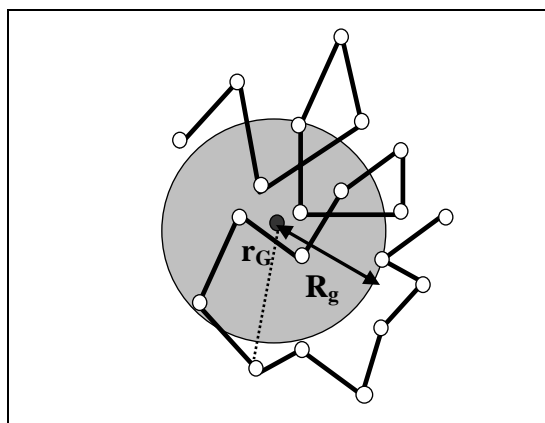


Figura 6.6: Centro de massa r_G e o raio de giração R_g no modelo bastão-mônomo (TERAOKA, 2002).

Introduzindo a Equação (6.3) na Equação (6.4), obtém-se a fórmula mais usual para R_g , como apresentada a seguir.

$$R_g^2 = \frac{1}{2(N+1)^2} \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N \langle (r_i - r_j)^2 \rangle \quad (6.5)$$

Observa-se que R_F é definido somente para cadeias lineares, enquanto que R_g é definido para qualquer arquitetura. Desta forma, R_g expressa uma medida mais universal para as dimensões da cadeia polimérica.

6.4.3 Efeito do solvente e da temperatura nas propriedades conformacionais

Em solução, as cadeias poliméricas, frequentemente, não estão completamente estendidas, e apresentam conformações em forma espiralada (Figura 6.7). Essa forma enovelada, como foi visto nas seções anteriores, é devida, principalmente, às interações com o solvente. Por exemplo, uma mesma cadeia em dois solventes diferentes, mantendo-se iguais as demais condições, poderia apresentar tamanho diferente, devido às diferentes interações dos solventes com o polímero.

Há três tipos de definições usadas para especificar a qualidade do solvente. Na primeira delas, as cadeias interagem de modo favorável com o solvente, ou seja, a cadeia fica mais estendida de modo a possibilitar um maior contato com o solvente. Nesta condição, o solvente é definido como “bom” solvente. Uma outra definição surge quando as interações polímero-solvente se dão de forma desfavorável. Neste caso, o polímero fica em forma globular com o objetivo de diminuir o contato com o solvente; então, o solvente é definido como “péssimo” solvente. Na última definição, o polímero tem a mesma preferência em interagir com as moléculas de solvente e com seus próprios monômeros. Essa é uma condição ideal e o solvente apresentando esta característica seria definido como um solvente teta.

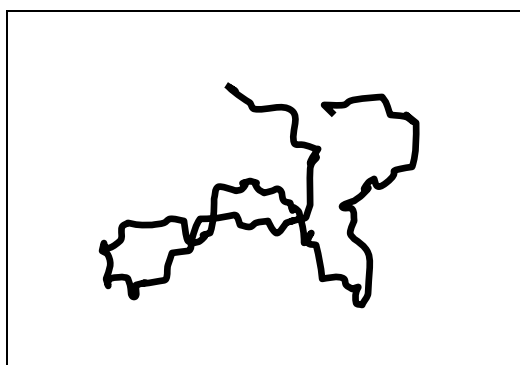


Figura 6.7: Conformação aleatória (TERAOKA, 2002).

Em soluções diluídas, observam-se mudanças nas dimensões das cadeias poliméricas com a variação da temperatura (Figura 6.8). A baixa temperatura, o solvente tem a qualidade de um “péssimo” solvente e o contato polímero-solvente torna-se desfavorável. Assim, as cadeias poliméricas ficam na forma globular com o objetivo de minimizar o contato polímero-solvente. As dimensões das cadeias, nesta

situação, são proporcionais a $N^{1/3}$, como esperado para o empacotamento esférico, e o segundo coeficiente de virial, aqui descrito por A_2 , seria negativo (TERAOKA, 2002). O aumento contínuo da temperatura leva à condição teta. A temperatura nesta condição é chamada de temperatura teta e é expressa por T_Θ ou simplesmente Θ . Na condição teta, A_2 é zero e as dimensões das cadeias são proporcionais a $N^{1/2}$. Em temperaturas acima da condição Θ , as conformações dos polímeros apresentam-se de modo estendido, pois o solvente comporta-se como um bom solvente, ou seja, as interações polímero-solvente são mais favoráveis que a interações monômero-monômero. As dimensões das cadeias são proporcionais a $N^{3/5}$ e A_2 passa a ser positivo (BINDER e MILCHEV, 2002).

O Anexo I reporta o algoritmo que realiza o cálculo do segundo coeficiente de virial osmótico utilizando a técnica de Simulação Molecular.

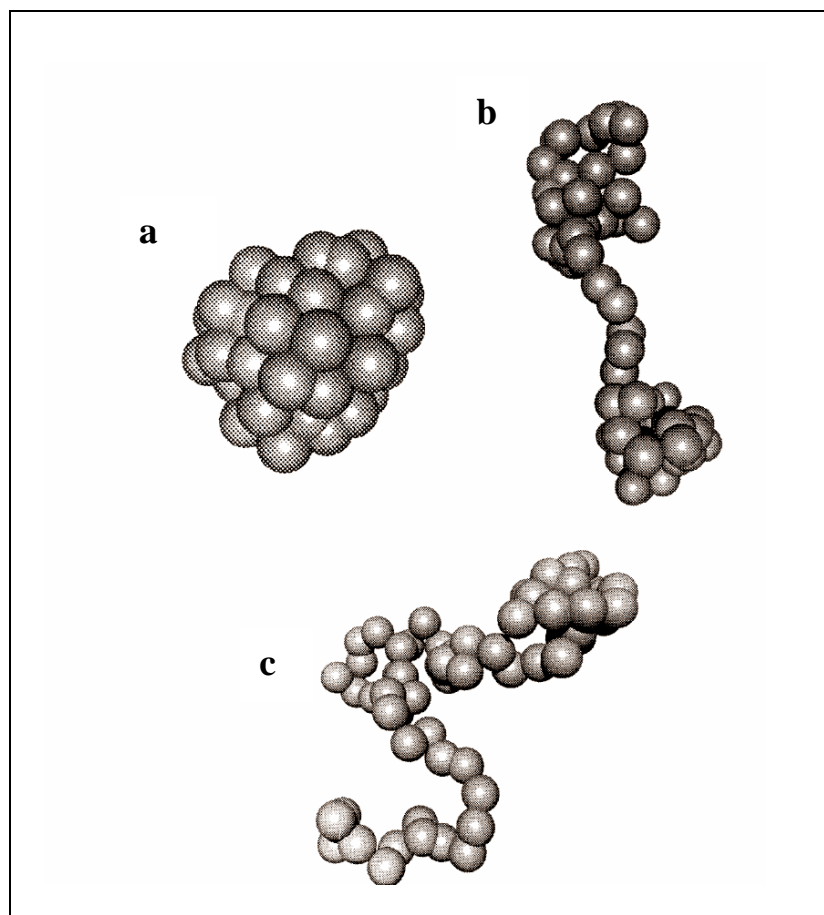


Figura 6.8: Várias conformações da cadeia diferentes temperaturas: a) $T > \Theta$; b) $T = \Theta$; c) $T < \Theta$ (BINDER e MILCHEV, 2002).

6.5 Referências Bibliográficas

BINDER, K., MILCHEV, A., 2002, “Off-lattice Monte Carlo methods for coarse-grained models of polymeric materials and selected applications”, *Journal of Computer-Aided Materials Design*, v. 9, n.1 (Jan), pp. 33-73.

BASCHNAGEL, J., WITTMER, J.P., MEYER, H., 2004, “Monte Carlo Simulation of Polymers: Coarse-Grained Models”. In: *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins*, v.23, *Lectures Notes*, John von Neumann Institute for Computing, pp. 83-140.

DE GENNES, P., 1979, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, 1 ed. Cornell, Cornell University Press.

TERAOKA, I., 2002, *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*, 1 ed. (Electronic), John Wiley & Sons.

UHLHERR, A., 2000, “Monte Carlo Conformational Sampling of Internal Degrees of Freedom of Chain Molecules”, *Macromolecules*, v. 33, n. 4(Sep), pp 1351-1360.

YOUNG, R.J., LOVELL, P.A., 1991, *Introduction to Polymers*. 2 ed. London, Chapman & Hall.

Capítulo 7

Simulação Molecular de Cadeias Poliméricas

7.1 Introdução

A predição e análise das propriedades conformacionais de polímeros ramificados apresentam algumas dificuldades devido à complexidade e variedade das estruturas poliméricas, sendo a simulação molecular uma ferramenta muito usual para investigação desse tipo de sistema. Este capítulo tem como objetivo discutir brevemente os princípios fundamentais de simulação molecular, os diferentes tipos de técnicas e os problemas em que estas podem ser aplicadas. A Seção 7.2 faz uma breve revisão de Mecânica Estatística. A Seção 7.3 descreve as diferenças principais entre o método de Monte Carlo e o método da Dinâmica Molecular. Finalmente, a Seção 7.4 reporta o método de Monte Carlo de modo detalhado, pois este será utilizado para o cálculo das propriedades conformacionais dos polímeros em estudo.

7.2 Revisão da Mecânica Estatística

A semente da mecânica estatística situa-se do início do século dezenove, quando a Termodinâmica Clássica foi desenvolvida. As leis da Termodinâmica foram usadas por cientistas e engenheiros como ferramentas capazes de analisar os processos que impulsionaram a revolução industrial (MARGINN, 1997). No entanto, a Termodinâmica Clássica nada diz a respeito da natureza da matéria. Na verdade, durante muito tempo, a descrição da matéria a partir do ponto de vista atomístico foi negada, mas cientistas como van der Waals e Boltzmann contribuíram para que essa descrição passasse a ser aceita. Em sua tese de doutorado, van der Waals reportou que a matéria seria constituída de átomos em movimento e que as moléculas interagem entre si através de forças atrativas e repulsivas, sendo estas responsáveis pelo comportamento do fluido. Então, o comportamento do fluido passaria a ser determinado pela maneira

como as partículas interagem entre si. Portanto, algumas ligações deveriam ser feitas entre o comportamento das partículas e a Termodinâmica Clássica. Entretanto, os cálculos das interações microscópicas de todas as partículas que constituem o sistema e governam as propriedades macroscópicas não podem ser ainda determinadas, mesmo hoje em dia. Então, pequenas amostras dessa grande população poderiam ser analisadas para prever o comportamento global da matéria. Assim, ao invés de estudar as interações de todas as partículas, precisa-se somente conhecer o comportamento estatístico do sistema e determinar as propriedades macroscópicas. A partir daí surgiu a Mecânica Estatística para fazer a conexão entre o comportamento microscópico e as propriedades macroscópicas do sistema, como mostra a Figura 7.1. Boltzmann forneceu uma importante ligação entre a Termodinâmica Clássica e a Mecânica Estatística, quando reinterpreto a segunda lei da Termodinâmica em termos de probabilidade molecular. Infelizmente, suicidou-se antes de ver a aceitação de sua idéia (MARGINN, 1997).

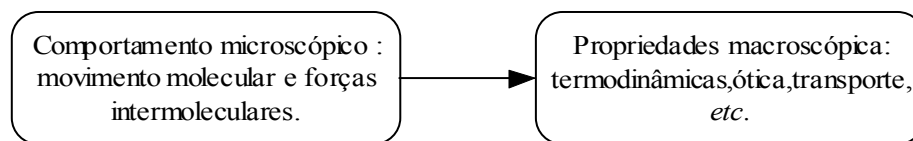


Figura 7.1: A Mecânica Estatística fornece a ligação entre o comportamento microscópico e as propriedades macroscópicas observáveis (MARGINN, 1997).

Os métodos usados para relacionar a estatística das moléculas a propriedades macroscópicas são complexos e computacionalmente difíceis e isso tem limitado a aplicação da Mecânica Estatística na engenharia. Tradicionalmente, o tratamento da Mecânica Estatística foi somente possível para sistemas idealizados. Entretanto, muito progresso tem sido feito nos últimos anos e algumas equações de estado de base estatística como a equação SAFT e suas variantes, tornaram-se bastantes difundidas (CHAPMAN *et al.*, 1990 apud ABREU *et al.*, 2005).

A próxima subseção abordará o primeiro e o segundo postuldo da Mecânica Estatística, o conceito de *ensemble* e a descrição do *ensemble* canônico.

7.2.1 Ensemble canônico

O conceito de *ensemble* de um sistema foi primeiro introduzido por Gibbs (MCQUARRIE, 1976). Um ensemble é uma coleção de um grande número de sistemas (réplicas) que satisfaz as restrições externas. Há vários tipos de *ensemble*, dependendo do conjunto de variáveis termodinâmicas que são especificadas para cada membro do ensemble. Nesta seção, a atenção será dada para o ensemble canônico, que é o mais comumente usado na Termodinâmica Estatística.

Para iniciar o estudo e o entendimento da Mecânica Estatística é importante reportar os postulados que são à base da Mecânica Estatística. De acordo com o primeiro postulado, em um tempo suficientemente longo, o sistema atinge todos os microestados (microestado refere-se ao sistema do ensemble em um dado estado quântico) consistentes com as restrições impostas, ou seja, a média no tempo é equivalente à média no *ensemble*. Matematicamente, temos:

$$\langle x \rangle = \frac{\sum_i x_i \rho_i}{\sum_i \rho_i} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \sum_i x_i \Delta t_i, \quad (7.1)$$

onde ρ_i é a probabilidade de encontrar um sistema em um estado quântico i e x_i é uma dada propriedade mecânica do estado i . O segundo postulado descreve que todos os microestados com mesma energia (E_i) são igualmente prováveis. Logo temos:

$$\rho_i = \rho_i(E_i). \quad (7.2)$$

O *ensemble* canônico é uma coleção de sistemas com o mesmo número de partículas e com o mesmo volume, porém com flutuação de energia. Cada sistema está em contato térmico com outros sistemas vizinhos que atuam como reservatório de calor, como representado na Figura 7.2. O *ensemble* pode ser visto como uma coleção de células, onde cada célula possui as paredes rígidas e impermeáveis (N e V especificados) e que troca calor com as outras células vizinhas com temperatura (T) especificada. T é constante para cada réplica (sistema), mas a energia pode flutuar (MARGINN, 1997).

N, V, T	N, V, T	N, V, T
N, V, T	N, V, T	N, V, T
N, V, T	N, V, T	N, V, T
N, V, T	N, V, T	N, V, T

Figura 7.2: Ensemble canônico. Cada réplica tem o volume, número de partículas e temperatura especificada, mas sua energia pode flutuar.

A probabilidade de encontrar um sistema no estado quântico j é dada por:

$$\rho_j = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}. \quad (7.3)$$

O denominador da Equação 7.3 é uma importante quantidade e aparece em todas as médias do *ensemble* canônico e é definida por:

$$Q(N, V, T) = \sum_k e^{-\frac{E_k}{kT}}, \quad (7.4)$$

onde Q é a função partição do *ensemble* canônico.

A média de qualquer propriedade mecânica A em um *ensemble* canônico é dada por:

$$\langle A \rangle = \sum_k \frac{A_k e^{-\frac{E_k}{kT}}}{Q}. \quad (7.5)$$

Em sistemas conservativos, pode-se dividir a energia do sistema (E_j) em duas parcelas, uma que depende apenas das coordenadas cartesianas de posição das partículas no espaço ($U_j(\mathbf{r}^N)$) e outra dependente do momento linear de cada uma das partículas ($K_j(\mathbf{v}^N)$), então:

$$E_j = U_j(\mathbf{r}^N) + K_j(\mathbf{v}^N), \quad (7.6)$$

onde \mathbf{r}^N representa as $3N$ componentes cartesianas das coordenadas de posição e \mathbf{v}^N representa as $3N$ componentes cartesianas dos componentes da velocidade molecular das N moléculas. Propriedades que dependem apenas das posições das partículas no espaço são chamadas de propriedades configuracionais, assim como a energia potencial U . Substituindo a Equação (7.6) nas Equações (7.3)-(7.5), o termo cinético se cancela e respectivamente, tem-se:

$$\rho = \frac{e^{-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{\kappa T}}}{\int e^{-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{\kappa T}} d\mathbf{r}^N}, \quad (7.7)$$

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{r}^N) e^{-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{\kappa T}} d\mathbf{r}^N}{\int e^{-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{\kappa T}} d\mathbf{r}^N}. \quad (7.8)$$

As Equações (7.7) e (7.8) serão de fundamental importância para o entendimento do método de Monte Carlo, que será desenvolvido nas próximas seções.

7.3 Princípios da Simulação Molecular

Nas últimas décadas, a simulação molecular vem se tornando uma importante ferramenta na área da ciência dos polímeros, fluidos complexos e outros materiais, complementando tanto as teorias analíticas quanto os experimentos (MARGINN, 1997). Esta técnica vem se destacando não somente nas áreas das ciências fundamentais, mas também no campo da engenharia. A simulação molecular é amplamente aplicada para a resolução de problemas associados à Mecânica Estatística. Isto ocorre porque as equações derivadas da Mecânica Estatística, apesar de formais e elegantes, podem ser de difícil resolução. Além disso, frequentemente é requerido que um número bastante elevado de partículas seja considerado para descrever problemas reais, o que pode, em muitos casos, inviabilizar a aplicação da técnica. Para contornar esse problema,

simplificações devem ser feitas com o objetivo de deduzir o modelo termodinâmico correspondente, mas, elas podem comprometer seu desempenho em certos casos.

Uma alternativa é resolver os problemas associados à Mecânica Estatística de modo totalmente numérico, apenas fornecendo modelos microscópicos com informações a respeito da geometria das moléculas e da energia de suas interações. As simulações, em tese, fornecem soluções exatas, sujeitas apenas a erro numérico, mas na prática, essas simulações também envolvem aproximações, por exemplo, potenciais de interação idealizados para representar as interações entre as partículas. Entretanto, essas aproximações são menos drásticas do que aquelas feitas para obter as teorias analíticas. Há dois grandes problemas na aplicação da simulação molecular em situações reais. O primeiro problema é o conhecimento limitado a respeito dos potenciais de interação. Para atenuá-lo, cada vez mais se tem recorrido à Mecânica Quântica. O outro problema é o tempo computacional de cálculo relativamente alto. No entanto, isto vem sendo atenuado pelo aumento da velocidade de cálculo dos computadores, o que é o fator mais importante para o crescimento da utilização das técnicas de simulação molecular.

A simulação molecular pode ser visto como “experimento computacional” que faz a ligação entre os experimentos reais e as teorias. Como podem-se observar na Figura 7.1, a simulação molecular requer, como entrada um modelo molecular que fornece a geometria e os potenciais de interação das partículas que constituem o sistema e um conjunto de restrições termodinâmicas que define um *ensemble*. As informações resultantes são propriedades macroscópicas (termodinâmicas, transporte, *etc.*) e informações estruturais. A conexão entre teoria, simulação e experimento é reportada na Figura 7.2.



Figura 7.1. Entradas e saídas da simulação molecular (MARGINN, 1997).

