

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
BACHARELADO EM ENGENHARIA COMPUTACIONAL

# Modelagem e Simulação de Dinâmica Molecular da Tobermorita em Condições do Pré-sal

Thallys da Silva Nogueira

JUIZ DE FORA  
NOVEMBRO, 2020

# Modelagem e Simulação de Dinâmica Molecular da Tobermorita em Condições do Pré-sal

THALLYS DA SILVA NOGUEIRA

Universidade Federal de Juiz de Fora

Faculdade de Engenharia

Departamento de Mecânica Aplicada e Computacional

Bacharelado em Engenharia Computacional

Orientadora: Priscila Vanessa Zabala Capriles Goliatt

JUIZ DE FORA

NOVEMBRO, 2020

# MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE DINÂMICA MOLECULAR DA TOBERMORITA EM CONDIÇÕES DO PRÉ-SAL

Thallys da Silva Nogueira

MONOGRAFIA SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA, COMO PARTE INTEGRANTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE BACHAREL EM ENGENHARIA COMPUTACIONAL.

Aprovada por:

Priscila Vanessa Zabala Capriles Goliatt  
Doutora em Modelagem Computacional pelo Laboratório Nacional de Computação Científica

Leonardo Goliatt da Fonseca  
Doutor em Modelagem Computacional pelo Laboratório Nacional de Computação Científica

Vinícius Carius de Souza  
Doutor em Modelagem Computacional pela Universidade Federal de Juiz de Fora

JUIZ DE FORA  
20 DE NOVEMBRO, 2020

## Resumo

Existem fenômenos que acontecem e muitas das vezes passam despercebido por nós devido às mínimas escalas em que eles ocorrem, dificultando assim nossa visualização e entendimento de certos assuntos. A Dinâmica Molecular é um método capaz de computar movimentos atômicos com base nas equações de Newton e em equações de Campos de Força que verificam as interações átomo a átomo, estando eles ligados ou não, possibilitando a análise de moléculas orgânicas ou sintéticas. Os materiais cimentícios existem há muito tempo, mas ainda assim há fenômenos no seu processo que não foram claramente entendidos devido à escala de observação. O Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H) é formado na fase de hidratação dos grãos dos materiais cimentícios e estão diretamente ligados com as suas propriedades físicas e mecânicas. Sua estrutura molecular é altamente desorganizada, o que nos faz usar outras estruturas. Computacionalmente, tem-se trabalhado com minerais análogos ao C-S-H, como a Tobermorita e a Jenita, sendo possível realizar experimentos mais precisos. Dessa forma, utilizando a estrutura computacional tridimensional da Tobermorita 11Å, neste trabalho foi desenvolvido uma estrutura geométrica lamelar bem como sua parametrização, com o intuito de avaliar esta estrutura em cenários de altas temperaturas e pressão similares às presentes em regiões petrolíferas, avaliando assim propriedades estruturais. Com isso, os resultados mostraram que a parametrização proposta funciona para a estrutura lamelar da Tobermorita, o que permitiu verificar deformações estruturais e desidratação interlamelar com a perda de águas estruturais entre lamelas ao longo da simulação.

**Palavras-chave:** Dinâmica Molecular, Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H) e Tobermorita.



## Abstract

Some phenomena happen and often go unnoticed by us due to the tiniest scales in which they occur, making it difficult for us to visualize and understand certain subjects. Molecular Dynamics is a method capable of computing atomic movements based on Newton's equations and Force Field equations that verify the atom-to-atom interactions, whether they are connected or not, enabling the analysis of organic or synthetic molecules. Cementitious materials have been around for a long time, but there are still phenomena in their process that were not clearly understood due to the observation scale. Hydrated Calcium Silicate (C-S-H) is formed in the hydration phase of the grains of cementitious materials and is directly linked to their physical and mechanical properties. Its molecular structure is highly disorganized, which makes us use other systems. Computationally, it has been working with minerals analogous to C-S-H, such as Tobermorita and Jenita, making it possible to perform more precise experiments. Thus, we developed in this work the three-dimensional computational structure of Tobermorita 11 Å, its lamellar geometric structure, and parameterization. This work aimed to evaluate the conformation of Tobermorita 11 Å in scenarios of high temperatures and pressure similar to those presented in petroleum regions, evaluating thus structural properties. With that, the results showed that the proposed parameterization works for the lamellar structure of Tobermorita 11 Å, which made it possible to verify structural deformations and interlayer dehydration with the loss of structural water between lamellas throughout the simulation.

**Keywords:** Molecular Dynamics, Hydrated Calcium Silicate (C-S-H) and Tobermorite.

## Agradecimentos

A Deus por me conceder forças em toda a caminhada, pois não foi fácil, houve momentos que parecia impossível chegar até aqui. Aos meus pais, Carlos Roberto Nogueira (Beto) e Waldisleia Aparecida da Silva (Kiki), meus irmãos Thays da Silva Nogueira e Thomás da Silva Nogueira, minha namorada Luisa Silva Ribeiro pela paciência e apoio durante toda a minha grande jornada. Todas as palavras de incentivo, encorajamento, força nos momentos mais difíceis e broncas que me deram quando eu precisava, me moldaram e tornaram quem eu sou hoje, sem sombra de dúvidas, foram essenciais para a finalização de mais esta etapa. A todos os meus familiares, que de alguma forma sempre estiveram presentes e me apoiaram em cada uma das fases de minha vida.

A todos os colegas e amigos que fiz dos cursos de Ciências Exatas, Ciência da Computação, Engenharia Computacional, da Code Empresa Júnior de Computação e os demais cursos, por todos os auxílios prestados, pelas longas conversas, histórias, risadas e momentos de tensão que vivemos antes das avaliações.

Aos professores Leonardo Goliatt da Fonseca e Priscila Vanessa Zabala Capriles Goliatt pela orientação, amizade, incentivo e principalmente, pela paciência, sem a qual este trabalho não se realizaria. Sou muito grato a vocês por todo apoio, por acreditarem em mim, mesmo eu em muitas das vezes não acreditando, o que me tornei hoje pessoal e profissionalmente sem sombra de dúvidas, uma parte é graças a vocês! Posso dizer com propriedade que Deus colocou os melhores orientadores ao meu lado, e sei ainda que teremos muitos desafios e oportunidades para trabalharmos em conjunto.

Aos professores do Departamento de Mecânica Aplicada e Computacional, do Departamento de Ciência da Computação e de todos os departamentos que realizei alguma disciplina, assim como todos os funcionários do curso, que durante esses anos, contribuíram de alguma maneira para o meu enriquecimento pessoal e profissional. Agradeço também ao Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional por fornecer acesso ao `cluster` de computadores para a realização das simulações, sem ele seria muito

difícil obter os resultados que tive em tempo hábil.

Agradeço também à Prefeitura de Ewbank da Câmara - MG de minha cidade natal por todo apoio e incentivo, pelo longo período que forneceram auxílios para transporte que possibilitaram a nós estudantes, o deslocamento até à universidade, isso ajudou e muito nesta minha conquista.

Por fim, agradeço à Universidade Federal de Juiz de Fora por me fornecer a estrutura necessária para o meu crescimento pessoal e formação acadêmica, proporcionando momentos inesquecíveis.

*“Ninguém vai bater mais forte que a vida.  
Não importa o quanto você bate e sim  
quanto aguenta apanhar e continuar  
lutando; o quanto pode suportar e seguir  
em frente. É assim que se ganha.”*

*Sylvester Stallone (Rocky Balboa)*

# Conteúdo

<b>Lista de Figuras</b>	<b>8</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>11</b>
<b>Lista de Abreviações</b>	<b>12</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
1.1 Apresentação e Contextualização do Problema . . . . .	13
1.2 Objetivos . . . . .	15
1.2.1 Objetivo Geral . . . . .	15
1.2.2 Objetivo Específico . . . . .	15
<b>2 MODELAGEM MOLECULAR</b>	<b>16</b>
2.1 Ferramentas da Modelagem Molecular . . . . .	16
2.1.1 Mecânica Molecular . . . . .	16
2.1.2 Condições Periódicas de Contorno . . . . .	17
2.1.3 Campos de Força . . . . .	18
2.2 Dinâmica Molecular . . . . .	18
2.2.1 Fluxo de Tarefas e Etapas de uma Dinâmica Molecular . . . . .	22
2.2.2 Algoritmos de Integração . . . . .	23
2.2.3 <i>Ensembles</i> estáticos de simulação . . . . .	25
<b>3 MATERIAIS CIMENTÍCIOS</b>	<b>27</b>
3.1 Processo de Hidratação da Pasta de Cimento . . . . .	27
3.2 O Cimento Portland . . . . .	28
3.3 Tipos de Cimento Portland . . . . .	30
3.4 Processo de Perfuração e Cimentação de Poços de Petróleo . . . . .	33
3.5 Contexto Histórico e Características da Tobermorita . . . . .	35
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>38</b>
4.1 <i>Softwares</i> Utilizados . . . . .	38
4.2 Construção e Parametrização da Tobermorita 11Å . . . . .	39
4.3 Construção e Parametrização da Estrutura Lamelar . . . . .	41
4.4 Validação da Estrutura Lamelar . . . . .	43
4.4.1 DM1: Estrutura do Par de Tobermorita 11Å . . . . .	43
4.5 Simulações Efetivas . . . . .	44
4.5.1 DM2: Estrutura Lamelar 16x2x8 . . . . .	44
4.5.2 Preparação do Sistema de Simulação . . . . .	45
4.6 Configurações e Parâmetros Utilizados . . . . .	46
4.6.1 Parâmetros das Simulações NVT e NPT . . . . .	47
4.7 Extração de Energias do Sistema e Análise de Propriedades Estruturais . . . . .	49
4.7.1 Raio de Giro . . . . .	50
4.7.2 Flutuação quadrática média - RMSF . . . . .	50
4.7.3 Raiz do desvio quadrático médio - RMSD . . . . .	50
4.7.4 Superfície Acessível ao Solvente - SAS . . . . .	51

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>52</b>
5.1	Dinâmica de Validação de Parametrização das Estruturas Lamelares . . . .	53
5.1.1	DM1: Estrutura do Par de Tobermorita 11Å . . . . .	53
5.2	Resultados das Dinâmicas de Validação DM2.1 e DM2.2 da Estrutura Lamelar de Interesse . . . . .	54
5.2.1	DM2.1: Simulação com Ensemble NVT . . . . .	55
5.2.2	DM2.2: Simulação com Ensemble NPT . . . . .	61
5.3	Dinâmica Efetiva de Análise . . . . .	67
5.3.1	DM2.3: Simulação com Ensemble NVT na etapa de aquecimento e Ensemble NPT nas etapas de equilíbrio/produção . . . . .	67
5.3.2	Análise das Propriedades Estruturais . . . . .	74
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>88</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>89</b>
<b>A</b>	<b>Apêndice</b>	<b>93</b>
A.1	Apêndice A.1 - Parametrização da Tobermorita . . . . .	93
A.2	Apêndice A.2 - Arquivo de Parametrização da Tobermorita . . . . .	94
A.3	Apêndice A.3 - Resultados da Dinâmica de Validação DM1 . . . . .	98
A.4	Apêndice A.4 - Resultados da Dinâmica de Validação DM2.1 . . . . .	99
A.5	Apêndice A.5 - Resultados da Dinâmica de Validação DM2.2 . . . . .	100
A.6	Apêndice A.6 - Resultados da Dinâmica Efetiva de Análise DM2.3 . . . . .	100

## Lista de Figuras

2.1	Esquema do controle em 2D do número de moléculas em uma caixa de simulação. . . . .	17
2.2	Resumo das Interações Presentes no Campo de Força. . . . .	21
2.3	Esquema sobre as interações em uma estrutura com o campo de força. . . . .	21
2.4	Gráfico apresentando o efeito de cada etapa da dinâmica molecular sobre a energia e seu objetivo principal. . . . .	23
2.5	Resumo dos <i>ensembles</i> estatísticos. <b>Fonte:</b> Autor. . . . .	26
3.1	Processo de hidratação e endurecimento do cimento. . . . .	28
3.2	Cimento Portland. . . . .	30
3.3	Esquema da Fabricação do Cimento. . . . .	31
3.4	Falha na Cimentação Primária. . . . .	34
3.5	Estrutura da Tobermorita 11Å <b>Fonte:</b> Retirada de (S, 1999b). . . . .	37
3.6	Vista tridimensional da estrutura de Tobermorita. . . . .	37
4.1	Fluxograma esquemático do processo de conversão e fragmentação da estrutura única de Tobermorita 11Å. . . . .	40
4.2	Fluxograma esquemático do processo de parametrização da estrutura única de Tobermorita 11Å. . . . .	41
4.3	Esquema de modelagem geométrica das lamelas de Tobermorita 11Å . . . . .	42
4.4	Lamela 16x2x8 de Tobermorita 11Å . . . . .	44
4.5	Caixa de simulação . . . . .	45
4.6	Superfície Acessível ao Solvente. . . . .	51
5.1	Resultados dos primeiros 5ns da dinâmica molecular do sistema DM1 . . . . .	53
5.2	Evolução da temperatura do sistema DM1. <b>Fonte:</b> Autor. . . . .	54
5.3	Sistema DM2: Lamela 16x2x8 de Tobermorita 11Å . . . . .	55
5.4	Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.1. <b>Fonte:</b> Autor. . . . .	56
5.5	Temperatura da etapa de aquecimento DM2.1 5ns. <b>Fonte:</b> Autor. . . . .	57
5.6	Temperatura da etapa de equilíbrio DM2.1 50ns. <b>Fonte:</b> Autor. . . . .	57
5.7	Pressão da etapa de aquecimento DM2.1 5ns. <b>Fonte:</b> Autor. . . . .	58
5.8	Pressão da etapa de equilíbrio DM2.1 50ns. <b>Fonte:</b> Autor. . . . .	58
5.9	Volume da etapa de aquecimento DM2.1 5ns. <b>Fonte:</b> Autor. . . . .	59
5.10	Volume da etapa de equilíbrio DM2.1 50ns. <b>Fonte:</b> Autor. . . . .	59
5.11	Resultados dos primeiros 5ns da dinâmica molecular do sistema DM2.2 <b>Fonte:</b> Autor. . . . .	62
5.12	Temperatura da etapa de aquecimento DM2.2 5ns. <b>Fonte:</b> Autor. . . . .	63
5.13	Temperatura da etapa de equilíbrio DM2.2 50ns. <b>Fonte:</b> Autor. . . . .	63
5.14	Pressão da etapa de aquecimento DM2.2 5ns. <b>Fonte:</b> Autor. . . . .	63
5.15	Pressão da etapa de equilíbrio DM2.2 50ns. <b>Fonte:</b> Autor. . . . .	64
5.16	Volume da etapa de aquecimento DM2.2 5ns. <b>Fonte:</b> Autor. . . . .	64
5.17	Volume da etapa de equilíbrio DM2.2 50ns. <b>Fonte:</b> Autor. . . . .	64
5.18	Resultados dos 250ns das etapas de equilíbrio/produção do sistema DM2.3. <b>Fonte:</b> Autor. . . . .	69
5.19	Energias do sistema DM2.3 . . . . .	70

5.20	Temperatura da etapa de aquecimento do sistema DM2.3 5ns. <b>Fonte:</b> Autor.	70
5.21	Temperatura da etapa de equilíbrio/produção do sistema DM2.3 250ns. A linha vertical delimita o fim da etapa de equilíbrio e início da etapa da dinâmica de produção. <b>Fonte:</b> Autor.	70
5.22	Pressão da etapa de aquecimento do sistema DM2.3 5ns. <b>Fonte:</b> Autor.	71
5.23	Pressão da etapa de equilíbrio/produção do sistema DM2.3 250ns. A linha vertical delimita o fim da etapa de equilíbrio e início da etapa da dinâmica de produção. <b>Fonte:</b> Autor.	71
5.24	Volume da etapa de aquecimento do sistema DM2.3 5ns. <b>Fonte:</b> Autor.	71
5.25	Volume da etapa de equilíbrio/produção do sistema DM2.3 250ns. A linha vertical delimita o fim da etapa de equilíbrio e início da etapa da dinâmica de produção. <b>Fonte:</b> Autor.	72
5.26	Densidade 250ns	74
5.27	Densidade 50ns finais. <b>Fonte:</b> Autor.	75
5.28	Volume da Tobermorita 250ns.	76
5.29	Volume da Lamela de Tobermorita 50ns finais. <b>Fonte:</b> Autor.	76
5.30	Raio de Giro.	77
5.31	Raio de Giro dos últimos 50ns. <b>Fonte:</b> Autor.	77
5.32	Vistas frontal e lateral da lamela para o cálculo do deslocamento nos eixos.	79
5.33	Distância de átomos extremos da estrutura lamelar 250ns. <b>Fonte:</b> Autor.	80
5.34	Vistas frontal e lateral da lamela para o cálculo do deslocamento nos eixos das lamelas que mais se deformaram.	81
5.35	Distância de átomos da parte inferior das lamelas mais deformadas ao longo dos 250ns. <b>Fonte:</b> Autor.	82
5.36	Distância de átomos da parte superior das lamelas mais deformadas ao longo dos 250ns. <b>Fonte:</b> Autor.	83
5.37	RMSD dos 50ns finais. <b>Fonte:</b> Autor.	83
5.38	RMSF 250ns. <b>Fonte:</b> Autor.	84
5.39	Vistas frontal e lateral da lamela para exibição dos átomos mais flexíveis da estrutura lamelar.	84
5.40	Superfície Acessível ao Solvente 250ns. <b>Fonte:</b> Autor.	85
5.41	Superfície Acessível ao Solvente 50ns finais. <b>Fonte:</b> Autor.	86
5.42	Quantidade de Águas Interlamelares. <b>Fonte:</b> Autor.	86
A.1	Resultados da dinâmica molecular do sistema DM1 parte 1	98
A.2	Resultados da dinâmica molecular do sistema DM1 parte 2	99
A.3	Resultados da dinâmica molecular do sistema DM1 parte 3	100
A.4	Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.1 parte 1	101
A.5	Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.1 parte 2	102
A.6	Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.1 parte 3	103
A.7	Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.1 parte 4	104
A.8	Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.1 parte 5	105
A.9	Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.2 parte 1	106
A.10	Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.2 parte 2	107
A.11	Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.2 parte 3	108
A.12	Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.2 parte 4	109
A.13	Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.2 parte 5	110
A.14	Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.3 parte 1	111
A.15	Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.3 parte 2	112
A.16	Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.3 parte 3	113



A.17 Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.3 parte 4 . . . . .	114
A.18 Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.3 parte 5 . . . . .	115

## Lista de Tabelas

4.1	Número de íons para a ionização do sistema. . . . .	46
5.1	Tempo de simulação em ns . . . . .	52
5.2	Estatísticas da simulação etapa aquecimento do sistema DM2.1. . . . .	60
5.3	Estatísticas da simulação etapa equilibração do sistema DM2.1. . . . .	60
5.4	Estatísticas da simulação etapa aquecimento do sistema DM2.2 . . . . .	66
5.5	Estatísticas da simulação etapa de equilibração do sistema DM2.2 . . . . .	66
5.6	Estatísticas da simulação etapa aquecimento do sistema DM2.3 . . . . .	73
5.7	Estatísticas da simulação etapas de equilibração e produção do sistema DM2.3	73

## Lista de Abreviações

UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora
MAC	Departamento de Mecânica Aplicada e Computacional
DCC	Departamento de Ciência da Computação
PGMC	Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional
DM	Dinâmica Molecular
MC	Monte Carlo
VMD	Visual Molecular Dynamics
NAMD	Nanoscale Molecular Dynamics
CHARMM	Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Apresentação e Contextualização do Problema

Como se sabe, é evidente como os avanços da tecnologia tem impactado de maneira surpreendente em todas as áreas do conhecimento humano. A tecnologia aplicada na ciência, traz a cada dia que se passa um maior entendimento sobre fenômenos, sejam eles biológicos, físicos, químicos, geográficos, matemáticos ou de qualquer outra natureza. Entender tais fenômenos faz com que cientistas e pesquisadores construam possíveis soluções para problemas que estão presentes em nosso dia a dia, onde a dedicação e força de vontade são peças-chave para o sucesso de uma pesquisa.

Mas nem sempre é trivial obter um entendimento completo de certos fenômenos e um dos motivos para isso é que grandes acontecimentos são realizados em escalas atômicas sendo invisíveis a olho nú, cabendo a nós desenvolvermos novas técnicas a fim de aumentar o desenvolvimento da nanociência, onde metodologias e técnicas computacionais são aplicados a problemas para simular da melhor maneira o que acontece nesses fenômenos.

Objetivo da nanotecnologia, seguindo a proposta de Feynman (SILVA, 2002b), mostra que a criação de novos materiais e o desenvolvimento de novos produtos e processos com base no poder da tecnologia auxiliaram muito na capacidade de ver e manipular átomos e moléculas. Países desenvolvidos tem investindo recursos destinados para nanotecnologia devido a essa área do conhecimento não se tratar de uma tecnologia específica, mas sim de um conjunto baseado nas teorias das áreas de Física, Química, Biologia, Ciência e Engenharia de Materiais, visando estender a capacidade humana de manipular a matéria até os limites do átomo.

Com a aplicação da nanotecnologia benefícios como economia de energia, proteção ao meio ambiente, menor uso de matérias-primas escassas poderão ser realizados, e para (SILVA, 2002a) esta é a “garantia de que o mundo atingirá, enfim, o desenvolvimento sustentável”.

Desenvolver estruturas em nanoescala nos possibilita compreender melhor as ca-

racterísticas e comportamentos dos materiais, onde aplicando pequenas variações computacionais se torna possível simular diversos cenários para um modelo com situações que poderiam acontecer no mundo real, aumentando assim nossa capacidade de entendimento desses fenômenos propondo soluções para esses problemas ou até mesmo desenvolver melhorias nos materiais.

Materiais cimentícios são amplamente utilizados e possuem diversas aplicações como, por exemplo, na construção civil (PELISSER F.; GLEIZE; PETERSON, 2011), em procedimentos odontológicos (ANTÔNIO, 2007), endereçamento de fármacos (ZHU YING-JIE GUO, 2016), materiais refratários, engenharia de tecidos ósseos, dentre outros. Estes materiais pertencem à classe dos aglomerantes hidráulicos, ou seja, quando entram em contato com água endurecem, tornando-se também resistentes a ela. A esse processo dá-se o nome de hidratação onde ocorrem diversas reações químicas em nanoescala gerando como produto da reação silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) que estão diretamente ligados às propriedades físicas e mecânicas desses materiais.

Uma aplicação muito importante dos materiais cimentícios é a cimentação de poços petrolíferos, sendo um processo de muito interesse para as indústrias petrolíferas. Adicionalmente, há informações como o comportamento físico e químico do cimento Portland quando submetido a altas temperaturas e pressões, e que não são claramente entendidas, o que nos motiva a estudar o seu comportamento molecular. Para (GRIFFITH J., 2004) “se esses materiais não forem manuseados de maneira correta podem perder força e aumentar a permeabilidade do sistema, gerando alterações capazes de fornecer uma perda no isolamento do poço, trazendo assim um alto risco para a continuação das atividades.”

Devido à grande desordem molecular do (C-S-H), tem-se aplicado os procedimentos computacionais na Tobermorita ou Jenita, que são minerais considerados análogos ao C-S-H. Para estudar o que ocorre na fase de endurecimento da pasta de cimento, neste trabalho será criada uma estrutura computacional lamelar da Tobermorita 11Å na qual através do método de Dinâmica Molecular serão simulados cenários em condições de temperatura e pressão elevados, similares às aquelas encontradas nas regiões de exploração do pré-sal.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo Geral

Descrever através da simulação por Dinâmica Molecular as propriedades da estrutura lamelar de Tobermorita 11Å, para verificação do comportamento de sua nanoestrutura quando exposta a diferentes cenários com valores de temperatura e pressão elevadas similares àquelas encontradas nas regiões de exploração do pré-sal.

### 1.2.2 Objetivo Específico

- Encontrar a estrutura tridimensional computacional da Tobermorita 11Å;
- Modelar uma estrutura lamelar de Tobermorita 11Å;
- Gerar os arquivos de parametrização e topologia necessários para estudos de dinâmica molecular usando o campo de força CHARMM;
- Criar sistema de simulação computacional da estrutura lamelar de Tobermorita 11Å considerando a protonação da água do mar;
- Realizar a simulação de dinâmica molecular em condições de temperatura e pressão na região do pré-sal.

## 2 MODELAGEM MOLECULAR

A Modelagem Molecular, conforme a IUPAC, trata de estudar e entender as estruturas e suas propriedades moleculares utilizando a química computacional, juntamente com técnicas de visualização gráfica, visando fornecer uma representação tridimensional, sob um dado conjunto de informações.

Sendo assim, em Modelagem Molecular um modelo se trata de uma simplificação de um sistema ou de um processo onde o principal objetivo é facilitar cálculos complexos, permitindo que seja possível modelar e entender a complexidade de certos sistemas. Desta forma a modelagem molecular está preocupada com a representação do comportamento de átomos e sistemas moleculares (FREIRE, 2002).

Para se obter um melhor entendimento sobre o que acontece com os átomos em um sistema molecular, ao longo do tempo diversas ferramentas como a Mecânica Molecular, Campos de Força, Condições Periódicas de Contorno foram desenvolvidas com o foco em descobrir e desvendar novas informações sobre diferentes moléculas.

### 2.1 Ferramentas da Modelagem Molecular

#### 2.1.1 Mecânica Molecular

De acordo com (RODRIGUES, 2001), a Mecânica Molecular (MM) é um método responsável por calcular a energia dos átomos de uma determinada estrutura segundo a movimentação de seu núcleo. Baseado na aproximação de Born-Oppenheimer, os elétrons não são considerados de maneira explícita, ou seja, assume-se que eles irão encontrar a distribuição ótima uma vez que as posições dos núcleos são conhecidas. Essa aproximação diz que os núcleos possuem um peso maior, tornando assim seu movimento mais lento do que os dos elétrons.

Desta forma, considerando somente os movimentos nucleares, as vibrações e as rotações podem ser estudadas de maneira separada, onde a movimentação dos elétrons

ocorrem de maneira mais rápida ajustando-se aos movimentos do núcleo. Com isso pode-se dizer que os átomos da molécula estão presos por molas, podendo assim serem descritos pela lei de Hooke onde:

$$F = -Kx \quad (2.1)$$

sendo  $F$  a força,  $K$  a constante elástica da mola e  $x$  o estiramento da mola (o quanto a mola se estica).

### 2.1.2 Condições Periódicas de Contorno

As condições periódicas de contorno em uma simulação de dinâmica molecular possuem um papel muito importante, assim como a mecânica molecular e os campos de força. Essas condições são responsáveis em aproximar um sistema finito para um sistema infinito, dessa forma, a cada passo de simulação, a agitação dos átomos, faz com que saiam da caixa de simulação. Ao sair por algum dos lados da caixa, é necessário representar esses átomos do outro lado da caixa, e isso é feito através da entrada de uma cópia de determinado átomo.

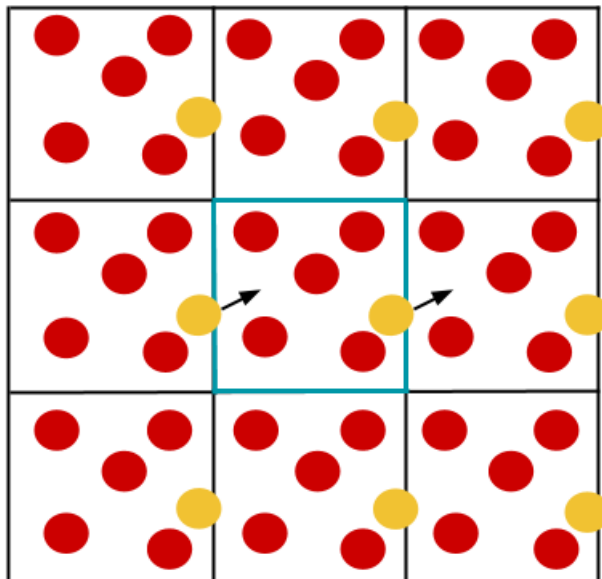


Figura 2.1: Esquema do controle em 2D do número de moléculas em uma caixa de simulação, demonstrando a saída de uma partícula pela direita e no mesmo instante entrada pela esquerda de uma idêntica devido à presença de imagens iguais ao redor. Adaptado de (G.S., 2013)



Se em uma simulação essas condições não estiverem definidas de maneira eficiente, corre-se o risco de não se ter o mesmo número de átomos, volume e energia mantidos ao fim da simulação, ferindo assim a continuidade do sistema.

### 2.1.3 Campos de Força

Todos os átomos das moléculas estão sujeitos a forças interatômicas e inter-moleculares. Sendo assim, para realizar o cálculo dessas forças segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os campos de forças são definidos por um conjunto de funções matemáticas e de parametrização utilizados em cálculos de mecânica molecular. Com o desenvolvimento da mecânica molecular (MM) diversos campos de força foram criados para permitir a simulação de maneira mais assertiva vários sistemas moleculares. Primeiramente, foram desenvolvidos com o intuito de se estudar pequenas moléculas, dessa forma, o grupo (ALLINGER., 2020) foi responsável por desenvolver o MM2, MM3, MM4 que são campos de força originalmente concebidos para investigar hidrocarbonetos, sendo posteriormente ampliados em seu escopo de aplicação para abranger uma ampla variedade de moléculas orgânicas.