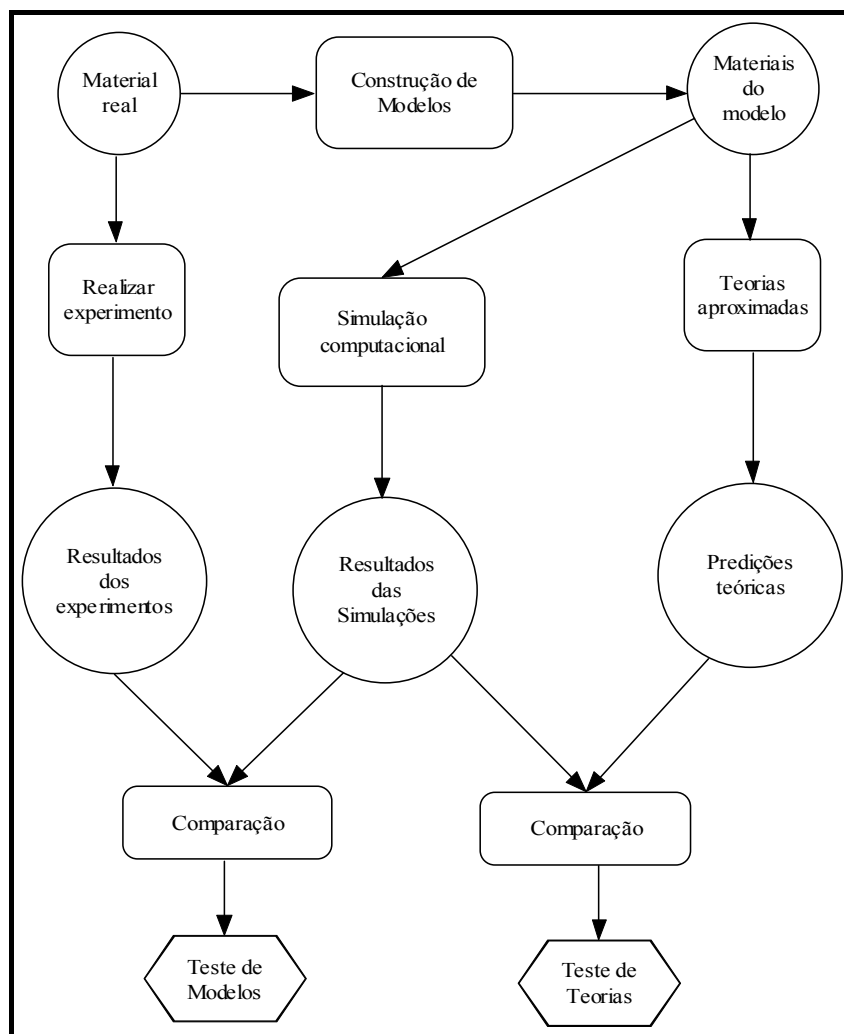


Figura 7.2. Conexão entre teoria, experimento e simulação molecular (ALLEN e TILDESLEY, 1986).

A simulação molecular consiste de uma execução computacional de um sistema onde as configurações moleculares são usadas para fornecer informações estruturais, termodinâmicas e dinâmicas (FRENKEL e SMIT, 2002 apud DE PABLO e ESCOBEDO, 2002). O termo “configurações” denota um conjunto de coordenadas cartesianas (momento linear, no caso da simulação dinâmica) de todos os átomos e moléculas que compõem o sistema. Os métodos que constituem a simulação molecular diferem na maneira como as configurações são geradas.

Na dinâmica molecular, as equações de movimento de Newton são integradas para gerar uma trajetória para o sistema de interesse. No método de Monte Carlo, funções de distribuição de probabilidades derivada da Mecânica Estatística são utilizadas para amostrar as configurações, como será descrito na próxima seção.

7.4 Método de Monte Carlo

Esta seção abordará o método de Monte Carlo. Inicialmente, faz-se uma breve descrição histórica do seu surgimento o método de Monte Carlo e descreve-se a aplicação do método para a resolução de integrais simples e sua extensão para as integrais multidimensionais da Mecânica Estatística. Apresenta-se o método de amostragem desenvolvido por Metropolis e reportam-se os principais potenciais de interação usados em simulação molecular, às condições de contorno periódicas que são utilizadas para eliminar os efeitos de superfícies e as listas de vizinhos, que têm como objetivo minimizar o tempo de cálculo.

7.4.1 Introdução

O método de Monte Carlo é empregado por cientistas em muitos campos, dentre os quais o estudo de propriedades físico-químicas de sistemas que contêm grande quantidade de partículas em níveis atômicos (YAO *et al.*, 2005). O método de Monte Carlo foi desenvolvido por von Neuman, Ulam e Metropolis no final da Segunda Guerra Mundial para estudar a difusão de nêutrons em materiais fissionáveis (ALLEN e TILDESLEY, 1987). O nome Monte Carlo foi escolhido por Metropolis em 1947, em alusão aos jogos típicos de cassinos, uma vez que este método utiliza grandes quantidades de números aleatórios nos cálculos (MARGINN, 1997). Essa nova contribuição de von Neumann e Ulam possibilitou que determinados problemas matemáticos fossem tratados como problemas probabilísticos e então resolvidos por amostragem estocástica (aleatória). Com a chegada do computador MANIAC em Los Alamos, possibilitou que Metropolis e colaboradores em 1953 desenvolvessem o método de Monte Carlo para os cálculos de propriedades físico-químicas de substâncias (METROPOLIS *et al.*, 1953). O método se difundiu e, hoje em dia, simulações de Monte Carlo são aplicadas na resolução de problemas muito mais complexos que aqueles em que elas foram utilizadas inicialmente.

7.4.2 Integração com o Método de Monte Carlo

Antes da descrição do método de Monte Carlo para a análise de problemas complexos, será necessário definir algumas características do método para problemas mais simples e então, estendê-lo para problemas complexos. A descrição a seguir tratará da resolução de integrais unidimensionais usando o método de Monte Carlo, que será posteriormente extrapolada para integrais multidimensionais.

O chamado método da média amostral é a melhor maneira de determinar integrais usando “experimentos” estocásticos. Considere a seguinte integral:

$$I = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx, \quad (7.9)$$

onde $f(x)$ é alguma função arbitrária. Pode-se reescrever a integral como:

$$I = \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{f(x)}{\rho(x)} \right) \rho(x) dx, \quad (7.10)$$

onde $\rho(x)$ é uma função de densidade de probabilidade arbitrária. Então, para resolver essa integral, seria necessário fornecer um número de tentativas (N_{tent}), no qual escolhem-se os números aleatórios ξ a partir da distribuição $\rho(x)$ no intervalo (x_1, x_2) e avalia $f(x)$ em cada etapa. Então,

$$I = \left\langle \frac{f(\xi)}{\rho(\xi)} \right\rangle. \quad (7.11)$$

Uma escolha simples é adotar $\rho(x)$ como uma distribuição uniforme (Figura 7.3).

$$\rho(x) = \frac{1}{(x_2 - x_1)}, \quad (7.12)$$

Portanto, usando-se o Teorema do valor médio, a integral seria estimada da seguinte maneira:

$$I \approx \frac{(x_2 - x_1)}{N_{\text{tent}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{tent}}} f(\zeta_i) \quad (7.13)$$

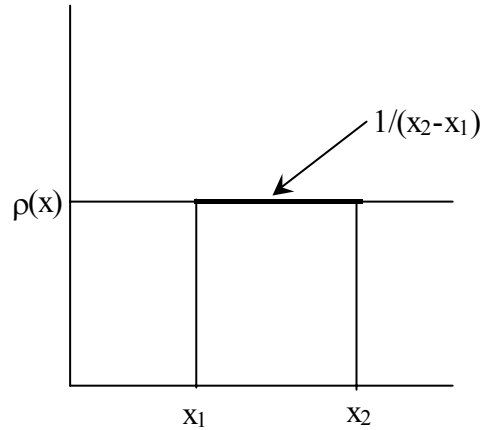


Figura 7.3: Distribuição de densidade uniforme (MARGINN, 1997).

Para a resolução de integrais pelo o método de média amostral descrito acima, é necessário o seguinte procedimento:

1. Gerar um número aleatório, ξ , uniformemente distribuído entre 0 e 1, como mostra a Figura 7.4.
2. Fornecer um valor aleatório no intervalo (x_1, x_2) e calculando $\zeta = x_1 + \xi(x_2 - x_1)$.
3. Calcular $f(\zeta)$.
4. Acumular a soma $S = \sum_i f(\zeta_i)$.
5. Depois de N_{tent} , I é calculado usando a Equação 7.13. I é melhor estimado com o aumento de N_{tent} .

Para funções simples (uni ou bidimensionais), a integração de Monte Carlo não pode competir com os métodos de quadratura como, por exemplo, o método de Simpson. Entretanto, para integrais multidimensionais encontradas em aplicações na Mecânica Estatística, o método da média amostral é superior às técnicas convencionais.

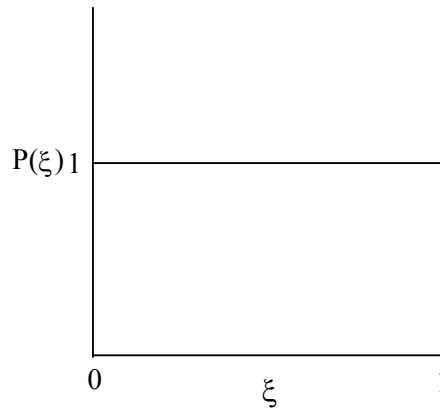


Figura 7.4: Distribuição do número aleatório ξ (MARGINN, 1997)

Considere a Equação 7.8, descrita na Seção 7.2.

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{r}^N) e^{-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{\kappa T}} d\mathbf{r}^N}{\int e^{-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{\kappa T}} d\mathbf{r}^N}. \quad (7.8)$$

Esta equação mostra que o valor médio de qualquer propriedade mecânica em um *ensemble* canônico pode ser obtido pela avaliação de uma integral multidimensional com $3N$ graus de liberdade das N partículas no sistema. A solução dessa integral usando o método Monte Carlo seria a seguinte: gerar um grande número de configurações \mathbf{r}^N e trocar a integração por um somatório sobre um número finito de configurações. Considerando que as configurações são escolhidas de maneira aleatória, a Equação (7.8) torna-se:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{tent}}} A_i(\mathbf{r}^N) \exp\left[-\frac{E_i(\mathbf{r}^N)}{kT}\right]}{\sum_{i=1}^{N_{\text{tent}}} \exp\left[-\frac{E_i(\mathbf{r}^N)}{kT}\right]} \quad (7.14)$$

Na prática essa aproximação não é viável, porque amostragem aleatória produz muitas configurações que tem o fator de Boltzmann muito pequeno. Desta maneira para obter o valor correto, um grande número de configurações deve ser amostrado tornando o processo computacionalmente inviável (SADUS, 1999). A solução desse problema é

amostrar configurações com contribuições mais significantes para o cálculo da média como será descrito a seguir.

7.4.3 Amostragem de Metropolis e cadeias de Markov

A idéia básica é escolher números aleatórios a partir de uma distribuição de probabilidade $\rho(x)$ que permita a avaliação da função em uma região do espaço amostral com grande contribuição para a integral (MARGINN, 1997). Tendo em vista que propriedades termodinâmicas podem ser obtidas a partir do ensemble canônico da forma:

$$\langle A \rangle = \int A(\mathbf{r}^N) \rho_{NVT}(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N. \quad (7.15)$$

Pode-se, da mesma maneira que a Eq. (7.14) amostrar configurações aleatória de acordo com uma função de distribuição de probabilidades $\rho(\mathbf{r}^N)$ e estimar a integral da Equação (7.15) como:

$$\langle A \rangle = \left\langle \frac{A(\mathbf{r}^N) \rho_{NVT}(\mathbf{r}^N)}{\rho(\mathbf{r}^N)} \right\rangle. \quad (7.16)$$

Utilizando-se o teorema do valor médio, obtém-se:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_{\text{tent}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{tent}}} \frac{A_i(\mathbf{r}_i^N) \rho_{NVT}(\mathbf{r}_i^N)}{\rho(\mathbf{r}_i^N)}. \quad (7.17)$$

Ao invés de amostrar configurações aleatórias, amostra-se o espaço configuracional de modo não-uniforme, onde os estados mais prováveis (baixa energia) são amostrados mais freqüentemente que os estados menos prováveis (alta energia). Nestes casos, é mais vantajoso amostrar as configurações com a própria função densidade de probabilidade de modo que $\rho(\mathbf{r}^N) = \rho_{NVT}(\mathbf{r}^N)$. Então, o valor da propriedade é calculado como uma simples média aritmética sobre todas as configurações amostradas, ou seja:

$$\langle A \rangle \cong \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{tent}}} A(\mathbf{r}_i^N)}{N_{\text{tent}}}. \quad (7.18)$$

Este algoritmo simples que permite amostrar um espaço multidimensional de acordo com uma função densidade de probabilidade não-uniforme e o cálculo do valor médio de acordo com uma distribuição foi proposta por Metropolis *et al.* (1953). No entanto, vale ressaltar que este não é o caso geral. Em determinadas situações, deve-se escolher distribuições diferentes de ρ_{NVT} para obter uma estimativa de $\langle A \rangle$ com menores flutuações (ABREU *et al.*, 2005).

A amostragem de Metropolis introduz um *bias* na geração de configurações enfatizando aquelas que têm uma contribuição mais significativa para o cálculo da média. Essa amostragem é baseada em um processo markoviano que satisfaz as seguintes condições: a) o estado de cada tentativa depende somente da tentativa anterior; b) o estado de cada tentativa pertence a um conjunto finito de estados, chamado de espaço de estado e é descrito por $\{\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_m, \Gamma_{n, \dots}\}$, onde Γ_i significa que o sistema está no estado i .

O conceito central é a probabilidade de transição que liga dois estados consecutivos. Define-se Π_{mn} como a probabilidade de que, a partir de um estado m , alcance-se um estado n como resultado da mudança. Π_{mn} depende somente do valor de m e n . Metropolis *et al.* mostraram que a matriz de probabilidade de transição (para ir de um estado m para outro estado n) é definida como:

$$\Pi_{mn} = \begin{cases} C_{mn}, & \text{se } \rho_n \geq \rho_m, n \neq m \\ C_{mn} \frac{\rho_n}{\rho_m}, & \text{se } \rho_n < \rho_m, n \neq m \end{cases}, \quad (7.19)$$

onde ρ_m e ρ_n são as probabilidade dos estados m e n , respectivamente, que são dadas pela Equação (7.7). C_{mn} é probabilidade de tentar mudar um estado m para um estado n . Na formulação de Metropolis, não é necessário conhecer a densidade de probabilidade de um estado isolado, mas apenas a razão entre as densidades dos pares de estados, ou seja:

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = e^{-\frac{[U(r_n^N) - U(r_m^N)]}{\kappa T}}. \quad (7.20)$$

Com isso, tem-se uma maneira de amostrar configurações de um sistema segundo a distribuição de probabilidade de um ensemble termodinâmico, sem a necessidade do conhecimento da função de partição canônica.

A Figura 7.5 mostra o esquema geral de cálculo proposto por Metropolis *et al.* Esse algoritmo é constituído pelas seguintes etapas:

1. Inicia-se a partir de um estado inicial m .
2. Um movimento é tentado para um estado vizinho n .
3. A probabilidade dos estados m e n são comparadas.
4. Utiliza-se critério de seleção de Metropolis:
 - Se o estado n é mais provável, o movimento é imediatamente aceito.
 - Se o estado n é menos provável, um número aleatório ζ entre 0 e 1 é gerado. Se $\rho_n/\rho_m \geq \zeta$, aceita-se o movimento e o novo estado é n . Caso contrário, rejeita-se o movimento.
 - O “novo” estado (n , se aceito e m , se rejeitado) é usado no cálculo da propriedade média.
5. Esse procedimento é repetido até que se julgue atingido o equilíbrio do sistema.

Esse procedimento é resumido por definir a probabilidade de aceitação como:

$$P = \min[1, \exp(-\Delta U/kT)]. \quad (7.21)$$

Esta fase de mudanças de estados, até o sistema atingir o equilíbrio, é conhecida como equilibração. Nesta fase, não é necessário o cálculo de propriedades de interesse. Após essa etapa, realiza-se o processo de amostragem para o cálculo das propriedades médias canônicas.

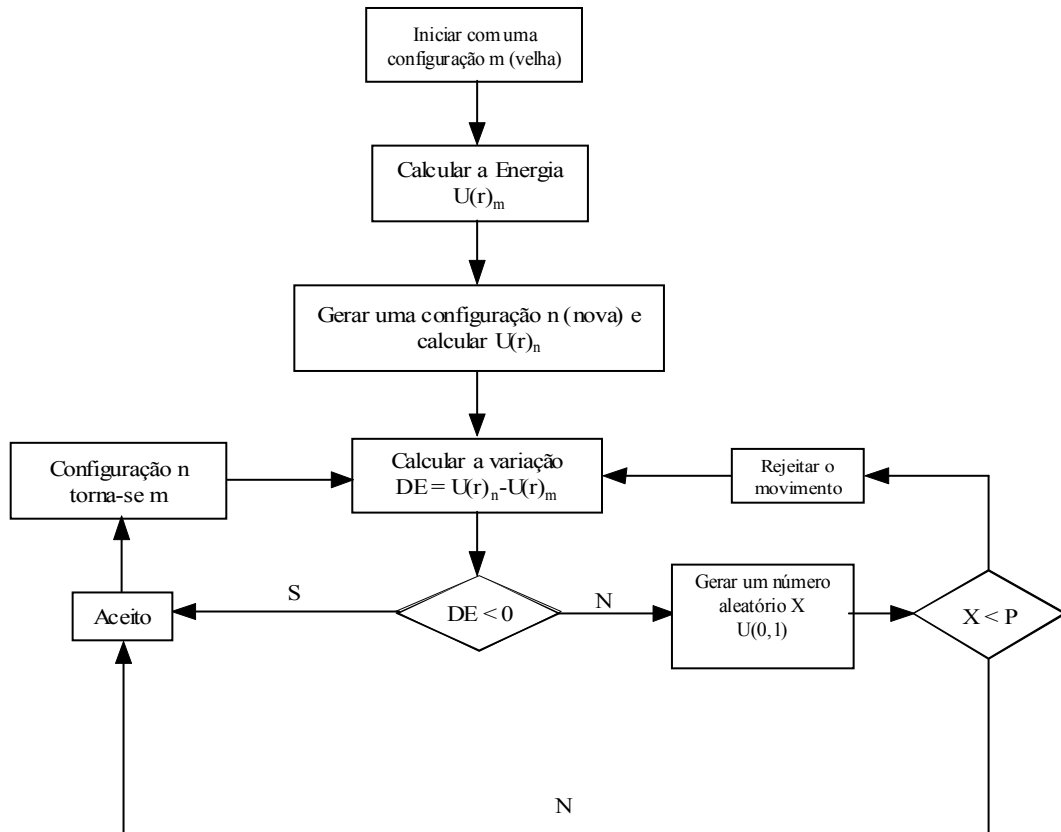


Figura 7.5: Fluxograma básico do método de Metropolis. Onde $p = \exp(-\Delta U/kT)$ (STELLMAN e GANS, 1971).

7.4.4 Potenciais de interação

A utilização do método de Monte Carlo e da Dinâmica Molecular envolve a avaliação da energia potencial e do gradiente do potencial do sistema, respectivamente. Para um sistema constituído de N partículas, a energia potencial pode ser dividida em termos que dependem das coordenadas dos átomos individuais e das coordenadas dos átomos em pares, trios *etc.* (ABREU *et al.*, 2005).

$$E = \sum_{i=1}^N U_1(r_i) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N U_2(r_i, r_j) + \sum_{i=1}^{N-2} \sum_{j=i+1}^{N-1} \sum_{k=j+1}^N U_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (7.22)$$

O primeiro termo da Equação (7.22) representa os efeitos dos campos externos. O restante dos termos representa as interações entre as partículas. Para minimizar o custo computacional, é necessário usar a expressão acima de forma simplificada. Então,

define-se um potencial efetivo que compreenda os efeitos de todas essas interações e que seja aditivo em pares. Isto é razoável, pois as interações entre dois corpos são mais importantes que interações em trio, *etc.* Contudo, vale ressaltar que interações entre três corpos podem ser importantes em alguns casos, principalmente em sistemas com altas densidades. Considerando que o potencial de um par de átomos i e j dependa apenas da distância entre os centros de massa, a expressão acima fica:

$$E = \sum_{i=1}^N U_1(r_i) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N U(r_{ij}), \quad (7.23).$$

onde $U(r_{ij})$ é o potencial de interação efetivo e r_{ij} é a distância entre as partículas i e j . Vários tipos de potenciais de interação de pares podem ser formulados para simular o comportamento do sistema. Há os chamados potenciais de longo alcance que descrevem as interações do tipo íon-íon e dipolo-dipolo e são obtidos aplicando-se lei de Coulomb. Os outros tipos de potenciais são potenciais de curto alcance, sendo que nestes as interações são devidas à atuação de forças de dispersão ou repulsivas (ABREU *et al.*, 2005).

Vários tipos de potenciais de pares idealizados são usados em simulações computacionais (ALLEN e TILDESLEY, 1987). Dependendo-se do objetivo da investigação, podem ser usados potenciais mais simples, tais como o potencial de esferas rígidas e o de poço quadrado. O potencial de esferas rígidas (Figura 7.6a) leva em consideração somente a parte repulsiva. O potencial (U) entre duas esferas rígidas com um dado diâmetro (σ) é dado por:

$$U^{ER}(r) = \begin{cases} \infty, & \text{se } r \leq \sigma \\ 0, & \text{se } r > \sigma \end{cases} \quad (7.24)$$

Os potenciais de poço quadrado (Fig.7.6b) têm além da parte repulsiva, um intervalo com energia constante que descreve as interações atrativas e é descrito como:

$$U^{PQ}(r) = \begin{cases} \infty, & \text{se } r < \sigma_1 \\ -\varepsilon, & \text{se } \sigma_1 \leq r \leq \sigma_2 \\ 0, & \text{se } \sigma_2 \leq r \end{cases} \quad (7.25)$$

Há também os potenciais de esferas não-rígidas (Figura 8.7c), que são representados por:

$$U^{SS}(r) = ar^{-v}. \quad (7.26)$$

O modelo de potencial mais amplamente utilizado é o potencial de Lennard-Jones (Figura 8.7d), este possui a parte atrativa e repulsiva e contém dois parâmetros que representam a profundidade do poço (ε) e o diâmetro molecular (σ):

$$U^{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (7.27)$$

Como podem ser observados na Figura 7.6, potenciais como o de esferas rígidas e poço quadrado tornam-se nulos para pares de átomos separados por uma distância acima de um certo valor. Neste caso, somente é necessário calcular a energia de interação para pares de átomos separados por distâncias menores que um determinado raio de corte (r_c). No entanto, para potenciais contínuos (Figuras 7.6c e 7.6d), não existe tal raio de corte. Na prática, o que se faz é realizar um truncamento do potencial, de modo a facilitar os cálculos da energia do sistema (ABREU *et al.*, 2005).

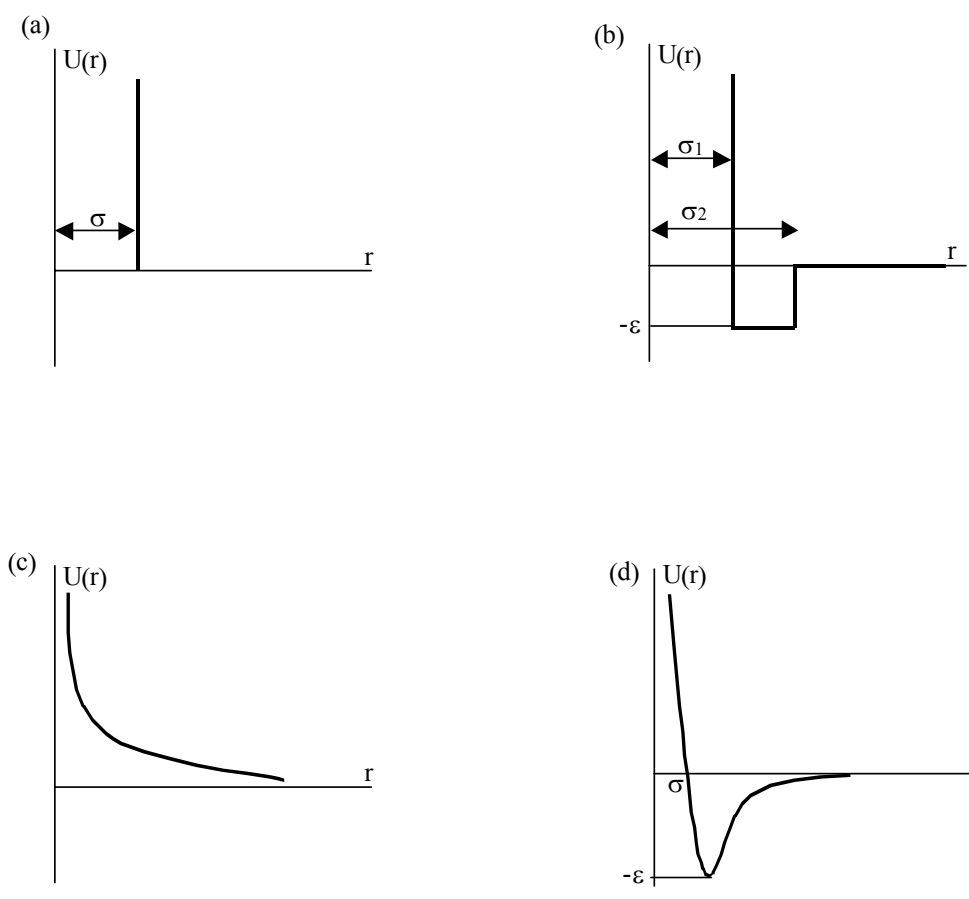


Figura 7.6: Potenciais de interações mais frequentemente utilizados. (a) Potencial de esfera rígida; (b) Potencial de poço quadrado; (c) Potencial de esfera suave e (d) Potencial de Lennard-Jones.

7.4.5 Condições de contorno periódicas

Tipicamente, uma simulação molecular é realizada com uma quantidade de moléculas variando entre 10 e 1.000.000 (MARGINN, 1997). Para maiores sistemas, as simulações ainda não são viáveis devido às limitações computacionais. No entanto, para representar um sistema real esse número de moléculas está abaixo do esperado para representar verdadeiramente um sistema termodinâmico sem os efeitos de superfície. Na prática, o que faz se é aplicar as chamadas condições de contornos periódicas com o objetivo de eliminar os efeitos de bordas. Na aplicação destas condições, a caixa de simulação é circundada pelas suas réplicas. Assim, por exemplo, em uma caixa de simulação cúbica, a caixa central seria circundada por suas 26 imagens. Durante a execução da simulação, quando uma partícula sai da caixa, uma outra partícula idêntica entra através da face oposta da caixa como mostra a Figura 7.7. Pode-se também aplicar

as condições de contorno periódicas nos cálculos dos potenciais de interação (Figura 7.8). Considere, por exemplo, os átomos 1 e 2 na caixa central. Em três dimensões, tem-se 27 imagens do átomo 2, que pode interagir com átomo 1 na caixa central. Se $L/2 \geq r_c$, somente uma das imagens do átomo 2 pode interagir com o átomo 1. A imagem do átomo 2 mais próxima ao átomo 1 é chamado de imagem mínima. Quando $L/2 \geq r_c$, a simulação obedece à convenção de imagem mínima.

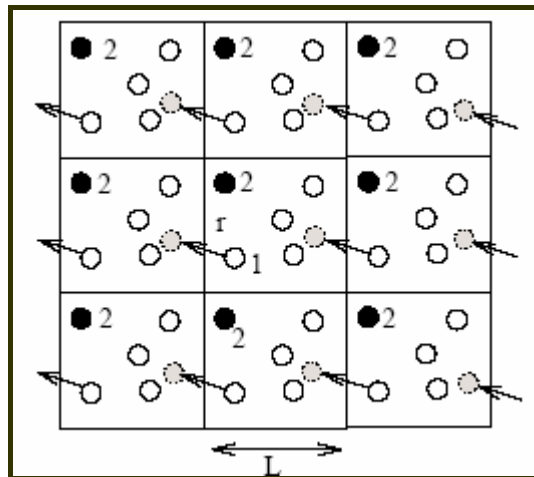


Figura 7.7: Condições de contorno periódicas. O átomo que deixa uma célula é trocado pela sua imagem que entra pela face oposta (MARGINN, 1997).

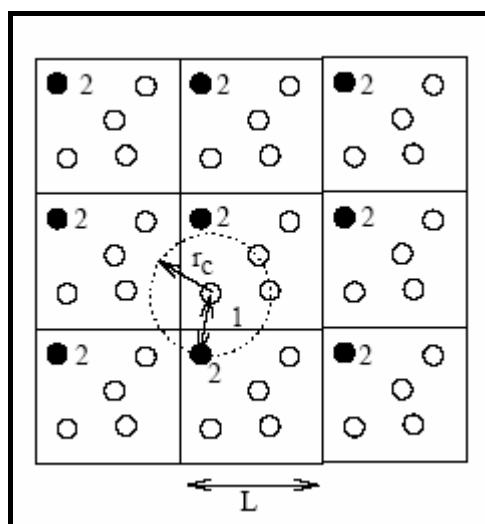


Figura 7.8: Convenção de imagem mínima com condições de contorno periódicas (MARGINN, 1997).

7.4.6 Lista de vizinhos

As técnicas de simulação molecular, como a Dinâmica Molecular e o método de Monte Carlo, envolvem o cálculo da energia potencial total dos N átomos que compõem o sistema e/ou o gradiente da energia. Essa energia total e/ou o gradiente levam em consideração as interações entre os átomos constituintes do sistema e podem ser função das coordenadas dos átomos, do ângulo de ligação entre três átomos consecutivos, *etc.* (YAO *et al.*, 2005). A energia potencial (E_{pot}) de líquidos e dos gases é obtida através da soma das interações entre pares de átomos, como mostra a Equação (7.28):

$$E_{\text{pot}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^{N-1} U(r_{ij}), \quad (7.28)$$

onde r_{ij} é a distância entre os pares de átomos.

Nota-se, pela Equação (7.28), que o número de etapas avaliadas é da ordem de $N(N-2)/2$. Isto é impraticável para simulações que envolvem uma quantidade muito grande de componentes. Algumas estratégias são, então, necessárias para reduzir o custo computacional na avaliação da Equação (7.28). Uma maneira de reduzir o número de avaliações seria a aplicação da definição do raio de corte na função do potencial e/ou gradiente do potencial. Os valores da função potencial e/ou o gradiente acima dessa distância são considerados iguais a zero. O raio de corte é uma consequência das condições de contorno periódicas. Essa estratégia reduz o custo computacional, pois não considera interações entre os átomos com distância maiores que o raio corte. No entanto, para saber quais átomos estão dentro do raio de corte é necessário avaliar as distâncias sobre todos os pares de átomos, então sendo necessário $N(N-1)/2$ avaliações (YAO *et al.*, 2005).

A redução desses cálculos redundantes dos potenciais interatômicos pode ser feita através do emprego dos métodos que envolvem lista de vizinhos. Os principais métodos são: Lista de Verlet e o método de células indexadas (ALLEN e TILDESLEY, 1987).

A idéia básica da lista de Verlet é construir e manter uma lista de átomos vizinhos a cada átomo do sistema. Durante a simulação, a lista de vizinhos seria

atualizada periodicamente em intervalo fixo ou reconstruídas automaticamente. Durante os intervalos de reconstrução da lista de vizinhos, cada átomo interage somente com aqueles átomos que estão em sua lista. Na construção da lista de Verlet é necessário avaliar $N(N-1)/2$ distâncias interatômicas. Esse método é eficiente para sistemas que contêm até 1000 átomos (ALLEN e TILDESLEY, 1987 apud por SADUS, 1999). Quando o número de átomos aumenta, a memória requerida para manter a lista torna-se inviável, e o tempo de processamento para construir a lista cresce proporcionalmente a N^2 . Além disso, para átomos que se movem rapidamente, a frequência de reconstrução da lista de Verlet aumenta (RICE *et al.*, 1996 apud MATTSON e RICE, 1999). Com as inconveniências citadas acima, a simulação como um todo se torna ineficiente. O algoritmo da criação da lista de Verlet está reportado no ANEXO I desta dissertação.

A lista de células indexadas é o método mais eficaz para reduzir o custo computacional da avaliação da energia potencial e da força de interação quando o número de átomos é grande. Nesta lista, divide-se o domínio da simulação em pequenas células, e cada átomo é designado para uma dessas células de acordo com as suas coordenadas. As células vizinhas de cada célula são conhecidas e não mudam durante a simulação. O comprimento das arestas das células pode ser igual ao raio de corte, então, os átomos vizinhos de cada átomo podem ser listados por enumerar todos os átomos em suas células vizinhas e também em sua própria célula (ALLEN e TILDESLEY, 1987).

A implementação do algoritmo da lista de células indexadas requer inicialmente a divisão da caixa de simulação em células e então designar cada átomo para suas correspondentes células antes da etapa de avaliação da energia potencial e/ou força de interação. O primeiro procedimento requer pouco tempo de CPU e é necessário somente uma vez. O segundo procedimento requer a avaliação de um número de etapas na ordem de N . O ANEXO I mostra a criação da lista de células indexadas.

7.5 Referência Bibliográfica

ABREU, C.R.A., CABRAL, V.F., MARTINS, F.W. *et al.*, 2005, “ Termodinâmica e Simulação Molecular”. In: MELO Jr., P.A. (ed), *Fronteiras da Engenharia Química I*, 1 ed., capítulo 5, Rio de Janeiro, Brasil, E-papers, 2005.

ALLEN, M.P., TILDESLEY, D.J., 1987, *Computer Simulation of Liquids*. 1 ed. New York, OXFORD SCIENCE PUBLICATIONS.

DE PABLO, J.J., ESCOBEDO, F.A., 2002, *Molecular Simulation in Chemical Engineering: Present and Future*, AICHE Journal, v.48, n.12 (Dez), pp. 2716-2721.

FRENKEL, D., SMIT, B., 2002, UNDERSTANDING MOLECULAR SIMULATION, 1 ed. San Diego, Academic Press.

MARGINN, E. J., 1997, *Molecular Theory and Modeling Chemical Engineering*. Notas de aula, Notre Dame University (EUA).

MATTSON, W., RICE, B. M., 1999, "Near-neighbor calculations using a modified cell-linked list method", *Computer Physics Communications*, v.119, n.2-3 (Nov), pp. 135-148.

MCQUARRIE, D.A., 1976, *STATISTICAL MECHANICS*. 1 ed. New York, Harper & Row.

METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A. W., ROSENBLUTH, M. N. *et al.*, 1953, "Equation of State Calculation by Fast Computing Machines", *Journal of Chemical Physics*, v.21, n.6 (Mar), pp. 1087-1092.

RICE, B. M., MATTSON, W., GROSH, J., 1996, "Molecular-dynamics study of detonation. I. A comparison with hydrodynamic predictions", *Physics Review E* v. 53, n.1 (Aug), pp. 611-622.

SADUS, R.J., 1999, *Molecular Simulation of Fluids: Theory, Algorithms and Object-Oriented*. 1 ed. Amsterdam, Elsevier Science.

STELLMAN, S. D., GANS, P. J., 1971, "Efficient Computer Simulation of Polymer Conformation. I. Geometric Properties of the Hard-Sphere Model", *Macromolecules*, v.5, n. 4 (Nov), pp. 516-526.

YAO, Z., WANG, J, LIU, G. *et al.*, 2005, “Improved neighbor list algorithm in molecular simulation using cell decomposition and data sorting method”. Submetido a *Computer Physics Communications*.

Capítulo 8

Revisão da Literatura sobre Métodos de relaxação

8.1 Introdução

Uma das etapas do método de Monte Carlo é a equilibração, como destacado no Capítulo 7. Durante a equilibração, as partículas que compõem o sistema sofrem perturbações em busca de configurações mais prováveis. A eficiência dessa relaxação está relacionada à exploração do espaço de fase do sistema medido pela relação entre o número de movimentos aceitos e rejeitados. Para sistemas constituídos de polímeros, foi necessário desenvolver novos métodos de Monte Carlo capazes de explorar o espaço configuracional do sistema de maneira eficiente, a fim de permitir a estimativa de propriedades no equilíbrio. Algoritmos específicos têm sido desenvolvidos para modelos de cadeias poliméricas e os algoritmos mais usuais serão descritos nas próximas seções (SADUS, 1999).

8.2 Método de *Reptation*

Neste método, a cadeia se move de modo semelhante a um réptil (DE GENNES, 1971). O algoritmo foi desenvolvido para polímeros em *lattice*, mas foi estendido para polímeros *off-lattice*. Considere, por exemplo, uma cadeia linear com articulações livres, constituídas de $(p+1)$ monômeros, e p ligações. O algoritmo de reptação é constituído das seguintes etapas:

1. Um final da cadeia é escolhido aleatoriamente para ser a cabeça da cadeia, por exemplo, o átomo 1;

2. A ligação da cauda p e o correspondente átomo $p+1$ da cauda são removidos; A ligação da cauda é anexada a cabeça da cadeia (átomo 1) em uma direção escolhida aleatoriamente;
3. A mudança em energia é calculada como $\Delta E = E_1(\text{tentada}) - E_{p+1}(\text{antiga})$, que é a diferença de energia para trocar o átomo da cauda para uma nova posição na cabeça;
4. O movimento é aceito de acordo com o critério de Metropolis *et al.* (METROPOLIS *et al.*, 1953).

Este método é aplicado restritamente para cadeias lineares e torna-se ineficiente para sistemas com alta densidade (ESCOBEDO e DE PABLO, 1995).

8.2 Método de Pivô

Neste método, um ponto pivô é escolhido aleatoriamente dentre aqueles que constituem a cadeia. Uma nova configuração é obtida girando-se uma das partes da cadeia em torno do pivô. Se a parte girada da cadeia sobrepõe-se com a parte imóvel, o movimento é rejeitado, caso contrário será aceito (MADRAS e SOKAL, 1988). Para sistemas com alta densidade, esse método torna-se ineficiente devido à alta probabilidade de sobreposição. No entanto, para contornar esse problema foi desenvolvido um algoritmo de duplo pivô, sendo que este envolve duas cadeias ao invés de uma (BASCHNAGEL *et al.*, 2004).

8.3 Método CCB (*Continuum Configurational Bias*)

O método CCB é uma extensão do método apresentado por Rosenbluth para sistema em *lattice* (ROSENBLUTH e ROSENBLUTH, 1955). Esse método modifica as configurações das cadeias poliméricas drasticamente e amostra o espaço configuracional de modo mais eficiente (DE PABLO *et al.*, 1992). No algoritmo CCB, uma cadeia é selecionada e cortada a partir de um ponto selecionado, que divide a cadeia em duas partes. Uma das partes da cadeia é selecionada aleatoriamente e apagada a partir do ponto selecionado até o final da cadeia. A cadeia é reconstruída sítio por sítio usando a aproximação de Rosenbluth para selecionar preferencialmente o estado de menor energia (ESCOBEDO e DE PABLO, 1995). O *bias* introduzido é removido

durante o critério de aceitação. A eficiência desse método decresce com o aumento da cadeia e torna-se ineficiente para sistemas densos, pois não consegue prever regiões em que a taxa de rejeição é alta (regiões densas).