Com a evolução da complexidade dos sistemas foi necessário desenvolver novos campos de força para essas aplicações. Sendo assim, (GONZÁLES, 2011) diz que diversos campos de força foram criados como, por exemplo, o CHARMM, AMBER, GROMOS, OPLS, COMPASS dentre outros. Os três primeiros são usualmente utilizados para aplicações de biomoléculas, já o OPLS e COMPASS são geralmente empregados em simulações que se tratam de matéria de forma condensada.

Esses campos de força estão em constante evolução e diversas versões foram desenvolvidas como, por exemplo, CHARMM19, CHARMM22, CHARMM27; GROMOS96, GROMOS45A3, GROMOS53A5, GROMOS53A6; AMBER91, AMBER94, AMBER96, AMBER99, AMBER02.

## 2.2 Dinâmica Molecular

É notório como o avanço da tecnologia permitiu a realização de cálculos complexos que demandam muito poder computacional. Cálculos com milhares de átomos que eram extre-

mamente improváveis de serem feitos hoje em dia com os supercomputadores são possíveis e são peças-chave para maior entendimento de vários fenômenos. A utilização dessas ferramentas nos dão condições de realizar previsões no comportamento dessas estruturas, auxiliando assim em metodologias experimentais.

Com o intuito de simular o que acontece em níveis moleculares, segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), a “*dinâmica molecular é um procedimento de simulação que consiste na computação do movimento dos átomos em uma molécula ou de átomos individuais, ou até mesmo moléculas em sólidos, líquidos e gases, conforme as leis de movimento de Newton*”. Em resumo, esse método trata de computar em função do tempo o comportamento de uma determinada molécula.

A dinâmica molecular faz parte dos chamados métodos clássicos onde seguem as equações de movimento de Newton. Sendo assim, o comportamento dos átomos de uma determinada molécula são descritos pela solução da Segunda Lei de Newton:

$$F_{xi} = \frac{d^2x_i}{dt^2}m_i = \frac{\Delta v_i}{\Delta t}m_i = m_i a_i \quad (2.2)$$

onde  $m_i$  é a massa,  $t$  é o tempo,  $v$  é a velocidade e  $a_i$  é a aceleração de cada átomo.

De acordo com (A., 1999), inicialmente os átomos constituintes da estrutura a ser analisada estão dispostos de maneira a se movimentarem devido à influência de potenciais intermoleculares. O sistema físico é representado por uma função potencial empírica amplamente conhecido como Campo de Força, sendo GROMOS (GUNSTEREN W. F. E BERENDSEN, 1987), AMBER (WEINER S. J., 1984) e CHARMM (BROOKS B. R., 1983), os mais conhecidos e utilizados.

Em um sistema constituído de  $N$  partículas, a função de energia potencial  $V(r_i) = V(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$  com vetores posição  $r_i$  pode possuir a seguinte forma:

$$V(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{Nb} K_{b_n} \left[ b_n - b_{0n} \right]^2 + \quad (2.3)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N\theta} K_{\theta_n} \left[ \theta_n - \theta_{0n} \right]^2 + \quad (2.4)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N\xi} K_{b_n} \left[ \xi_n - \xi_{0n} \right]^2 + \quad (2.5)$$

$$+ \sum_{n=1}^{N\phi} K_{\phi_n} \left[ 1 + \cos(n_n \phi_n - \delta_n) \right] \quad (2.6)$$

$$+ \sum_{i \leq k}^{N\text{átomos}} - \left( \frac{A_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 + \left( \frac{B_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} + \quad (2.7)$$

$$+ \sum_{i \leq k}^{N\text{átomos}} - \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{ij}} \quad (2.8)$$

Analisando em detalhe cada termo da equação tem-se o conjunto de equações que representam a interação entre átomos ligados, no qual o termo descrito em (2.3) representa o potencial harmônico linear descrevendo  $N_b$  ligações químicas juntamente com os seus movimentos vibracionais,  $K_b$  é a constante de Hooke,  $b_0$  é o comprimento instantâneo de ligação e  $b_0$  o comprimento de equilíbrio. O termo (2.4), representa o potencial harmônico angular descrevendo os  $N_\theta$  ângulos formados por três átomos ligados consecutivamente na molécula, sendo  $K_\theta$  a constante de Hooke,  $\theta$  o ângulo entre as ligações e  $\theta_0$  o ângulo de equilíbrio. O termo denotado em (2.5) consiste no potencial diedral impróprio que descreve os  $N_\xi$  ângulos entre planos formados por quatro átomos, sendo  $K_\xi$  a constante de Hooke,  $\xi$  o ângulo entre os planos e  $\xi_0$  o ângulo de equilíbrio. Por último, o termo (2.6) se refere ao potencial diedral próprio e as  $N_\phi$  rotações em torno das ligações químicas formadas, sendo  $K_\phi$  uma constante que define a altura da barreira de rotação,  $n$  é o número de mínimos da função,  $\phi$  é a variação angular e  $\delta$  o ângulo de diferença de fase ( $0^\circ$  ou  $180^\circ$ ).

Já a interação entre átomos não ligados é representada pelo termo mostrado em (2.7), que considera o tipo e a distância entre os átomos, e é descrito pelo potencial de Lennard-Jones, sendo caracterizado por um termo atrativo  $\left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}}\right)^6$  (interação de van der Waals) e um repulsivo  $\left(\frac{B_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12}$ , onde  $A_{ij}$  e  $B_{ij}$  dependem dos tipos de átomos  $i$  e  $j$  interagentes, e sendo  $r_{ij}$  a distância entre os átomos  $i$  e  $j$ . O termo (2.8) considera as cargas dos átomos e é descrito pelo potencial de Coulomb, sendo  $q_i$  a carga do átomo  $i$ ,

$q_j$  a carga do átomo  $j$ ,  $\epsilon_0$  a permissividade elétrica do vácuo,  $\epsilon_r$  a constante dielétrica do meio e  $r_{ij}$  a distância entre os átomos  $i$  e  $j$ .

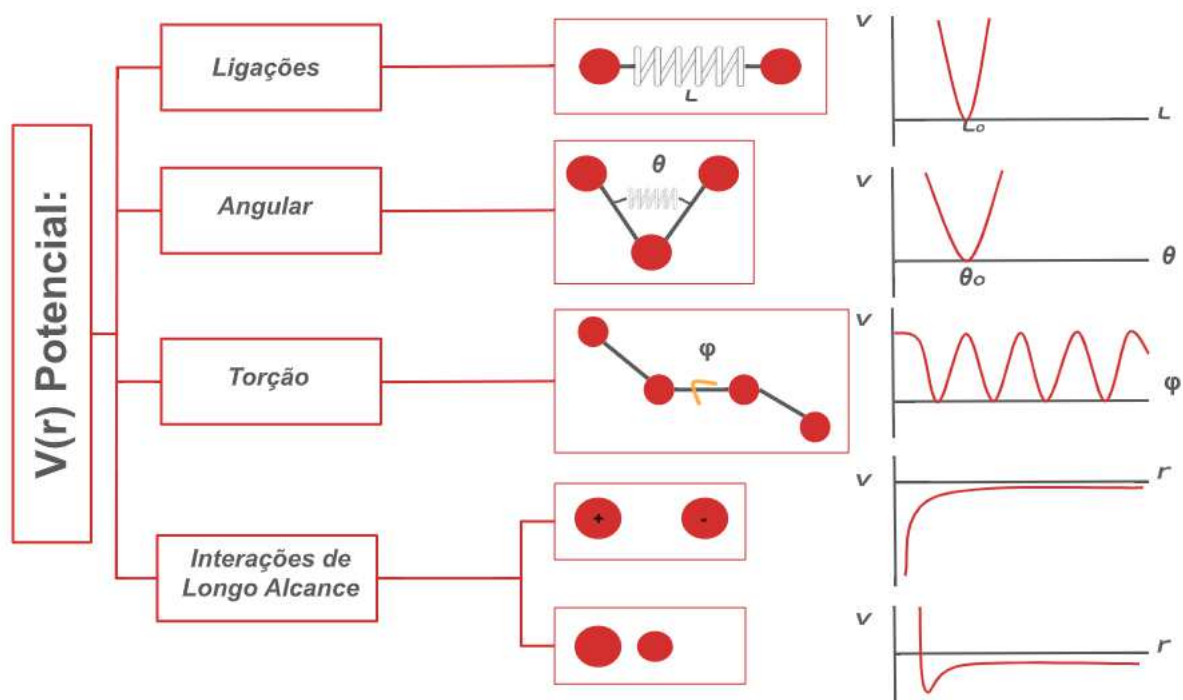


Figura 2.2: Resumo das Interações Presentes no Campo de Força. Baseado em (F., 2011)

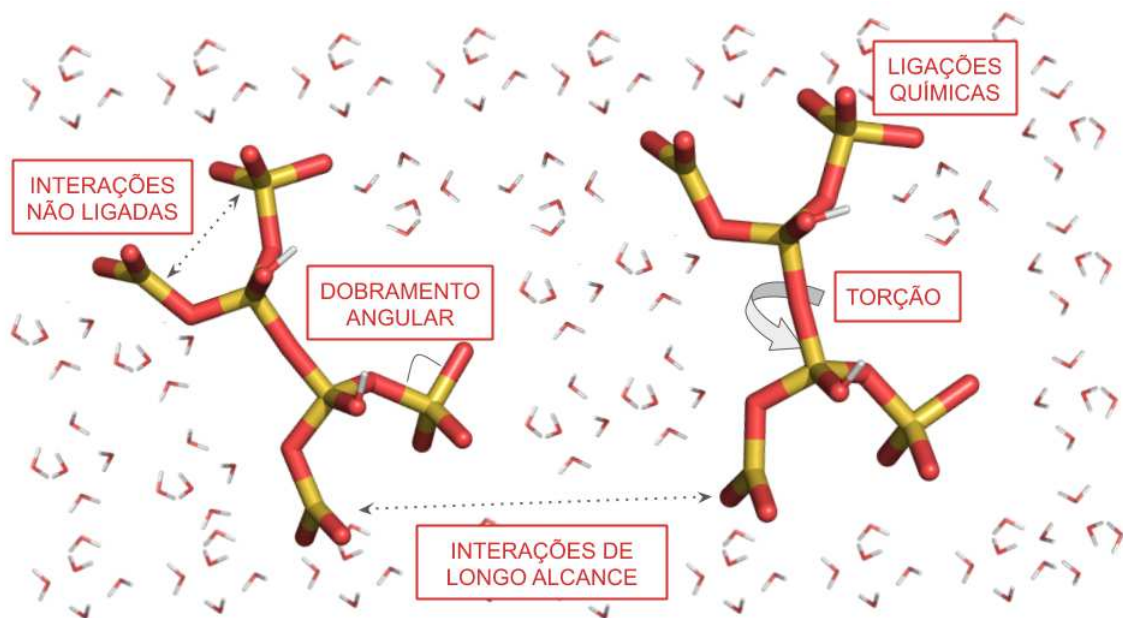


Figura 2.3: Esquema sobre as interações em uma estrutura com o campo de força. Baseado em (F., 2011)

### 2.2.1 Fluxo de Tarefas e Etapas de uma Dinâmica Molecular

O processo de uma simulação de dinâmica molecular, segue um fluxo bem definido de tarefas a serem executadas. Primeiramente ocorre a inicialização do sistema que consiste em atribuir posição e velocidade para cada um dos átomos do sistema. A forma de atribuição da posição é caracterizada por distribuir os átomos por todo o volume da caixa de simulação de maneira que ocupem espaços em uma grade regular. Normalmente a caixa de simulação tem o formato cúbico, o que permite obter a densidade desejada. Feito isso, realiza-se o cálculo das forças de interação, que se trata da força exercida em cada uma das moléculas presentes na simulação. Após esse passo, é computada a integração das equações de movimento seguindo as equações de Newton, onde são calculadas novas posições e velocidades para as moléculas da simulação. Em seguida faz-se a verificação das condições de contorno do sistema com o intuito de não violar tais condições e manter o sistema contínuo. O quarto passo se trata de incrementar o tempo corrente:  $t = t + \Delta t$ . Por fim, a condição de parada da simulação é verificada. Após esse passo, os quatro passos anteriores são repetidos até que a condição de parada seja satisfeita.

Uma simulação por meio da dinâmica molecular realiza quatro etapas muito importantes descritas por: minimização de energia, aquecimento, equilíbrio e por fim produção.

- **Minimização de energia:** essa etapa consta em buscar por mínimos locais de energia. Essa etapa é muito importante, pois ela consegue resolver problemas como os de sobreposição de átomos ou interações instáveis que poderiam de alguma maneira levar ao resultado de uma simulação não confiável.
- **Aquecimento:** A etapa de aquecimento trata de elevar a temperatura do sistema gradualmente a fim de sair da temperatura de cristalização da biomolécula para a temperatura de simulação desejada. As velocidades iniciais de cada um dos átomos do sistema são atribuídas a baixas temperaturas e a cada passo de tempo as velocidades são recalculadas para temperaturas maiores, repetindo esse processo até atingir a temperatura desejada.
- **Equilíbrio:** Como as etapas anteriores não levam em consideração o controle e

estabilização de parâmetros como pressão, temperatura e energia, a etapa de equilíbrio tem como função estabilizar essas propriedades com o intuito de produzir resultados com maior confiança.

- **Produção:** Com todas as propriedades equilibradas, a fase final da simulação é a dinâmica de produção, onde se simula o sistema por um período elevado visando observar alguma mudança importante na estrutura da molécula em estudo. Durante essa fase, as coordenadas do sistema em diferente intervalos de tempo são armazenadas sob a forma de trajetórias, sendo essas utilizadas para a realização de cálculos como o de energia média, flutuações estruturais, dentre outros.

A Figura 2.4, esquematiza o efeito de cada etapa de uma dinâmica molecular.

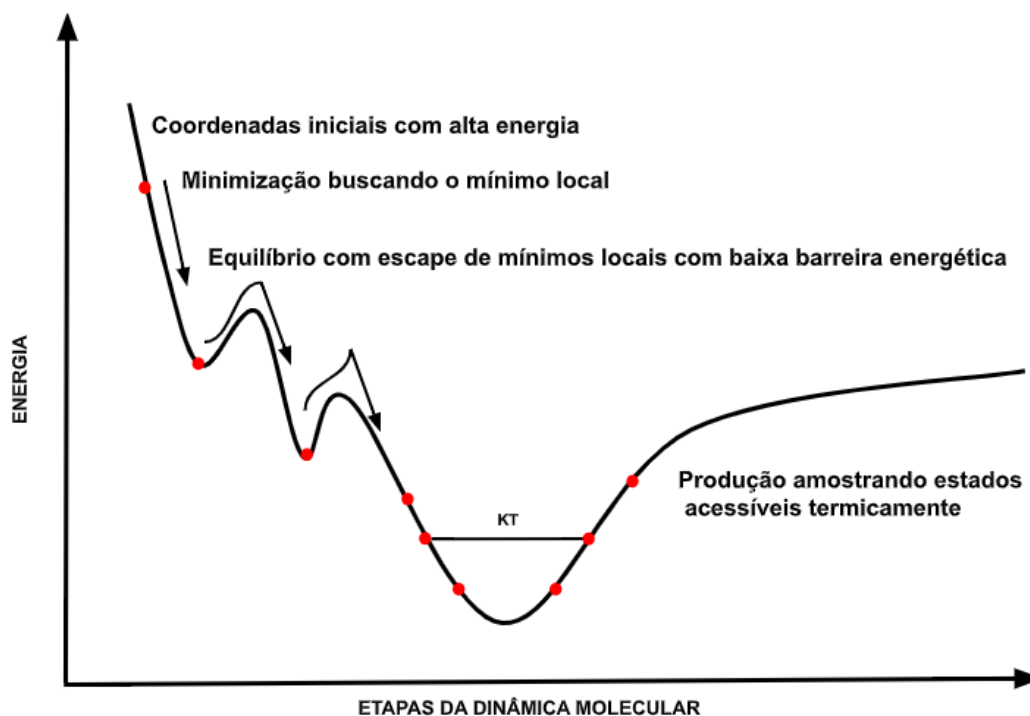


Figura 2.4: Gráfico apresentando o efeito de cada etapa da dinâmica molecular sobre a energia e seu objetivo principal. Adaptado de (CARVALHO, 2015)

### 2.2.2 Algoritmos de Integração

As trajetórias de uma dinâmica molecular são geradas através da integração das equações de movimento. Os algoritmos responsáveis pela integração são baseados no método de

diferenças finitas que discretiza o domínio em pequenos intervalos de tempo denominado  $\Delta t$ .

O algoritmo de Verlet (VERLET, 1968) é baseado nas posições  $r(t)$  e acelerações  $a(t)$  dos átomos no tempo  $t$ , é amplamente utilizado para integrar as equações de movimento utilizando informações do passo anterior,  $r(t-\Delta t)$ , para determinar as posições seguintes,  $r(t+\Delta t)$  (COSTA, 2007) e é dado pela expressão:

$$r(t+\Delta t) = 2r(t) - r(t-\Delta t) + a(t)\Delta t^2 \quad (2.9)$$

Para se chegar nessa equação, utiliza-se a expansão da série de Taylor inicialmente com um passo para frente e outro para trás segundo as duas equações abaixo:

$$r(t+\Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \dots \quad (2.10)$$

$$r(t-\Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \dots \quad (2.11)$$

Somando os dois termos acima e isolando  $r(t+\Delta t)$  se resulta em (2.9). Para realizar os cálculos de energia cinética, é necessário saber as velocidades das trajetórias, sendo assim, subtraindo (2.10) de (2.11) e em seguida isolando  $v(t)$ , temos que:

$$v(t) = \frac{r(t+\Delta t) - r(t-\Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.12)$$

Esse algoritmo é bastante utilizado e um dos motivos se dá pela rapidez, estabilidade e erros aceitáveis no cálculo da trajetória dos átomos.

Outro algoritmo bastante usado é o *Leap-Frog* (GUNSTEREN W. F.; BERENDSEN, 1988) que utiliza dois passos, sendo que no primeiro calcula a velocidade no tempo  $t + \frac{\Delta t}{2}$ .

$$\frac{dr_i(t + \frac{\Delta t}{2})}{dt} = \frac{dr_i(t - \frac{\Delta t}{2})}{dt} + \frac{d^2r_i(t)}{dt^2}\Delta t \quad (2.13)$$

Em seguida as posições são calculadas no tempo  $(t + \Delta t)$  conforme mostrado

abaixo:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{dr_i(t + \frac{\Delta t}{2})}{dt} \Delta t \quad (2.14)$$

Sendo possível assim calcular as velocidades no tempo t:

$$\frac{dr_i(t)}{dt} = \frac{\frac{dr_i(t + \frac{\Delta t}{2})}{dt} + \frac{dr_i(t - \frac{\Delta t}{2})}{dt}}{2} \quad (2.15)$$

Esses são apenas dois dos algoritmos utilizados no processo de integração em simulações de DM, existindo outros como, por exemplo, o algoritmo de Beeman (D., 1976).

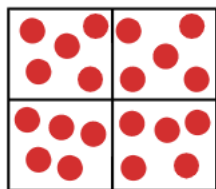
### 2.2.3 *Ensembles* estáticos de simulação

Os chamados *ensembles*, são conjuntos de configurações e propriedades que são mantidas constantes em uma simulação durante a etapa de integração das equações de Newton e que representam o estado do sistema. Uma das primeiras configurações possíveis é a NVE também chamado de micro canônico, onde a energia total do sistema E, o volume V e o número de partículas N são fixados em valores específicos. Outras configurações possíveis são baseadas no controle de maneira separada da temperatura T e pressão P, ao invés da energia total E. Das configurações possíveis tem-se a  $\mu VT$  (Potencial Químico, Volume e Temperatura Constantes) também conhecida como *grand*-canônico, o canônico NVT (Número de Partículas, Volume e Temperatura Constantes) e isotérmico-isobárico NPT (Número de partículas, Pressão e Temperatura Constantes) (NAMBA V. B. DA SILVA, 2008). A Figura 2.5 resume as informações.



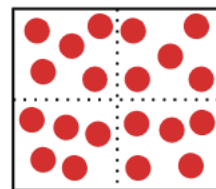
## ESQUEMA DOS ENSEMBLES ESTATÍSTICOS

## MICROCANÔNICO - NVE



NÚMERO DE PARTÍCULAS  $N$   
VOLUME  $V$   
ENERGIA INTERNA  $E$

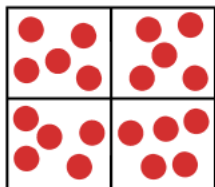
ENERGIA E NÚMERO DE  
PARTÍCULAS FIXOS  
SISTEMA ISOLADO

GRAND CANÔNICO -  $\mu VT$ 

POTENCIAL QUÍMICO  $\mu$   
VOLUME  $V$   
TEMPERATURA  $T$

POTENCIAL QUÍMICO E  
TEMPERATURA FIXOS  
SISTEMA ABERTO

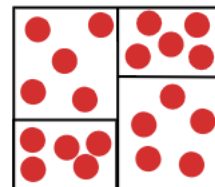
## CANÔNICO - NVT



NÚMERO DE PARTÍCULAS  $N$   
VOLUME  $V$   
TEMPERATURA  $T$

NÚMERO DE PARTÍCULAS FIXOS  
SISTEMA FECHADO

## ISOTÉRMICO-ISOBÁRICO - NPT



NÚMERO DE PARTÍCULAS  $N$   
PRESSÃO  $P$   
TEMPERATURA  $T$

NÚMERO DE PARTÍCULAS,  
PRESSÃO E TEMPERATURA  
FIXOS

Figura 2.5: Resumo dos *ensembles* estatísticos. Fonte: Autor.

## 3 MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Este capítulo é responsável por expor uma visão geral sobre os materiais cimentícios iniciando pelo processo de hidratação da pasta de cimento, em seguida faz-se um breve resumo sobre o contexto histórico da descoberta do cimento portland, o processo de fabricação, quais tipos de cimento existem. Mais adiante, é mostrado uma pequena introdução sobre o processo de perfuração e cimentação de poços de petróleo mostrando o quão complexo é essa atividade. E por fim, é descrito um contexto histórico e quais são as características da estrutura da Tobermorita, estrutura essa que é o objeto de estudo deste trabalho.

### 3.1 Processo de Hidratação da Pasta de Cimento

O processo de hidratação da pasta de cimento é considerada uma etapa crucial no processo de endurecimento do cimento. Neste processo ocorre diversas reações químicas provenientes do contato do cimento anidro ou uma de suas fases constituintes com a água. O fenômeno que ocorre é complexo e envolve reações químicas que superam a simples conversão de espécies químicas anidras em hidratos correspondentes (H.F.W., 1998).

A resistência mecânica do cimento é obtida através deste processo principalmente pela hidratação dos silicatos tricálcicos ( $C_3S$ ) e bicálcico ( $C_2S$ ), essas duas estruturas tipicamente representam cerca de 75% da composição do cimento Portland sem a adição de minerais (P.K., 1994). Logo após o contato dos grãos de cimento com a água inicia-se o processo de endurecimento no qual ocorrem diversas reações. Primeiramente ocorre a formação de um gel resultante da liberação de calor proveniente das reações químicas que ocorrem. Passado um determinado tempo, inicia-se a formação de cristais em formatos de agulhas responsáveis pelo início de pega e, é derivada da hidratação dos aluminatos ( $C_3A$  e  $C_4AF$ ) com o gesso. Posteriormente, acontece a hidratação dos silicatos, e formação do C-S-H (Silicatos de Cálcio Hidratados) e  $Ca(OH)_2$  (Silicato de Cálcio Hidratado), que são compostos responsáveis pelo ganho progressivo de resistência (IKEMATSU, 2018). A Figura 3.1, esquematiza esse processo.

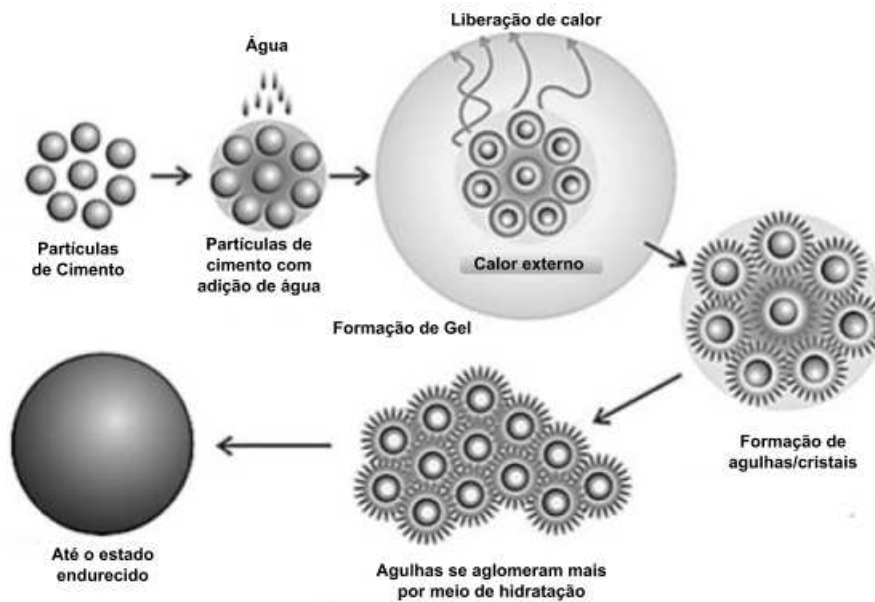


Figura 3.1: Processo de hidratação e endurecimento do cimento. Adaptado de (P.K., 1994)

A reação de hidratação se trata de um processo exotérmico que durante a reação do cimento com a água há grande liberação de calor. Esse calor gerado é chamado de “calor de hidratação” e é muito importante para a evolução das resistências. Quando manuseado em ambientes externos com baixas temperaturas, inferiores a  $15^{\circ}\text{C}$  ou com água de dosagem do concreto com temperaturas inferiores a  $25^{\circ}\text{C}$  geramos o chamado “baixo nível de calor de hidratação” responsável pelo retardamento das resistências iniciais. Caso as temperaturas cheguem a níveis inferiores a  $10^{\circ}\text{C}$ , além do retardamento, pode ocorrer a paralisação do início de pega do cimento, ocasionando em um concreto que não reage e fica no estado fresco (IKEMATSU, 2018).

## 3.2 O Cimento Portland

É notável como a vida da espécie humana evoluiu em todas as áreas do conhecimento, trazendo melhorias em seu modo de viver, se locomover, se relacionar e até mesmo em como criar locais onde fosse possível se instalar. Descobertas importantes ao longo dos anos foram realizadas e isso trouxe para nós uma melhor maneira de se viver, onde é possível de se observar um maior conforto e conhecimento em todas as áreas de nossa vida.

Uma das descobertas mais importantes no que se refere a construção civil é a dos materiais cimentícios usados em larga escala em nosso dia a dia graças à sua resistência, durabilidade e facilidade de uso. A principal fase desses materiais é o endurecimento, onde ocorrem diversas reações químicas provenientes do processo de hidratação, gerando diversas cadeias de silicatos de cálcio hidratados que são os principais responsáveis nas propriedades físicas e mecânicas desses materiais.

Em 1824, Joseph Aspdin patenteou um produto denominado cimento Portland (CP), obtido a partir da calcinação da mistura de rochas calcárias provenientes da localidade de Portland na Inglaterra e materiais sílico-argilosos. O produto calcinado, depois de finamente moído, apresentava propriedades aglomerantes quando misturado com a água. A argamassa obtida apresentava maior facilidade de trabalho, capacidade aglomerante e estabilidade. A partir de então, a fabricação e as características físico-químicas do cimento têm evoluído constantemente (TAVARES A.; LUIZ, 1997).

O cimento Portland é composto por diversos materiais que influenciam diretamente em suas características. A matéria-prima básica, conforme a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), é o clínquer, sendo composto essencialmente por calcário e argila, materiais responsáveis pela formação de Silicato Tricálcico  $\text{CaO}_3\text{SiO}_2$  e Silicato Dicálcico  $\text{CaO}_2\text{SiO}_2$ . Estes compostos estão diretamente relacionados com as características de ligante hidráulico e resistência após a hidratação do Cimento Portland (PUGLIESI, 2018).

O gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) possui a função de regular o tempo inicial da fase de pega do cimento, retardando assim o endurecimento precoce (SMITH; HASHEMI, 2013). Há também a presença de calcário que em sua composição possui carbonato de cálcio  $\text{CaCO}_3$  componente que facilita a maneira de se trabalhar com argamassas de concreto funcionando como um lubrificante, tornando assim o produto menos poroso. A escória siderúrgica e as pozolanas possuem respectivamente as funções de melhorar a durabilidade e impermeabilidade do material.



Figura 3.2: Cimento Portland. (OBRA, 2017)

### Processo de Fabricação do Cimento Portland

Primeiramente, faz-se a extração do calcário e outras matérias-primas via perfuração e desmonte por explosivos ou por mineração mecânica de superfície. Em seguida realiza-se a trituração cuja função é reduzir o tamanho das rochas. Com tamanhos menores após a etapa de trituração, realiza-se a pré-homogeneização que consta de refinar o tamanho dos grãos e corrigir a composição química do cimento. Terminada esta etapa, a farinha crua gerada após o processo de moagem, secagem e mistura é levada ao aquecedor para a calcinação dos compostos. Em seguida a farinha crua pré-calcinada é colocada no forno rotativo atingindo a temperatura de  $1450^{\circ}$ . Sendo aquecida de forma homogênea, a farinha através do calor intenso gerado pelas reações químicas vai formando esferas chamadas de clínquer. Logo após o resfriamento, o clínquer é levado a moagem final, onde se regula o tamanho e a qualidade desejada para cada tipo de aplicação (RODRIGUES, 2018). A Figura 3.3 ilustra esse processo.