8.4 Método *Crank-shaft*

O movimento de *crank-shaft* tem sido usado para simulações de cadeias flexíveis. Esse método consiste em escolher um sítio interno da cadeia e, então, girá-lo em torno do eixo formado pela linha que une os dois sítios adjacentes ao átomo que será rotacionado. A extensão da rotação é escolhida aleatoriamente. No entanto, em aplicações mais refinadas do método, introduz-se um meio de controlar a taxa de aceitação dos movimentos tentados (DE PABLO *et al.*, 1992). O método *crank-shaft* pode ser implementado de um modo semelhante ao método CCB, ou seja, várias rotações aleatórias são amostradas sobre toda circunferência rotacional e uma dessas posições é escolhida de acordo com o método CCB (DE PABLO *et al.*, 1992, ESCOBEDO e DE PABLO, 1995). O movimento *crank-shaft* implementado como o método CCB pode ser mais eficiente que o convencional, principalmente quando a taxa de aceitação é muito pequena.

8.5 Método ECCB (*Extended Continuum Configurational Bias*)

Uma das desvantagens do método CCB é que somente o final da cadeia é reconstruído. Isso torna o método ineficiente para longas cadeias. Um método que permitisse a modificação da estrutura interna da cadeia teria uma grande vantagem, o que motivou o desenvolvimento do método ECCB, cujo objetivo é contornar a ineficiência do método CCB. O método consiste em apagar uma seção aleatória da cadeia e reconstruí-la segmento por segmento até a restauração do comprimento original da cadeia, sendo que restrições geométricas são impostas para permitir o fechamento da cadeia (ESCOBEDO e DE PABLO, 1995). O método ECCB também foi estendido para moléculas ramificadas (ESCOBEDO e DE PABLO, 1996).

8.6 Método ConRot (*Concerted Rotation*)

O método é aplicado para moléculas com fortes interações ou restrições rígidas (comprimento de ligação fixado e ângulos de ligações rígidos). Neste método, um trímero interno é selecionado aleatoriamente e apagado, um átomo vizinho ao trímero é deslocado e finalmente o trímero é reconstruído. O problema geométrico com a reconstrução do trímero é resolvido numericamente (DODD *et al.*, 1993). No entanto, esse método torna-se ineficiente para equilibrar cadeias longas em um sistema denso.

8.7 Método ICB (*Internal Configurational Bias*)

Este método é uma combinação dos métodos CCB e ConRot. No método ICB, durante o reposicionamento dos N sítios, os últimos três sítios são reconstruídos usando uma variação do método ConRot. Quando os (N-3) sítios são recolocados pelo método CCB, a energia extra do *bias* favorece o fechamento da cadeia (CHEN e ESCOBEDO, 2000, UHLHERR, 2000).

8.8 Método RG (*Recoil Growth*)

Todos os métodos citados anteriormente são ineficientes para sistemas densos. Então, foi desenvolvido um método fundamentado no algoritmo CCB, mas ao invés de usar o algoritmo proposto por Rosembluth para crescer as cadeias, aplica-se uma técnica mais sofisticada chamada método RG. A grande vantagem da técnica RG está na sua habilidade em evitar paradas em regiões densas por fazer uma sondagem nas regiões próximas. Ao detectar regiões densas, o método guia a cadeia para caminhos mais favoráveis. Comparado com o método CCB, o método RG tem resultados melhores quanto à construção da cadeia e a taxa de aceitação em regiões densas e cadeias longas (ALEXANDROWICZ, 1998; CONSTA *et al.*, 1999).

8.9 Método da Ligação Flutuante

Todos os métodos de relaxação citados nas seções anteriores deste capítulo foram bem definidos para o estudo de cadeias poliméricas lineares. Nesta seção, será

reportado um método que é bastante utilizado tanto para simulações de polímeros lineares quanto ramificados (do tipo pente, estrela, em rede, *etc.*). O método de ligação flutuante foi definido para polímeros em *lattice* (CARMESIN e KREMER, 1988), com a possibilidade de variações do comprimento de ligações. Em simulações em *lattice*, atribui-se a cada monômero da cadeia polimérica um conjunto de sítios (monômero efetivo). Por exemplo, em *lattice* bidimensionais, um monômero ocupa 4 sítios e em *lattice* tridimensionais os monômeros da cadeia ocupam 8 sítios cada. Entretanto, cada sítio deve estar ocupado por não mais que um monômero para evitar sobreposição. Adicionalmente, o comprimento de cada ligação entre os monômeros efetivos deve respeitar as distâncias máxima e mínima. Para relaxar a cadeia, um monômero é selecionado aleatoriamente e então, tenta-se um deslocamento aleatório. Se o movimento não viola as restrições de comprimento de ligação, o movimento será aceito, caso contrário, um novo monômero será selecionado.

A Figuras 8.1 mostra a aplicação do método de ligação flutuante em uma molécula ramificada. A seta nesta figura representa a direção do deslocamento do monômero selecionado, após o deslocamento do monômero, há variação no comprimento de ligação. A Figura 8.2 mostra a aplicação do método para um objeto ramificado do tipo estrela em duas dimensões e a mudança de conformação da cadeia após a aplicação do método. Esse método é indicado para análise de sistemas densos e polímeros densamente ramificados (GAUGER e PAKUKA, 1995; ROUAULT e MILCHEV, 1995; ROUAULT e BORISOV, 1996; SHIOKAWA *et al.*, 1999).

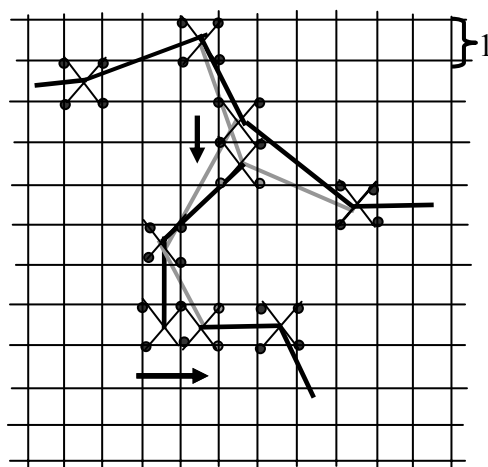


Figura 8.1: Movimento de um polímero ramificado. O comprimento de ligações deve estar no intervalo entre 2 e 4 (CARMESIN e KREMER, 1988).

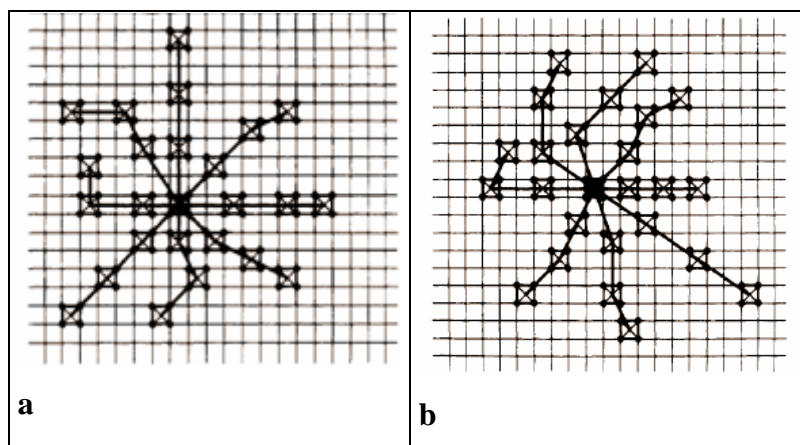


Figura 8.2: a – estrutura da molécula do tipo estrela antes da aplicação do método de ligação flutuante; b - modificação da molécula do tipo estrela após a aplicação do método (CARMESIN e KREMER, 1988).

O método de ligação flutuante foi estendido para sistemas *off-lattice* (contínuo) (BINDER e MILCHEV, 2002; CHEN *et al.*, 2002; OLAJ *et al.*, 1997; REITER e DUERING, 1995, SHENG e LIAO, 2002, SHENG *et al.*, 2004). Em espaço contínuo, os monômeros têm a forma de um disco ou esfera em duas ou três dimensões, respectivamente. O comprimento de ligação pode ser escolhido entre d , o diâmetro da esfera, e um valor máximo d_{\max} . O método aplicado em sistema contínuo consiste no seguinte procedimento:

1. Seleciona-se, aleatoriamente, um segmento e um vetor deslocamento. O vetor deslocamento pode ser pontos selecionados dentro de uma hipersfera de raio r_{\max} . Por exemplo, em duas dimensões, a distância é escolhida dentro do intervalo $[0, r_{\max}]$ e um ângulo de ligação no intervalo $[0, 2\pi]$.
2. Então, o segmento é deslocado. Se o novo estado não viola o volume excluído ou restrições de comprimento de ligação, o novo estado será aceito, caso contrário o estado anterior será restaurado (Figura 8.3).

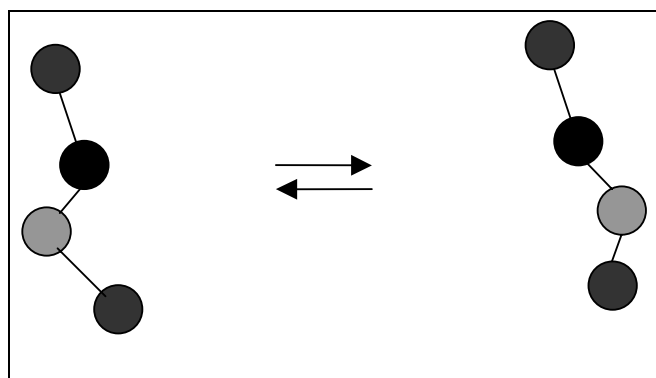


Figura 8.3: Deslocamento de um segmento selecionado (cinza), para uma distância em direção aleatória.

Este capítulo reportou os diversos métodos utilizados para a relaxação de sistemas poliméricos, apresentando as vantagens e desvantagens desses métodos. O método de ligação flutuante será utilizado nesta dissertação para a relaxação dos polímeros ramificados em estudo, como será descrito nos próximos capítulos.

8.10 Referências Bibliográficas

ALEXANDROWICZ, Z., 1998, “Simulation of polymers with rebound selection”, *Journal of Chemical Physics*, v.109, n.13 (Oct), pp. 5622-5626.

BASCHNAGEL, J., WITTMER, J.P., MEYER, H., 2004, “Monte Carlo Simulation of Polymers: Coarse-Grained Models”. In: *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins*, v.23, *Lectures Notes*, John von Neumann Institute for Computing, pp. 83-140.

BINDER, K., MILCHEV, A., 2002, “Off-lattice Monte Carlo methods for coarse-grained models of polymeric materials and selected applications”, *Journal of Computer-Aided Materials Design*, v. 9, n.1 (Jan), pp. 33-73.

CARMESIN, I., KREMER, K., 1988, “The Bond Fluctuation Method: A New Effective Algorithm for the Dynamics of Polymers in All Spatial Dimensions”, *Macromolecules*, v.21, n. 9 (Feb), pp. 2819-2823.

CHEN, Z., ESCOBEDO, F. A., 2000, "A configurational-bias approach for the simulation of inner sections", *Journal of Chemical Physics*, v.113, n.24 (Dec), pp. 11382- 11392.

CHEN, Z., GOSPODINOV, I., ESCOBEDO, F.A, 2002, "Monte Carlo simulation of the topology and conformational behavior of hyperbranched molecules: Pd-diimine-catalyzed polyethylene", *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 11, n.2 (Feb), pp. 136- 146.

CONSTA, S., WILDING, N.B., FRENKEL, D. *et al.*,1999, "Recoil growth: An efficient simulation method for multi-polymer systems", *Journal of Chemical Physics*, v. 110, n.6(Feb), pp. 3220-3228.

DE GENNES, P., 1971, "Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles", *Journal of Chemical Physics*, v. 55, n. 2 (Jul), pp. 572-579.

DE PABLO, J. J, LASO, M., SUTER, U. W., 1992, "Simulation of polyethylene and below the melting point", *Journal of Chemical Physics*, v.96, n.3 (Feb), pp. 2395-2403.

DODD, L.R, BOONE, T.D, THEODOROU, D.N, 1993, "A concerted rotation algorithm for atomistic Monte-Carlo simulation of polymer melts and glasses", *Molecular Physics*, v. 78, n .4 (Mar), pp. 961-996.

ESCOBEDO, F. A, DE PABLO, J.J., 1996, "Monte Carlo simulation of branched and crosslinked polymers", *Journal of Chemical Physics*, v.104, n.12 (Mar), pp. 4788-4801.

ESCOBEDO, F. A., DE PABLO, J.J., 1995, "Extended continuum configurational bias Monte Carlo methods for simulation of flexible molecules", *Journal of Chemical Physics*, v. 102, n.6, (Feb), pp. 2636-2651.

GAUGER, A., PAKUKA, T., 1995, "Static Properties of Noninteracting Comb Polymers in Dense and Dilute Media. A Monte Carlo Study", *Macromolecules*, v.28, n.1(Jan), pp. 190-196.

METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A. W., ROSENBLUTH, M. N. *et al.*, 1953, "Equation of State Calculation by Fast Computing Machines", *Journal of Chemical Physics*, v.21, n.6 (Mar), pp. 1087-1092.

MADRAS, N., SOKAL, A. D., 1988, "The Pivot Algorithm: A Highly Efficient Monte Carlo Method for the Self-Avoiding Walk", *Journal of Statistical Physics*, v.50, n.1-2 (Jan), pp 109-186.

OLAJ, O.F., PETRICK, T., ZIFFERER, G., 1997, "Concentration dependence of static properties 2, off-lattice Monte Carlo simulations", *Journal of Chemical Physics*, v.107, n.23 (Dec), pp. 10214-10224.

ROSENBLUTH, M. N., ROSENBLUTH, A. W., 1955, "Monte Carlo Calculation of the Average Extension of Molecular Chains", *Journal of Chemical Physics*, v. 23, n.2 (Feb), pp. 356-359.

ROUAULT, Y., BORISOV, O.V, 1996, "Comb-Branched Polymers: Monte Carlo Simulation and Scaling", *Macromolecules*, v. 29, n.7 (Feb), pp 2605-2611.

REITER, J., DUERING, E.I., 1995, "Monte Carlo simulation of freely chains with variable bond lengths", *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 4, n.4 (Jul), pp. 667-690.

ROUAULT, Y., MILCHEV, A., 1995, "Monte Carlo study of living with the bond-fluctuation method", *Physical Review E*, v.51, n.6 (Jun), pp. 5905-5910.

SADUS, R.J, 1999, *Molecular Simulation of Fluids: Theory, Algorithms and Object-Oriented*. 1 ed. Amsterdam, Elsevier Science.

SHIOKAWA, K., ITOH, K., NEMOTO, N.,1999, "Simulations of the shape of a regularly branched polymer as a model of a polymacromonomer", *Journal of Chemical Physics*, v. 111, n.17(Nov), pp. 8165-8173.

SHENG, Y., CHENG, K., HO, C., 2004, "Effect of solvent quality on the conformations of a model comb polymer", *Journal of Chemical Physics*, v.121, n.4(Jul), pp. 1962-1968.

SHENG, Y., LIAO, C., 2003, "The effect topological constraint on the theta temperature of a knotted polymer", *Journal of Chemical Physics*, v. 118, n. 10 (Mar), pp. 4748-4753.

UHLHERR, A., 2000, "Monte Carlo Conformational of the Internal Degrees of Freedom of Chain Molecules", *Macromolecules*, v.33, n.4 (Jan), pp. 1351-1360.

Capítulo 9

Desenvolvimento de Algoritmos para Geração de Configurações Iniciais e Equilibração das Cadeias

9.1- Introdução

Este capítulo descreve os algoritmos de geração das configurações iniciais dos polímeros em estudo e da etapa de equilíbrio do sistema. Essas etapas são importantes para o cálculo das propriedades conformacionais dos polímeros. O capítulo possui seis seções. A Seção 9.2 reporta o desenvolvimento dos algoritmos que geram as configurações iniciais das moléculas e a discussão sobre os principais aspectos computacionais. A Seção 9.3 apresenta o método utilizado para a relaxação das moléculas ramificadas. A Seção 9.4 mostra a etapa de equilíbrio e as inovações introduzidas nos algoritmos que compõem essa etapa. A Seção 9.5 descreve o trabalho da literatura utilizado para validar as implementações. A Seção 9.6 expõe os parâmetros de entrada para iniciar a simulação Monte Carlo. Finalmente, a Seção 9.7 apresenta a metodologia empregada para a visualização das cadeias poliméricas.

9.2 Geração das Configurações Iniciais

As configurações iniciais dos polímeros em estudo foram geradas em *lattice*, pois essa escolha facilita o processo de relaxação das cadeias na etapa de equilíbrio durante a simulação de Monte Carlo, uma vez que a probabilidade de aceitação das mudanças na configuração inicial em estado organizado é maior que em outras configurações. Primeiramente, define-se a densidade, as dimensões da caixa de simulação e a temperatura do sistema e, em seguida, introduzem-se as cadeias poliméricas na caixa de simulação. Durante o crescimento da cadeia, não se permite a sobreposição de monômeros. Para formar a arquitetura dos polímeros, iniciou-se pela

construção da cadeia principal e, em seguida, os ramos foram anexados em suas respectivas posições. Durante a construção do polímero, introduziu-se segmento por segmento, como descrito a seguir:

1. No início da construção da cadeia, não há nenhum segmento no meio. O primeiro segmento é introduzido na caixa de simulação, sorteando as coordenadas de maneira aleatória.
2. O segundo segmento é anexado ao primeiro. Há seis posições possíveis em torno do primeiro segmento para anexar o segundo. Então, sorteia-se de modo aleatório a direção que o segundo monômero será anexado.
3. Para anexar os próximos segmentos, têm-se apenas cinco possibilidades para anexar o segmento i em torno do segmento $i-1$, observando que não deve haver sobreposição entre os monômeros, portanto a direção deve ser escolhida de forma mais criteriosa. Esse procedimento é repetido até a formação da cadeia principal.
4. Após a formação da cadeia principal, inicia-se a introdução dos ramos, Primeiramente, identificam-se os pontos de ramificações da cadeia principal e em seguida inserem-se os ramos um a um nesses pontos.
5. Na introdução do primeiro segmento do ramo, têm-se apenas quatro posições possíveis em torno do ponto de ramificação. A direção escolhida desse ramo foi obtida de forma aleatória, até encontrar uma posição desocupada em torno do ponto de ramificação.
6. Os outros segmentos do ramo que serão anexados são inseridos como na etapa 3.

O modo como a configuração inicial é gerada é de suma importância para o sucesso da simulação, principalmente, quando a cadeia polimérica é densamente ramificada e apresenta ramos longos. Uma maneira de relaxar eficientemente uma cadeia polimérica densamente ramificada com ramos longos consiste em iniciar a simulação com uma configuração a mais estendida o quanto possível, isso evitaria um envelhecimento dos ramos. O algoritmo descrito acima gera configurações iniciais, onde os segmentos são dispostos de maneira aleatória. Entretanto, para casos especiais como o citado acima, poderia formar a cadeia principal no plano xy e os ramos dispostos na direção z .

O ANEXO III mostra o algoritmo para a construção das configurações iniciais das cadeias ramificadas.

9.2.1 Geração das configurações iniciais das moléculas de polietilenos obtidas com os catalisadores α -diimínicos de níquel

As informações das microestruturas das cadeias foram obtidas a partir do mecanismo cinético proposto por Simon *et al.* para a geração dos polietilenos ramificados obtidos com os catalisadores α -diimínicos de Ni (II) (SIMON *et al.*, 2000). Neste algoritmo que gera as microestruturas, uma cadeia é aleatoriamente selecionada dentre as geradas e obtêm-se as informações a respeito do número e o do tipo de ramos na cadeia principal e das posições onde cada ramo está localizado nessa cadeia. Após a obtenção de todas essas informações a respeito da cadeia, gera-se a configuração inicial com o procedimento descrito anteriormente.

9.3 Relaxação das Cadeias Ramificadas

O método de relaxação utilizado foi o método de ligação flutuante. A escolha é justificada pela simplicidade de aplicação para cadeias ramificadas, em comparação com os outros métodos citados no capítulo anterior. Muitos trabalhos na literatura aplicaram a metodologia para ligações flutuantes em meio contínuo (BINDER e MILCHEV, 2002; GERROFF e MILCHEV, 1992; MILCHEV *et al.*, 1993 OLAJ *et al.*, 1997). No entanto, esses trabalhos reportaram apenas o estudo de cadeias lineares. Poucos trabalhos reportaram o estudo das propriedades conformacionais de polímeros ramificados usando o método de ligação flutuante em *off-lattice* (CHEN *et al.*, 2002; SHENG *et al.*, 2004). Esse método, como descrito no capítulo anterior, permite variações do comprimento de ligações entre os segmentos de modo a satisfazer as restrições dos comprimentos máximo e mínimo.

9.4 Equilibração das Cadeias Ramificadas

Essa seção apresenta o algoritmo para a equilibração da cadeia usando o método de ligação flutuante. A Tabela 9.1 mostra a descrição do algoritmo da etapa de equilibração proposto para a relaxação de cadeias ramificadas usando o método de ligação flutuante. Essa etapa é descrita a seguir:

1. Sorteia-se aleatoriamente um segmento i da cadeia polimérica.
2. Calcula-se a energia de interação do segmento i na posição atual com os segmentos ligados e não ligados.
3. Seleciona-se aleatoriamente uma nova posição para segmento i , calcula-se a energia de interação entre o segmento i e os segmentos que estão ligados a ele e verificam-se as restrições de comprimento de ligações.
4. Se as restrições de comprimento de ligações forem satisfeitas, então, calcula-se a energia do segmento i nessa nova posição com os segmentos não ligados e verifica se há sobreposição de i com esses segmentos.
5. Calcula-se a variação entre energia (energia de ligação e energia não ligada) do monômero i na nova posição e na posição anterior.
6. Verifica-se a aceitação do movimento pelo critério de Metropolis. Se aceito, as coordenadas do segmento i passam ser as coordenadas da nova posição. Caso contrário, não há alteração nas coordenadas de i .
7. Se o movimento for aceito atualizar a lista de vizinhos
8. Calcular as propriedades conformacionais.

No algoritmo de equilibração, os segmentos podem ser selecionados aleatoriamente, ou faz-se um ciclo numérico sobre todos os segmentos. Os detalhes das rotinas são apresentados no ANEXO III.

Tabela 9.1: Etapa de equilibração.

```

Loop i ← 1..Nsegmax
  Call energia_old(i)
  Call energia_ligada(i)
  If (.not.Overlap)
    Aceito ← .false.
    Call energia_new (i,RXinew, RYinew, RZinew)
    DE ← Enew - Eiold
    If (((DE>=0).or. (exp(-DE)>=Ran2)).and.(.not.overlap))
      RX(i) ← RXinew
      RY(i) ← RYinew
      RZ(i) ← RZinew
      V ← V + DE
      Aceito←.True.
      Numaccept ←Numaccept + 1
    Else
      Aceito← .false.
    Endif
    If (aceito)
      Atualizar lista de vizinhos
    Endif
  End if
  Call raio_giracao
  Tent ←Tent + 1
  Acr ← acr +Rg2
  Acrsq ← acrsq +Rg2*Rg2
  Acrr ← acr/tent
End i Loop

```

9.5 Validação do Algoritmo Implementado

Para validação do algoritmo implementado, utilizou-se um trabalho que reportou o estudo das propriedades conformacionais dos polímeros do tipo pente (SHENG *et al.*, 2004). Neste trabalho, os polímeros do tipo pente são densamente ramificados e caracterizados por três parâmetros que especificam sua arquitetura. Os parâmetros são b , m e s , que representam o número de segmentos nas ramificações, o número de ramificações anexadas na cadeia e o número de segmento entre os ramos, respectivamente, sendo que uma molécula do tipo pente é específica como molécula **b-m** (Figura 9.1).

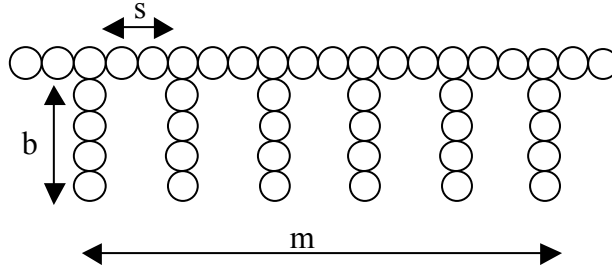


Figura 9.1: modelo do polímero do tipo pente b-m. Neste caso, $b = 4$, $m = 6$ e $s = 2$.

As interações entre os segmentos não ligados foram descritas pelo potencial de poço quadrado:

$$U_{nL} = \begin{cases} \infty, & \text{se } \sigma > r \\ -\varepsilon, & \text{se } \lambda\sigma > r \geq \sigma, \\ 0, & \text{se } r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (9.1)$$

onde ε e σ são parâmetros de energia e tamanho, respectivamente. Adotou-se $\lambda=1,5$, assim como sugerido por Sheng *et al.* (2004). Os parâmetros ε e σ são usados nos cálculos da temperatura reduzida e distância reduzida, definida como $T^* = \kappa T / \varepsilon$ e $R^* = R / \sigma$, respectivamente.

As interações entre os segmentos ligados foram representadas pelo potencial de poço quadrado de profundidade infinita.

$$U_L = \begin{cases} \infty, & \text{se } r < \sigma \\ 0, & \text{se } \sigma \leq r < \zeta\sigma, \\ \infty, & \text{se } r \geq \zeta\sigma \end{cases} \quad (9.2)$$

onde adotou-se $\zeta=1,4$; assim como sugerido por Sheng *et al.* (2004).

As configurações iniciais foram construídas em *lattice* e as simulações realizadas em espaço contínuo. O método de relaxação empregado foi o método de ligação flutuante. A mesma metodologia foi adotada para simular as moléculas de polietilenos ramificados.

Os programas foram feitos em linguagem Fortran 90 e as simulações foram realizadas em processadores do tipo Pentium IV (processador Intel) de 32 bits, CPU de 2.0 GHz e 256 MB de memória RAM em máquinas de 64 bits no Laboratório de

Simulação Molecular da EQ/UFRJ. Utilizaram-se também os computadores disponíveis no Núcleo de Atendimento em Computadores de Alto de Desempenho (NACAD) da COPPE/UFRJ, sendo que a máquina utilizada foi uma SGI Altix-350, que é constituída de um sistema de memória compartilhada (tecnologia NUMA) com 14 CPUs Intel Itanium2 (64-bits) de 1.5 GHz e 28 GB de memória.

9.6 Parâmetros de Entrada para a Simulação Monte Carlo

Os parâmetros dos potenciais de interação foram os mesmos considerados por Sheng *et al.*(2004), com o objetivo de validar o algoritmo desenvolvido para a simulação Monte Carlo de cadeias ramificadas. Aqui, o tamanho da aresta da caixa de simulação (DL) foi obtido através da densidade reduzida (ρ_{red}) do sistema, como mostra a Equação (9.3). Nesta, N_{step} é o número de etapas da simulação, DR_{Max} é o deslocamento máximo permitido, N_{segmax} é o número máximo de segmentos e σ é o diâmetro de cada segmento que compõe a cadeia:

$$DL = 3 \sqrt[3]{\left(\frac{N_{segmax} \cdot \sigma^3}{\rho_{red}} \right)}. \quad (9.3)$$

Para a validação do algoritmo, buscou-se reproduzir a variação do raio de giração da molécula pente do tipo 5-6 com a temperatura reduzida. O valor de s escolhido foi igual a 2, como definido por Sheng *et al.*(2004). Portanto, N_{segmax} igual a 50 e adotou-se σ igual a 1, considerando também um sistema com ρ_{red} igual a 0,0001. Durante as simulações de Monte Carlo, considerou-se N_{step} igual a 10.000.000 e o valor de DR_{Max} igual a 0.5. Os raios de giração foram calculados para diversos valores de T^* : 0,06; 1; 2; 4,5; 5,8; 7,5; 10; 20; 40; 60 e 80. É importante ressaltar que foi introduzida na caixa de simulação somente uma molécula do tipo pente 5-6. A amostragem para o cálculo do raio de giração foi feita durante a etapa de equilíbrio a cada 100.000 etapas do Monte Carlo. A etapa de equilíbrio é constituída das últimas 2.000.000 etapas da simulação de Monte Carlo.

Os resultados das simulações Monte Carlo da molécula do tipo pente 5-6 serão reportados no próximo capítulo.

9.7 Visualização das Cadeias Poliméricas

As cadeias poliméricas foram visualizadas através de VRML (*Virtual Reality Modelling Language*), que é uma linguagem textual que possibilita a criação de objetos e ambientes interativos tridimensionais (VRML, 2004). Esta é, atualmente, a linguagem padrão utilizada para representação de objetos em realidade virtual. O ambiente virtual onde serão exibidas as cadeias poliméricas é responsável pela interpretação e execução de arquivos VRML. A visualização dos objetos neste ambiente é chamada de “mundo virtual”. Para a implementação do código VRML, desenvolveu-se um algoritmo em linguagem de programação Fortran 90, capaz de escrever os comandos do VRML em um arquivo de texto salvo com a extensão wrl. Os parâmetros de entrada para a execução do programa foram às coordenadas de cada molécula, os diâmetros de cada monômero e as dimensões da caixa de simulação.

O arquivo contendo as informações sobre a cadeia (com extensão wrl) pode, depois de gerado, ser interpretado e executado por um programa para visualização, em realidade virtual, das cadeias poliméricas. Nesta Dissertação, os programas Octaga (OCTAGA PLAYER, 2006) e Cortona (CORTONA VRML CLIENT, 2006) foram utilizados. No primeiro, pode-se gerar cadeias em um ambiente de fundo preto, enquanto que no segundo a cor do ambiente de fundo pode ser qualquer. Estes programas de visualização, além da função de ilustrar as cadeias poliméricas geradas neste trabalho, foram de fundamental importância para implementação do método de Monte Carlo, pois, nas etapas iniciais do trabalho, permitiram identificar falhas no algoritmo que ocasionaram, por exemplo, a ocorrência de quebra de ligações e sobreposição entre os segmentos. O código em Fortran 90 para a geração do arquivo com extensão wrl está reportado em ANEXO IV.

9.8 Referências Bibliográficas

AMES, A. L., NADEAU, D.R., MORELAND, J.L., 1997, VRML2.0 Sourcebook. 2 ed. San Diego, John Wiley & Sons, Inc.

BINDER, K., MILCHEV, A., 2002, "Off-lattice Monte Carlo methods for coarse-grained models of polymeric materials and selected applications", *Journal of Computer-Aided Materials Design*, v. 9, n.1 (Jan), pp. 33-73.

CHEN, Z., GOSPODINOV, I., ESCOBEDO, F.A, 2002, "Monte Carlo simulation of the topology and conformational behavior of hyperbranched molecules: Pd-diimine-catalyzed polyethylene", *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 11, n.2 (Feb), pp. 136- 146.

CORTONA, 2006, Disponível <http://www.parallelgraphics.com/products/cortona/>. Acesso em 17 de abril de 2006.

GERROF, I., MILCHEV, A., 1993, "A new off-lattice Monte Carlo model for polymers: A comparison of static and dynamic properties with the bond-fluctuation model and application to random media", *Journal of Chemical Physics*, v.98, n.8 (Apr), pp 6526-6539.

MILCHEV, A., PAUL, W., BINDER, K., 1993, "Off-lattice Monte Carlo simulation of dilute and concentrated polymer solutions under conditions", *Journal of Chemical Physics*, v.99, n.6 (Sep), pp 4786-4798.

OCTAGA PLAYER, 2006, Disponível: <http://www.octaga.com/>. Acesso em 17 de abril de 2006.

OLAJ, O.F., PETRICK, T., ZIFFERER, G., 1997, "Concentration dependence of static properties 2, off-lattice Monte Carlo simulations", *Journal of Chemical Physics*, v.107, n.23 (Dec), pp. 10214-10224.

SHENG, Y., CHENG, K., HO, C., 2004, "Effect of solvent quality on the conformations of a model comb polymer", *Journal of Chemical Physics*, v.121, n.4(Jul), pp. 1962-1968.

SIMON, L.C., SOARES, J.B.P, SOUZA, R.F, 2000, “Monte-Carlo simulation of branching distribution in Ni-diimine catalyzed polyethylene”, *AICHE JOURNAL*, v.46, n.6 (JUN), pp 1234-1240.

Capítulo 10

Resultados da Simulação Conformacional de Polímeros Ramificados

10.1 Resultados das Simulações de Monte Carlo das Moléculas do Tipo Pente

A Tabela 10.1 mostra os resultados das simulações da molécula do tipo pente 5-6. Essa tabela compara os resultados dos valores de raio de giração reportados na literatura com os obtidos neste trabalho. Pode-se observar que os resultados obtidos neste trabalho estão em concordância com os dados reportados por Sheng *et al.* (2004). As pequenas discrepâncias observadas entre os resultados podem ser atribuídas à falta de informações como, por exemplo, a densidade do sistema e a maneira como foi implementado o algoritmo para a relaxação das cadeias e para o cálculo da propriedade média de interesse. A maior discrepância entre os resultados dos valores R_g foi observada a baixa temperatura devido à dificuldade de relaxar a cadeia nessa condição, o que se deve ao fato de que as configurações em baixa temperatura apresentam vários mínimos locais de energia. Com isso, perturbações locais não conseguem ultrapassar a barreira energética entre esses mínimos, de modo que a região explorada do espaço configuracional estaria próxima à configuração inicial. Nesse caso, seriam necessários outros métodos para obter configurações não correlacionadas e independentes da configuração inicial (YAN e PABLO, 1999).

Uma outra dificuldade apresentada durante a reprodução do trabalho de Sheng *et al.* foi o valor do parâmetro ζ reportado inicialmente como sendo igual a 1,2 (SHENG *et al.*, 2004), mas após várias simulações, foi observado que em um artigo anterior (SHENG e LIAO, 2003), o valor de ζ seria igual a 1,4. Então, os autores do trabalho foram consultados e confirmaram que o valor verdadeiro de ζ seria 1,4. Então, todas as simulações foram efetuadas com o valor ζ igual a 1,4.

Na etapa do desenvolvimento do programa para os cálculos das propriedades conformacionais surgiu à necessidade de desenvolver, por exemplo, uma lista de vizinhos ligados (ANEXO III), que foi obtida durante a geração da configuração inicial, e permaneceu inalterável durante a simulação.

Outro problema que ocorreu durante a simulação foi quando se utilizou a lista de vizinhos do tipo células indexadas. Quando a molécula ficava próxima à parede da caixa de simulação, a componente Z da coordenada do segmento que sofreu perturbação assumiu às vezes um valor igual a $0,5*DL$ e com, esse valor, a variável ICELL ultrapassa o número de células especificadas. Esse problema foi contornado através da dupla aplicação das condições de contorno periódicas. O significado da variável ICELL está reportado no ANEXO II. Houve também uma adaptação da lista de vizinhos; a função Map que indica a identificação das células onde os segmentos estão localizados foi especificada apenas para 13 células, mas para modo como foi desenvolvido o algoritmo, seriam necessárias 26 células, então por simetria estendeu a função Map para as 26 células. Os maiores detalhes da função Map pode ser obtida na literatura (ALLEN e TILDESLEY, 1987).

Os resultados de raio de giração para um polímero pente 5-6 são apresentados na Tabela 10.1. Uma melhor visualização da comparação entre os resultados das simulações deste trabalho com os dados da literatura pode ser feita através da Figura 10.1. A visualização da configuração inicial da molécula do tipo pente 5-6 é reportada na Figura 10.2 e as configurações dessa molécula em diferentes temperaturas reduzidas após a relaxação são visualizadas na Figura 10.3. Nessas figuras, os segmentos de cor vermelha pertencem à cadeia principal e os de cor verde pertencem às ramificações. Observa-se boa concordância com os resultados de Sheng *et al.* (2004), exceto para T^* igual a 0,06, o que se explica por um problema de amostragem nessa temperatura, como explicado anteriormente.

Analisando-se a Figura 10.3, percebe-se a tendência geral de distensão da cadeia com o aumento de T^* , ainda que a percepção visual de algumas configurações, comparadas àquelas em temperaturas vizinhas a elas, parece indicar uma inversão desta tendência. Deve-se lembrar, contudo, que o raio de giração reportado na Tabela 10.1, será o resultado de uma média dos valores amostrado e que o ângulo de observação pode induzir uma percepção espacial equivocada.

Tabela 10.1: Comparação entre os resultados das simulações em diferentes temperaturas do polímero pente 5-6.

Simulação	T*	R _g	
		Santos	Sheng <i>et al.</i>
1	0,06	2,457	1,742
2	1	2,178	2,208
3	2	3,128	3,084
4	4,5	3,701	3,736
5	5,8	3,805	3,806
6	7,5	3,887	3,856
7	20	3,952	3,909
8	40	4,001	3,940
9	60	4,068	3,972
10	80	4,018	3,988

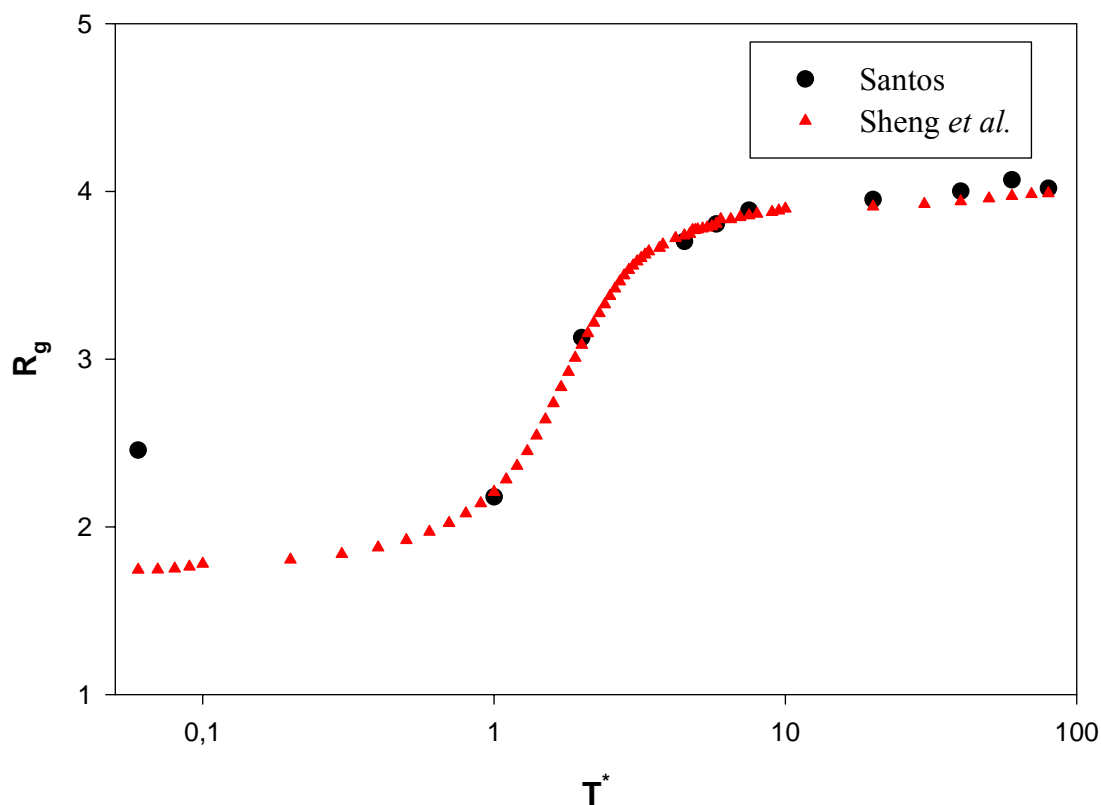


Figura 10.1: Variação do raio de giração com a temperatura e a comparação entre os resultados das simulações deste trabalho com os reportados na literatura.