### 3.3 Tipos de Cimento Portland

Segundo a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) (PORTLAND, 2002) no Brasil, existem diversos tipos de cimento oferecidos no mercado, onde o que muda de um tipo para o outro são as características do cimento conforme a aplicação a ser utilizada. Na construção civil os mais consumidos são:

- Cimento Portland Comum: foi o primeiro cimento portland lançado no mercado

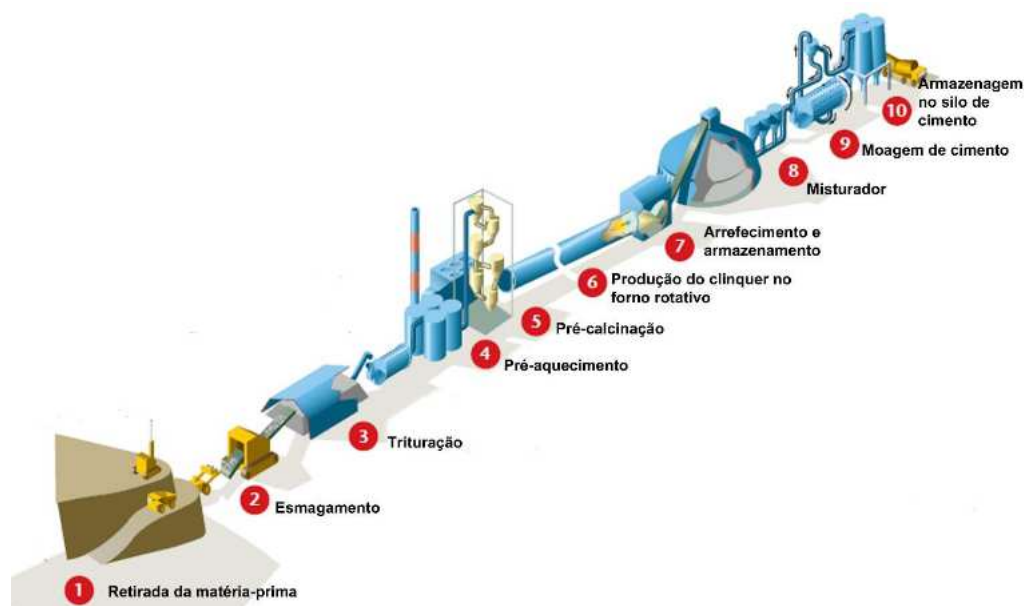


Figura 3.3: Esquema da Fabricação do Cimento. (DEVELOPMENT, 2009)

brasileiro e não possui nenhuma outra adição de produtos a não ser gesso utilizado como retardador da fase de pega (PORTLAND, 2002);

- Cimento Portland Composto: a partir dos bons resultados do cimento portland comum surge em 1991 um novo tipo de cimento que é uma mistura de cimento portland comum e cimento portland com adições. Atualmente é o cimento mais encontrado no mercado brasileiro, correspondendo a 75% da produção (PORTLAND, 2002);
- Cimento Portland de Alto-Forno e Cimento Portland Pozolânico: devido ao alto custo energético demandado na fabricação foi criado os cimentos portland de alto-forno e pozolânico que levam em sua composição escórias granuladas no caso de alto-forno e materiais pozolânicos no cimento pozolânico (PORTLAND, 2002).

Há outros tipos consumidos em menor quantidade devido ao uso muito específico e restrito que são:

- Cimento Portland de Alta Resistência Inicial: é considerado um caso particular do cimento portland comum e possui a peculiaridade de atingir altas resistência já nos primeiros dias de aplicação. A alta resistência inicial se dá pela dosagem diferente de seus compostos, fazendo com que o mesmo adquira suas características com maior velocidade (PORTLAND, 2002);

- Cimento Portland Resistente aos sulfatos: como o próprio nome diz, sua característica é ser resistente a ambientes com um maior teor de sulfatos como os encontrados nas redes de esgoto, na água do mar e em alguns tipos de solos (PORTLAND, 2002);
- Cimento Portland Branco: O cimento portland branco se diferencia pela cor. A cor branca é obtida a partir de matérias-primas com baixos teores de óxidos de ferro e manganês devido ao processo de fabricação, é muito utilizado em projetos arquitetônicos (PORTLAND, 2002);
- Cimento para Poços Petrolíferos: como o próprio nome diz sua aplicação é bem específica e é usado no processo de cimentação de poços petrolíferos, em sua composição não se observa outros componentes a não ser gesso e o clínquer. No seu processo de fabricação a grande preocupação é garantir que ele conserve suas características de plasticidade necessários nas condições de alta temperatura e pressão presentes nesses locais (PORTLAND, 2002).

Como visto existem diversos tipos de cimento com uso e aplicações bem distintos. Nosso interesse neste trabalho é o de entender o que ocorre na fase de hidratação da pasta de cimento portland para cimentação de poços petrolíferos conhecida como fase de pega. O cimento para poços petrolíferos recebe uma classificação especial em função de sua composição química, pressão do poço e temperatura. Abaixo é mostrado as diferentes classes e suas indicações de uso conforme a Associação Brasileira de Cimento Portland.

- Classe A: cimento comum para uso em poços de até 6000 pés com temperaturas inferiores a 170F.
- Classe B: usado até 6.000 pés e temperaturas abaixo de 160F. Possui baixa resistência aos sulfatos.
- Classe C: para poço até 6.000 pés quando uma alta resistência antecipada é requerida. Resiste aos sulfatos.
- Classe D: para uso entre 6.000 e 10.000 pés e temperaturas até 230 F. Elevada resistência a pressões e sulfatos.

- Classe E: previsto para uso entre 6.000 e 14.000 pés em temperaturas de até 230 F. Próprio para altas pressões e temperaturas.
- Classe F: adequados para poços de 10.000 a 16.000 pés com temperaturas e pressões extremamente elevadas.
- Classe G e H: cimentos básicos para poços de até 8.000 pés em estado natural e se aditivados com aceleradores ou retardadores de pega podem cobrir uma larga faixa de profundidades e pressões. Possui resistência moderada e alta resistência aos sulfatos.

### 3.4 Processo de Perfuração e Cimentação de Poços de Petróleo

Realizar a etapa de perfuração de um poço de petróleo é uma etapa crítica e qualquer erro pode ocasionar desastres ambientais devido à complexidade que há nesta atividade. Para que se tenha uma boa eficiência no poço, diversas variáveis e etapas devem ser analisadas e executadas. Inicialmente, utiliza-se uma broca rotativa com o intuito de destruir a formação rochosa presente utilizando um fluxo contínuo de fluido de perfuração para a remoção da rocha cortada, trazendo-a para a superfície. Após esse processo, a broca é removida do poço, sem a remoção do fluido, e em seguida é inserido um tubo de revestimento no interior do poço. Logo após, é realizada a operação da chamada cimentação primária, feita por bombeamento da pasta de cimento pelo interior do tubo. O fluxo da pasta de cimento fresca sobe por diferença de pressão pelo espaço anular entre a parede externa do tubo de revestimento e formação rochosa (E. RIVEREAU, 2007).

A principal função da cimentação primária é a de construir um revestimento impermeável cimentante na região anular, mas há alguns problemas que são adquiridos devido a uma má elaboração no projeto de pasta, ou até mesmo durante o processo de mistura e bombeio da pasta no campo de operações. Estes problemas podem ser especificamente causados por: densidade incorreta da pasta, gelificação prematura, aderência deficiente na interface, fluxo de gás ascendente, entrada de gás na coluna de pasta, con-



tração volumétrica, entre outros (SANTOS, 2006). A Figura 3.4 mostra uma falha na cimentação primária, sendo necessário realizar a cimentação secundária para correção das falhas.

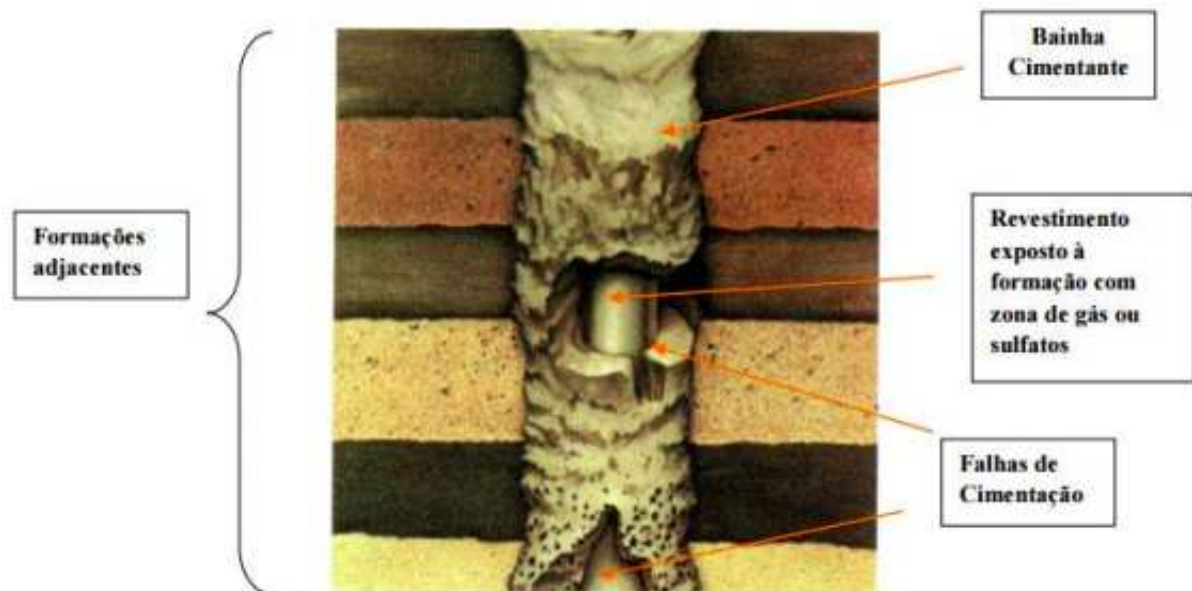


Figura 3.4: Falha na Cimentação Primária. **Fonte:** Retirada de (THOMAS, 2001)

A cimentação secundária é realizada com o intuito de corrigir falhas ocorridas na cimentação primária. Ter o isolamento hidráulico adequado é de extrema importância para que as próximas etapas de construção do poço não sofram danos indesejados (THOMAS, 2001). As cimentações secundárias são classificadas como:

- Recimentação: ocorre quando o topo da pasta de cimento não consegue chegar na altura desejada no espaço anular, por meio de circulação da pasta por trás do revestimento via canhoiros (perfurações realizadas no revestimento). Para possibilitar a circulação com retorno, a pasta é bombeada através da coluna, permitindo que a pressurização necessária para a movimentação da pasta pela parte anular.
- Tampão de cimento: consiste em bombear determinado volume de pasta para o poço com o intuito de tamponar um certo trecho. É utilizado caso onde há a perda de circulação, de abandono (parcial ou total) do poço, ou como base para desvios.
- Compressão forçada ou *squeeze*: consiste na injeção forçada de cimento sob pressão

visando corrigir localmente a cimentação primária, sanar vazamentos no revestimento ou impedir a produção de zonas que passaram a ter água.

De acordo com (PAULA, 2014), a pasta de cimento em operações de cimentação em poços de petróleo pode estar sujeita a severos valores de temperatura e pressão, além da presença de fluidos corrosivos. Segundo (NELSON E., 2006), em um poço podem ocorrer temperaturas abaixo de 0°C até 350°C . Em relação à pressão, a pasta poderá estar sujeita a valores que variam desde próximo à pressão atmosférica (poços rasos), até mais de 200 MPa (14000 psi) em poços profundos. Sendo assim, realizar testes laboratoriais de simulação e ensaios pode ser uma tarefa bastante complexa e por tal motivo, realizar um estudo por modelagem computacional utilizando a dinâmica molecular pode ser bastante efetivo.

### 3.5 Contexto Histórico e Características da Tobermorita

Sua história é bastante antiga e deu início quando (M., 1880) descreve um silicato de cálcio hidratado encontrado em três localidades da Escócia, duas perto de Tobermory, na ilha Mull e uma em Dunvegan, sendo mais tarde encontrada em diversas localidades em todo o mundo. Geralmente sua formação ocorre em duas ocasiões, uma se dá na pasta de cimento e a outra na natureza, aparecendo como resultado de uma alteração hidrotermal de rochas de carbonato de cálcio, onde em decorrência de metamorfismo de contato e metassomatismo, preenche vesículas e cavidades de rochas basálticas.

A Tobermorita é um mineral pertencente ao chamado “grupo da Tobermorita” cuja fórmula química é da forma  $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{24}\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Ca}_5\text{Si}_6(\text{O},\text{OH})_{18}5\text{H}_2\text{O}$ . Estruturalmente está diretamente relacionada com compostos conhecidos como silicatos de cálcio hidratado (C-S-H), que são os principais produtos de ligação provenientes da hidratação do cimento Portland (TAYLOR, 1992), (CONG X. KIRKPATRICK, 1996), (KIRKPATRICK R. J.; YARGER, 1997). Possui três variantes estruturais que são Tobermorita 9Å ou Riversideíta, Tobermorita 11Å ou Tobermorita em sentido estrito e Tobermorita 14Å ou Plombierita, onde a primeira é produto da desidratação das demais formas, sendo que

as últimas estão presentes na natureza.

Em 1954, McConnell realizou o primeiro estudo cristalográfico da Tobermorita, onde foi utilizado amostras de Ballycraigy, na Irlanda do Norte, obtendo como resultados uma estrutura que possuía uma simetria pseudo-ortorrômbica com parâmetros celulares com  $a=11,3$ ,  $b=7,33$ ,  $c=22,6\text{Å}$ . O desenvolvimento de um modelo de estrutura média foi desenvolvido em 1956 por (H.D., 1956) onde caracterizaram camadas paralelas a (001) por meio de uma folha central de estequiometria de  $CaO_2$  que foram ligadas em ambos lados com cadeias de silicato do tipo wollastonita. Mais tarde, em 1981 (S., 1981), realizou um refinamento nos dados através da difração de raio-x que foram coletados em Zeilberg na Alemanha. A estrutura real foi definida por (S, 1999b)(S, 1999a) onde foi possível verificar que os vários compostos do grupo Tobermorita apresentam características onde mostram claramente os padrões de difração exibindo estrias, reflexões difusas e regras incomuns de ausências sistemáticas.

(GMIRA, 2003) diz que a Tobermorita possui uma estrutura foliar composta de uma camada octaédrica cálcica associada nos dois lados a duas camadas de tetraedros de silício. Na literatura existem dois principais modelos estruturais para a Tobermorita, um proposto por (S, 1999b) e outro por (S., 1981).

- Modelo proposto por Merlino: citado por (GMIRA, 2003), (S, 1999b) propõe uma nova forma estrutural para a Tobermorita  $11\text{Å}$ . Para ele as ligações são baseadas na mesma estrutura de Hamid, porém é introduzido cadeias de wollastonita dentro da Tobermorita  $11\text{Å}$ , sendo assim com a presença de ligações entre os planos das cadeias de silicatos há a criação de cavidades parecidas com as presentes em zeólitas (GMIRA, 2003). A Figura 3.5 mostra o modelo proposto.
- Modelo proposto por Hamid: de acordo com (GMIRA, 2003), (S., 1981) realizou um estudo em um monocristal de Tobermorita  $11\text{Å}$  utilizando a técnica de difratometria de raios-x, onde foi possível observar que a estrutura era composta por infinitas cadeias de  $Si_3(O/OH)_9$  paralelas ao eixo b com uma distância de  $b/2$ , sendo unidos pelos átomos de cálcio formando um plano como pode ser visto na Figura 3.6.

De acordo com (PELISSER F.; GLEIZE; PETERSON, 2011) a principal diferença

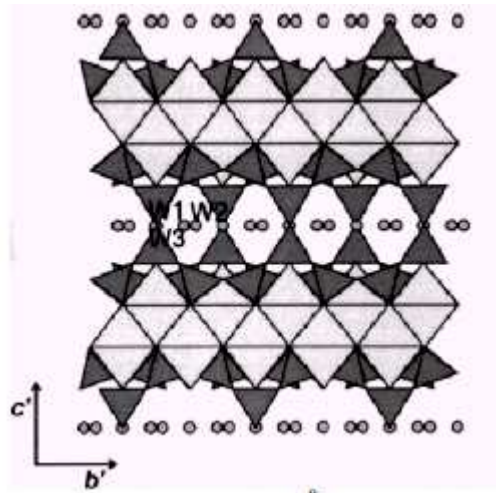


Figura 3.5: Estrutura da Tobermorita 11Å **Fonte:** Retirada de (S, 1999b).

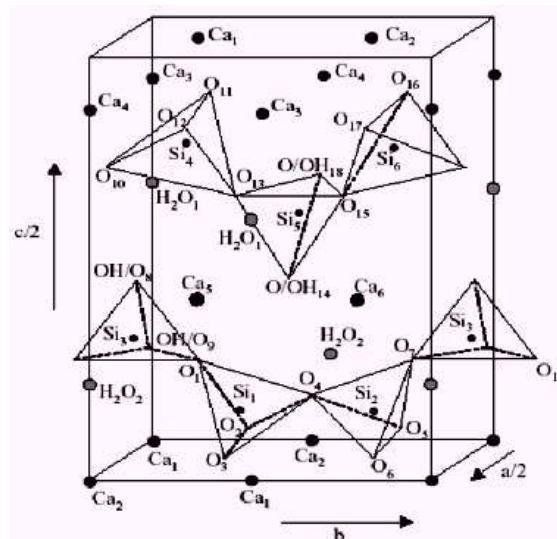


Figura 3.6: Vista tridimensional da estrutura de Tobermorita. Os valores dos parâmetros são:  $a/2 = 5,58\text{\AA}$ ,  $b = 7,39\text{\AA}$  e  $c/2 = 11,38\text{\AA}$ . **Fonte:** Retirada de (S., 1981).

entre os modelos mostrados acima, é que para Hamid não existe ligação química entre as folhas adjacentes, com isso há a presença de água no espaço entre elas. Já para Merlino as folhas estão ligadas por ligações Si-O-Si, gerando cavidades como nas zeólitas (PELLENQ R.J.-M.; VAN DAMME, 2004).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo é dedicado a mostrar todo o fluxo de trabalho realizado para a confecção do mesmo. Primeiramente, mostra-se um resumo dos *softwares* utilizados para a construção, preparação e visualização do sistema a ser simulado. Logo após, é descrito o processo de construção geométrica e parametrização da estrutura do par de Tobermorita 11Å e mais adiante o processo de construção geométrica e parametrização das estruturas lamelares de interesse. E por fim, é descrito as configurações das simulações realizadas juntamente com os processos de extração de energia dos sistemas e métodos de avaliação usados no trabalho.

### 4.1 *Softwares* Utilizados

Para a realização das simulações de dinâmica molecular existem diversos *softwares*. Neste trabalho, foram utilizados *softwares* de código livre que são amplamente utilizados para análises deste tipo.

Para a visualização e preparação do sistema fez-se o uso do *software* VMD (*Visual Molecular Dynamics*) (K, 1996) que é um programa de visualização molecular para exibir, animar e analisar grandes sistemas biomoleculares usando gráficos tridimensionais e *scripts* incorporados. Junto ao VMD, foi utilizado o NAMD (*Nanoscale Molecular Dynamics*) (PHILLIPS DAVID J. HARDY; TAJKHORSHID., 2020), que é um código para a realização de uma dinâmica molecular em paralelo e foi projetado para a realização de simulações de alto desempenho de sistemas biomoleculares complexos.

O campo de força utilizado foi o CHARMM (*Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics*) (BROOKS B. R., 1983), que é um programa com ampla aplicação em grandes sistemas, formado por um grande conjunto de funções de energia, uma variedade de métodos de amostragem aprimorados, e suporte para técnicas em escala múltipla, incluindo QM/MM, MM/CG e uma variedade de modelos de solvente implícitos. O GABEDIT (ALLOUCHE, 2011), é uma interface gráfica que contém pacotes de química computa-

cional para usuários de programas como *Games-US*, *Gaussian*, *Molcas*, *Molpro*, *MPQC*, *OpenMopac*, *Orca*, *PCGames* e *Q-Chem*. Ele é capaz de exibir uma variedade de resultados de cálculos, que incluem suporte para a maioria dos principais formatos de arquivos moleculares. Foi utilizado neste trabalho para visualizar e gerar o arquivo (.mop) para a ferramenta *MOPAC (Molecular Orbital PACkage)* (JAMES, 2016) que é um programa de química quântica semi-empírico baseado na aproximação Dewar e Thiel's NDDO sendo utilizado para a realização de cálculos da distribuição pontual de cargas.

## 4.2 Construção e Parametrização da Tobermorita 11Å

O arquivo da estrutura química da Tobermorita 11Å, foi obtida através do material suplementar do trabalho de (MISHRA ASLAM KUNHI MOHAMED, 2017). Através do *software VMD*(HUMPHREY W.; SCHULTEN, 1996), foi importado o arquivo tridimensional da estrutura no formato (.car) e em seguida, foi selecionado todos os átomos da Tobermorita com o intuito de gerar o mesmo arquivo no formato (.pdb) que possui as coordenadas atômicas do sistema, sendo esta, fragmentada em duas partes com o intuito de facilitar a parametrização da estrutura. A Figura 4.1 descreve essa etapa.

Foi preciso gerar uma parametrização computacional para a utilização do campo de força *CHARMM*. A parametrização de cada um dos átomos se deu via cálculos semi empíricos da distribuição pontual de cargas dos átomos presentes na molécula de Tobermorita 11Å. Foi utilizado o *software GABEDIT* (ALLOUCHE, 2011) para a visualização da molécula e geração do arquivo de entrada no formato (.mop) para o *software MOPAC 2016 (Molecular Orbital PACkage)* (JAMES, 2016) responsável pela realização dos cálculos semi empíricos. Com estes arquivos, inspeções foram realizadas com o intuito de encontrar as conformações atômicas e relacioná-las com a molécula de Tobermorita 11Å. Com as informações presentes nestes arquivos, foi criado um arquivo de parametrização da molécula de Tobermorita 11Å no formato (.par). Em seguida foi desenvolvido o arquivo de topologia (.top) através das informações do tipo dos átomos e cargas calculadas. Após a geração destes arquivos que possui as coordenadas dos átomos (.pdb) e o arquivo de topologia (.top) foi construído o arquivo de topologia da molécula de Tobermorita 11Å no formato (.psf) através da ferramenta *psfgen* presente no *VMD*.

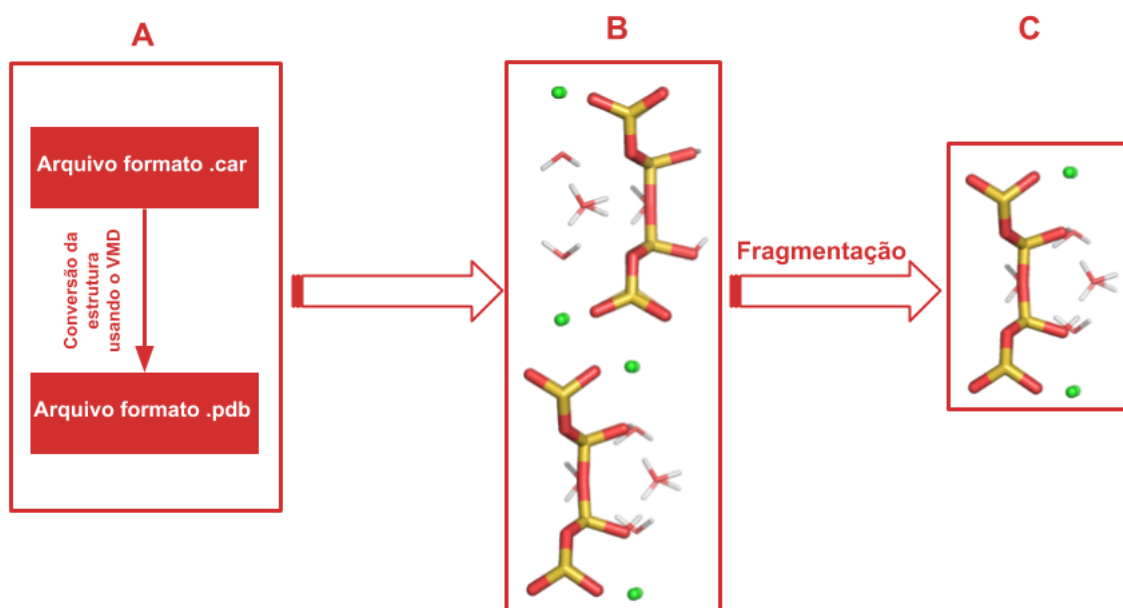


Figura 4.1: Fluxograma esquemático do processo de conversão e fragmentação da estrutura única de Tobermorita 11Å. Em (A), através do arquivo (*.car*) foi realizada a conversão para formato (*.pdb*). Em (B) tem-se a estrutura da única célula de Tobermorita 11Å no formato (*.pdb*). Em (C) mostra-se a estrutura única de Tobermorita 11Å. Os átomos de hidrogênio, oxigênio e silício estão representados respectivamente pelas cores branco, vermelho e amarelo na forma de linhas. Os átomos de cálcio estão representados em verde representado por esferas de Van der Waals. Imagem da estrutura gerada pelo *software* Pymol (SCHRODINGER, 2015) através do arquivo de entrada no formato (*.car*) convertido para (*.pdb*) presente no material suplementar no trabalho de (MISHRA ASLAM KUNHI MOHAMED, 2017). **Fonte:** Autor.

Abaixo, a Figura 4.2 mostra os passos realizados para a realização da parametrização da molécula de Tobermorita 11Å. A parametrização proposta é mostrada no Apêndice A.2.

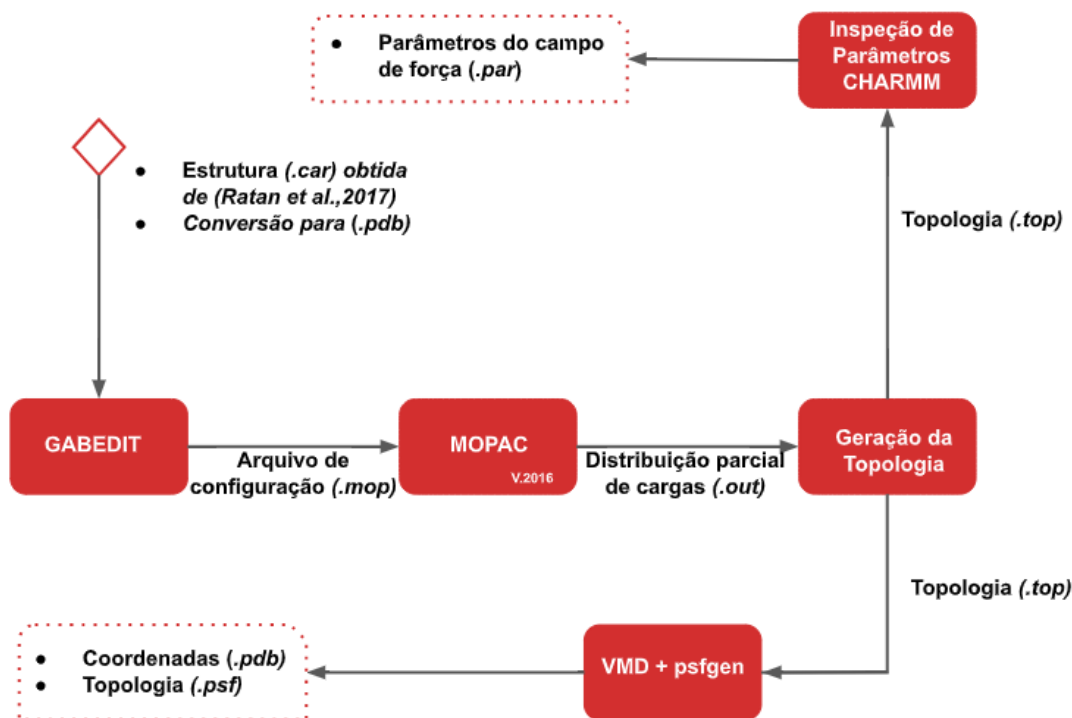


Figura 4.2: Fluxograma esquemático do processo de parametrização da estrutura única de Tobermorita 11Å. Através do arquivo (.car) foi realizada a conversão para formato (.pdb). Losango representa estado inicial e contorno pontilhado mostra os arquivos finais utilizados como entrada nas dinâmicas. **Fonte:** Adaptado de (CARVALHO, 2019).

### 4.3 Construção e Parametrização da Estrutura Lamelar

A Figura 4.3 mostra o processo realizado na modelagem das estruturas. Partindo de uma estrutura parametrizada e estável de Tobermorita 11Å, iniciou-se o processo da modelagem geométrica da estrutura lamelar, que consta de uma estrutura retangular tridimensional composta de várias estruturas únicas de Tobermorita. Para garantir a interação entre os átomos das moléculas de Tobermorita e evitar a sobreposição dos mesmos, foi utilizado como distância mínima entre as moléculas de 7,5Å em relação eixo X, de 4Å em relação ao eixo Y e 2,6Å em relação ao eixo Z.