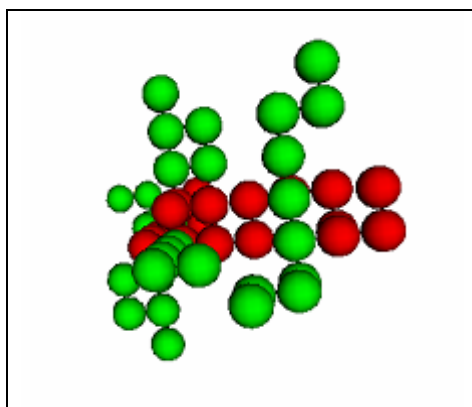


Figura 10.2: Configuração inicial da molécula do tipo pente 5-6.

10.2 Resultados das Simulações de Monte Carlo das Moléculas de Polietilenos Ramificados

Na seção anterior, validou-se o algoritmo de Monte Carlo para as simulações de polímeros ramificados. Nesta seção, apresentam-se os resultados dos cálculos de propriedades conformacionais dos polietilenos ramificados gerados pelos catalisadores α -diimínicos de Ni (II). Para a simulação desses polietilenos, os potenciais de interação entre os segmentos ligados e não-ligados foram os mesmo descritos por Sheng *et al.* (2004).

Nas simulações a seguir, o número de segmentos dos polietilenos foi fixado em 126. Este número de segmentos na cadeia polimérica encontra-se bastante aquém do valor mais adequado, que seria da ordem de milhares de segmentos (CHEN *et al.*, 2002), para expressar a influência das ramificações sobre as propriedades conformacionais da cadeia. Entretanto, o tempo computacional necessário para processar uma cadeia de tamanho elevado poderia inviabilizar a realização dos testes com o algoritmo implementado, com os recursos computacionais disponíveis para o presente estudo.

Investigou-se o efeito da temperatura nas propriedades conformacionais de um polietileno ramificado obtido pelo catalisador α -diimínico de Ni (II). A Figura 10.4 mostra a configuração inicial da molécula de polietileno ramificado com 10 ramos anexados, sendo que estes são constituídos por 5 ramos do tipo metila, 1 ramo do tipo etila, 2 ramos do tipo propila, 1 ramo do tipo butila e 1 ramo do tipo hexila. Essa microestrutura foi gerada a partir do modelo estocástico proposto por Simon *et al.*

(2000) como descrito anteriormente e os parâmetros probabilísticos do modelo estão reportados na Tabela 10.2.

A Tabela 10.3 mostra os valores dos raios de giração em diferentes temperaturas reduzidas. Esses resultados mostram que a diminuição do raio de giração é mínima, quando a temperatura reduzida diminui de 50 para 10. Isso pode ser devido ao fato dessas temperaturas estarem acima da temperatura teta. Como foi visto na molécula do tipo pente 5-6, pode existir uma região onde os raios de giração variam muito pouco com o aumento da temperatura.

Faz-se necessário, então, realizar simulações em temperaturas menores que as reportadas na Tabela 10.3, para determinar o perfil do raio de giração com a variação da temperatura, e, então, determinar a temperatura teta. As configurações da molécula de polietileno nas temperaturas reduzidas de 50 e 10 estão reportadas nas Figuras 10.5 e 10.6, respectivamente.

Os resultados reportados neste capítulo são preliminares, no sentido que sua aplicação a maiores cadeias poliméricas não foi possível devido a limitações computacionais.

Tabela 10.2: Parâmetros do modelo estocástico de mecanismo de polimerização.

Parâmetros do modelo				
P_{β}	P_i	P_f	P_m	R_n
0,226	0,94	0,7	0,797	5.000

Tabela 10.3: Simulação de Monte Carlo das moléculas de polietilenos ramificados e a variação do raio de giração com a temperatura.

Simulações	T^*	R_g
1	50	5,72
2	10	5,47

DL=50 para todas as simulações.

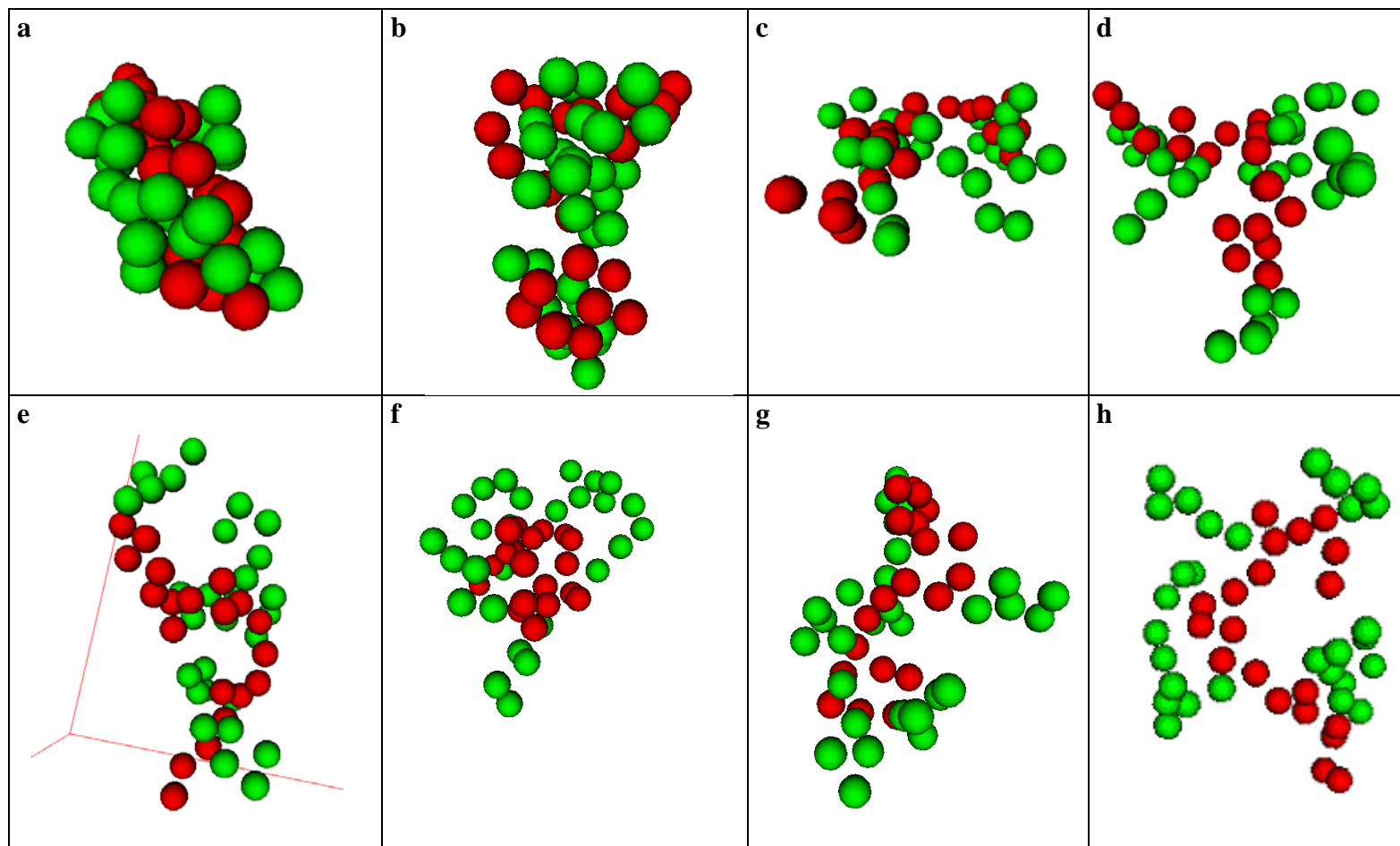


Figura 10.3: Configurações da molécula pente 5-6 em diferentes temperaturas: a) $T^*=0.06$; b) $T^*=2$; c) $T^*=4.5$; d) $T^*=5.8$; e) $T^*=6$; f) $T^*=7.5$; g) $T^*=10$; h) $T^*=80$.

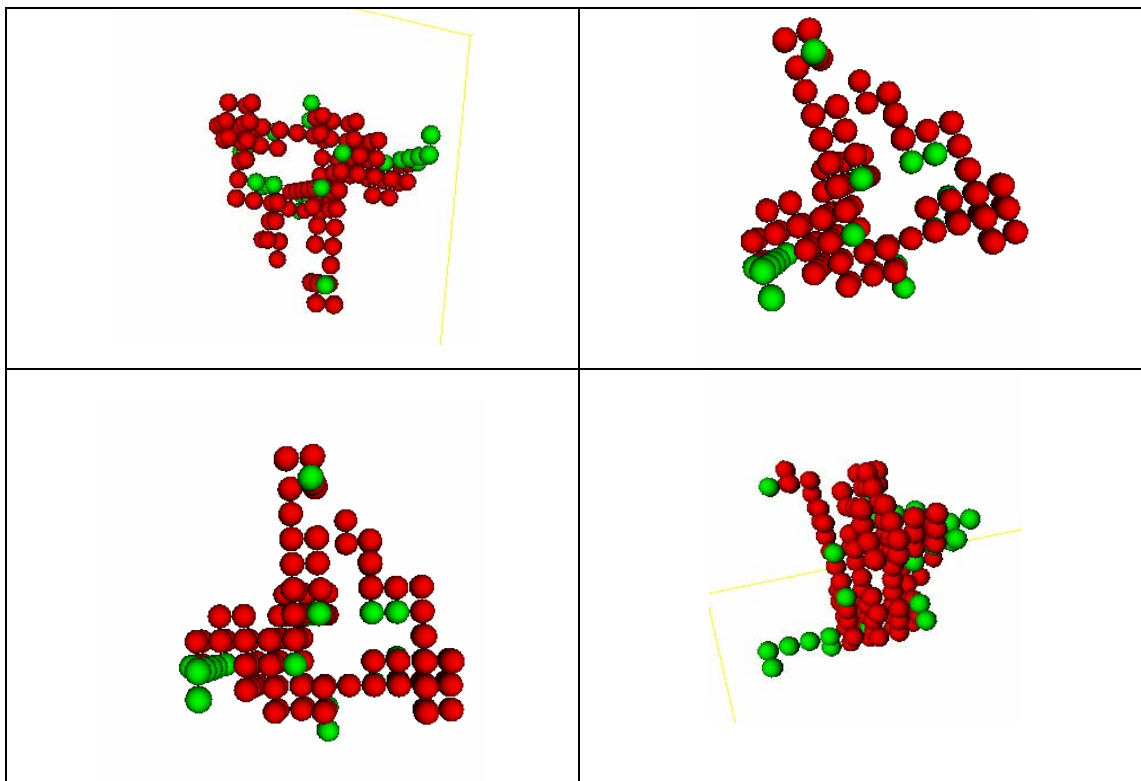


Figura 10.4: Configuração inicial da molécula de polietileno ramificado em vários ângulos de visão com 126 átomos de carbonos. Constituídos pelos seguintes números de ramos: 5 metilas; 1 etila; 2 propilas; 1 butila e 1 hexila.

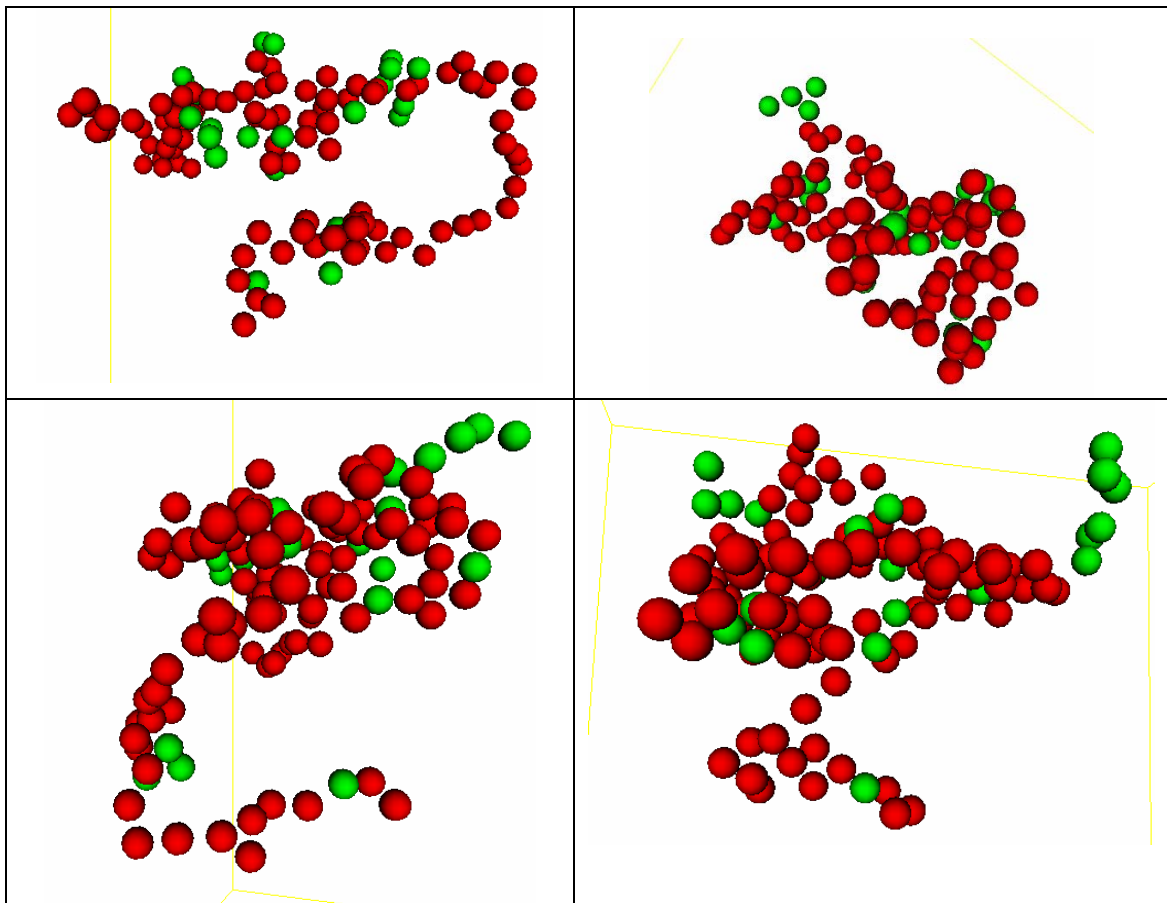


Figura 10.5: Várias configurações do polietileno ramificado após a relaxação em $T^*=50$.

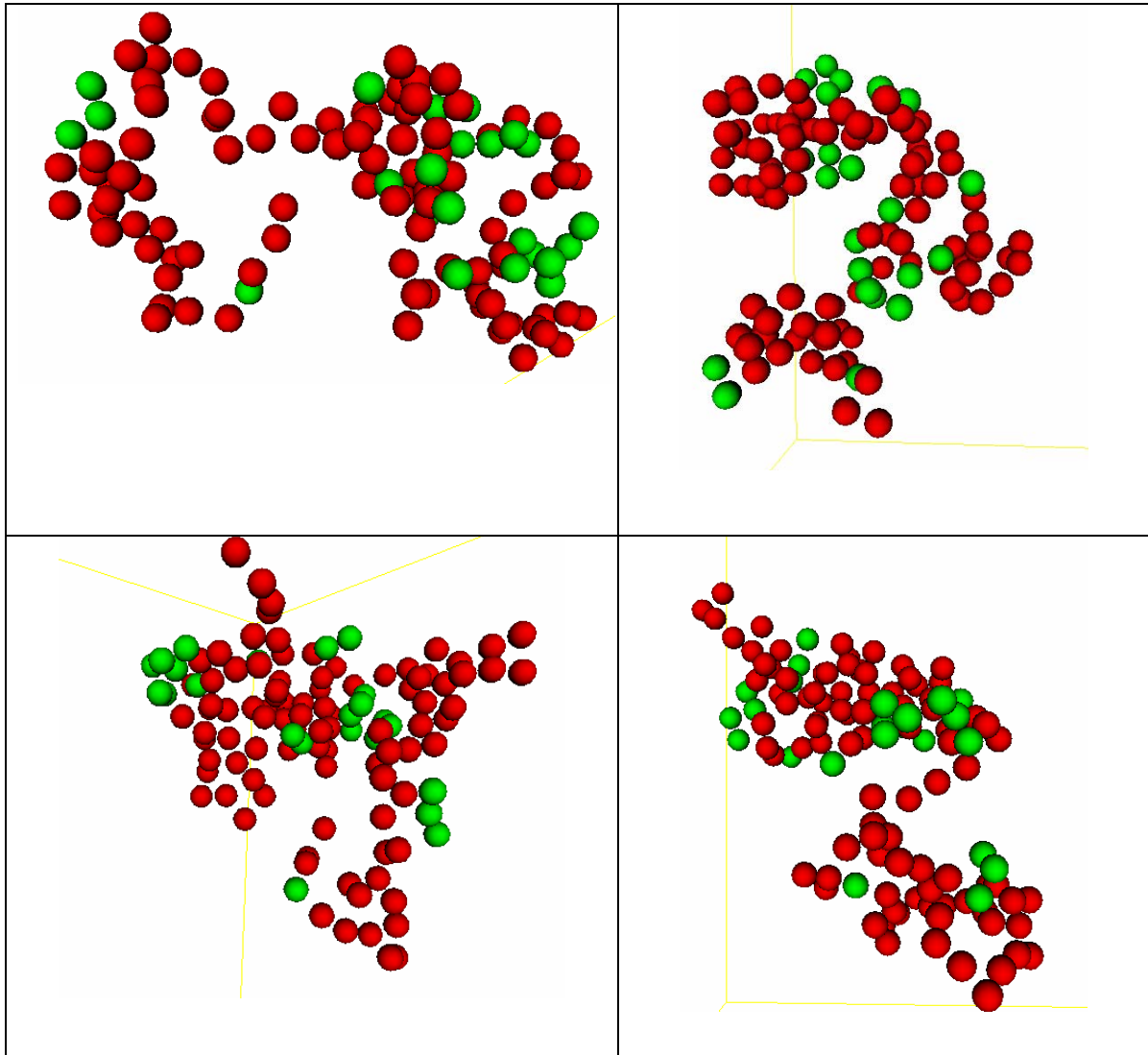


Figura 10.6: Várias configurações de polietileno ramificado após a relaxação em $T^*=10$.

10.3 Conclusões

Foi desenvolvido um conjunto de algoritmos fundamentais para o cálculo das propriedades conformacionais das cadeias ramificadas com número de ramos aleatórios e de comprimentos variáveis. Os algoritmos e as metodologias empregadas foram validados pela comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os reportados na literatura (SHENG *et al.*, 2004). Na medida em que um maior poderio computacional se torne disponível, será possível aplicar os programas desenvolvidos para selecionar polítilenos com conformações específicas para cada aplicação. Será também possível estender e aplicar os procedimentos para simular o comportamento de outras poliolefinas.

10.4 Referências Bibliográficas

ALLEN, M.P, TILDESLEY, D.J, 1987, *Computer Simulation of Liquids*. 1 ed. New York, OXFORD SCIENCE PUBLICATIONS.

CHEN, Z., GOSPODINOV, I., ESCOBEDO, F.A, 2002, “Monte Carlo simulation of the topology and conformational behavior of hyperbranched molecules: Pd-diimine-catalyzed polyethylene”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 11, n.2 (Feb), pp. 136- 146.

SIMON, L.C., SOARES, J. B. P., DE SOUZA, R. F., 2000, “Monte-Carlo Simulation of Branching Distribution in Ni-Diimine Catalyzed Polyethylene”, *AIChE Journal*, v. 46,n. 2(Jun), pp. 1234- 1240.

SHENG, Y., CHENG, K., HO, C., 2004, “Effect of solvent quality on the conformations of a model comb polymer”, *Journal of Chemical Physics*, v.121, n.4(Jul), pp. 1962-1968.

SHENG, Y., LIAO, C., 2003, “The effect topological constraint on the theta temperature of a knotted polymer”, *Journal of Chemical Physics*, v. 118, n. 10 (Mar), pp. 4748-4753.

YAN, Q., DE PABLO, J.J., 1999, "Hyper-parallel tempering Monte Carlo: Application to the Lennard-Jones fluid and the restricted primitive model", *Journal of Chemical Physics*, v. 111, n. 21 (Dec), pp. 9509-9516.

Capítulo 11

Conclusões e Sugestões Finais

11.1 Introdução

Este capítulo apresenta as principais conclusões desta Dissertação assim como algumas sugestões para trabalhos futuros que poderão ser realizados. A Seção 11.2 apresenta e discute as principais conclusões obtidas e a Seção 11.3 sugere alguns trabalhos que poderão ser realizados no futuro.

11.2 Conclusões Finais

O objetivo do trabalho foi alcançado e os resultados foram satisfatórios, apesar das dificuldades encontradas. As contribuições desse trabalho foram à abordagem de um assunto importante para as ciências dos polímeros e a utilização da simulação molecular como ferramenta útil nos cálculos das propriedades de interesse.

Neste trabalho, reproduziu-se o modelo estocástico que simula a formação de polietilenos usando um catalisador α -diimínico de Ni (II). Esse modelo foi usado como referência para o desenvolvimento de outros modelos estocásticos. Então, conseguiu-se desenvolver os modelos estocásticos da polimerização de propeno, copolimerização eteno/propeno e da homopolimerização do 1-hexeno.

O modelo estocástico da polimerização de propileno com o catalisador em estudo consegue descrever de modo satisfatório os ramos do tipo metila, além de fornecer, por exemplo, uma estimativa inicial das microestruturas dos polipropilenos formados. Isso pode ser de grande utilidade para o desenvolvimento de polímeros com aplicações específicas.

Foi possível também o desenvolvimento do mecanismo de copolimerização eteno/propeno, mostrando que o método estocástico pode ser utilizado como uma ferramenta capaz de prever mecanismos de polimerização como esse, que não está reportada na literatura.

Um modelo estocástico foi desenvolvido para a simulação do mecanismo de polimerização do 1-hexeno. O modelo conseguiu prever de modo satisfatório as microestruturas formadas utilizando apenas as informações do mecanismo proposto na literatura. Então, pode-se observar a potencialidade do método estocástico e a sua capacidade em extrair algumas informações importantes que estão implícitas no mecanismo cinético.

Foi possível usar as informações das microestruturas dos polietilenos obtidos a partir de um modelo estocástico para os cálculos de propriedades conformacionais usando o método de Monte Carlo. O algoritmo implementado é capaz descrever propriedades conformacionais desses polímeros ramificados com números de ramos e tamanhos aleatórios.

Vale enfatizar que há poucos estudos na literatura com polímeros com essas características, então, isso enaltece a importância do trabalho, que surge como um ponto de partida para estudos futuros.

11.3 Sugestões para Trabalhos Futuros

Um estudo seria investigar os efeitos dos parâmetros probabilísticos do modelo estocástico reportado por Simon *et al.* (2000) nas propriedades conformacionais dos polietilenos ramificados. Outra maneira de investigar as configurações dos polímeros em solução seria determinar o seu fator de forma (BISHOP e MICHELS, 1986; OLAJ *et al.*, 1997), e então, poder-se-ia usar esse estudo para visualizar de maneira qualitativa o efeito do solvente ou da temperatura nas propriedades conformacionais dos polietilenos ramificados.

Um dos grandes desafios no estudo das soluções poliméricas é determinar a condição teta, que é definida no limite de longas cadeias. Na prática, identifica-se a condição teta quando o segundo coeficiente de virial osmótico é nulo, ou através da análise do perfil do raio de giração com a temperatura. O cálculo do coeficiente de virial pode ser obtido pelo método padrão reportado na literatura (HARISMIADIS e SZLEIFER, 1994), que foi implementado e reportado no ANEXO I. O perfil do raio de giração em função da temperatura é uma maneira aparentemente mais fácil de estimar a condição teta, através do cálculo do ponto de inflexão da curva (SHENG *et al.*, 2004).

Muitos estudos de equação de estado requerem, por exemplo, o conhecimento

da área ou volume ocupado pelas cadeias poliméricas, então seria importante determinar o volume livre ou a área superficial dessas moléculas. Poder-se-ia empregar métodos numéricos (ALEJANDRE *et al.*, 1988) ou analíticos (DODD e THEODOROU, 1991) para realizar esse estudo nos polietilenos ramificados.

11.4 Referências Bibliográficas

ALEJANDRE, J., MARTINEZ-CASAS, S.E., CHAPELA, G.A., 1988, “On the calculation of the sphericity factor for fused hard sphere molecules”, *Molecular Physics*, v. 65, n. 5 (May), pp. 1185-1193.

BISHOP, M., MICHELS, J.P.L., 1986, “Scaling in three-dimensional linear and ring polymers”, *Journal of Chemical Physics*, v. 84, n. 1 (Jan), pp. 444-446.

DODD, L. R., DOROS, N.T., 1991, “Analytical treatment of volume and surface area of molecules formed by an arbitrary collection of unequal spheres intersected by planes”, *Molecular Physics*, v. 72, n. 66 (Nov), pp. 1313-1345.

HARISMIADIS, V.I, SZLEIFER, I., 1994, “Second virial coefficients of chain molecules : A Monte Carlo study”, *Molecular Physics*, v. 81, n. 4 (Sep) , pp. 851-866.

OLAJ, O.F., PETRICK, T., ZIFFERER, G., 1997, “Concentration dependence of static properties 2, off-lattice Monte Carlo simulations”, *Journal of Chemical Physics*, v.107, n.23 (Dec), pp 10214-10224.

SIMON, L.C., SOARES, J. B. P., DE SOUZA, ROBERTO F., 2000, “Monte-Carlo Simulation of Branching Distribution in Ni-Diimine Catalyzed Polyethylene”, *AIChE Journal*, v. 46,n. 2(Jun), pp. 1234- 1240.

ANEXO I

Estudo do Segundo Coeficiente de Virial Osmótico

O segundo coeficiente de virial osmótico diferencia-se do segundo coeficiente de virial clássico porque leva em conta o efeito do solvente nas interações entre as cadeias poliméricas. O cálculo do segundo coeficiente de virial osmótico também expressa a qualidade do solvente no qual as cadeias poliméricas estão dissolvidas. A qualidade do solvente pode ser analisada em termos das interações efetivas entre os monômeros das cadeias poliméricas. A expressão para o segundo coeficiente de virial osmótico em termos do potencial de interação é obtida a partir da Mecânica Estatística e descrita como:

$$A_2 = -2. \pi \int_0^{\infty} R^2 \left[\exp\left(\frac{-U(R)}{\kappa T}\right) - 1 \right] dR, \quad (I.1)$$

onde $U(R)$ é energia livre de Helmholtz efetivo entre as cadeias poliméricas com seus centros de massa separados por uma distância R . A avaliação de $U(R)$ usando o potencial da força média corresponde ao valor global sobre todas as conformações possíveis das cadeias, ou seja, a média sobre todas as conformações internas de cada cadeia polimérica e sobre todas orientações relativas das cadeias, com os seus centros de massa separados a uma distância R (WITHERS *et al.*, 2003).

O cálculo de $U(R)$ é obtido a partir da energia de interação global ($U_{12}(R, \alpha_1, \alpha_2)$) entre a cadeia 1 com conformação α_1 e a cadeia 2 com conformação α_2 com seus centros de massa separados a uma distância R , como descrito abaixo:

$$U(R) = -\kappa T \ln \left\langle \exp\left(-\frac{U_{12}(R, \alpha_1, \alpha_2)}{\kappa T}\right) \right\rangle_{\alpha_1, \alpha_2}, \quad (I.2)$$

onde $\langle \rangle_{\alpha_1, \alpha_2}$ significa o global sobre as conformações das duas cadeias.

I.1 Descrição do Algoritmo

O potencial de interação global $U(R)$ é obtido a partir de um método reportado na literatura (DAUTENHAHN e HALL, 1994, HARISMIADIS e SZLEIFER, 1994). Nesse método, o $U(R)$ é determinado utilizando dois conjuntos de conformações de cadeia independentes. As conformações das cadeias foram obtidas da seguinte maneira :

Duas cadeias poliméricas foram introduzidas na caixa de simulação, de modo que não ocorresse interações (uma não sentiu a presença da outra), as duas moléculas foram relaxadas e durante a amostragem, as conformações de cada cadeia foram salvas em diferentes arquivos, por exemplo, as conformações da molécula 1 foram estocadas no arquivo 1 e as da cadeia 2 no arquivo 2, e assim foram gerados os dois conjuntos de conformações.

Então, duas conformações, cada uma a partir de um conjunto são selecionadas. O centro de massa de uma das conformações do par é fixado na coordenada (0,0,0) e a outra conformação na coordenada (R,0,0). A separação entre essas cadeias são para estimar o $U(R)$ em diferentes separações. Em cada separação, a segunda cadeia é girada 50 vezes de modo aleatório. Esse procedimento é repetido para todos os pares de conformações. O peso estatístico de cada orientação relativa em uma dada separação é obtida pela seguinte equação :

$$W_i(R) = \exp \left[- \frac{U_{i2}(R, \alpha_1, \alpha_2)}{\kappa T} \right] \quad (I.3)$$

O potencial de interação efetivo entre duas cadeias $U(R)$ é calculado em função da distância que separam os seus centros de massa utilizando a seguinte fórmula:

$$\frac{U(R)}{\kappa T} = - \ln \frac{\sum_{i=1}^M W_i(R)}{M}, \quad (I.4)$$

onde M é o número total de configurações (incluindo os pares e rotações). Então, a substituição da Equação (I.4) na Equação (I.1) permite a obtenção do segundo coeficiente de virial osmótico.

O algoritmo acima depende do tipo de potencial através do qual as moléculas interagem. Aqui, esse algoritmo será descrito para cadeias que interagem a partir do potencial de poço quadrado e será reportado a seguir.

Para o caso de potencial de poço quadrado, o potencial entre duas cadeias que não se sobrepõem em uma configuração i é dada por $U_{12}(R, \alpha_1, \alpha_2) = N_p^{(i)} \epsilon$, onde $N_p^{(i)}$ é o número de pares de segmentos (um a partir de cada cadeia) no intervalo interativo e ϵ é a energia entre os segmentos do par. Ocorrendo sobreposição, $U_{12}(R, \alpha_1, \alpha_2) = 0$ e $W_i(R) = 0$.

I.2 Validação do Algoritmo Implementado

O algoritmo para o cálculo do segundo coeficiente de virial foi implementado, o trabalho utilizado para validar a implementação foi reportado por Sheng *et al.* (2004), eles reportaram o cálculo de A_2 para o polímero do tipo pente 15-1 em $T^* = 2,53, 3,09$ e utilizaram 100.000 pares de cadeias (SHENG *et al.*, 2004).

I.3 Resultados e discussão

A Tabela I.1 reporta o segundo coeficiente de virial obtidos neste trabalho e os reportados por Sheng *et al.* (2004). Observa que os valores A_2 apresentam uma certa discrepância com os reportados na literatura. Acredita-se que os desvios entre os resultados podem ser devidos, principalmente, ao número de pares de configurações. Este trabalho utilizou 19.000 pares, valor aquém do utilizado por Sheng *et al.* (2000) Durante a implementação, foi testado o efeito do número de pares nos valores de A_2 e verificou-se que os valores são bastante sensíveis. O passo de integração pode ser uma outra fonte que poderia contribuir para esses desvios, sendo que o valor desse passo de integração não foi reportado por Sheng *et al.*

As Figuras I.1 e Figuras I.2 mostram os perfis do potencial de interação entre duas cadeias em $T^* = 2,53$ e $T^* = 3,09$, respectivamente. Essas figuras mostram que os potenciais de interação são positivos, significando que as interações entre as cadeias

são do tipo repulsivas, ou seja, nas temperaturas em estudo, os polímeros estão preferencialmente em maior contato com as moléculas de solvente.

Tabela I.1: comparação entre os coeficientes de virial calculados neste trabalho com os reportados por Sheng *et al.* (2004) em diferentes temperaturas

T^*	A_2 Santos	A_2 Sheng <i>et al.</i> (2004)
2,53	2,23	$\cong 0$
3,09	92,62	73,6

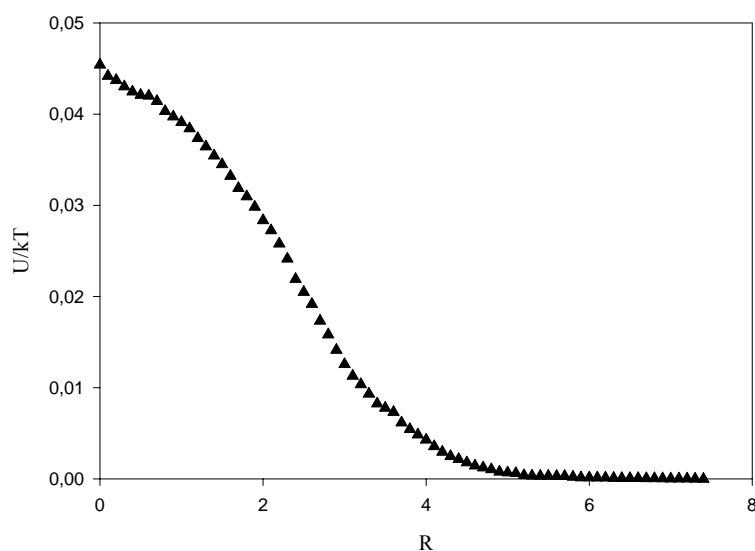


Figura I.1: Perfil do potencial de interação a $T^*=2,53$.

I.4 Conclusão

O algoritmo para o cálculo do segundo coeficiente de virial foi implementado. Ocorreram discrepâncias entre os resultados obtidos neste trabalho com os dados da literatura; apesar dos resultados qualitativamente coerentes para o valor de energia de interação em função de distância. Uma possível razão é a falta de algumas informações no artigo original para que fosse fazer uma comparação perfeita. Outra possibilidade é a existência de algum erro de programação ainda não detectado. Pretende-se continuar a investigar os motivos para as discrepâncias observadas.

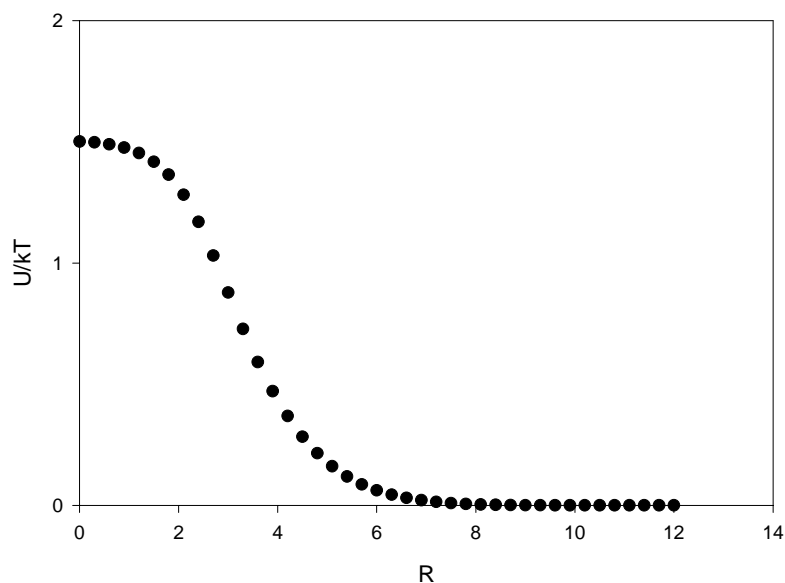


Figura I.2 : Perfil do potencial de interação a $T^*=3,09$.

I.5 Referências Bibliográficas

DAUTENHAHN, J., HALL, C.K., 1994, “Monte Carlo Simulation Off-Lattice Polymer Chains: Effective Pair Potentials in Dilute solution”, *Macromolecules*, v. 27, n. 19 (Aug), pp. 5399-5412.

HARISMIADIS, V.I, SZLEIFER, I., 1994, “Second virial coefficients of chain molecules : A Monte Carlo study”, *Molecular Physics*, v. 81, n. 4 (Sep) , pp. 851-866.

SHENG, Y., CHENG, K., HO, C., 2004, “Effect of solvent quality on the conformations of a model comb polymer”, *Journal of Chemical Physics*, v.121, n.4, pp. 1962-1968.

WITHERS, I.M., DOBRYNIN, A.V, BERKOWITZ, M.L.*et al.*, 2003, “Monte Carlo simulation of homopolymer chains. I. Second virial coefficient”, *Journal of chemical physics*, v. 118, n. 10 (Mar), pp. 4721-4732.

ANEXO II

Algoritmo das Listas de Vizinhos

Tabela II.1: Algoritmo para construção da lista de Verlet.

```
topOfList ← 0.
Loop i ← 1...N-1.
  listEntryi ← 0.
  Loop j ← i+1...N.
    Avaliar Rxij, Ryij e Rzij.
    Aplicar as condições de contorno periódicas (Rxij' , Ryij' e Rzij').

    r2 ← Rxij'2 + Ryij'2 + Rzij'2.
    if (r2 < (rCut2 + d)).
      topOfList ← topOfList + 1.
      listEntryi ← topOfList.
      list ← j
    endif.
  end j Loop.
end i Loop.
```

- O vetor list contém os vizinhos da molécula i.
- O vetor listEntry armazena a posição do último vizinho da molécula i em list.
- A variável d abrange as moléculas estão próximas ao raio d

Tabela II.2: Algoritmo para a criação de células indexadas.

```
lcell ← int(lBox/lrCutOff)
ncell ← lcell3
Colocar o vetor head igual a zero.
Loop i ← 1...ncell
  headi ← 0
end i Loop.
Introduzir os átomos dentro das células.
Loop i ← 1...nParticulas
  Cell ← 1 + int((rxi + lBox/2)*lcell)
  + int((ry+lBox/2)*lcell)*lcell
  + int((rzi+lBox/2)*lcell)*lcell*lcell
  listi ← headcell
  headcell ← i
end i Loop.
```

No algoritmo descrito na Tabela I.2, tem-se o seguinte :

1. Determinar o comprimento(lcell) e o número de célula(ncell).
2. O vetor head recebe o índice do primeiro átomo da célula em questão.
3. O vetor list recebe os próximos índices dos outros átomos da célula em questão.

4. Uma ilustração mais detalhada do funcionamento da lista por ser obtida na referência do Capítulo 7.

ANEXO III

Algoritmo da Geração das Configurações Iniciais e Lista de vizinhos Ligados

No algoritmo, usam-se as seguintes variáveis:

Ocupado – variável lógica com três dimensões representa a posições dos sítios no *lattice*.

No início das inserções dos segmentos essa variável recebe o valor “.false.”, significando que todos os sítios estão vazios. Quando a posição de um determinado sítio recebe um segmento, Ocupado recebe o valor “. true.”.

Nmol – representa o número de moléculas.

Overlap – Variável lógica que verifica se ocorre sobreposição entre os segmentos. Caso ocorra sobreposição, Overlap recebe o valor “. true.”, caso contrário recebe o valor “. false.” .

Maxtent – Número máximo de tentativas para inserir o segmento.

Nseg – Número de segmentos na cadeia principal.

IntRan2 –função que seleciona o valor da coordenada entre $-DL/2$ e $DL/2$.

IntRan1 – função que seleciona a direção da inserção do segmento.