Em (A) mostra a estrutura inicial utilizada para a criação das lamelas de interesse. Dessa forma, foi primeiramente construído o sistema de simulação denominado DM1 utilizando duas unidades da estrutura descrita em (A) para formar a que é mostrada em (B), sendo esta referente à descrita no material suplementar de (MISHRA ASLAM KUNHI MOHAMED, 2017) usada como base para construção das demais lamelas deste



trabalho. Com tudo validado, partiu-se para a construção de lamelas de maneira incremental até chegarmos na estrutura de interesse. Dessa maneira, foram construídas as lamelas descritas em (C) e (D) que mostram respectivamente lamelas de configuração 4x1x1 (quatro réplicas no eixo X, uma no eixo Y e uma no eixo Z) e 4x2x2 (quatro réplicas no eixo X, duas no eixo Y e duas no eixo Z). Por fim em (E) mostra a estrutura utilizada nas simulações efetivas DM2, onde foi utilizado três diferentes configurações de *ensembles*. Uma chamada de DM2.1 simulação com *ensemble* NVT em todas as etapas, outra DM2.2 com *ensemble* NPT em todas as etapas e a DM2.3 com *ensemble* NVT na etapa de terminação e com *ensemble* NPT.

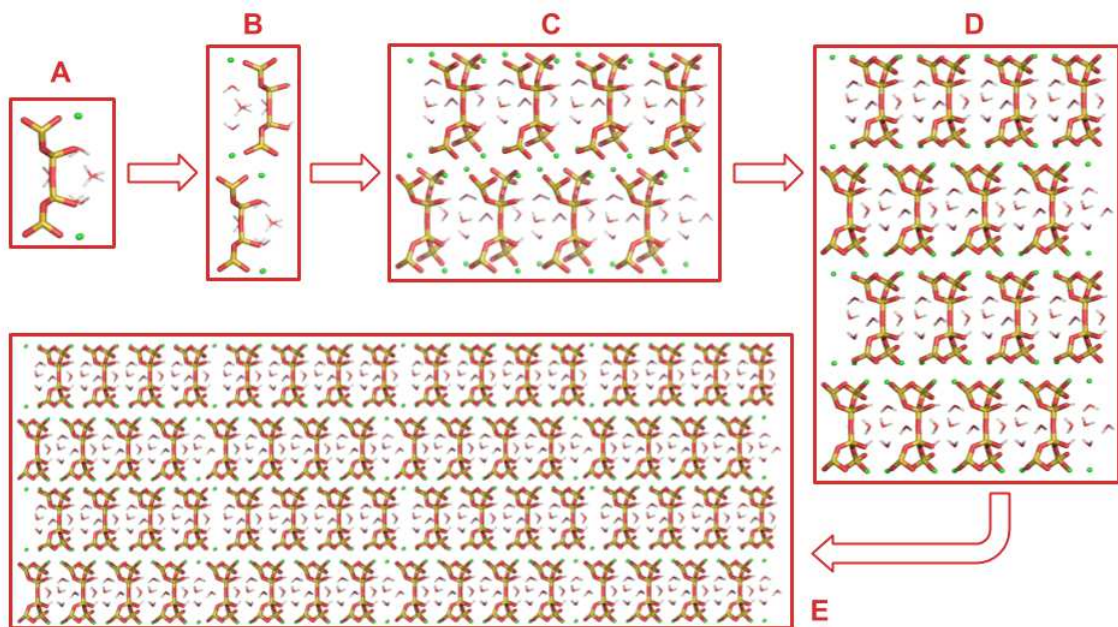


Figura 4.3: Esquema de Modelagem Geométrica das Lamelas de Tobermorita 11Å. Em (A) estrutura fragmentada de Tobermorita 11Å, em B a única célula de Tobermorita 11Å, em (C) lamela 4x1x1, em (D) vista frontal das lamelas 4x2x2 e em (E) a lamela 16x2x8 de interesse usada na dinâmica de produção. Os átomos de hidrogênio, oxigênio e silício estão representados respectivamente pelas cores branco, vermelho e amarelo na forma de linhas. Os átomos de cálcio estão representados em verde representado por esferas de Van der Waals. Imagem da estrutura gerada pelo *software* Pymol (SCHRODINGER, 2015)

**Fonte:** Autor.

Como dito, a metodologia de criação da estrutura lamelar se deu por um processo incremental, ou seja, aos poucos foi adicionado ao sistema estruturas únicas da célula de Tobermorita 11Å que possui um total de 88 átomos. A partir dessa estrutura, a lamela de interesse foi construída ficando com um tamanho aproximado de 119,1Å no eixo X, 42,9 Å no eixo Y e 57,9Å no eixo Z totalizando em uma estrutura composta de 22.528

átomos, com 256 estruturas da única célula de Tobermorita 11Å.

Como a estrutura lamelar é formada por cópias de moléculas da única célula de Tobermorita 11Å, é preciso garantir que apenas uma delas esteja corretamente parametrizada. Com isto garantido, para replicar a parametrização em toda a lamela, foi desenvolvido um *script* executado no VMD, capaz de identificar cada molécula de Tobermorita 11Å presente na lamela de forma separada, aplicando a parametrização em cada uma. Os arquivos de entrada para este algoritmo são os arquivos (*.top*) e (*.pdb*). Ao final do processamento deste algoritmo, é gerado arquivos (*.psf*) e (*.pdb*) completos da lamela devidamente parametrizada. No Apêndice A.1 é mostrado o *script* desenvolvido para esta tarefa.

## 4.4 Validação da Estrutura Lamelar

Para validação dos arquivos de parametrização e topologia das lamelas criadas, foi necessário realizar algumas dinâmicas para verificação de estabilidade estrutural, com o intuito de ao adicionar novas camadas de estruturas não se perdesse a estabilidade. Dessa forma, para cada sistema foi desenvolvido uma simulação para validação. Como forma de dar um maior foco nas simulações de interesse, os resultados das simulações das estruturas de lamela 4x1x1, 4x4x2 não foram adicionados neste trabalho.

### 4.4.1 DM1: Estrutura do Par de Tobermorita 11Å

Com o *script* de parametrização, a estrutura do par de Tobermorita 11Å foi devidamente parametrizada. Para validação, foi realizada uma simulação computacional de dinâmica molecular com este modelo verificando e acertando parâmetros para as simulações posteriores. A estrutura utilizada nessa simulação é composta de 88 átomos. Para o sistema construído foi criada uma caixa ortorrômbica solvatada com água do tipo (TIP3) contendo ao todo 6.505 átomos. Foi utilizado um *padding* de 15Å e ionizada com  $CaCl_2$  de 0,15 mol/L. A etapa de minimização do solvente, íons e a molécula de estudo ocorreu em duas fases, uma com restrições de movimento atribuídas ao sistema e a outra sem restrições de movimento, ambas com duração de 100ps. Terminada estas etapas, iniciou de aqueci-

mento partindo de  $277.15K(4^{\circ}C)$  a  $310K(36.8^{\circ}C)$ . A duração desta etapa foi de  $100ps$  sendo aquecido gradativamente em passos de  $0.001K$ . Em seguida foi realizada a etapa de equilíbrio que totalizou em  $5ns$  de simulação. A finalidade novamente nesta simulação foi a de verificar o comportamento da estrutura com o aumento da temperatura.

## 4.5 Simulações Efetivas

### 4.5.1 DM2: Estrutura Lamelar 16x2x8

Com o intuito de simular a estrutura da Tobermorita  $11\text{\AA}$  nas condições do pré-sal, foi preparada uma simulação com parâmetros necessários para verificar o comportamento da estrutura nessa região. Foi construída uma estrutura lamelar de Tobermorita  $11\text{\AA}$ , com 16 unidades da estrutura da única célula no eixo X, 2 unidades no eixo Y e 8 unidades no eixo Z, que pode ser visto na Figura 4.4. Com a lamela de interesse validada, foi configurado 3 sistemas com `ensembles` diferentes para verificar qual deles seria o mais adequado a ser utilizado na dinâmica de produção.

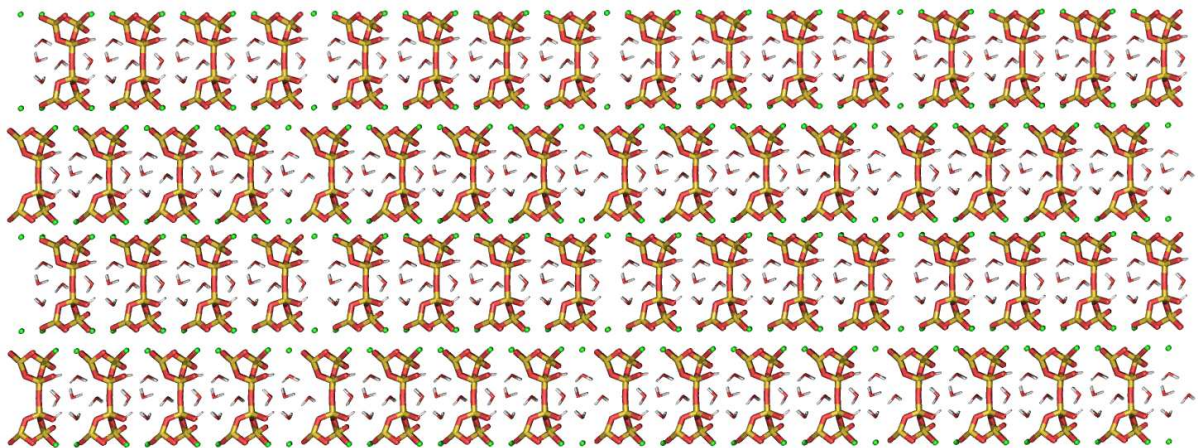


Figura 4.4: Lamela  $16 \times 2 \times 8$  de Tobermorita  $11\text{\AA}$ . Os átomos de hidrogênio, oxigênio e silício estão representados respectivamente pelas cores branco, vermelho e amarelo na forma de linhas. Os átomos de cálcio estão representados em verde representado por esferas de Van der Waals. Imagem gerada pelo *software* Pymol (SCHRODINGER, 2015). **Fonte:** Autor.



## 4.5.2 Preparação do Sistema de Simulação

A fim de simular a estrutura no fundo do mar sob alta temperatura e pressão, foi realizado três simulações, uma com o `ensemble NVT`, outra com `ensemble NPT` e por fim uma com `ensemble NVT` na etapa de aquecimento e em seguida `NPT` para etapa de equilíbrio e produção. Sendo assim, para todos os cenários, a temperatura inicial de simulação foi de 283,15K, (10°C) incrementando-a de 0,000046 até alcançar a temperatura final de 353,3K (80°C) (SOUZA, 2020) utilizando um `cutoff` de 10Å.

Para todos os cenários em que a pressão não é variável foi utilizado o valor de pressão média de 568,8bar ( $580 \frac{kgf}{cm^2}$ ), referente a dados do campo de Tupi na bacia de Santos de acordo com (FORMIGLI, 2007). Já para o `ensemble NPT` os valores de pressão foram configurados de maneira a se autoajustarem durante a simulação.

Com posse dos arquivos (`.psf`) e (`.pdb`) da estrutura de Tobermorita 11Å criou-se a caixa de simulação com tamanhos de 13Å de *padding* nas direções X, Y e Z, em seguida foi extraído o tamanho da caixa de simulação para inserir no arquivo de configuração da simulação e fazer o cálculo da quantidade de íons necessários para ionizar o sistema. A Figura 4.5 mostra a caixa de simulação criada.

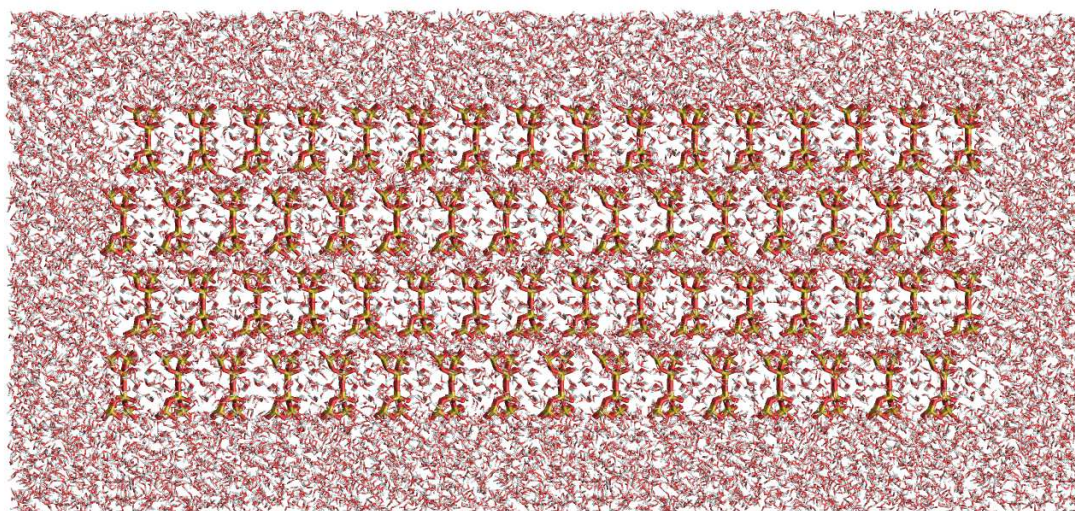


Figura 4.5: Caixa de água da simulação envolvendo a estrutura lamelar de Tobermorita 11Å. Imagem gerada pelo *software* Pymol (SCHRODINGER, 2015). **Fonte:** Autor.

Nosso objetivo é simular a estrutura em regiões petrolíferas, sendo assim o sistema

foi ionizado de maneira a simular que a estrutura lamelar de Tobermorita  $11\text{\AA}$  estivesse presente no mar e em altas temperaturas e pressões, sendo assim, através da tabela de (SEAWATER, 2019) em conjunto com a tabela (MAGAZINE, 2005) foram extraídos valores de concentração molar de íons que estão presentes tipicamente em qualquer água do mar, pois não se encontrou valores específicos de concentração de íons em águas do Oceano Atlântico ou outras mais próximas das localidades das regiões petrolíferas brasileiras.

Para permitir a realização dos cálculos referentes a quantidade de íons de todos os íons que o VMD nos oferece, foi retirado dessas tabelas as informações do Sódio ( $\text{Na}^+$ ), Cloro ( $\text{Cl}^-$ ), Potássio ( $\text{K}^+$ ), Magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), Césio ( $\text{Cs}^+$ ), Cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e Zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ).

Através do *TK console* do VMD obteve-se as coordenadas de mínimo e máximo da caixa de simulação para encontrar o volume total que foi de  $8,572 \times 10^5 \text{\AA}^3$ . Transformando para metros cúbicos e em seguida para litros temos que o volume da caixa é  $8,572 \times 10^{-22} \text{L}$ . Com a concentração molar, o volume da caixa e a Constante de Avogadro encontramos as seguintes quantidades de íons, baseado nos valores apresentados em (SEAWATER, 2019) e (MAGAZINE, 2005).

Tabela 4.1: Número de íons para a ionização do sistema.

Íon	Concentração Molar (Mol/L)	Número de íons
<b>Cloro</b>	0,536	277
<b>Sódio</b>	0,459	237
<b>Potássio</b>	0,010	5
<b>Magnésio</b>	0,052	27
<b>Césio</b>	$1,5 \times 10^{-8}$	0
<b>Cálcio</b>	0,01	5
<b>Zinco</b>	$2,1 \times 10^{-7}$	0

Valores retirados do trabalho de (SEAWATER, 2019) e (MAGAZINE, 2005).

Dessa forma, a caixa de simulação foi ionizada com a quantidade de cada um dos íons presente na Tabela 4.1.

## 4.6 Configurações e Parâmetros Utilizados

Para a realização das simulações, foi utilizado o *software* VMD (*Visual Molecular Dynamics*) (HUMPHREY W.; SCHULTEN, 1996) com o NAMD 2.11 (*Nanoscale Molecular Dynamics*) (PHILLIPS DAVID J. HARDY; TAJKHORSHID., 2020). Foi utilizado o

campo de força CHARMM *Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics* (BROOKS B. R., 1983). Com o intuito de acelerar a execução da simulação, o NAMD oferece a execução das simulações em paralelo e em placas gráficas conhecidas por API CUDA (*Compute Unified Device Architecture*) fazendo com que a simulação tenha um tempo menor de execução em relação à simulação sem este recurso.

A simulação DM1 foi executada em uma máquina DELL Intel® Core™ i7-7500U CPU @ 2.70GHz. Já as simulações DM2.1, DM2.2 e DM2.3 foram realizadas nas máquinas *cluster* de computadores do Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional da Universidade Federal de Juiz de Fora (PPGMC/UFJF). As máquinas utilizadas possuem processadores AMD Opteron modelo 6.272 com 32 núcleos de processamento. Na arquitetura, elas estão conectadas por rede Infiniband e Gigabit Ethernet. As execuções CUDA em cada máquina foram realizadas sobre duas (2) GPUs Tesla M2075 - driver versão 340.102. Sobre a arquitetura, as máquinas executam Linux versão 3.10.0 - 693.5.2.el7.x86\_64.

### 4.6.1 Parâmetros das Simulações NVT e NPT

Os parâmetros que foram utilizados nesta configuração de `ensemble` estão descritos abaixo:

- `structure = sistemaCompleto.psf`: é responsável pela importação do arquivo (`.psf`) da lamela;
- `coordinates = sistemaCompleto.pdb`: responsável pela importação do arquivo (`.pdb`) da lamela;
- `set temperature = 283.15K`: atribuição da temperatura inicial para a simulação;
- `paratypecharmm = on`: responsável por ativar campo de força do CHARMM;
- `parameters`: importa os arquivos de parametrização do campo de força;
- `exclude = scaled1-4`: este parâmetro é responsável pela exclusão dos pares de átomos ligados por apenas outro átomo, dos cálculos de energia de interação de longa distância escalando o valor das iterações de átomos ligados a 3 (`scaled1-4 = 1`);

- `1-4scaling = 1`: especifica o grau de modificação das interações entre pares de átomos 1-4. Este parâmetro aceita valores entre 0 e 1, indicando o quando a interação é desativada ou ativada;
- `cutoff = 10.0`: indica a distância máxima em angstrom (Å) entre átomos não ligados a ser considerada para os cálculos. Distâncias muito longas podem tornar os cálculos das interações de longo alcance muito custosa computacionalmente;
- `switching = on`: esse parâmetro aceita valores *on* ou *off*, se ativado o *cutoff* aplica funções de suavização usadas para as forças de Van der Waals e eletrostáticas. Caso esteja desativada, não será usado a restrição de distância para cálculos de interações a longo alcance.
- `switchdist = 8.0`: especifica a distância em Å que as funções de suavização irão iniciar;
- `pairlistdist = 12.0`: determina a distância em Å a partir do qual o NAMD não irá realizar cálculos referente as interações eletrostáticas de Van der Waals. Este valor deve ser maior que o *cutoff*;
- `stepspercycle = 20`: número de passos realizados na integração antes de atualizar toda a lista de interação de átomos do sistema;
- `timestep = 2.0`: define o intervalo de tempo simulado nos passos de integração (2fs/passos). Esse valor alto de integração demanda a definição do parâmetro `rigidBonds = all` que fixa as distâncias de ligação que envolvem átomos de hidrogênio;
- `PME = yes`: utiliza o método *Particle Mesh Ewald* (PME) para definir a malha e os cálculos de interações de longa distância, é utilizado dois parâmetros para definir o espaçamento dos pontos da malha e o intervalo de cálculo das interações que são `PMEGridSpacing = 1,0` e `fullElectFrequency = 1` respectivamente;
- `useGroupPressure = no`: para simulações onde o volume é constante;
- `langevinPiston = off` para NVT e `on` para NPT: são parâmetros usados para o controle da pressão utilizando os cálculos de *Langevin Dynamics*. O parâmetro

langevinPistonTarget = 568,8 informa-se a pressão desejada em bar.

- `rescaleTemp = 353`: temperatura que o sistema é mantido por meio de temperaturas re-escaladas. O parâmetro `rescaleFreq = 1` informa a frequência, em passos de integração, na qual as velocidades do sistema são re-escaladas.
- `dcdfreq 1000`: frequência, em passos de integração, de gravação da configuração da simulação no arquivo binário de coordenadas. Demais saídas são definidas nessa frequência nos demais parâmetros.

## 4.7 Extração de Energias do Sistema e Análise de Propriedades Estruturais

Para a realização da análise dos resultados de uma DM, utiliza-se um arquivo binário com extensão (*.dcd*) que possui as trajetórias dos átomos do sistema ao longo da simulação. A cada 5ns de simulação é gravado 2.500 *frames* que representam cerca de 4Gb de dados da simulação. Um fator que dificulta muito as análises de uma DM é o tamanho dos arquivos gerados, carregar na memória RAM do computador os dados da simulação inteira e a visualizar, se torna impraticável devido às limitações computacionais referentes à memória. Como forma de contornar esses empecilhos causados pelos recursos computacionais, a análise de DM é feita via subconjuntos de dados de 5ns, todas as análises são realizadas em separado e ao fim, se junta o resultado de cada parte gerando o resultado.

Utilizando o *software* VMD (HUMPHREY W.; SCHULTEN, 1996), foi extraído as energias do sistema. Para análises como o volume, densidade, superfície acessível ao solvente e raio de giração somente da estrutura lamelar da Tobermorita foi utilizado o *software* GROMACS (HESS; TEAM, 2019). Para realizar as análises no GROMACS, foi necessário realizar a conversão do arquivo (*.dcd*) para o formato (*.trr*) para toda a simulação. Foram desenvolvidos *scripts* em *python* visando analisar os dados das simulações, gerando gráficos e estatísticas das simulações com o intuito de ajudar na análise dos resultados.



### 4.7.1 Raio de Giro

A função do Raio de Giro é responsável pela computação do raio de giração de uma molécula e o raio de giração sobre os eixos X-, Y- e Z- em função do tempo. Os componentes do eixo correspondem a raiz quadrada da média ponderada em massa dos raios ortogonais a cada eixo. A equação que define o raio de giração presente no programa GROMACS (HESS; TEAM, 2019) é dada por:

$$Rg(x) = \sqrt{\frac{\sum_i m_i (R_i(y)^2 + R_i(z)^2)}{\sum_i m_i}} \quad (4.1)$$

onde  $m_i$  é a massa do átomo  $i$  e  $r_i$  é a posição de um determinado átomo  $i$ .

### 4.7.2 Flutuação quadrática média - RMSF

O RMSF é uma função que descreve a variação da posição dos átomos durante uma simulação com relação a alguma posição de referência através da equação:

$$RMSF_i = \sqrt{\frac{1}{T} \sum_{j=1}^T |\mathbf{r}_i(t_j) - \mathbf{r}_i^{ref}|^2} \quad (4.2)$$

onde  $T$  é o tempo em que se deseja calcular a média e  $\mathbf{r}_i^{ref}$  é a posição de referência da partícula.

### 4.7.3 Raiz do desvio quadrático médio - RMSD

O RMSD é uma função utilizada para calcular o valor do desvio médio entre os átomos de uma estrutura X, com relação a uma estrutura Y. Um valor alto para essa função, indica que há uma grande diferença estrutural entre as proteínas ou estruturas que estão a ser alvo de comparação. Esta função é dada pela equação:

$$RMSD(t_1, t_2) = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{j=1}^N m_i \|\mathbf{r}_i(t_1) - \mathbf{r}_i(t_2)\|^2} \quad (4.3)$$

onde  $M = \sum_{j=1}^N m_i$  e  $r_i(t)$  é a posição do átomo  $i$  no tempo  $t$ .

#### 4.7.4 Superfície Acessível ao Solvente - SAS

Esta função realiza o cálculo de partes hidrofóbicas, hidrofílicas e a superfície total acessível ao solvente de uma determinada molécula. A SAS é definida como o lugar geométrico dos centros de uma esfera de prova.

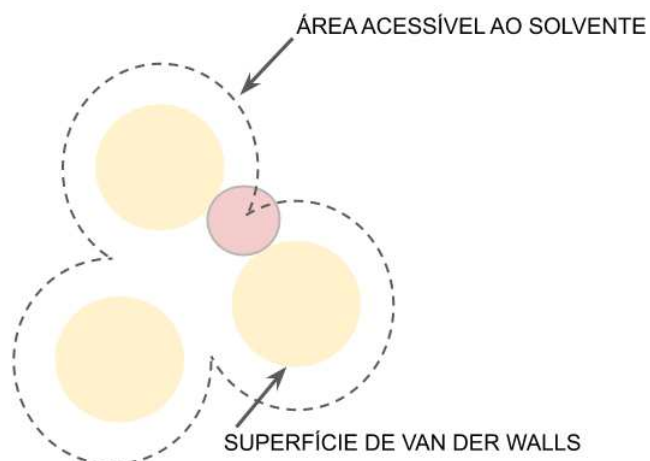


Figura 4.6: Superfície Acessível ao Solvente. Baseado em (RIO, 2020).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo tem por finalidade, mostrar os resultados e discussões realizadas sobre os resultados obtidos deste trabalho. Primeiramente, será mostrado os resultados obtidos dos testes das simulações não efetivas, a fim de mostrar todo o procedimento realizado. Em seguida será mostrado os resultados da simulação de produção exibindo dados de energia e demais análises realizadas. A etapa de minimização do sistema com restrições de movimento foi curta, devido ao sistema se reorganizar e encontrar a melhor conformação estrutural de forma bastante rápida. A Tabela 5.1 mostra o tempo de simulação de cada uma das dinâmicas realizadas neste trabalho.

Sistema	Minimização com restrição de movimento	Minimização sem restrição de movimento	Aquecimento	Equilibração	Produção
<b>DM1</b>	0.1	0.1	1	5	-
<b>DM2.1</b>	0.1	1	5	50	-
<b>DM2.2</b>	0.1	1	5	50	-
<b>DM2.3</b>	0.1	1	5	200	50

Tabela 5.1: Tempo de simulação em ns

## 5.1 Dinâmica de Validação de Parametrização das Estruturas Lamelares

### 5.1.1 DM1: Estrutura do Par de Tobermorita 11Å

Apresenta-se aqui os resultados desta dinâmica. Essa simulação foi realizada para validar a parametrização da estrutura lamelar dita anteriormente. A Figura 5.1 mostra a visualização de cada uma das etapas desta simulação DM1.

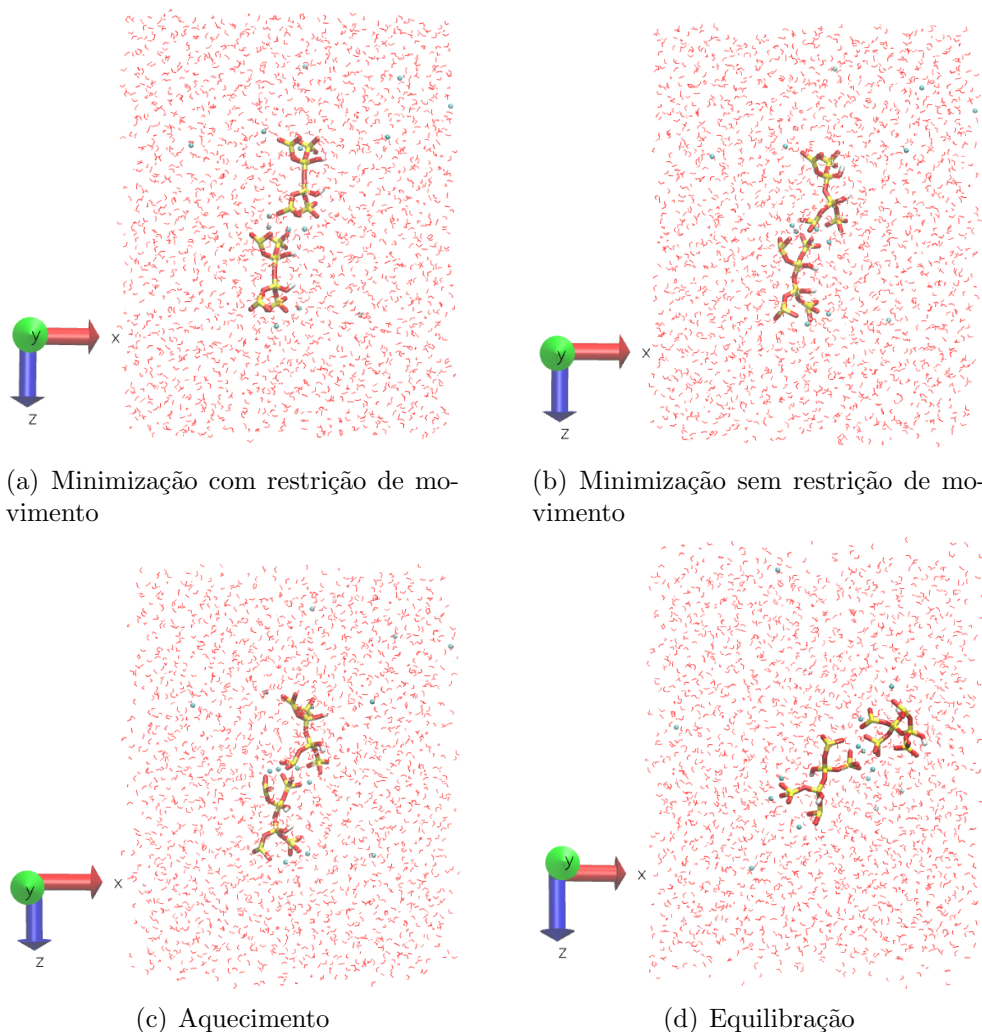


Figura 5.1: Resultados dos primeiros 5ns da dinâmica molecular do sistema DM1

É possível observar que, a estrutura se manteve estável durante toda a simulação apenas variando seu posicionamento. Em (d) é possível verificar que a estrutura não sofreu deformações estruturais significativas a ponto de alterar suas propriedades. Sendo assim, com essa simulação é possível concluir que a parametrização de toda a estrutura funcionou corretamente, podendo agora, aplicar o mesmo processo na criação das outras

lamelas.

A Figura 5.2, mostra a evolução da fase de aquecimento do sistema para a temperatura de interesse. Como dito, foi uma simulação rápida somente com o intuito de testar as configurações desenvolvidas.

Os gráficos referentes a essa simulação estão presentes no Apêndice A.3.