Xseg, Yseg e Zseg – Coordenadas do segmento no *lattice*.

Seg_a – variável que cumula o número de segmentos no final da formação da cadeia principal e no final da construção de cada ramo.

NR – Número de ramos anexados na cadeia principal.

NRseg – Número de segmento nas ramificações.

Segr – segmento do ponto de ramificação.

Nsegtotal – número de segmento total da cadeia *i*.

Subrotina Posiseg – Subrotina que introduz os segmentos (exceto o primeiro segmento da ramificação) de acordo com as suas orientações (Norte, Sul , Leste,Oeste, Acima e abaixo).

Subrotina posiseg_branch – Subrotina que introduz o primeiro segmento da ramificação.

Tabela III.1: Algoritmo da geração de configuração inicial e da lista de vizinhos ligados.

```

Somviz ← 0
Ocupado ← .false.
Loop i ← 1...Nmol
10
Overlap ← .true.
NumTent ← 0
Tentar inserir a molécula i
Loop while (Overlap. and. (NumTent<MaxTent))
NumTent ← NumTent + 1
Tentar inserir o primeiro segmento
Seg ← 1
Sortear a posição do primeiro segmento
Xseg (1) ← IntRan2 (DL, Dummy).
Yseg (1) ← IntRan2 (DL, Dummy).
Zseg (1) ← IntRan2 (DL, Dummy).
Overlap ← Ocupado(Xseg(1), Yseg(1), Zseg(1))
Ocupado (Xseg(1), Yseg(1), Zseg(1)) ← .true.
Loop while ((.not.Overlap).and.(seg<Nseg))
Seg ← Seg + 1
Sortear a orientação do próximo segmento.
If (Seg == 2)
Orientacao ← IntRan1 (6,Dummy)
Else
Orientação ← IntRan1(5,Dummy)
If (Orientacao>= Oposto)
Orientação ← Orientação + 1
End if
End if
Subrotina Posiseg (Orientacao)
Overlap ← Ocupado(Xseg(Seg), Yseg(Seg), Zseg(Seg))
If (.not.Overlap)
Se não há sobreposição inserir o segmento.
Ocupado(Xseg(Seg), Yseg(Seg), Zseg(Seg)) ← .true.
Endif
End ((.not.Overlap).and.(seg<Nseg)) Loop
If (Overlap)
Desocupar os sitios tentados
Loop j ← 1...Seg-1
Ocupado(Xseg(j), Yseg(j), Zseg(j)) ← .false.
End j Loop
End if
End (Overlap. and. (NumTent<MaxTent)) Loop
If (.not. Overlap)
! inserir a molecular no lattice :
else
goto 10
endif
End j Loop
Lista de vizinhos ligados.
Loop j ← 1...Nseg
Som ← somaviz + j
If (j==1)
Segm(som)%viz(1) ← 0
Segm(som)%viz(2) ← som+1
Segm(som)%viz(3) ← 0
Else if (j ==Nseg)
Segm(som)%viz(1) ← som-1
Segm(som)%viz(2) ← 0
Segm(som)%viz(3) ← 0
Else
Segm(som)%viz(1) ← som-1
Segm(som)%viz(2) ← som+1
End if
Seg_a ← Nseg
Loop j ← 1...NR
Overlap ← .true.
Numtent ← 0
Loop while ((Overlap).and.(Numtent<Maxtent))
Numtent ← Numtent + 1
Seg ← Seg + 1
Numtent1 ← 0
Loop while ((Overlap).and.(Numtent1<Maxtent1))
Numtent1 ← Numtent1 + 1
Orientacao ← intRan1 (6,dummy)
If (Orientação >=oposta)
Orientacao ← Orientacao + 1.
Endif
Subrotina posiseg_branch (orientacao)
Overlap ← Ocupado(Xseg(seg), Yseg(seg), Zseg(seg))
If (Overlap)
Ocupado(Xseg(seg), Yseg(seg), Zseg(seg)) ← .false.
else
Ocupado(Xseg(seg), Yseg(seg), Zseg(seg)) ← .true.
endif
End ((Overlap). and. (Numtent1<Maxtent1)) Loop
Segm(sogr + somviz)%viz(3) ← seg + somviz
Loop While ((.not.Overlap).and.(Seg<(seg_a + NRseg)))
Seg ← seg + 1
Orientacao ← Intran1(5,dummy)
If (Orientacao>=Oposto)
Orientacao ← Orientacao + 1.
endif
Subrotina posiseg (Orientacao)
Overlap ← Ocupado(Xseg(seg), Yseg(seg), Zseg(seg))
If (.not.Overlap)
Ocupado(Xseg(seg), Yseg(seg), Zseg(seg)) ← .true.
Endif
End ((.not.Overlap).and.(Seg<(seg_a + NRseg))) Loop.
If (Overlap)
Loop k ← 1...(Seg-seg_a - 1)
Ocupado(Xseg(seg_a+k), Yseg(seg_a+k), Zseg(seg_a+k)) ← .false.
End k Loop
Seg ← Seg_a
Else
Seg_a ← seg
Endif
End ((Overlap).and.(Numtent<Maxtent)) Loop
Segmin ← seg_a - Nrseg + 1
Loop jj ← seg_a, segmin, -1
Som ← somviz + jj
If (jj == seg_a)
Segm(som)%viz(1) ← som-1
Segm(som)%viz(2) ← 0
Segm(som)%viz(3) ← 0
Else if (jj == Segmin)
Segm(som)%viz(1) ← segr + somviz
Segm(som)%viz(2) ← som+1
Segm(som)%viz(3) ← 0
Else
Segm(som)%viz(1) ← som - 1
Segm(som)%viz(2) ← som + 1
Segm(som)%viz(3) ← 0
End if
End jj Loop
End j Loop
Somviz ← somviz + Nsegtotal(i)
End i Loop
End

```


Tabela III.2 : Rotina que escolhe a orientação dos segmentos

```

Subroutine Posiseg (Orientacao)
Select Case (Orientação)
Case (1) ! Norte
Xseg (Seg) ← Xseg (Seg-1)
Yseg(Seg) ← CCP(Yseg(seg-1)-1,DL)
Zseg (Seg) ← Zseg (Seg-1)
Oposto ← 3
Case (2) ! Leste
Xseg(Seg) ← CCP(Xseg(seg-1)+1,DL)
Yseg(Seg) ← Yseg (Seg-1)
Zseg(Seg) ← Zseg (seg-1)
Oposto ← 4
Case (3)! Sul
Xseg (Seg) ← Xseg (Seg-1)
Yseg(Seg) ← CCP(Yseg(seg-1)+1,DL)
Zseg(seg) ← Zseg (Seg-1)
Oposto ← 1
Case (4) ! Oeste
Xseg(Seg) ← CCP(Xseg(Seg-1)-1,DL)
Yseg(Seg) ← Yseg(Seg-1)
Zseg(Seg) ← Zseg (Seg-1)
Oposto ← 2
Case (5) !Cima
Xseg(Seg) ← Xseg(Seg-1)
Yseg(Seg) ← Yseg(Seg-1)
Zseg(Seg) ← CCP(Zseg(Seg-1)+1,DL)
Oposto ← 6
Case (6) ! Baixo
Xseg(Seg) ← Xseg(Seg-1)
Yseg(Seg) ← Yseg(Seg-1)
Zseg(Seg) ← CCP(Zseg(Seg-1)-1,DL)
Oposto ← 5
End select
End Subrutina

```

Tabela III.3: Rotina que escolhe a orientação dos segmentos nos pontos de ramificações.

```

Subrotina posiseg_branch (Orientacao)
  Select Case (Orientação)
Case (1) ! Norte
Xseg (Seg) ← Xseg (Segr)
Yseg (Seg) ← CCP(Yseg(segr)-1,DL)
Zseg (Seg) ← Zseg (Segr)
Oposto ← 3
Case (2) ! Leste
Xseg (Seg) ← CCP(Xseg(segr)+1,DL)
Yseg (Seg) ← Yseg (Segr)
Zseg (Seg) ← Zseg (segr)
Oposto ← 4
Case (3) ! Sul
Xseg (Seg) ← Xseg (Segr)
Yseg (Seg) ← CCP(Yseg(segr)+1,DL)
Zseg (seg) ← Zseg (Segr)
Oposto ← 1
Case (4) ! Oeste
Xseg (Seg) ← CCP(Xseg(Seg-1)-1,DL)
Yseg (Seg) ← Yseg (Seg-1)
Zseg (Seg) ← Zseg (Seg-1)
Oposto ← 2
Case (5) !Cima
Xseg (Seg) ← Xseg (Segr)
Yseg (Seg) ← Yseg (Segr)
Zseg (Seg) ← CCP(Zseg (Segr)+1,DL)
Oposto ← 6
Case (6) ! Baixo
Xseg (Seg) ← Xseg (Segr)
Yseg (Seg) ← Yseg (Segr)
Zseg (Seg) ← CCP(Zseg (Segr)-1,DL)
Oposto ← 5
End select
End Subrotina

```

Somviz – Essa variável recebe o número de segmento total da molécula i. No início da simulação o seu valor é zero.

Segm – É uma variável do tipo type (Fortran). Esta recebe os valores dos índices dos vizinhos ligados ao monômero j. Segm(j)%viz(1), Segm(j)%viz(2), Segm(j)%viz(3) essas variáveis recebem o índice do primeiro, do segundo e do terceiro vizinho a j, respectivamente. Os monômeros localizados nas extremidades das cadeias têm apenas um vizinho, ou seja, assume-se que o segundo e o terceiro vizinho ligado sejam zero. Monômeros internos, com exceção dos monômeros localizados em pontos de ramificações, possuem apenas dois vizinhos e assume-se que o terceiro vizinho ligado sejam zero. Os monômeros localizados em pontos de ramificações possuem os três

vizinhos diferentes de zero. O terceiro monômero ligado um ponto de ramificação é determinado após a introdução do primeiro monômero do ramo.

Segmin – Essa variável recebe o índice do primeiro monômero de cada ramificação.

A construção da lista de vizinhos ligados na cadeia principal é relativamente direta. Se o monômero é rotulado como primeiro átomo da cadeia principal, este possui apenas um vizinho ligado que o segmento posterior a ele. Caso o monômero esteja na outra extremidade da cadeia principal, o monômero vizinho é o monômero anterior.

Seg_a – Recebe o valor do número de monômeros após a introdução de cada ramo.

Na contabilidade dos vizinhos ligados nas ramificações, consideram-se três casos possíveis:

- 1- Se o monômero analisado for igual a seg_a, ele tem apenas um vizinho que é o monômero anterior.
- 2- Se o segmento for igual a Segmin, ele tem dois vizinhos, o posterior a ele no ramo e o ponto de ramificação.
- 3- Caso o segmento esteja em uma posição interna na ramificação, os vizinhos ligados a ele são o segmento anterior e o posterior no ramo.

Pode-se observar que essa lista de vizinhos ligados é peculiar apenas para os polímeros do tipo pente, sendo que para os polímeros ramificados com os comprimentos de ramos variáveis aquela não será válida.

Para os polietilenos ramificados onde as ramificações têm o comprimento variável, uma nova lista de vizinhos foi proposta. As definições e as variáveis são as mesmas, a diferença está na maneira de contabilizar os vizinhos ligados nas ramificações. O código a seguir mostra as alterações na construção da lista de vizinhos de ligados.

Tabela III.4: Generalização da lista de vizinhos ligados.

```

Loop jj ←seg_a , Segmin,-1
Som ←somviz + jj
If (jj == seg_a).and. (NRSeg == 1))
Segm (som)%viz(1) ← segr + somviz
Segm (som)%viz(2) ← 0
Segm (som)%viz(3) ← 0
Else if ((jj == seg_a).and.(NRseg>1))
Segm (som)%viz(1) ← som-1
Segm (som)%viz(2) ← 0
Segm (som)%viz(3) ← 0
Else if ((jj == segmin).and.(jj == seg_a))
Segm (som)%viz(1) ← 0
Segm (som)%viz(2) ← segr + somviz
Segm (som)%viz(3) ← 0
Else if ((jj >segmin).and.(jj>seg_a).and.(NR>1))
Segm (som)%viz(1) ← som-1
Segm (som)%viz(2) ←som +1
Segm (som)%viz(3) ← 0
Else if ((jj == segmin ).and.(NRseg>1))
Segm (som)%viz(1) ← som + 1
Segm (som)%viz(2) ← segr + somviz
Segm (som)%viz(3) ← 0
Else if ((jj == segmin).and.(Nrseg = =1))
Segm (som)%viz(1) ← 0
Segm (som)%viz(2) ← segr + somviz
Segm (som)%viz(3) ← 0
End if

```

ANEXO IV

Rotinas para o Cálculo de Energia na Simulação Monte Carlo

Tabela IV.1: cálculo da energia antiga do átomo i.

```
Subroutine energia_old (k)
Eiold ← 0
Icel ← 1 + int (RX(k) + DLc)*celli) &
+ int ((RY(k) + DLc)*celli)*M &
+ int ((RZ(k) + DLc)*celli)*M*M
j ← head(icel)
Rxk ← RX(k)
Ryk ← RY(k)
RZk ← RZ(k)
Loop while (j>0)
  If (j.ne. k)
    Rxkj ← RXk -RX(j)
    Rykj ← RYk -RY(j)
    Rzkj ← RZk -RZ(j)
    CCP(Rxkj', Rykj', Rzkj')
    dij ← Rxkj'***2 + Rykj'***2+ Rzkj'***2
    if ((rcutcr.GT. dij).and. (dij.GE.rmincr))
      Eiold ← Eiold + encr
  Endif
Endif
J ← list1(j)
End (j>0) Loop
Jcel0 ← 26*(icel-1)
Loop neigh ← 1... 26
  Jcell ← map (jcel0 + neigh)
  If (jcell > 0)
    J ← head(jcell)
  Else
    J ← 0
  End if
  Loop while (j > 0)
    If (j.ne.k)
      Rxkj ← RXk -RX(j)
      Rykj ← RYk -RY(j)
      Rzkj ← RZk -RZ(j)
      CCP(Rxkj', Rykj', Rzkj')
      dij ← Rxkj'***2 + Rykj'***2+ Rzkj'***2
      if((rcutcr.GT. dij).and.dij.GE.rmincr))
        Eiold ← Eiold + encr
    Endif
  Endif
Endif
J ← list1(j)
End (j>0) Loop
End Loop
Loop sss ← 1...3
  If (j.ne.0)
    Eiold ← Eiold -encr
  Endif
End Loop
End subroutine
```

Tabela IV.2: Cálculo da energia de ligação do átomo i.

```

Subroutine energia_ligada (k)
Rxiol ← RX(k)
Ryiol ← RX(k)
Rzxiol ← RX(k)
Rxinew ← Rxiold (2*Ran2 - 1.0)*Drmax
Ryinew ← Ryiold (2*Ran2 - 1.0)*DRmax
Rzinew ← Rziold (2*Ran2 - 1.0)*DRmax
Rxi ← Rxinew
RYi ← RYinew
RZi ← Rzinew
Overlap ← .false.
sss ← 1
Loop while ((.not.overlap).and.(sss.le.3))
    J ← segm(k)%viz(sss)
    Rxij ← Rxi -RX(j)
    Ryij ← Rzi -Ry(j)
    Rzij ← Rzi -Rz(j)
    CCP (Rxij', Ryij', Rzij')
    Rijsq ← Rxij'**2 + Ryij'**2+ Rzij'**2
If((rmaxcr> Rijsq).and.(Rijsq.ge.rmincr))
        Overlap ←.false.
Else
        Overlap ←.true.
Endif
Sss ← sss+1
End ((.not.overlap).and.(sss.le.3))while
End subroutine energia_ligada

```

Tabela IV.3: Cálculo da energia após o movimento do átomo i

```

Subroutine energia_new (k,X,Y,Z)
Rxi ← X
Ryi ← Y
Rzi ← Z
Icel ← 1 + int (RX(k) + DLc)*celli)    &
+ int ((RY(k) + DLc)*celli)*M        &
+ int ((RZ(k) + DLc)*celli)*M*M
Enew ← 0.0
j ← head(icel)
Loop while (j>0)
  If (j.ne. k)
    Rxij ← Rxi -RX(j)
    Ryij ← RYi -RY(j)
    Rzij ← RZi -RZ(j)
    CCP(Rxkj', Rykj', Rzkj')
    Rijsq ← Rxxj'***2 + Rykj'***2+ Rzkj'***2
    if ((rcutcr.GT. Rijsq).and. (Rijsq.GE.rmincr))
      Enew ← Enew + encr
    Elseif (Rijsq.lt.rmincr)
      Overlap ← .true.
    Endif
    J ← list1(j)
  Endif
End (j>0) Loop
Jcel0 ← 26*(icel-1)
Loop neigh ← 1... 26
  Jcell ← map (jcel0 + neigh)
  If (jcell > 0)
    J ← head(jcell)
  Else
    J ← 0
  Endif
Loop while (j > 0)
  If (j.ne.k)
    Rxij ← Rxi -RX(j)
    Ryij ← RYi -RY(j)
    Rzij ← RZi -RZ(j)
    CCP(Rxij', Ryij', Rzij')
    Rijsq ← Rxxj'***2 + Rykj'***2+ Rzkj'***2
    if((rcutcr.GT. Rijsq).and. (Rijsq.GE.rmincr))
      Enew ← Enew + encr
    Elseif (Rijsq.lt.rmincr)
      Overlap ← .true.
    Endif
    J ← list1(j)
  End (j>0) Loop
End Loop
If (overlap)
  Enew ←0.0
else
Loop lll ←-1...3
  j ← segm(k)%viz(lll)
if(j.ne.0)
  Enew ← Enew -encr
Endif
End Loop
endEnd subroutine energia_new

```

ANEXO V

Visualização das Cadeias

Tabela V.1: Programa para visualização das cadeias poliméricas.

```
Program molecula
! Declaração de variáveis
! Entrada dos parâmetros das moléculas (n, XM, YM e ZM).
! Entrada dos parâmetros da ilustração (R,G,B e raio).
Write(10,*) '# VRML v2.0 utf8'
Write(10,*) 'Group {'
Write(10,*) '  children ['
Write(10,*) '    Transform {'
Write(10,*) '      tranlation {' , XM(1),YM(1),ZM(1)
Write(10,*) '        children Shape {'
Write(10,*) '          appearance Appearance {'
Write(10,*) '            material Material {'
Write(10,*) '              diffuseColor {' ,R,G,B
Write(10,*) '                }'
Write(10,*) '          }'
Write(10,*) '        geometry Sphere { '
Write(10,*) '          radius',raio,'}'
Write(10,*) '        }'
Write(10,*) '      }','',''
Loop j←2,...,n.
Write(10,*) '    Transform {'
Write(10,*) '      tranlation {' , XM(j),YM(j),ZM(j)
Write(10,*) '        children Shape {'
Write(10,*) '          appearance Appearance {'
Write(10,*) '            material Material {'
Write(10,*) '              diffuseColor {' ,R,G,B
Write(10,*) '                }'
Write(10,*) '          }'
Write(10,*) '        geometry Sphere { '
Write(10,*) '          radius',raio,'}'
Write(10,*) '        }'
Write(10,*) '      }','',''
Loop j end
Write(10,*) '    Transform {'
Write(10,*) '      tranlation {' , XM(n),YM(n),ZM(n)
Write(10,*) '        children Shape {'
Write(10,*) '          appearance Appearance {'
Write(10,*) '            material Material {'
Write(10,*) '              diffuseColor {' ,R,G,B
Write(10,*) '                }'
Write(10,*) '          }'
Write(10,*) '        geometry Sphere { '
Write(10,*) '          radius',raio,'}'
Write(10,*) '        }'
Write(10,*) '      }'
Write(10,*) '    ]'
Write(10,*) '  }'
end
```


Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)