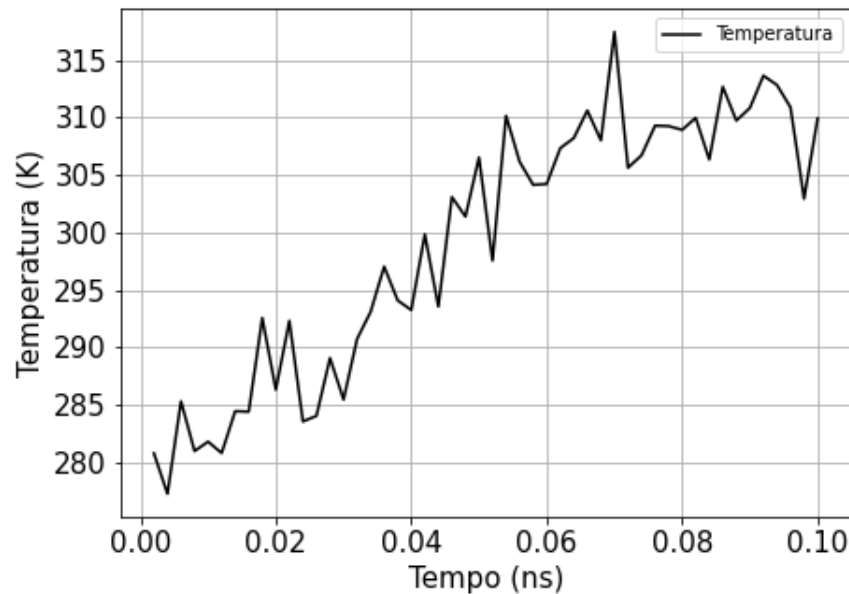


Figura 5.2: Evolução da temperatura do sistema DM1. **Fonte:** Autor.

## 5.2 Resultados das Dinâmicas de Validação DM2.1 e DM2.2 da Estrutura Lamelar de Interesse

Nesta seção, mostra-se os resultados obtidos das dinâmicas de validação da estrutura lamelar de interesse. Com o intuito de verificar quais eram as melhores configurações de *ensembles* a serem utilizados nas etapas de aquecimento e equilíbrio/produção, foram configurados dois sistemas denominados DM2.1 com *ensemble* completamente NVT e o sistema DM2.2 com *ensemble* completamente NPT. Desta forma, as simulações DM2.1 e DM2.2 simulam respectivamente situações onde a estrutura está em condições de pressão e volume variando ao longo do tempo de simulação. A Figura 5.3, exhibe a configuração inicial do sistema simulado nestas duas dinâmicas.

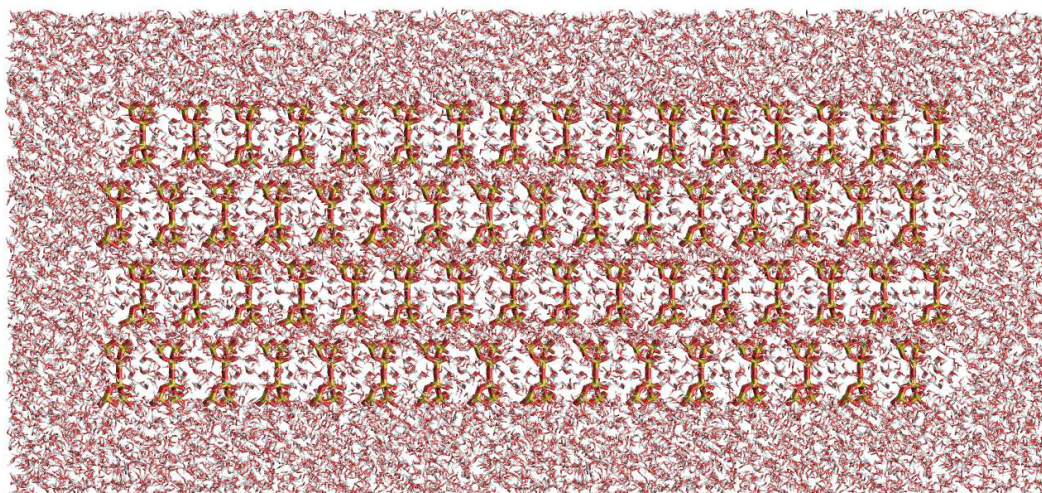


Figura 5.3: Sistema DM2: Lamela 16x2x8 de Tobermorita 11Å. Os átomos de hidrogênio, oxigênio e silício estão representados respectivamente pelas cores branco, vermelho e amarelo na forma de linhas. Os átomos de cálcio estão representados em verde representado por esferas de Van der Waals. Imagem gerada pelo software Pymol (SCHRODINGER, 2015). **Fonte:** Autor.

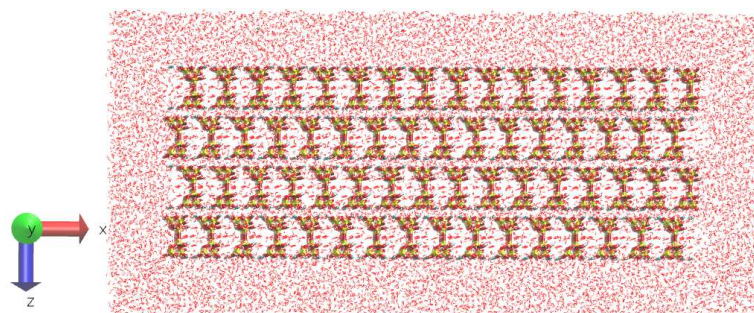
### 5.2.1 DM2.1: Simulação com Ensemble NVT

Com todo o sistema devidamente configurado, realizou-se o primeiro experimento. A estrutura da lamela sob condições de alta temperatura e pressão se mostrou bastante estável nessa configuração de ensemble NVT. Por se utilizar valores considerados reais no sistema de simulação, houve um certo receio sobre qual seria o comportamento da lamela.

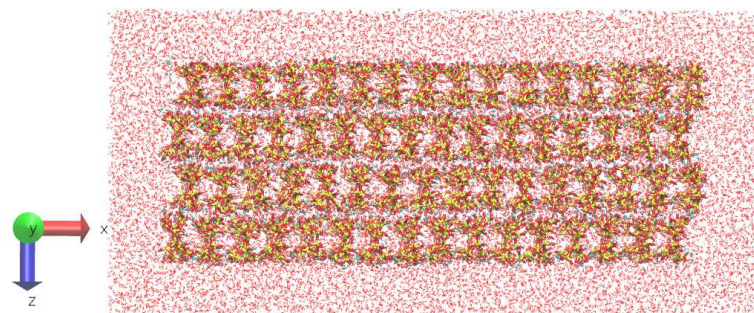
A Figura 5.4, mostra alguns *frames* da configuração estrutural da lamela de Tobermorita. Em (a) mostra-se a condição inicial dos sistemas na etapa de minimização com restrição de movimento, em (b) tem-se a estrutura na etapa de minimização sem as restrições de movimento impostas ao sistema, em (c) é mostrado o último passo da etapa de aquecimento e em (d) último passo da etapa de equilíbrio.

É possível observar pelas figuras, que a conformação da estrutura não sofreu muitas mudanças. A estrutura descrita em (d), foi mudada a visualização da lamela para que fosse possível visualizar que houve uma leve rotação em torno do eixo Y, e uma pequena contração na parte inferior direita da estrutura. É interessante notar que mesmo sob alta temperatura e pressão o formato lamelar ainda é possível de ser visto, mostrando uma forte interação entre as camadas da estrutura.

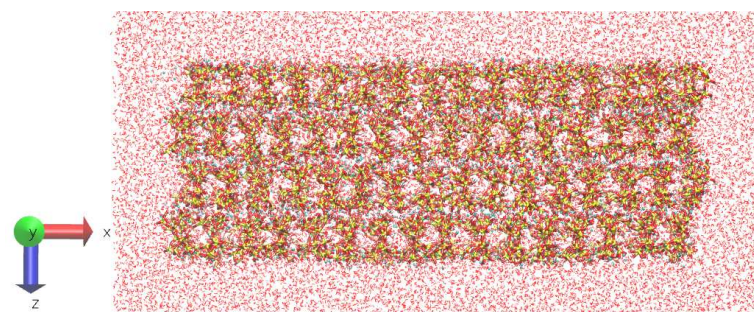




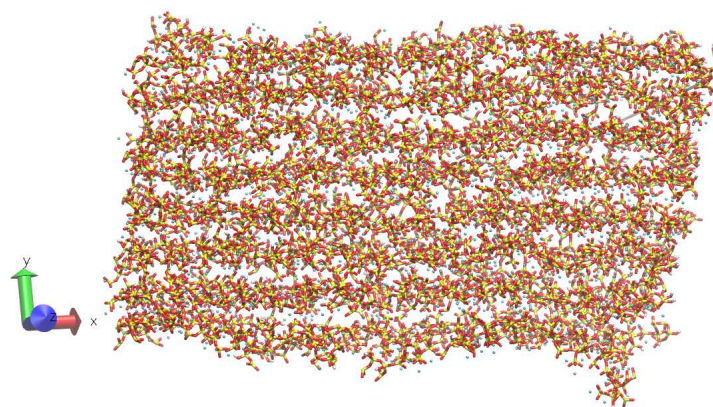
(a) Passo 1/50 - Minimização com restrição de movimento



(b) Passo 500/500 - Minimização sem restrição de movimento



(c) Passo 2500/2500 - Aquecimento



(d) Passo 25000/25000 - Equilibração

Figura 5.4: Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.1. **Fonte:** Autor.

A Figura 5.5 mostra a elevação de temperatura do sistema na fase de aquecimento. É possível observar que a temperatura desejada foi alcançada pelo sistema finalizando com uma estabilização, indicando que esta etapa foi finalizada de maneira correta.

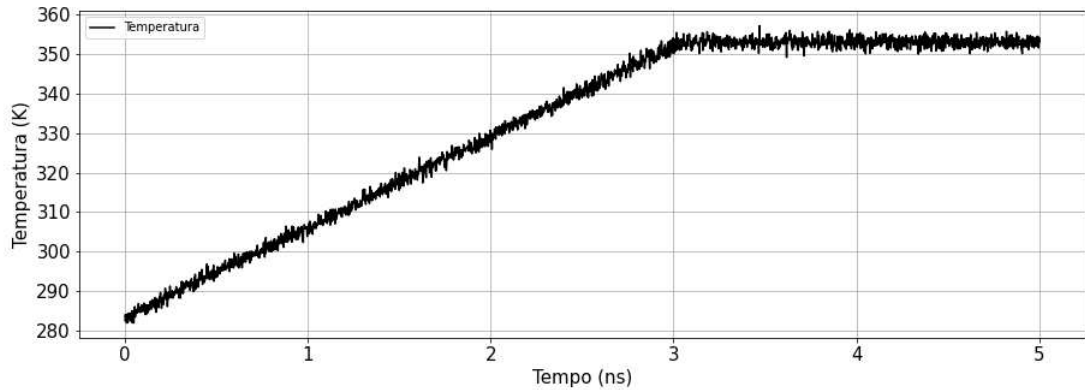


Figura 5.5: Temperatura da etapa de aquecimento DM2.1 5ns. **Fonte:** Autor.

A Figura 5.6 novamente mostra a elevação de temperatura do sistema, só que agora na fase de estabilização. Deste gráfico, fica nítido que durante os 50ns de simulação, a temperatura do sistema se manteve estável na temperatura de interesse. É interessante destacar que nesta e nas simulações posteriores o sistema está condicionado a situações consideradas reais com valores de temperatura e pressão elevados, desta forma, a estrutura não obter deformações estruturais significativas, nos mostra um sistema bem compactado.

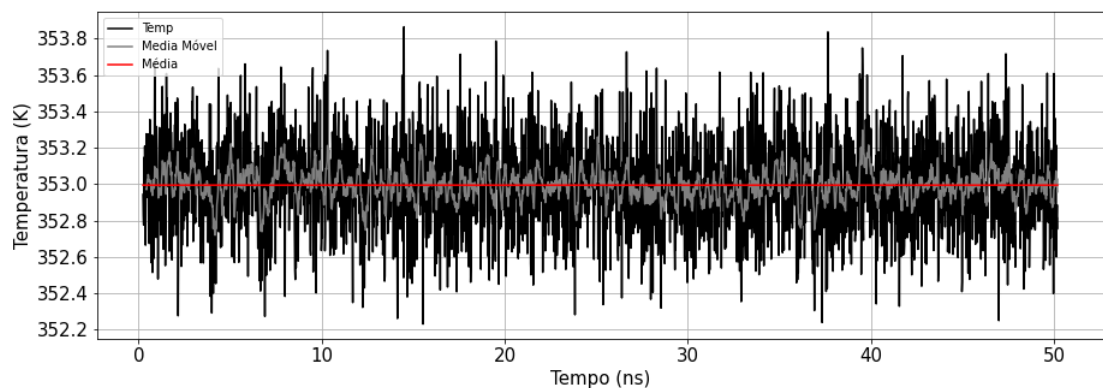


Figura 5.6: Temperatura da etapa de estabilização DM2.1 50ns. **Fonte:** Autor.

A pressão do sistema na etapa de aquecimento pode ser vista na Figura 5.7. Como a configuração desta simulação em todas as etapas foi a NVT, a pressão era a única grandeza que não era constante, dessa forma é possível verificar que a partir de 3ns de simulação já se inicia uma pequena estabilização da pressão do sistema.

Terminada a etapa de aquecimento, a Figura 5.8 mostra a pressão do sistema na etapa de estabilização. É possível observar um aumento da pressão do sistema se comparado a etapa de aquecimento até que a pressão se estabiliza em 1000bar aproxi-



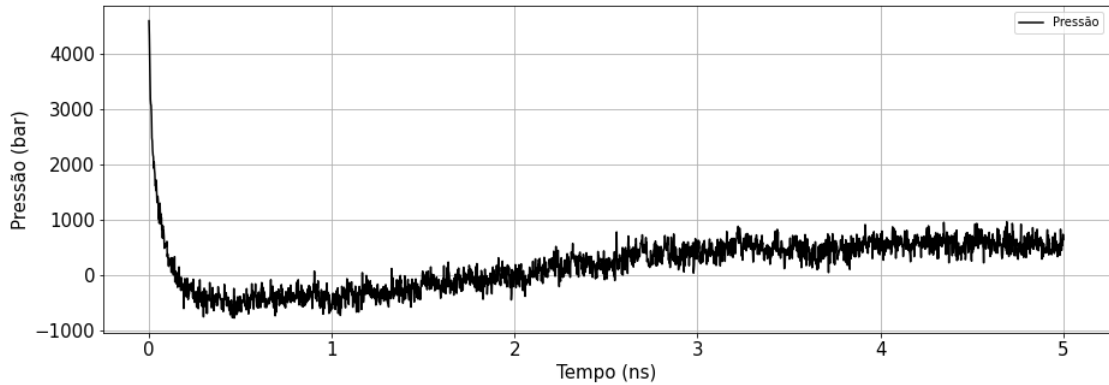


Figura 5.7: Pressão da etapa de aquecimento DM2.1 5ns. **Fonte:** Autor.

madamente, sendo que a pressão de interesse era a de 568.8bar. Por esse motivo, esta simulação não foi levada adiante para uma dinâmica de produção.

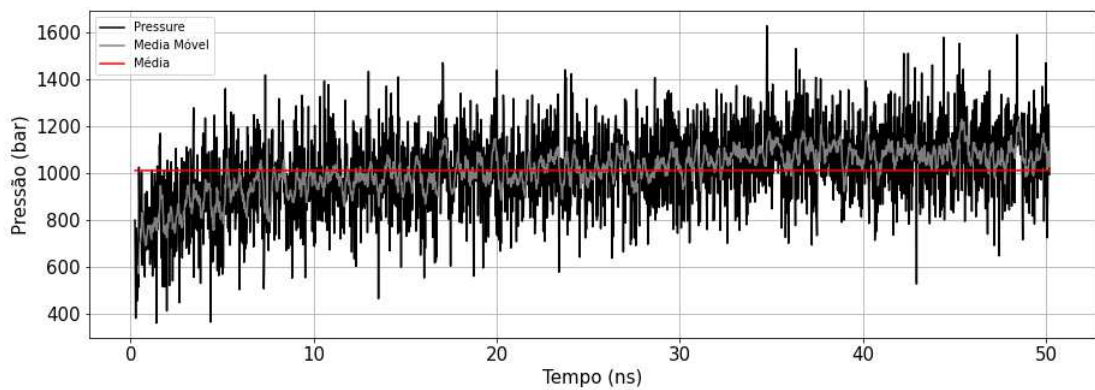


Figura 5.8: Pressão da etapa de equilíbrio DM2.1 50ns. **Fonte:** Autor.

O volume do sistema nas etapas de aquecimento e equilíbrio pode ser visto respectivamente nas Figuras 5.9 e 5.10. Em ambas etapas o volume é constante que era o esperado dada a configuração de *ensemble* NVT.

Com essa simulação, foi possível verificar que a etapa de aquecimento com *ensemble* NVT parece ser a mais interessante, dado que a pressão do sistema começa uma estabilização perto da pressão de interesse. O sistema se manteve estável durante a etapa de simulação, porém, em valores que não eram esperados com relação à pressão do sistema na etapa de equilíbrio. Os demais gráficos dessa dinâmica podem ser vistos no Apêndice A.4.

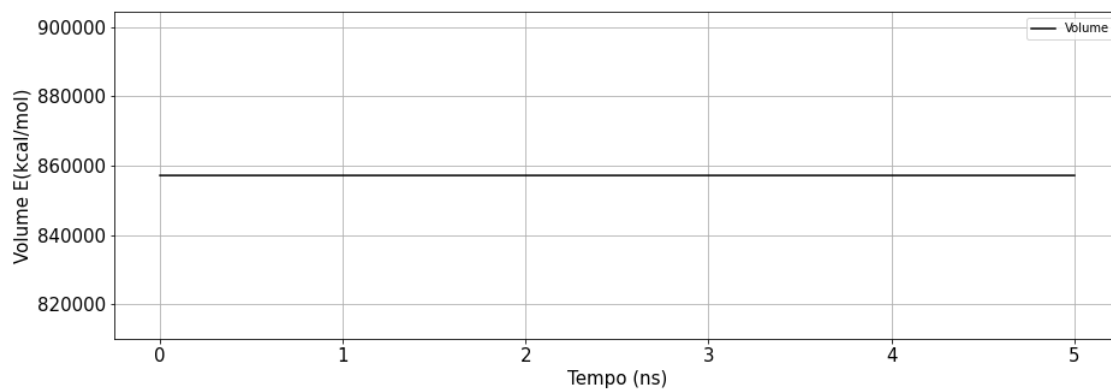


Figura 5.9: Volume da etapa de aquecimento DM2.1 5ns. Fonte: Autor.

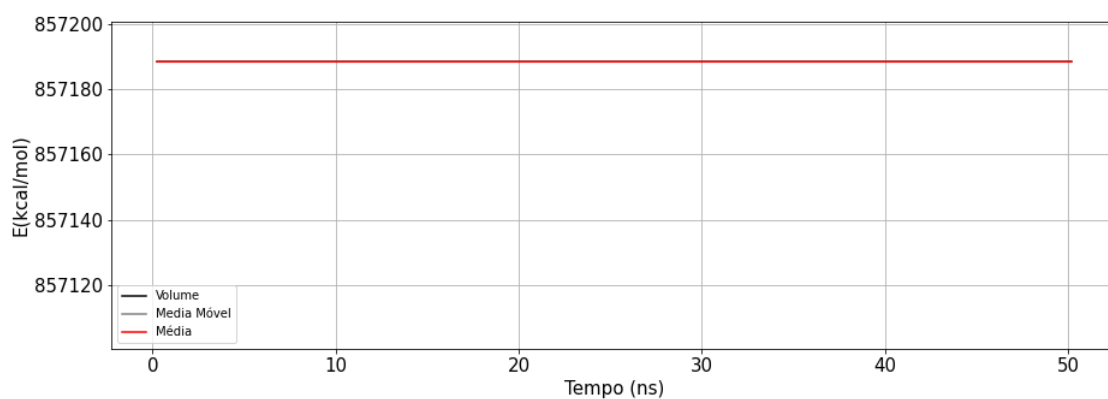


Figura 5.10: Volume da etapa de equilíbrio DM2.1 50ns. Fonte: Autor.

Variável	Média	Desvio Padrão	25%	75%	Valor Mínimo	Valor Máximo
Temperatura	331,82	23,23	311,61	352,77	281,93	357,16
Pressão	180,39	477,10	-215,04	513,85	-779,50	4592,69
Volume	8,571883e+05	1,024660e-08	8,571883e+05	8,571883e+05	8,571883e+05	8,571883e+05

Tabela 5.2: Estatísticas da simulação etapa aquecimento do sistema DM2.1.

Variável	Média	Desvio Padrão	25%	75%	Valor Mínimo	Valor Máximo
Bond	11520,01	133,06	11434,39	11523,85	10988,25	11983,95
Angle	92094,23	1211,43	91625,22	92914,82	84206,64	94219,11
Dihed	2722,31	18,25	2709,71	2734,54	2667,21	2784,66
Imprp	0	0	0	0	0	0
Elect	-2,283283e+06	2,680760e+03	-2,285035e+06	-2,282372e+06	-2,287067e+06	-2,262925e+06
VDW	96543,68	379,49	96288,87	96805,04	95153,98	97968,91
Boundary	0	0	0	0	0	0
Misc	0	0	0	0	0	0
Kinect	65522,34	48,71	65489,31	65555,27	65380,43	65684,05
Potential	-2,080403e+06	1,471029e+03	-2,081311e+06	-2,079989e+06	-2,082216e+06	-2,067835e+06
Total3	-2,014721e+06	1,472508e+03	-2,015633e+06	-2,014309e+06	-2,016499e+06	-2,002164e+06
TempAVG	353,00	0,00	353,00	353,00	353,00	353,00
Pressure	1012,50	176,58	896,63	1133,00	361,75	1630,11
GPressure	1012,51	176,57	896,81	1132,81	361,74	1629,56
Volume	8,571883e+05	1,024660e-08	8,571883e+05	8,571883e+05	8,571883e+05	8,571883e+05
PressAVG	1014,70	87,83	973,16	1072,85	494,34	1200,48
GPressAVG	1014,70	87,83	973,13	1072,81	494,33	1200,47

Tabela 5.3: Estatísticas da simulação etapa equilíbrio do sistema DM2.1.

### 5.2.2 DM2.2: Simulação com Ensemble NPT

Variando a configuração de *ensemble* de NVT para NPT, essa simulação totalizou em 55ns, onde os 5 primeiros foram relacionados à etapa de aquecimento e os últimos 50ns de equilíbrio. Aqui, ao invés do volume ser contante, agora a grandeza que é constante é a pressão, o que nos permite acompanhar as variações de energia e volume do sistema com o aumento da temperatura. Novamente, com essa nova configuração de *ensemble* a estrutura lamelar não obteve nenhuma grande perturbação com relação às deformações em sua estrutura, mostrando assim uma parametrização correta da lamela.

A Figura 5.11, mostra alguns *frames* da simulação DM2.2. Em (a), tem-se a configuração inicial na etapa de minimização com o sistema com restrições de movimentação, em (b), se tem a estrutura na etapa de minimização sem restrições de movimento, em (c) é mostrado o último passo da etapa de aquecimento e em (d) o último passo da etapa de equilíbrio.

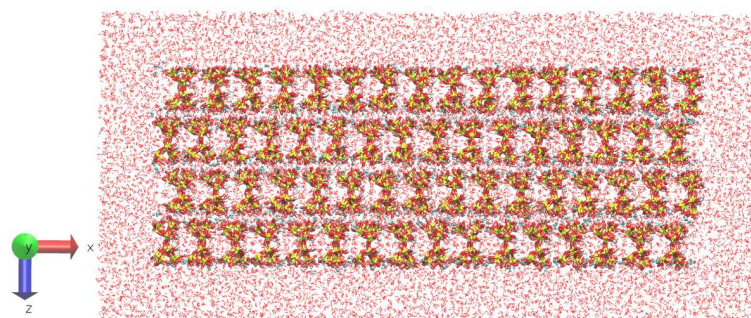
Estruturalmente, a configuração geométrica das simulações DM2.1 e DM2.2 são bem parecidas. Analisando a estabilidade do sistema DM2.2, conforme a Figura 5.12, a evolução da temperatura se manteve idêntica ao visto na simulação DM2.1 devido a essa grandeza ser constante e configurada para um crescimento gradual ao longo dos 5ns da etapa de aquecimento.

O mesmo pode ser observado para a temperatura do sistema na etapa de equilíbrio que se manteve estável variando em torno da temperatura média desejada e pode ser visto na Figura 5.13.

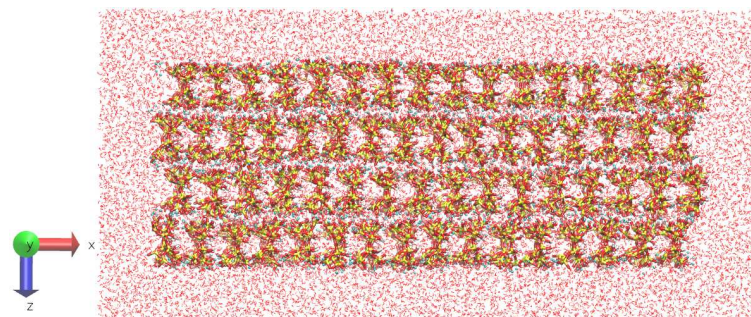
Já a pressão, é possível verificar que na configuração de *ensemble* NPT a pressão média se manteve constante e estável no valor de 568.9bar como era de se esperar. A Figura 5.14 e 5.15 mostra a evolução da pressão do sistema nas etapas de aquecimento e equilíbrio respectivamente.

O volume do sistema nessa simulação, como já dito foi a grandeza que variava ao longo da dinâmica. Dessa forma, é possível ver que inicialmente há uma queda no volume na etapa de aquecimento até chegar próximo de uma estabilidade por volta dos 3ns de simulação que pode ser visto na Figura 5.16.

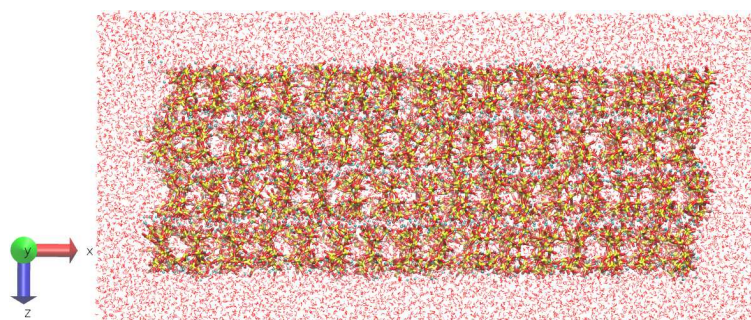
Já na etapa de equilíbrio é possível observar que há um pequeno aumento no



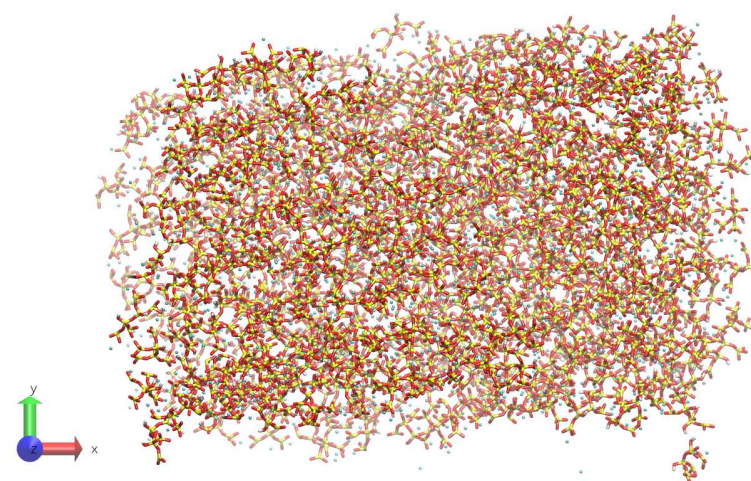
(a) Passo 1/50 - Minimização com restrição de movimento



(b) Passo 500/500 - Minimização sem restrição de movimento



(c) Passo 2500/2500 - Aquecimento



(d) Passo 25000/25000 - Equilíbrio

Figura 5.11: Resultados dos primeiros 5ns da dinâmica molecular do sistema DM2.2  
**Fonte:** Autor.

volume até ele começar a se estabilizar por volta dos primeiros 10ns de simulação que pode ser visto na Figura 5.17.

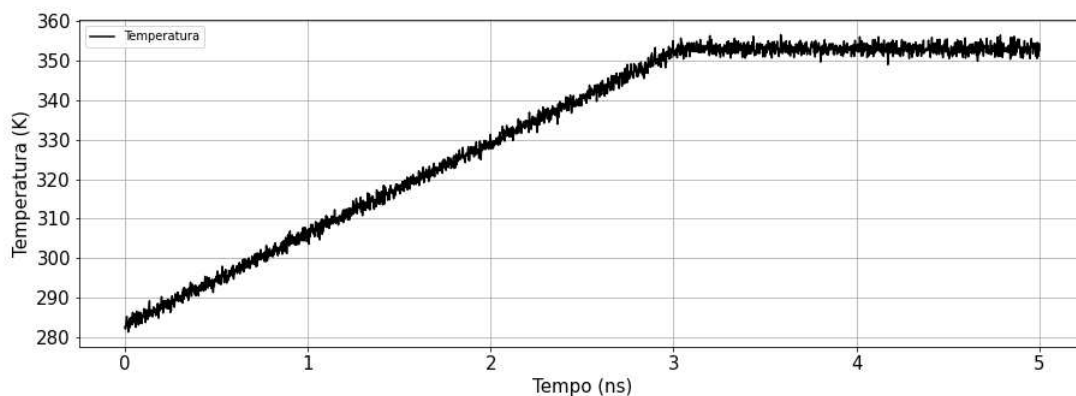


Figura 5.12: Temperatura da etapa de aquecimento DM2.2 5ns. **Fonte:** Autor.

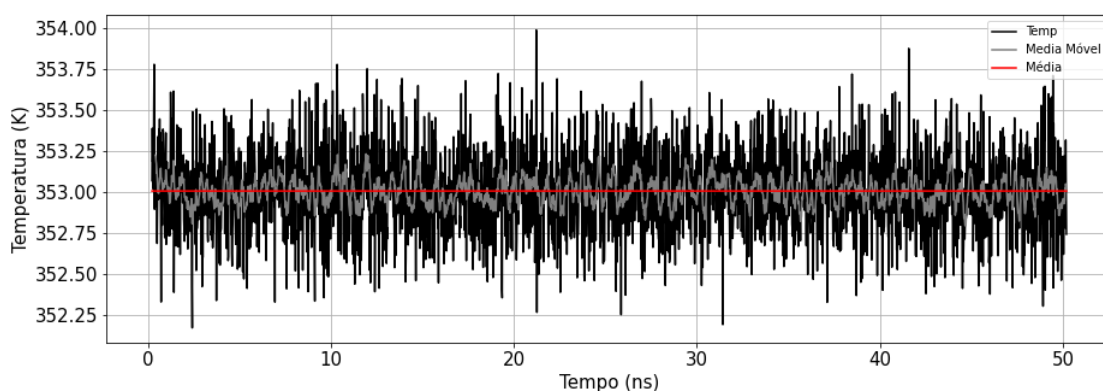


Figura 5.13: Temperatura da etapa de equilíbrio DM2.2 50ns. **Fonte:** Autor.

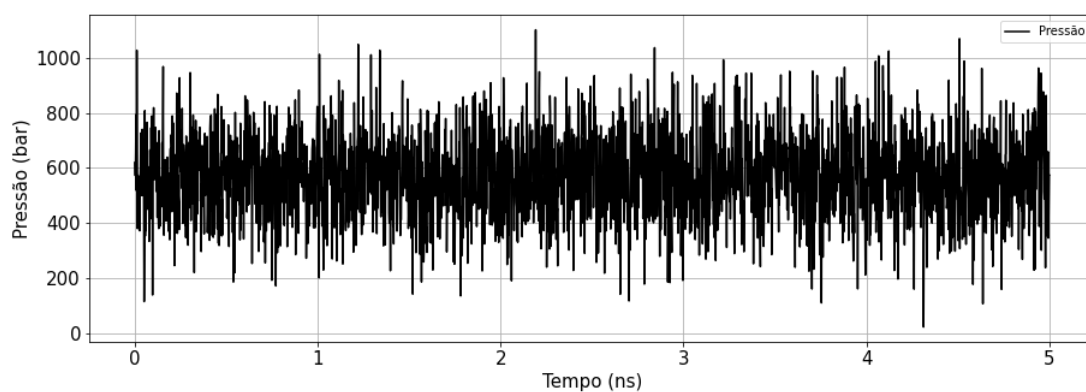


Figura 5.14: Pressão da etapa de aquecimento DM2.2 5ns. **Fonte:** Autor.

Desta simulação foi possível concluir que a etapa de aquecimento configurada com o *ensemble* NPT, ainda que a pressão média do sistema se manteve estável nos valores de interesse, a DM2.1 na etapa de aquecimento foi mais interessante pelo fato de o sistema se autoajustar e começar uma estabilização próximo do valor esperado de 568.9bar. Já a etapa de equilíbrio, com o NPT, o resultado foi mais interessante devido termos o



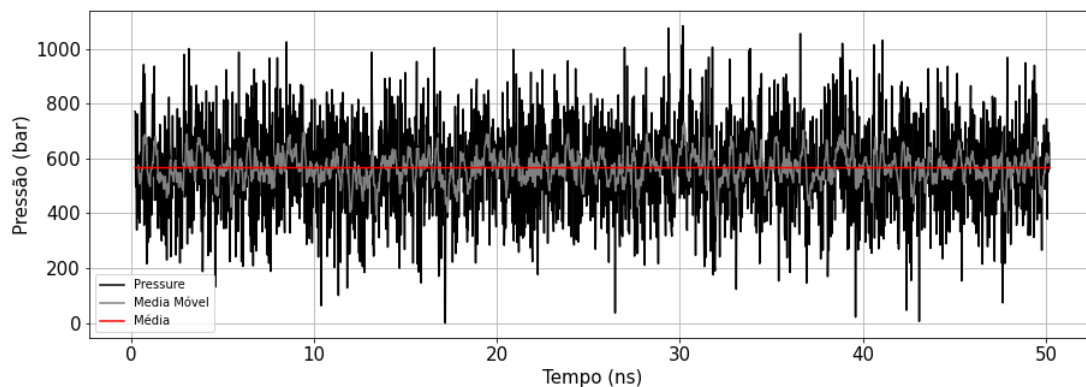


Figura 5.15: Pressão da etapa de equilíbrio DM2.2 50ns. **Fonte:** Autor.

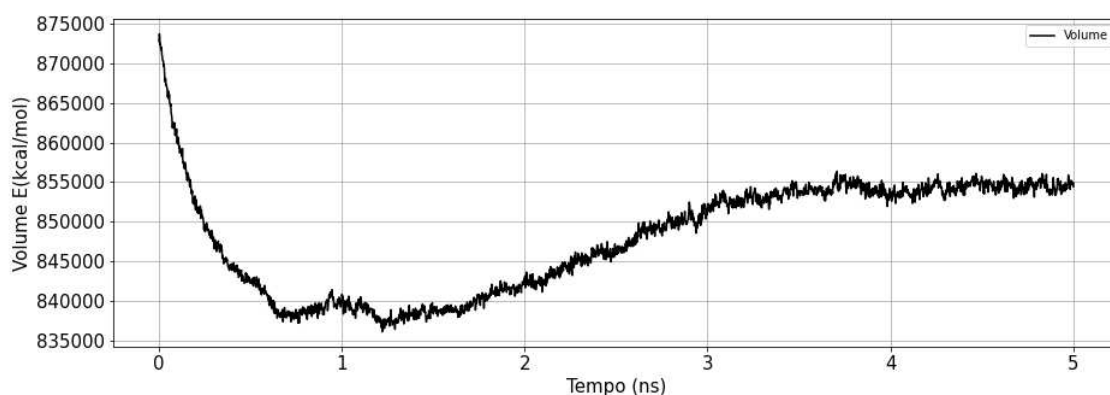


Figura 5.16: Volume da etapa de aquecimento DM2.2 5ns. **Fonte:** Autor.

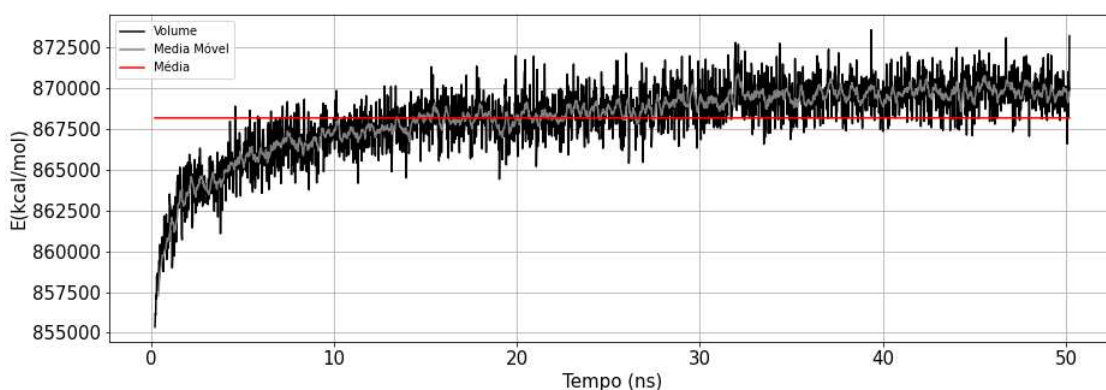


Figura 5.17: Volume da etapa de equilíbrio DM2.2 50ns. **Fonte:** Autor.

controle da variação do sistema no valor de pressão médio de interesse, o que motivou a se criar o sistema DM2.3 que na etapa de aquecimento é configurado como NVT e na equi- libração/produção NPT que a nosso ver, simula melhor a situação da estrutura lamelar da Tobermorita estar em condições de temperatura e pressão parecidas como as encontradas em um poço de petróleo no mar. Os demais gráficos dessa simulação podem ser vistos no

Apêndice A.5.



Variável	Média	Desvio Padrão	25%	75%	Valor Mínimo	Valor Máximo
Temperatura	331,80	23,19	312,24	352,56	281,32	356,52
Pressão	569,99	155,11	467,23	669,96	22,06	1101,99
Volume	847973,68	6986,76	840939,08	853909,74	836068,49	873707,87

Tabela 5.4: Estatísticas da simulação etapa aquecimento do sistema DM2.2

Variável	Média	Desvio Padrão	25%	75%	Valor Mínimo	Valor Máximo
Bond	11514,44	135,61	11427,43	11605,83	10952,35	12006,45
Angle	92277,71	1148,28	91846,84	93011,93	84483,86	94357,64
Dihed	2718,19	18,56	2705,68	2730,04	2643,99	2789,47
Imprp	0	0	0	0	0	0
Elect	-2,282141e+06	2,436796e+03	-2,283650e+06	-2,281354e+06	-2,286126e+06	-2,263626e+06
VDW	95967,04	411,42	95689,60	96236,84	94674,46	97511,07
Boundary	0	0	0	0	0	0
Misc	0	0	0	0	0	0
Kinect	65524,30	48,68	65491,07	65557,12	65369,36	65706,61
Potential	-2,079664e+06	1,371019e+03	-2,080474e+06	-2,079345e+06	-2,081518e+06	-2,068214e+06
Total3	-2,013980e+06	1,372807e+03	-2,014790e+06	-2,013654e+06	-2,015777e+06	-2,002519e+06
TempAVG	353,00	0,00	353,00	353,00	353,00	353,00
Pressure	566,10	165,33	452,05	675,49	-0,48	1083,88
GPressure	566,04	165,31	452,09	675,19	-0,23	1080,80
Volume	868167,82	2286,91	867192,25	869648,08	855354,97	873571,52
PressAVG	568,96	4,08	566,46	571,65	555,92	581,93
GPressAVG	568,96	4,08	566,47	571,66	555,82	581,97

Tabela 5.5: Estatísticas da simulação etapa de equilíbrio do sistema DM2.2

## 5.3 Dinâmica Efetiva de Análise

### 5.3.1 DM2.3: Simulação com Ensemble NVT na etapa de aquecimento e Ensemble NPT nas etapas de equilíbrio/produção

Aqui, é mostrado os resultados obtidos da DM2.3 que utiliza na etapa de aquecimento o *ensemble* NVT e nas etapas de equilíbrio/produção utiliza o *ensemble* NPT. Dessa maneira, com base nos resultados das simulações anteriores o sistema DM2.3 foi configurado com o intuito de na etapa de aquecimento deixarmos a pressão variar até próximo dos valores de interesse e em seguida manter a pressão, a temperatura e o número de átomos constantes, deixando assim o volume variar nas etapas de equilíbrio/produção. A geometria da estrutura lamelar utilizada nesta simulação é idêntica às utilizadas anteriormente e a Figura 5.18, mostra alguns *frames* com as conformações geométricas da lamela ao longo da simulação.

É possível verificar que as camadas da lamela ao longo da simulação possui uma conformação bastante próxima às vistas nas condições iniciais do sistema, mostrando quão estável o sistema desenvolvido mesmo sob condições de altas temperaturas e pressão. Dessa forma, a Figura 5.19 mostra o comportamento das energias deste sistema.

É possível observar que durante toda a simulação as energias do sistema se mantiveram estáveis e praticamente constantes, mostrando que não houve nenhuma grande perturbação estrutural ao longo da dinâmica, confirmando com visto na Figura 5.19. Os gráficos das energias podem ser vistos de forma separada no Apêndice A.6.

Avaliando a temperatura do sistema assim como nas simulações anteriores, a Figura 5.20 mostra que a evolução da temperatura durante a etapa de aquecimento novamente se manteve estável conforme o esperado, onde foi configurado um crescimento gradual dessa grandeza até a temperatura de interesse.

Com a evolução do tempo de simulação, agora avaliando novamente a temperatura, só que na etapa de equilíbrio/produção foi possível observar novamente uma estabilidade dessa grandeza.

Agora avaliando a pressão na etapa de aquecimento é possível observar o mesmo comportamento visto na simulação DM2.1 visto que nesta dinâmica todas as etapas foram

configuradas com o *ensemble* NVT. Como nesta etapa a pressão é a grandeza que varia, é possível observar que inicialmente há uma queda rápida de pressão e em seguida um leve crescimento até que a partir dos 3ns de simulação começa-se a estabilizar próximo da pressão de interesse, podendo ser vista na Figura 5.22.

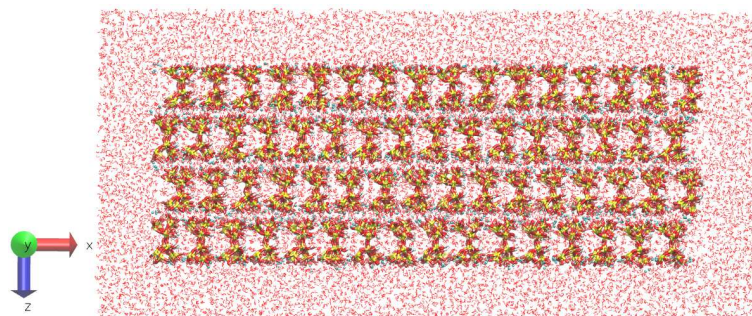
Avaliando agora o sistema nas etapas de equilíbrio/produção como esperado devido à configuração de *ensemble* NPT, em média essa grandeza se manteve nos valores esperados durante toda a evolução do sistema e pode ser visto na Figura 5.23.

Analisando agora o volume, na etapa de aquecimento, ele se manteve constante durante os 5ns de simulação como esperado pela mesma justificativa da análise da DM2.1 onde o *ensemble* de simulação é NVT. A Figura 5.24 exhibe o resultado do volume nesta etapa da simulação.

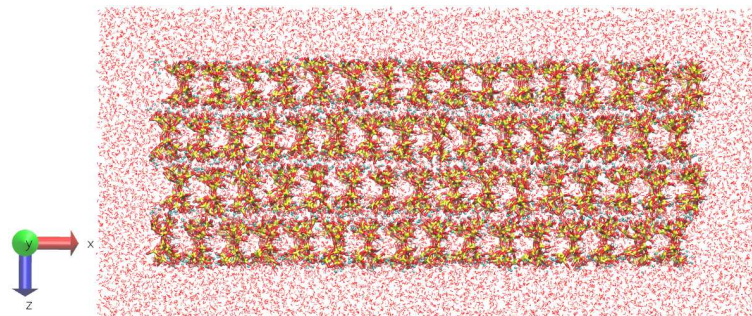
Avaliando o sistema agora nas etapas de equilíbrio/produção com relação ao volume, é possível verificar houve um pequeno aumento dado que nesta etapa o volume é que varia ao longo da simulação. Se mantém estável, não possuindo nenhuma anormalidade até o final da simulação. A Figura 5.25 mostra o que foi descrito acima.

### **Energias do sistema**

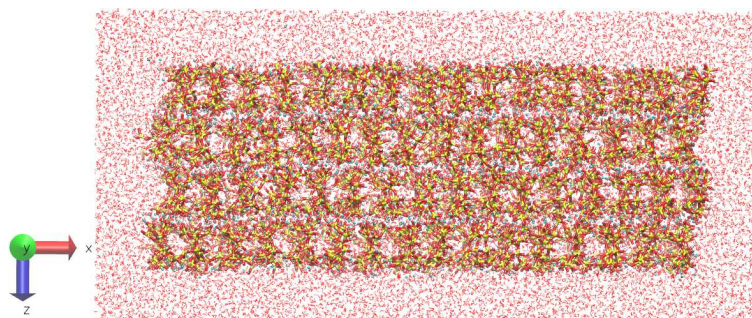
Nas Tabelas 5.6 e 5.7, pode ser visto o resumo dos 5 números para as variáveis do sistema DM2.3 nas etapas de equilíbrio/produção respectivamente.



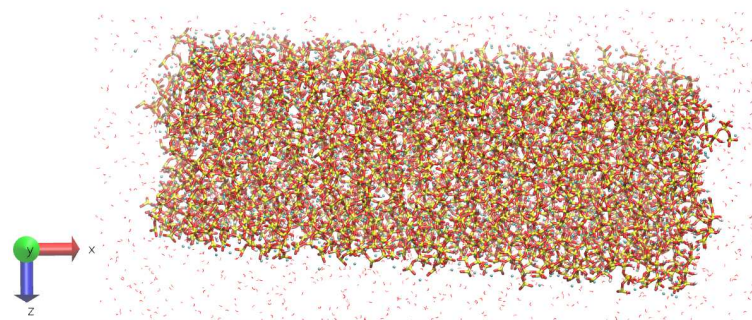
(a) Passo 1/50 Minimização com restrição de movimento



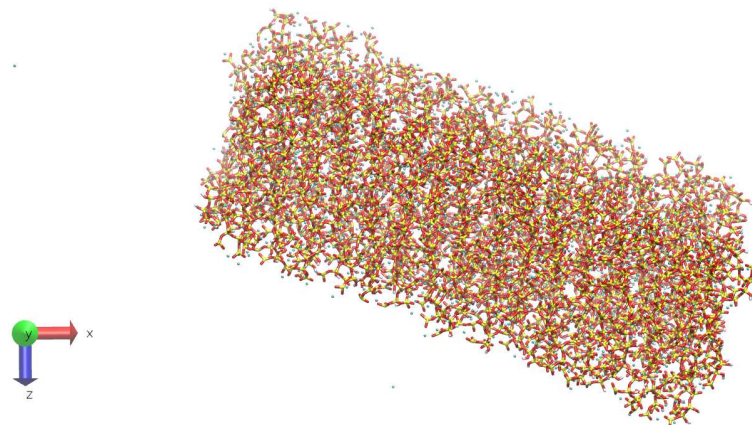
(b) Passo 550/550 Minimização sem restrição de movimento



(c) Passo 2500/2500 Aquecimento



(d) Passo 2500/2500 Primeiros 5ns Equilibração



(e) Passo 2500/2500 Últimos 5ns Produção

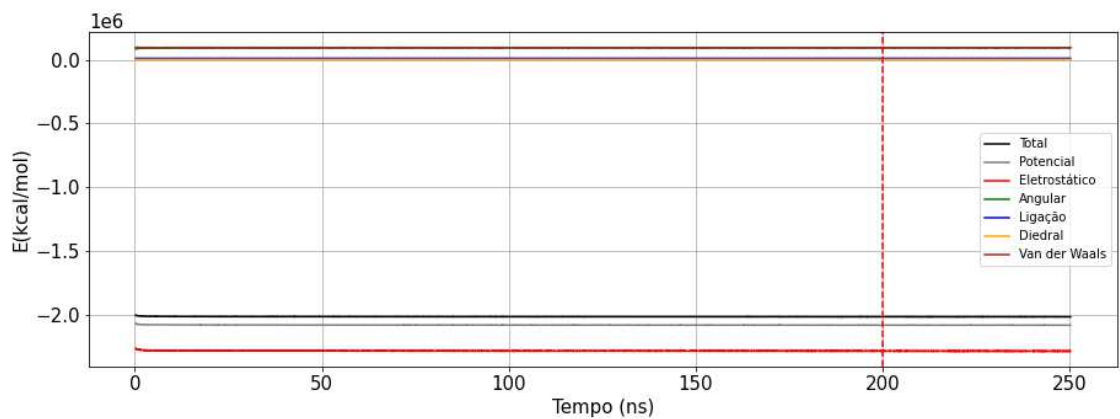


Figura 5.19: Energias do sistema DM2.3. A linha vertical delimita o fim da etapa de equilíbrio e início da etapa da dinâmica de produção. **Fonte:** Autor.

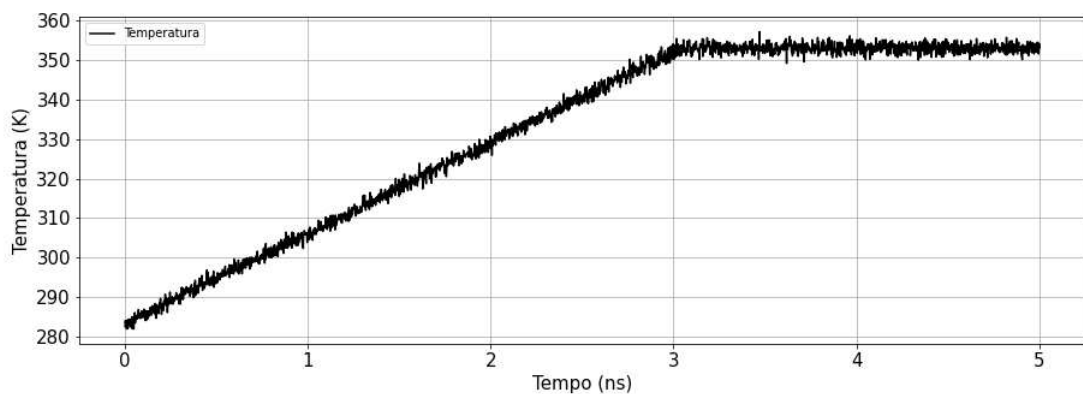


Figura 5.20: Temperatura da etapa de aquecimento do sistema DM2.3 5ns. **Fonte:** Autor.

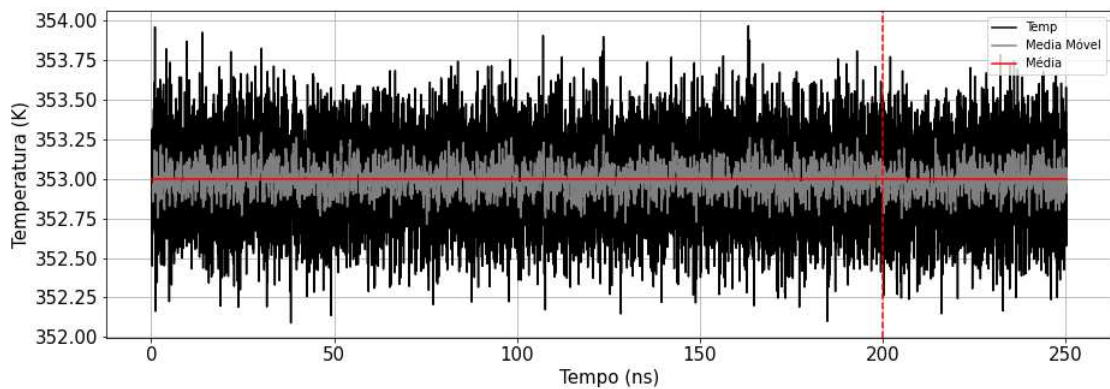


Figura 5.21: Temperatura da etapa de equilíbrio/produção do sistema DM2.3 250ns. A linha vertical delimita o fim da etapa de equilíbrio e início da etapa da dinâmica de produção. **Fonte:** Autor.



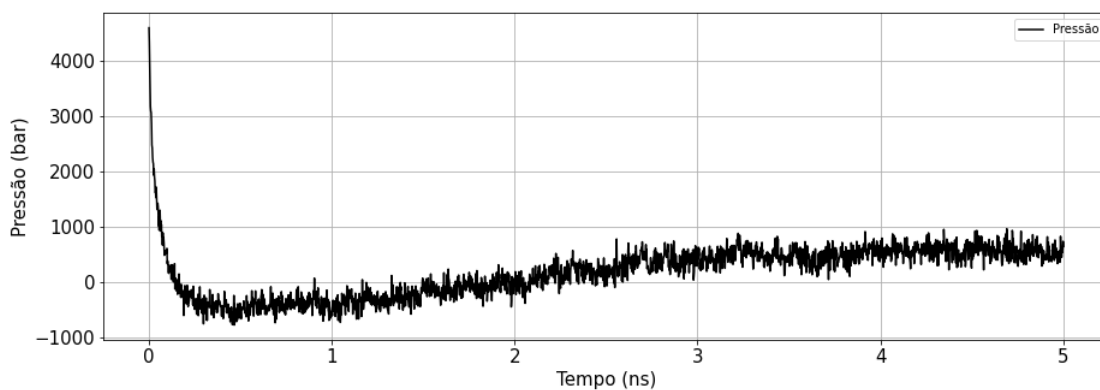


Figura 5.22: Pressão da etapa de aquecimento do sistema DM2.3 5ns. **Fonte:** Autor.

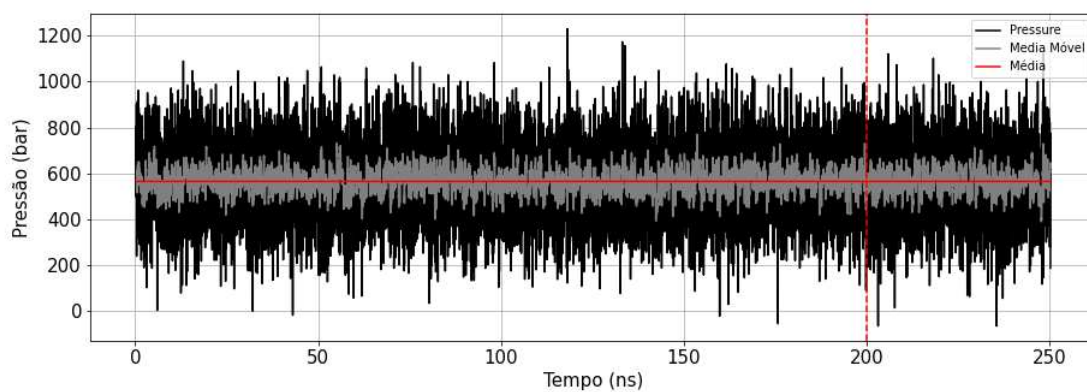


Figura 5.23: Pressão da etapa de equilíbrio/produção do sistema DM2.3 250ns. A linha vertical delimita o fim da etapa de equilíbrio e início da etapa da dinâmica de produção. **Fonte:** Autor.

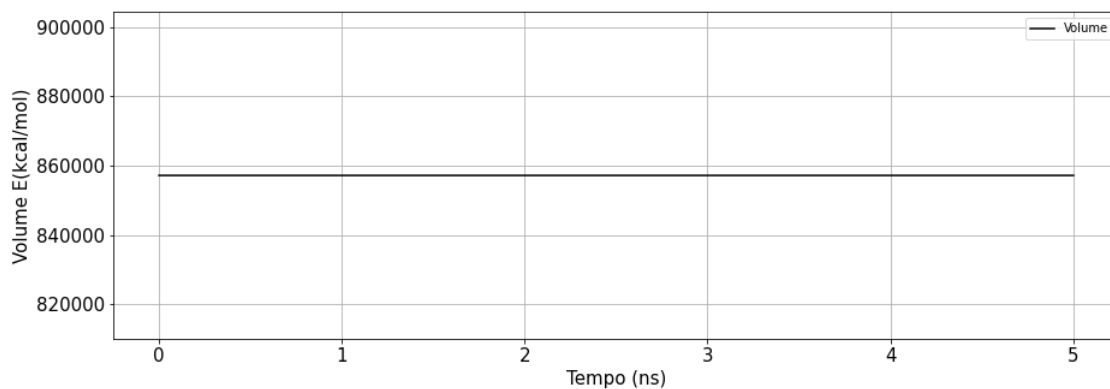


Figura 5.24: Volume da etapa de aquecimento do sistema DM2.3 5ns. **Fonte:** Autor.

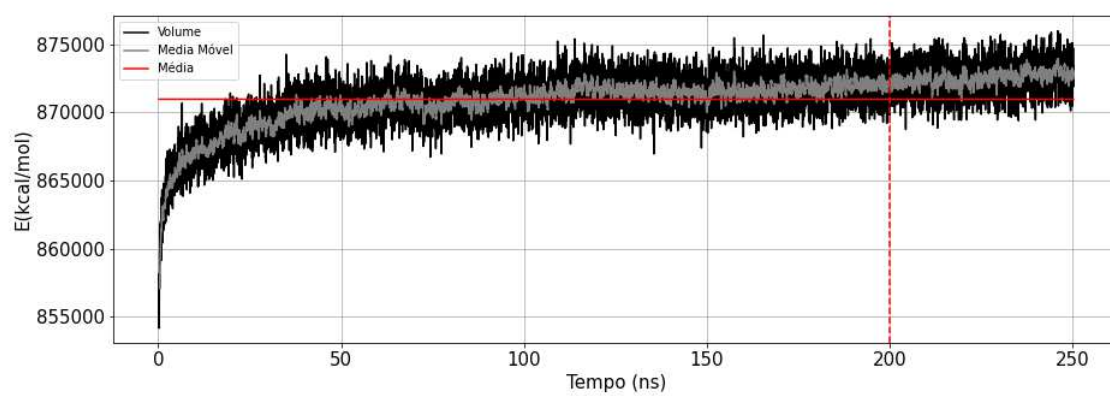


Figura 5.25: Volume da etapa de equilíbrio/produção do sistema DM2.3 250ns. A linha vertical delimita o fim da etapa de equilíbrio e início da etapa da dinâmica de produção.  
**Fonte:** Autor.

Variável	Média	Desvio Padrão	25%	75%	Valor Mínimo	Valor Máximo
Temperatura	331,82	23,23	311,61	352,77	281,93	357,16
Pressão	180,39	477,10	-215,04	513,85	-779,50	4592,70
Volume	8,571883e+05	1,024660e-08	8,571883e+05	8,571883e+05	8,571883e+05	8,571883e+05

Tabela 5.6: Estatísticas da simulação etapa aquecimento do sistema DM2.3

Variável	Média	Desvio Padrão	25%	75%	Valor Mínimo	Valor Máximo
Bond	11587,73	123,73	11505,90	11671,20	10913,26	12024,61
Angle	93348,73	804,82	93092,93	93820,20	84497,90	94995,10
Dihed	2711,77	18,56	2699,09	2724,52	2645,60	2780,59
Imprp	0	0	0	0	0	0
Elect	-2,284824e+06	1,662922e+03	-2,285796e+06	-2,284324e+06	-2,288293e+06	-2,263080e+06
VDW	95729,41	419,77	95446,54	96001,30	93969,49	97391,28
Boundary	0	0	0	0	0	0
Misc	0	0	0	0	0	0
Kinect	65523,21	48,63	65490,06	65556,43	65354,21	65703,16
Potential	-2,081447e+06	9,816741e+02	-2,082047e+06	-2,081100e+06	-2,083303e+06	-2,068163e+06
Total3	-2,015765e+06	9,826741e+02	-2,016368e+06	-2,015416e+06	-2,017528e+06	-2,002523e+06
TempAVG	353,00	0,00	353,00	353,00	353,00	353,01
Pressure	565,14	161,60	455,56	672,21	-64,23	1229,10
GPressure	565,14	161,58	455,46	672,61	-64,83	1224,13
Volume	870981,57	2065,10	870032,63	872328,72	854157,64	876008,56
PressAVG	568,93	4,10	566,47	571,57	555,68	582,75
GPressAVG	568,93	4,10	566,46	571,58	555,65	582,79

Tabela 5.7: Estatísticas da simulação etapas de equilíbrio e produção do sistema DM2.3



### 5.3.2 Análise das Propriedades Estruturais

#### Análise da Densidade

Utilizando o *software* GROMACS, usando a função `gmx density`, que recebe como parâmetro um arquivo de trajetórias, um arquivo PDB da estrutura e um nome de arquivo de saída, com os resultados realizou-se o cálculo da densidade. Para analisar somente o comportamento da densidade da estrutura lamelar de Tobermorita, foi passado como parâmetro da função do GROMACS a informação que selecionava apenas a estrutura lamelar.

Na Figura 5.26, é possível observar que ao longo da simulação essa grandeza sofre algumas oscilações e em alguns momentos pequenas estabilizações. As variações que ocorrem na densidade são ocasionadas devido a variações no volume da estrutura, dado que a massa do sistema se mantém constante devido aos *ensembles* utilizados na simulação. Dessa forma é possível verificar que ocorre um aumento na densidade da estrutura lamelar, indicando assim uma diminuição do volume devido serem grandezas inversamente proporcionais. Essa diminuição no volume pode ter sido ocasionada por uma possível condensação da estrutura na caixa de simulação, elevando assim a densidade da mesma.

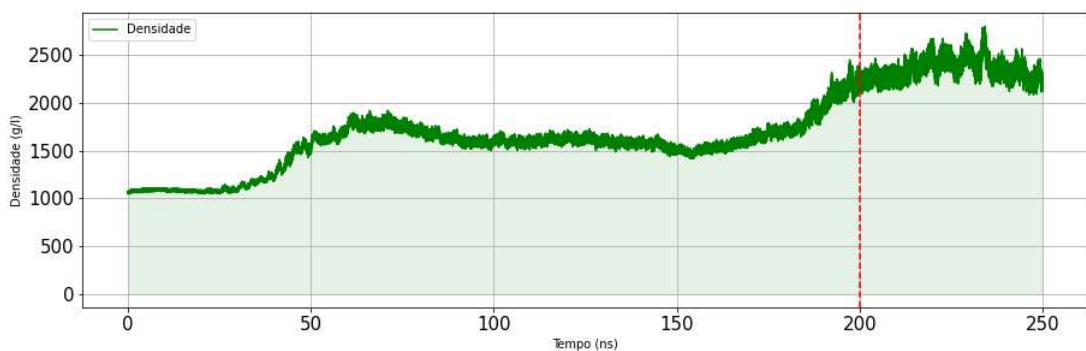


Figura 5.26: Densidade 250ns. A linha vertical delimita o fim da etapa de equilíbrio e início da etapa da dinâmica de produção. **Fonte:** Autor.

Agora analisando somente os últimos 50ns de simulação referentes à dinâmica de produção, é possível observar pela Figura 5.27 que a densidade se manteve estável, mostrando não ter variações drásticas na estrutura lamelar. Isso também é um indicador de que o volume da lamela de Tobermorita se manteve estável devido à relação entre essas

grandezas.

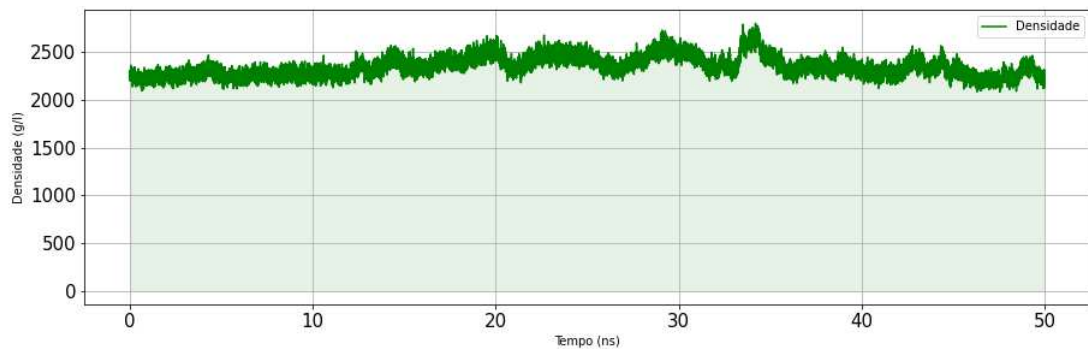


Figura 5.27: Densidade 50ns finais. **Fonte:** Autor.

### Volume da Estrutura Lamelar

Para avaliar o volume de uma determinada seleção o software GROMACS disponibiliza um parâmetro na função `gmx sasa` que além de calcular a superfície acessível ao solvente realiza o cálculo do volume. Dessa forma, dada uma trajetória, um arquivo da estrutura PDB e os parâmetros de saída nos retorna tais propriedades desejadas. Como seleção de estrutura de análise, foi escolhida a opção que analisava somente a estrutura lamelar da Tobermorita.

Como dito na subseção da análise de densidade, temos que os resultados lá obtidos corroboram com os resultados presentes na Figura 5.28 e 5.29. Na primeira é possível verificar que enquanto o gráfico da densidade ao longo dos 250ns da simulação sofre um aumento, o do volume sofre um decaimento até se estabilizar próximo nos 50ns finais referentes à etapa da dinâmica de produção.

Assim como visto na análise da densidade nos 50ns finais referentes à etapa de produção, é possível verificar também uma estabilidade no volume nesta etapa, indicando que nesta etapa em análise não houve grandes impactos estruturais na dinâmica de produção.

Esses resultados para a densidade e o volume nos indica que alguma deformação estrutural está ocorrendo com a estrutura lamelar, cabendo-nos avaliar outras propriedades como o raio de giro, o deslocamento de átomos extremos, deslocamento das lamelas externas que mais se deformam, o RMSF verificando os átomos que mais flutuam ao longo

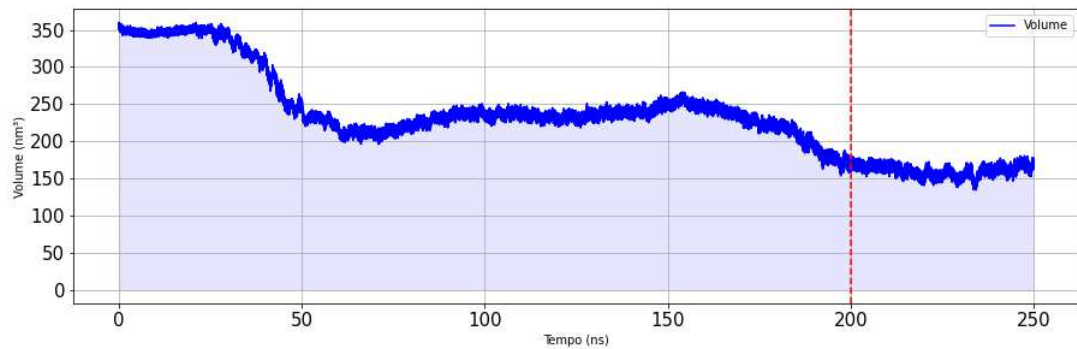


Figura 5.28: Volume da Lamela de Tobermorita 250ns. A linha vertical delimita o fim da etapa de equilíbrio e início da etapa da dinâmica de produção. **Fonte:** Autor.

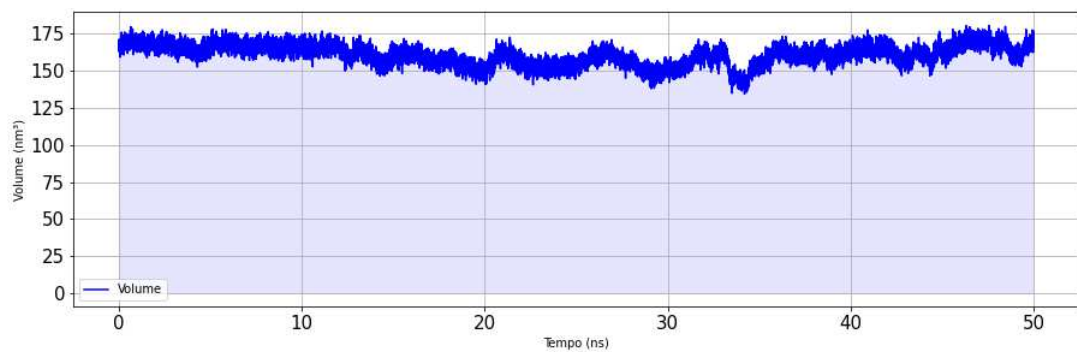


Figura 5.29: Volume da Lamela de Tobermorita 50ns finais. **Fonte:** Autor.

da simulação, o RMSD, a superfície acessível ao solvente e um cálculo da variação da quantidade de água interlamelar ao longo da simulação com o intuito de verificar e comprovar essas deformações estruturais.

### Análise do Raio de Giro da Lamela

O raio de giro, como dito no capítulo anterior, nos fornece informações sobre o comportamento da evolução da geometria da estrutura, dizendo se ela gira ou realiza movimentos periódicos de contração (onde a mesma se comprime) ou de expansão.

A Figura 5.30, mostra a evolução da estrutura na etapa de equilíbrio/produção. É possível de se observar que nos primeiro 50ns de simulação, o eixo X foi o que mais sofreu movimentações relacionadas a oscilações e rotações. Dos 50ns a 200ns, o eixo X se mantém praticamente estável com poucas oscilações ao ponto que os eixos Y e Z começam a sofrer grandes movimentações. A simulação mostra que neste intervalo de

tempo, a estrutura geométrica lamelar desenvolvida realiza uma rotação simultânea nos eixos Y e Z confirmando o que é mostrado no gráfico.

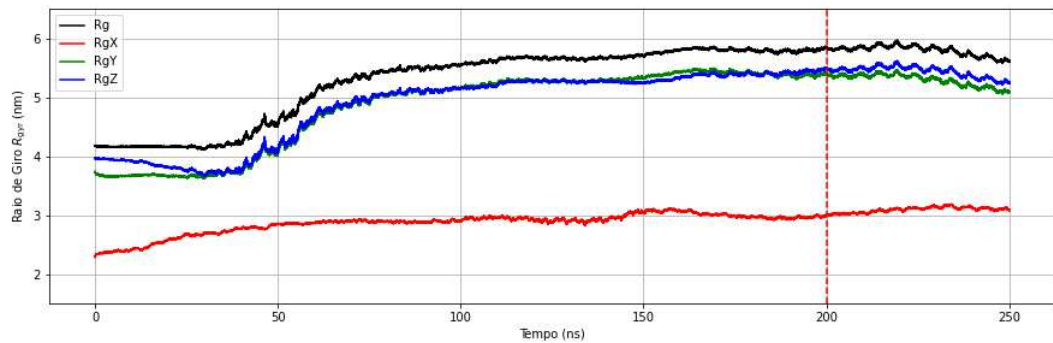


Figura 5.30: Raio de Giro. A linha vertical delimita o fim da etapa de equilíbrio e início da etapa da dinâmica de produção. **Fonte:** Autor.

Analisando ainda a Figura 5.30, dos 200ns a 250ns começa um processo de rotação nos eixos Y e Z no sentido contrário, mostrando que a estrutura continua se deformando, porém, com uma rotação ao contrário. Agora analisando somente os 50ns finais referentes a etapa de produção, na Figura 5.31, é possível observar com mais detalhes que há uma estabilidade nesses valores em questão, mas que há uma leve rotação acontecendo no eixo X em um sentido e nos eixos Y e Z no sentido reverso.

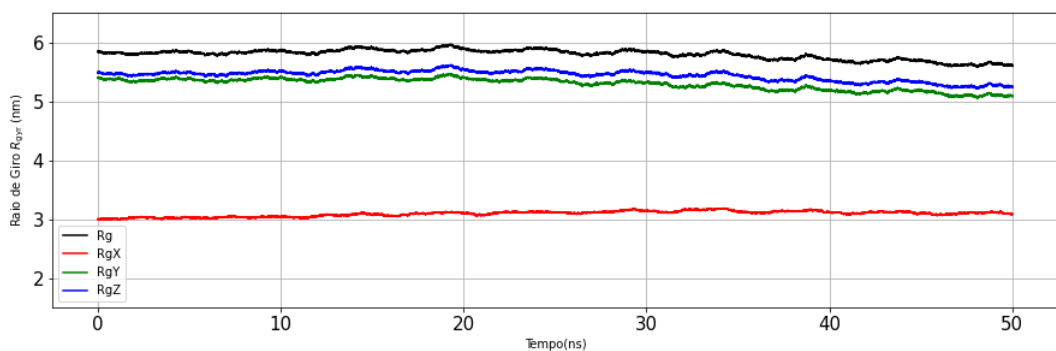
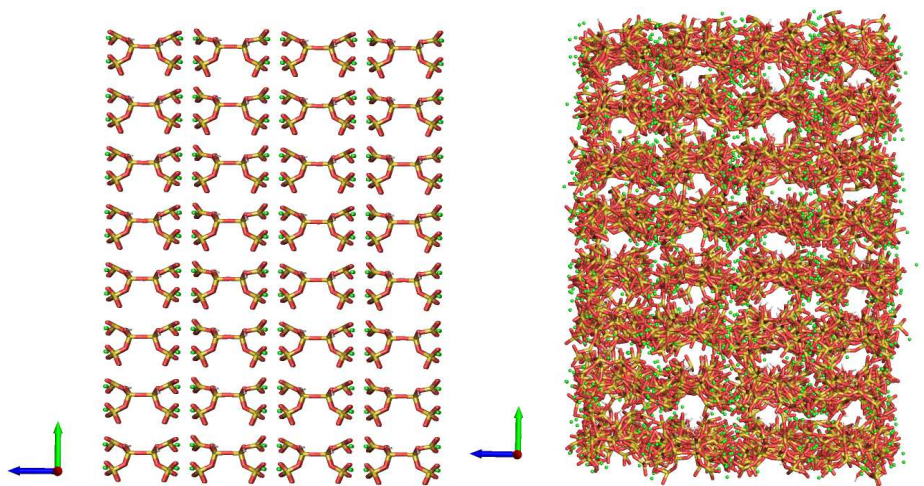


Figura 5.31: Raio de Giro dos últimos 50ns. **Fonte:** Autor.

Para comprovar que realmente há uma rotação como visto nos gráficos da análise do raio de giro, foi selecionado alguns *frames* dos primeiros 25ns que mostra exatamente o que é visto nos gráficos do raio de giro mostrando a rotação da estrutura em torno do eixo X. Para melhor visualizar essa rotação, o *link* <https://youtu.be/-aH-iaadGIA>

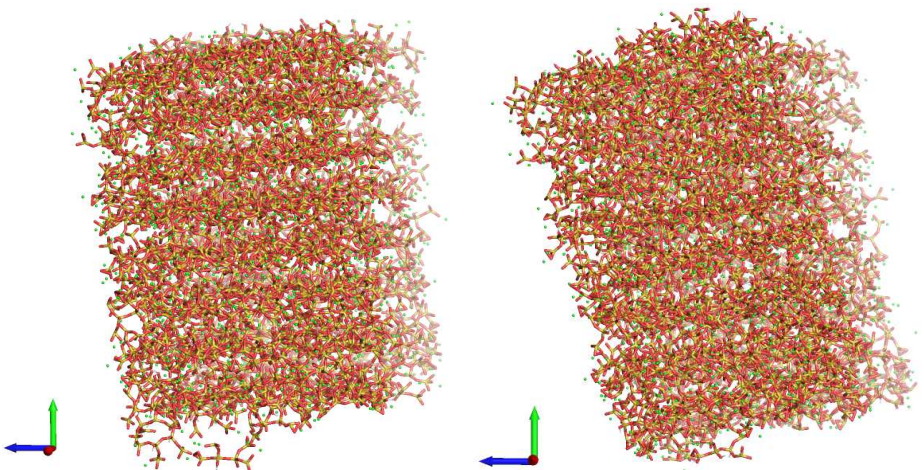


mostra em maiores detalhes o que ocorre em torno do eixo X.



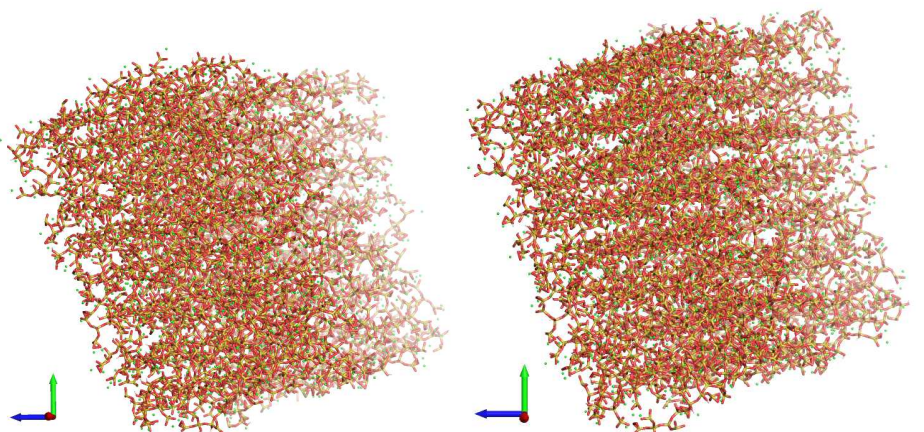
(a) Condição inicial do sistema

(b) Passo 2500/2500 dos primeiros 5ns de simulação etapa equilíbrio



(c) Passo 2500/2500 dos primeiros 10ns de simulação etapa equilíbrio

(d) Passo 2500/2500 dos primeiros 15ns de simulação etapa equilíbrio

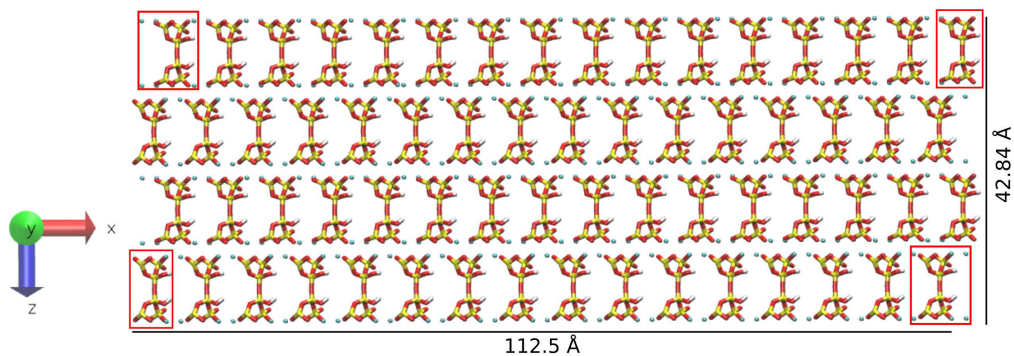


(e) Passo 2500/2500 dos primeiros 20ns de simulação etapa equilíbrio

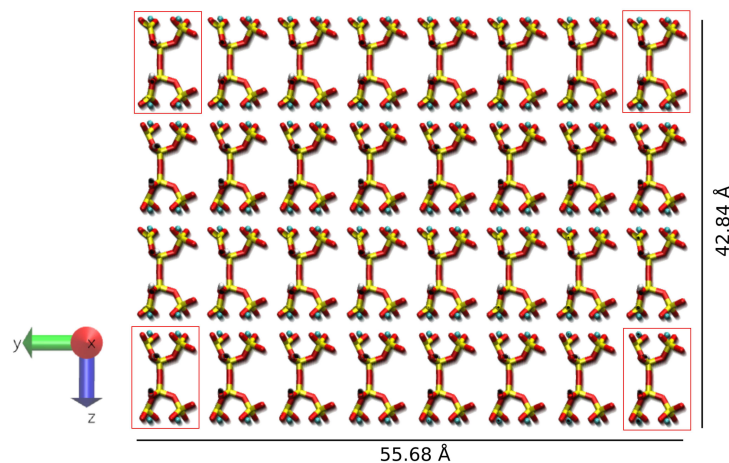
(f) Passo 2500/2500 dos primeiros 25ns de simulação etapa equilíbrio

### Deslocamento nos Eixos

Para verificar o quanto a estrutura se deslocou nos eixos X, Y e Z ao longo da simulação, através do VMD, foram selecionados átomos das extremidades da lamela para computar a distância entre tais átomos em toda a trajetória de simulação. Dessa forma, para avaliar o deslocamento no eixo X os átomos TOB4512:014 e TOB5112:014 foram selecionados com uma distância de aproximadamente 112,5Å. No eixo Y, foram selecionados os átomos TOB5112:014 e TOB632:05 com uma distância aproximada de 55,68Å e por fim no eixo Z foram escolhidos os átomos TOB5112:014 e TOB5191:015 com 42,48Å de distância. A Figura 5.3.2, mostra em detalhes as distâncias iniciais para esse cálculo.



(g) Vista Frontal



(h) Vista Lateral

Figura 5.32: Vistas frontal e lateral da lamela para o cálculo do deslocamento nos eixos. Os retângulos em vermelho mostram quais estruturas foram selecionadas para essa análise. **Fonte:** Autor.

Com os átomos selecionados, utilizando o *plugin* PBCTools do VMD

(HUMPHREY W.; SCHULTEN, 1996) foi aplicado à trajetória de toda a simulação a

função `unwrap` que “desempacota” as trajetórias dos átomos. Com a evolução do sistema, alguns átomos começam a ser representados do outro lado da caixa de simulação devido às condições periódicas de contorno, dessa forma, essa função refaz a trajetória do átomo para a posição original, ou seja, para a posição que ele estaria se não fosse aplicado as condições de contorno.

Como dito, analisar a simulação inteira no computador é uma tarefa impraticável devido às limitações de memória e o tamanho dos arquivos de trajetória. Para contornar isso a estratégia realizada foi a de analisar de 5 em 5ns, concatenando todos os arquivos ao final para a obtenção do resultado geral dos deslocamentos. A Figura 5.33, mostra os deslocamentos que os átomos de referência sofreram ao longo da simulação.

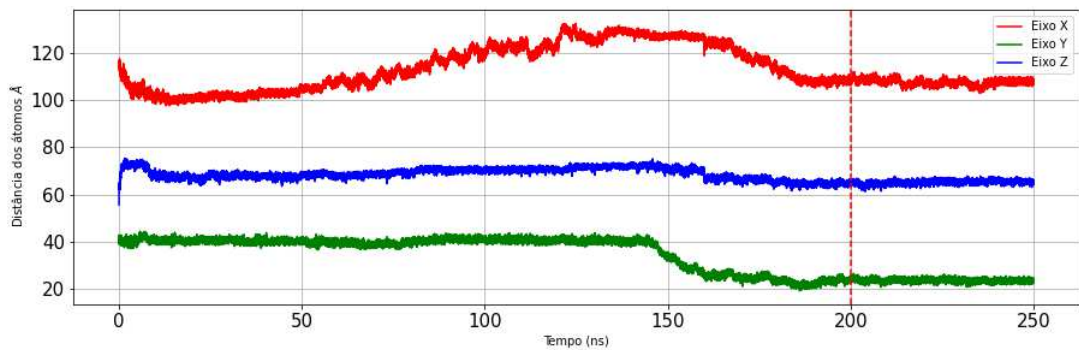


Figura 5.33: Distância de átomos extremos da estrutura lamelar 250ns. **Fonte:** Autor.

É possível verificar que os átomos de referência do eixo X sofrem dos 50 a 150ns um deslocamento bastante expressivo, indicando que o eixo X nesse intervalo sofre uma dilatação, porém, por volta dos 160ns, começa a realizar uma compressão voltando para uma distância próxima da distância inicial de 112,5Å mantendo-se assim estável na etapa de produção.

Os átomos de referência do eixo Y, se mantém estáveis do início até por volta dos 145ns de simulação, quando a partir desse momento, sofre uma aproximação dos átomos de referência, indicando uma compressão no eixo Y.

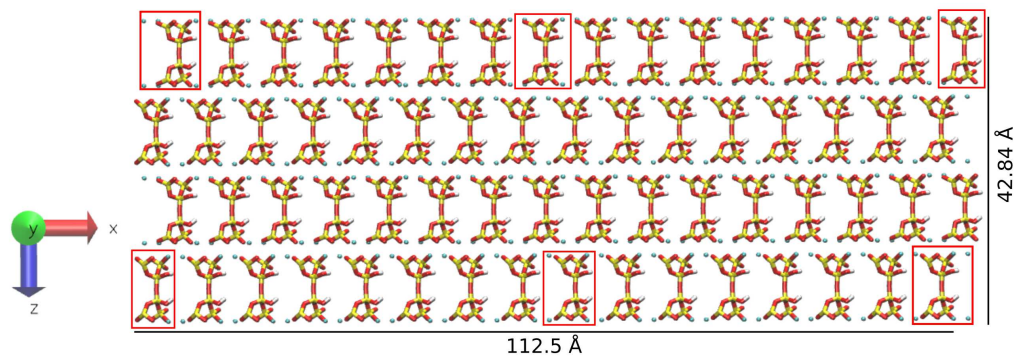
Já a distância dos átomos do eixo Z, se mantém estáveis durante toda a simulação com uma leve aproximação dos átomos de referência, nada muito intenso, indicando que nesse eixo, não houve nem dilatação, nem compressão, mantendo praticamente a mesma distância dos átomos de referência se comparados à distância inicial.



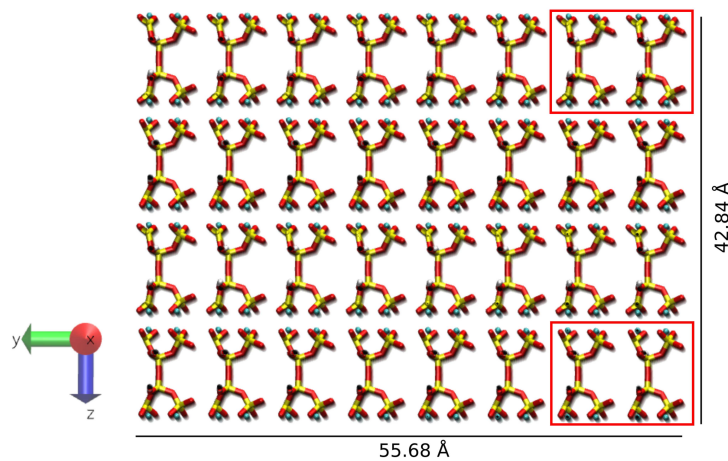
Esses resultados complementam a informação dada pelo raio de giro e mostram que além de girar há deslocamentos nos eixos causando uma compressão no eixo Y, podendo esta ser a responsável pela diminuição do volume da estrutura e aumentando a densidade da estrutura a partir dos 150ns.

### Deslocamento das Lamelas Mais Deformadas

Ao analisar a simulação, foi observado que duas lamelas se deformaram bastante e por esse motivo foi realizado o mesmo procedimento descrito na subseção anterior para essas lamelas. A Figura 5.3.2, mostra em detalhes as estruturas de referência para essa análise.



(a) Vista Frontal



(b) Vista Lateral

Figura 5.34: Vistas frontal e lateral da lamela para o cálculo do deslocamento nos eixos das lamelas que mais se deformaram. Os retângulos em vermelho mostram quais estruturas foram selecionadas para essa análise. **Fonte:** Autor.

Dessa maneira, foram selecionados seis pares de átomos de referência para verificar o deslocamento entre átomos vizinhos dessas duas lamelas em análise. Sendo assim,



os átomos escolhidos para analisar o deslocamento foram os de oxigênio centrais da Tobermorita, pois os átomos das extremidades da Tobermorita eram mais propensos a terem uma maior movimentação durante a simulação, o que poderia dificultar essa análise ao longo da dinâmica.

As distâncias entre as lamelas em questão são referentes ao eixo Y, com isso, os átomos selecionados para serem analisados ao longo da simulação foram respectivamente na parte inferior TOB11:09 -- TOB651:09, TOB611:09 -- TOB1251:09 e TOB251:09 -- TOB891:09 e na parte superior TOB632:09 -- TOB1272:09, TOB352:09 -- TOB992:09 e TOB32:09 -- TOB672:09

Com essas seleções realizadas, a Figura 5.35 e 5.36 mostram o deslocamento destes átomos de referência ao longo da simulação. Para melhor visualizar os átomos das duas lamelas mais deformadas usadas como referência para este cálculo, o *link* (<https://youtu.be/9ZOv17NfUdw>) fornece uma animação tridimensional para melhor verificar essa deformação.

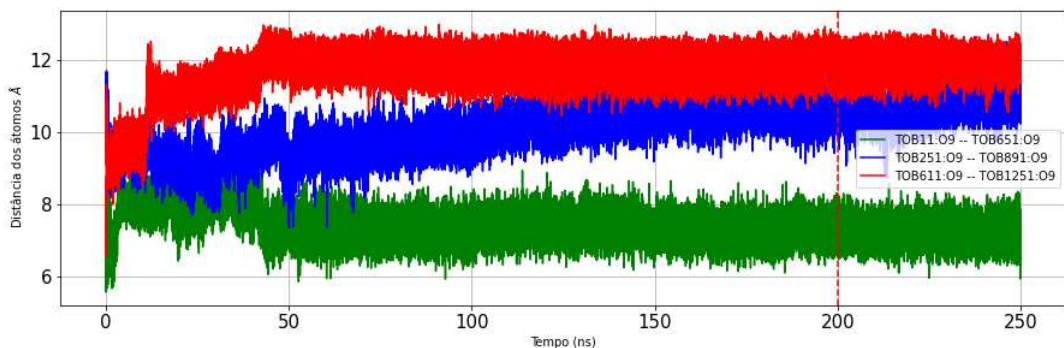


Figura 5.35: Distância de átomos da parte inferior das lamelas mais deformadas ao longo dos 250ns. **Fonte:** Autor.

Destes gráficos é possível verificar que dois dos seis pares de átomos sofrem um deslocamento bastante expressivo, mostrando que as duas lamelas em análise em um dos lados sofre um distanciamento tanto na parte inferior quanto na superior, sendo nesta última a que possui um maior distanciamento. Mesmo com um deslocamento bastante expressivo ao longo da simulação, pode-se verificar que na etapa de produção houve uma estabilização da distância entre os átomos da lamela, mostrando não ter variações maiores até o final da dinâmica.

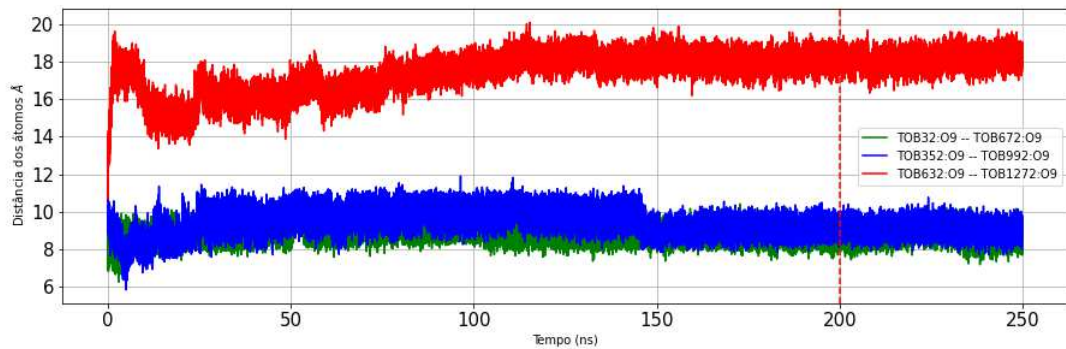


Figura 5.36: Distância de átomos da parte superior das lamelas mais deformadas ao longo dos 250ns. **Fonte:** Autor.

### Flexibilidade e Desvios dos Átomos da Lamela

Avaliando a raiz do desvio médio quadrático RMSD da lamela na dinâmica de produção pode-se ver que pela Figura 5.37 mostra que há um pequeno desvio da estrutura lamelar com relação à estrutura presente na condição inicial de referência. Dessa forma, para avaliar onde essas variações ocorreram fez-se a análise do RMSF que mostra a flutuação dos átomos ao longo da dinâmica.

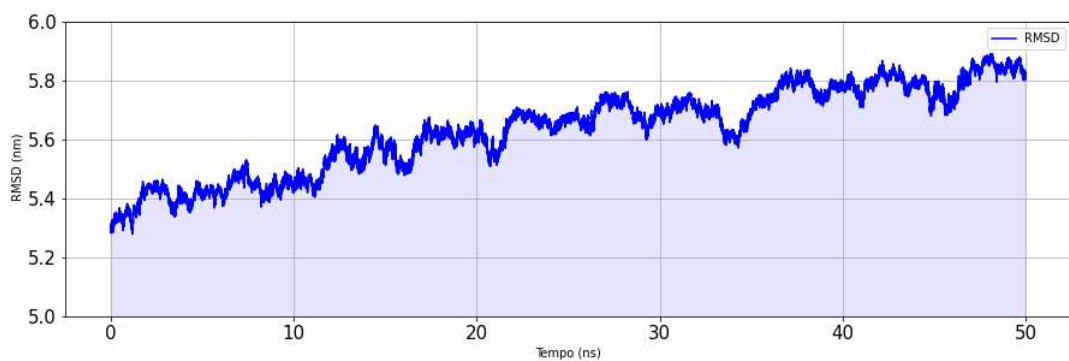
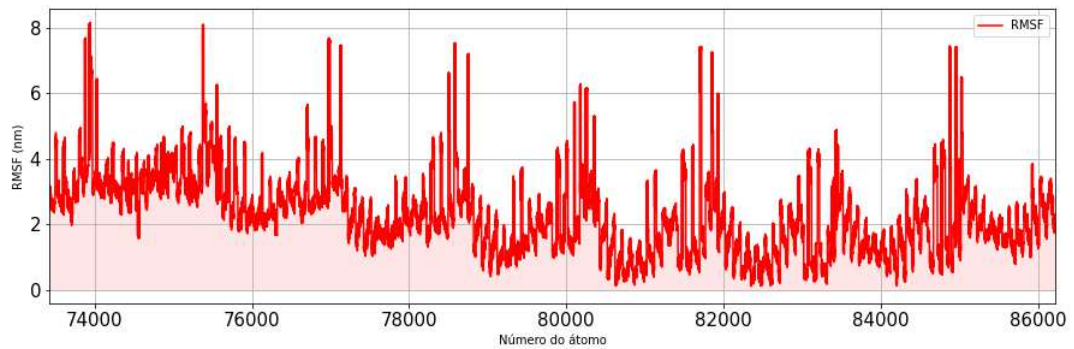


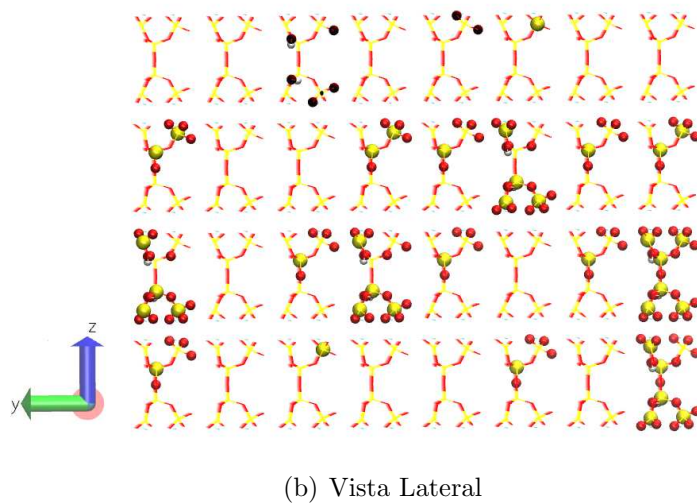
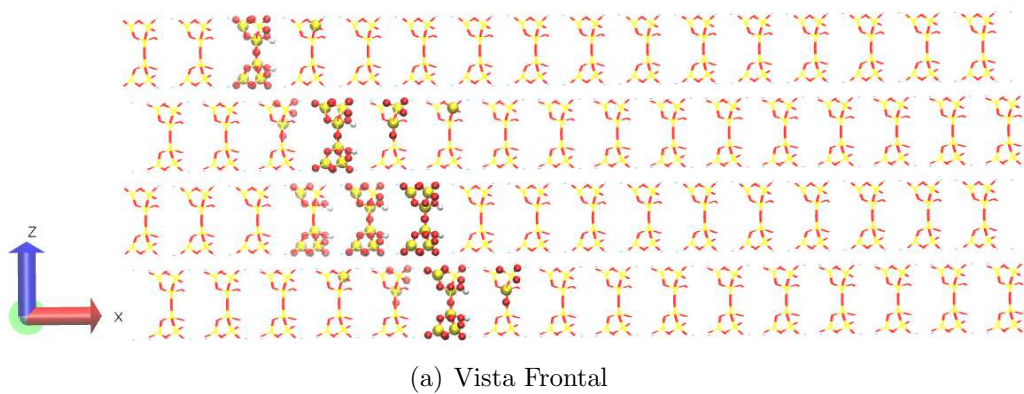
Figura 5.37: RMSD dos 50ns finais. **Fonte:** Autor.

A Figura 5.38, mostra os átomos que mais sofreram flutuações ao longo de toda a dinâmica. Dessa forma, fazendo a análise dos dados, foi extraído os índices de todos os átomos que possuíam uma flutuação média maior que 6nm.

É interessante observar que ao longo da simulação houve uma certa periodicidade com aproximadamente 8 grandes picos sendo um em menor magnitude. A fim de observar os átomos presentes nestes picos, realizou-se uma seleção de todos os átomos que tiveram

Figura 5.38: RMSF 250ns. **Fonte:** Autor.

flutuação média maior que 6nm. Ao todo, cerca de 180 átomos foram selecionados e identificados, podendo ser visualizados na Figura 5.3.2. Para melhor visualizar os átomos mais flexíveis da estrutura lamelar, o *link* <<https://youtu.be/9QvvQNnawKA>> fornece uma animação tridimensional destes átomos.

Figura 5.39: Vistas frontal e lateral da lamela para exibição dos átomos mais flexíveis da estrutura lamelar. **Fonte:** Autor.

Das imagens e animação, pode-se verificar que em praticamente em todas as folhas lamelares se teve átomos com flutuações acima de 6nm, mostrando que nesses locais, os átomos sofreram grandes oscilações em sua estrutura. Da Figura 5.3.2 (b), é possível verificar que não se teve átomos selecionados, indicando assim que nessa folha lamelar não obteve picos de flutuação média acima de 6nm sendo este local onde houve o menor pico presente na Figura 5.38 referente aos átomos de índices entre 82.000 e 84.000 com flutuações médias próximas de 4nm.

### Superfície Acessível ao Solvente (SASA)

Para fazer a análise da superfície acessível ao solvente, foi usado o *software* GROMACS através da função `gmx sasa`. Dessa forma, foi selecionado somente a estrutura lamelar da Tobermorita para verificar o quão exposta ela fica ao solvente ao longo da simulação. É possível verificar que até os 150ns de simulação, há uma crescente curva na Figura 5.40 indicando uma maior exposição lamelar ao solvente.

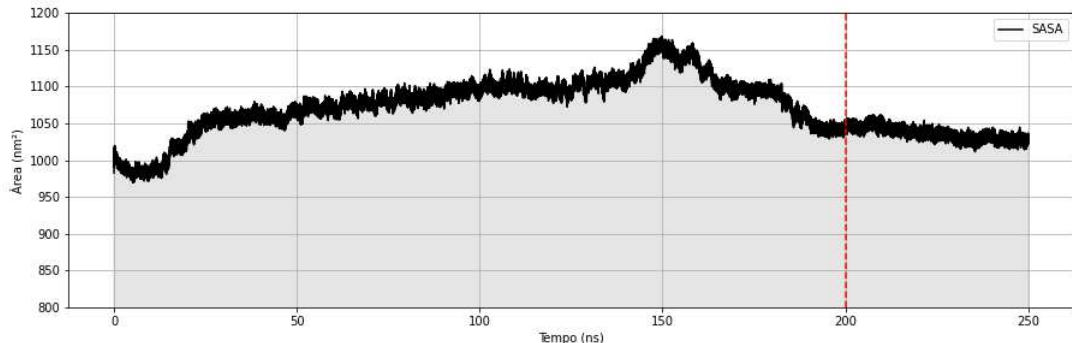


Figura 5.40: Superfície Acessível ao Solvente 250ns. **Fonte:** Autor.

Após os 150ns de simulação acontece uma diminuição dessa exposição mostrando um decaimento da área acessível até uma pequena estabilização vista nos últimos 50ns de simulação que pode ser visto na Figura 5.41.

Para investigar o motivo deste decaimento da área da superfície acessível ao solvente a partir dos 150ns, fui sugerido investigar a quantidade de água interlamelar ao longo da simulação para verificar se estas águas estavam saindo das lamelas, e isso pode ser visto na Figura 5.42.

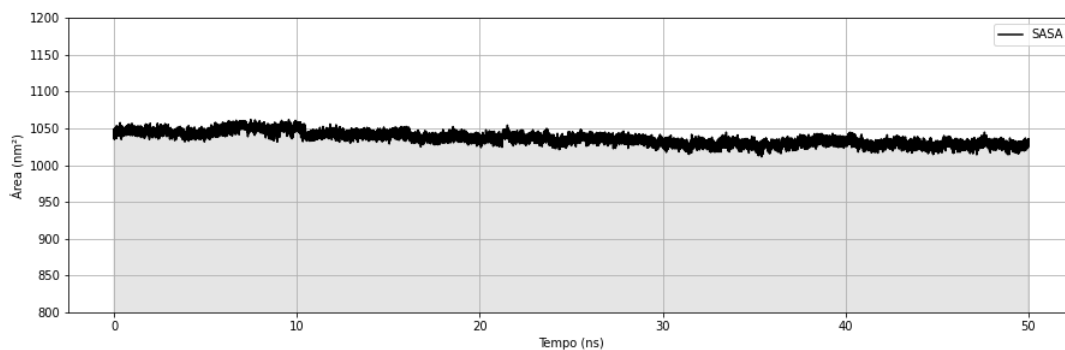


Figura 5.41: Superfície Acessível ao Solvente 50ns finais. **Fonte:** Autor.

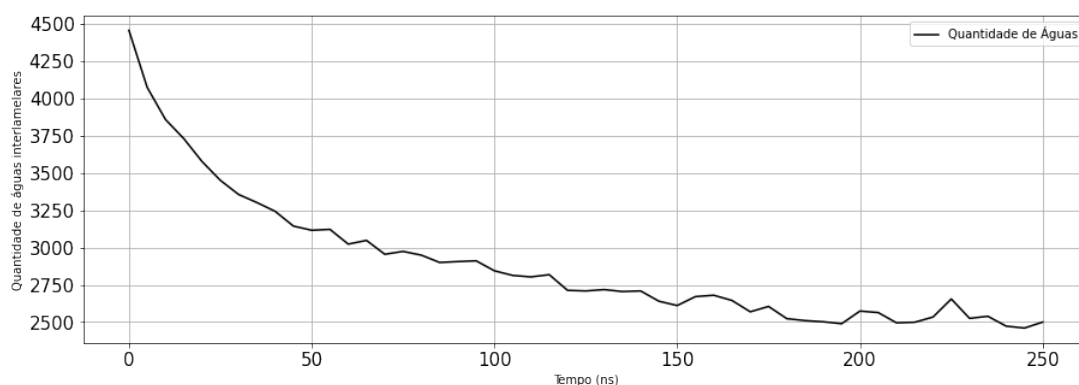


Figura 5.42: Quantidade de Águas Interlamelares. **Fonte:** Autor.

De fato, é possível verificar que as águas interlamelares vão sendo expulsas ao longo do tempo de simulação, indicando que a estrutura lamelar vai se desidratando. Para melhor visualizar essa desidratação da lamela, o *link* ([https://youtu.be/H\\_MS\\_iktxMg](https://youtu.be/H_MS_iktxMg)) mostra, em maiores detalhes, que o distanciamento das lamelas mais deformadas visto anteriormente, induz um deslocamento das águas interlamelares. Esses resultados obtidos corroboram com o que é descrito em (S, 1999a) que diz que ao elevar a temperatura, a Tobermorita 14Å que possui camadas complexas e separadas por folhas ricas em água, perde parte da molécula de água ao ser aquecida por volta de 80 a 100°C diminuindo a distância entre as camadas transformando-se em Tobermorita 11Å.

A estrutura em análise neste trabalho é a Tobermorita 11Å, e sobre ela, (S, 1999a) diz que um novo aquecimento de até 300°C induz novamente um encolhimento estrutural diminuindo ainda mais as distâncias entre as camadas, transformando-as na Tobermorita 9Å. A Temperatura utilizada neste trabalho como já foi dito foi de 80°C que é muito abaixo da temperatura de transformação da Tobermorita 11Å para a de 9Å,

---

porém os resultados mostram que de fato a estrutura resultante é desidratada e não possui tal encolhimento.

## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho se trata de um estudo inicial sobre os efeitos de altas temperaturas e pressões impostas em simulações de dinâmica molecular da Tobermorita, simulando o cenário das condições dessa estrutura em região de pré-sal. Com a estrutura da Tobermorita encontrada na literatura, foi possível modelar geometricamente uma estrutura lamelar como proposto inicialmente, criar uma parametrização para o campo de forças do CHARMM, preparar um sistema de simulação com parâmetros reais e simular a estrutura via dinâmica molecular.

Dessa forma, com a análise dos resultados da simulação foi possível concluir que a parametrização proposta foi validada, podendo ser verificada com a estabilidade do sistema ao longo de toda a simulação. Foi possível observar que a estrutura lamelar criada, sofre deformações estruturais com relação a torções e deslocamentos, que ocasionaram em variações em propriedades como o raio de giro, deslocamentos estruturais, volume, densidade e superfície acessível ao solvente.

O efeito da alta temperatura, também pôde ser visto com a desidratação da estrutura, podendo ser observado com a perda de águas interlamelares ocasionadas pelo deslocamento e distanciamento entre as lamelas que mais se deformaram. Com o RMSF, foi possível verificar uma periodicidade com cerca de 180 átomos com variações acima de 6nm, mostrando quais átomos eram os mais flexíveis na estrutura lamelar. Com isso, é possível concluir que todos os objetivos propostos para a confecção deste trabalho foram atendidos, obtendo resultados interessantes sobre as propriedades estruturais da estrutura lamelar da Tobermorita em condições similares às encontradas na região do pré-sal.

## Bibliografia

- A., B. I. Propriedades estruturais e dinâmicas de misturas líquidas binárias associativas. tese de doutorado, instituto de química - universidade estadual de campinas / brasil. In: . [S.l.: s.n.], 1999.
- ALLINGER., N. L. Allinger's molecular mechanics research lab (home of mm2/mm3/mm4force field). In: *Disponível em : <http://europa.chem.uga.edu>*. [S.l.: s.n.], 2020.
- ALLOUCHE, A.-R. Gabedit—a graphical user interface for computational chemistry softwares. In: *Journal of computational chemistry, Wiley Online Library*. [S.l.: s.n.], 2011. (1, v. 32), p. 174 – 182.
- ANTÔNIO, V. H. B. e. a. Propriedades do cimento portland e sua utilização na odontologia: revisão de literatura. In: *Pesquisa Brasileira em Odontopediatria e Clínica Integrada, v. 7, n. 1*. [S.l.: s.n.], 2007. p. 89–94.
- BROOKS B. R., B. R. E. O. B. D. S. D. J. S. S. e. K.-p. M. Charmm: a program for macromolecular energy minimization and dynamics calculation. In: *Journal of Computational Chemistry*. [S.l.: s.n.], 1983. p. 4(2):187–217.
- CARVALHO, A. G. Dinâmica molecular aplicado à análise estrutural da hipoxantina-guanina-xantina fosforibosil transferase de *Plasmodium falciparum*. In: *Dissertação de Mestrado*. [S.l.: s.n.], 2015.
- CARVALHO, R. Estudo do comportamento estrutural de agregados de um análogo triazólico de miltefosina por dinâmica molecular. In: *Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Computacional da Universidade Federal de Juiz de Fora*. [S.l.: s.n.], 2019.
- CONG X. KIRKPATRICK, R. Si mas nmr study of the structure of calcium silicate hydrate,. In: *Adv. Cem. Bas. Mat.* [S.l.: s.n.], 1996. v. 3, p. 144–156.
- COSTA, L. T. Simulação computacional de eletrólitos poliméricos baseados em poli (oxi-etileno) e líquidos iônicos. In: *Dissertação (Doutorado em Química) Universidade de São Paulo*. [S.l.: s.n.], 2007.
- D., B. Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations. In: *ISSN 0021999*. [S.l.: s.n.], 1976. v. 20, p. 130–139.
- DEVELOPMENT, W. B. C. F. S. Cement technology roadmap 2009: Carbon emissions reductions up to 2050. In: *Disponível em: <http://www.wbcsd.org>* Acesso em: 3 mar. 2020. [S.l.: s.n.], 2009.
- E. RIVEREAU, L. S. A.-H. L. A durability of hardened portland cement paste used for oil well cemen-ting. In: *Em Oil Gás Science and Technology*. [S.l.: s.n.], 2007. v. 62, p. 335–345.
- F., C. Tópicos de matéria condensada blanda. In: *Dinâmica Molecular*. [S.l.: s.n.], 2011.



- FORMIGLI, J. Pre-salt reservoirs offshore brazil: perspectives and challenges. In: . [S.l.: s.n.], 2007.
- FREIRE, J. A. Desenvolvimento de um visualizador/editor 3d de moléculas, monografia de graduação, departamento de ciências da computação, universidade federal de lavras, lavras, minas gerais, brasil. In: . [S.l.: s.n.], 2002.
- GMIRA, A. Etude texturale et thermodynamique d'hydrates modèles du ciment. In: *Tese de Doutorado, Université d'Orleans*. [S.l.: s.n.], 2003. p. 217.
- GONZÁLES, M. Force fields and molecular dynamics simulations. In: . [S.l.: s.n.], 2011. v. 12, p. 169–200.
- GRIFFITH J., L. G. Foam cement engineering and implementation for ce-ment sheath integrity at high temperature and pressure. emiacd/spe drilling conference, texas. In: . [S.l.: s.n.], 2004.
- G.S., O. Análise da interação molecular proteína-herbicida através de simulação computacional: aplicação no desenvolvimento de nanobiossensores. In: *Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos*. [S.l.: s.n.], 2013. p. 110.
- GUNSTEREN W. F.; BERENDSEN, H. J. C. V. A leap-frog algorithm for stochastic dynamics. In: *Molecular Simulation, Taylor Francis*. [S.l.]: ISSN 0892-7022., 1988. v. 1, p. 173–185.
- GUNSTEREN W. F. E BERENDSEN, H. J. C. V. Gromos-87 manual. biomos bv nijmegen 4, 9747 ag groningen, the netherlands. In: . [S.l.: s.n.], 1987.
- H.D., K. C. M. Crystal structure of tobermorite. In: . [S.l.]: Nature, 1956. p. 177:390–391.
- HESS, M. A. D. van der S. E. L. B.; TEAM the GROMACS development. Gromacs user manual version 2019, disponível em: <http://www.gromacs.org>. In: . [S.l.: s.n.], 2019.
- H.F.W., T. Cement chemistry. In: . [S.l.: s.n.], 1998. p. 459.
- HUMPHREY W., D. A.; SCHULTEN, K. Vmd: visual molecular dynamics. In: . [S.l.]: Journal of molecular graphics, 1996. p. 33–38.
- IKEMATSU, L. A. L. P. A influência da temperatura na desforma do concreto. In: . [S.l.: s.n.], 2018.
- JAMES, J. P. Mopac2016 - molecular orbital package. In: . [S.l.]: Stewart Computational Chemistry, 2016.
- K, H. W. D. e S. Vmd: visual molecular dynamics. In: *Journal of molecular graphics*. [S.l.: s.n.], 1996. p. 33–38.
- KIRKPATRICK R. J.; YARGER, J. M. P. P. Y. C. X. Raman spectroscopy of c-s-h, tobermorite, and jennite. In: *Advanced Cement Based Materials*. [S.l.: s.n.], 1997. v. 5, p. 93–99.
- M., H. Preliminary notice of substances which may prove to be new minerals. In: . [S.l.]: Mineral, 1880. p. 4:117–123.
- MAGAZINE. Water condition purification. In: *Disponível em: <<https://www.lennotech.com/composition-seawater.htm>>*. [S.l.: s.n.], 2005.

MISHRA ASLAM KUNHI MOHAMED, D. G. H. M. T. J. R. S. A. G. K. S. G. L. T. H. H. R. P. A. C. v. D. S. C. P. R. J. F. P. B. R. K. cemff: A force field database for cementitious materials including validations, applications and opportunities, cement and concrete research. In: . [S.l.: s.n.], 2017. v. 102, p. 68–89.

NAMBA V. B. DA SILVA, C. H. T. P. d. S. A. M. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. In: . [S.l.]: Eclética Química, 2008. v. 33.

NELSON E., G. D. Well cementing. In: . [S.l.: s.n.], 2006.

OBRA, M. da. Cimento portland rs é a melhor solução para ambientes agressivos. In: *Disponível em: <https://www.mapadaobra.com.br/inovacao/cimento-portland-rs-e-a-melhor-solucao-para-ambientes-agressivos/>*. [S.l.: s.n.], 2017.

PAULA, J. N. de. Comportamento reológico e mecânico de pastas de cimento fabricado com nanotubos de carbono crescidos em clínquer para poços de petróleo. In: *Tese de Doutorado*. [S.l.: s.n.], 2014.

PELISSER F.; GLEIZE, P. J. P.; PETERSON, M. Síntese de complexos de silicato de cálcio hidratado/polímeros. In: . [S.l.]: Rev. IBRACON Estrut. Mater. [online]. 2011, vol.4, n.5, 2011. p. 702–708.

PELLENQ R.J.-M.; VAN DAMME, H. Why does concrete set? the nature of cohesion forces in hardened cement-based material. In: . [S.l.]: MRS Bulletin,, 2004. p. 319–323.

PHILLIPS DAVID J. HARDY, J. D. C. M. J. E. S. J. V. R. R. C. B. R. B. G. F. J. H. W. J. R. M. M. C. R. M. B. K. R. R. D. S. A. S. Y. W. B. R. A. A. Z. L.-S. L. V. K. K. S. C. C. J. C.; TAJKHORSHID., E. Scalable molecular dynamics on cpu and gpu architectures with namd. In: . [S.l.]: Journal of Chemical Physics, 2020.

P.K., M. P. M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. In: . [S.l.: s.n.], 1994. p. 537p.

PORTLAND, A. B. C. Guia básico de utilização do cimento portland. disponível em <http://solucoesparacidades.com.br/wp-content/uploads/2012/11/28-guia-basico-de-utilizacao-do-cimento-portland.pdf>. ultimo acesso em 29 de janeiro de 2020. In: . [S.l.: s.n.], 2002.

PUGLIESI, N. Cimento: diferentes tipos e aplicações. associação brasileira de cimento portland. In: *Disponível em: <https://www.abcp.org.br/cms/imprensa/artigos/cimento-diferentes-tipos-e-aplicacoes/>*. Acesso em: 14 de ago. de 2019. [S.l.: s.n.], 2018.

RIO, P. 21310\_5.pdf. In: . [S.l.]: Disponível em: [http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/21310/21310\\_5.PDF](http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/21310/21310_5.PDF), 2020.

RODRIGUES, C. R. Cadernos temáticos de química nova na escola. In: *Processos Modernos no Desenvolvimento de Fármacos: Modelagem Molecular*. [S.l.: s.n.], 2001. p. 43–49.

RODRIGUES, L. H. C. H. Análise da incorporação do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais tratado termicamente na composição do cimento portland. In: *Dissertação de Mestrado*. [S.l.: s.n.], 2018.

S, B. E. A. M. The real structure of tobermorite 11 $\text{\AA}$ : normal and anomalous forms, od character and polytypic modifications. In: . [S.l.]: Mineral, 1999. p. 84:1613–1621.

- S, B. E. A. M. Tobermorites: their real structure and order-disorder(od) character. In: . [S.l.]: Mineral, 1999. p. 84:1613–1621.
- S., H. The crystal structure of the 11 Å natural tobermorite  $ca_{2.25}[si_{3o}7.5(oh)_{1.5}] \cdot 2h_2o$ . In: . [S.l.: s.n.], 1981. p. 154:189–198.
- SANTOS, B. J. Modificações morfológicas e estruturais de pastas de cimento aditivadas com termofixos a base de epóxi para utilização em poços de petróleo. In: *Dissertação de mestrado*. [S.l.: s.n.], 2006.
- SCHRODINGER, L. The PyMOL molecular graphics system, version 1.8. In: . [S.l.: s.n.], 2015.
- SEAWATER, M. M. of. Mineral makeup of seawater. In: *Disponível em <https://web.stanford.edu/group/Urchin/mineral.html>, 28 de Janeiro de 2020*. [S.l.: s.n.], 2019.
- SILVA, C. G. Nanociência nanotecnologia. In: . [S.l.]: Disponível em <http://www.comciencia.br>. Acesso em: fevereiro 2020. SILVERSTEIN, R. M. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos., 2002. p. 85–119.
- SILVA, C. G. da. O que é nanotecnologia? In: . [S.l.]: Disponível em: <https://www.comciencia.br/dossies-1-72/reportagens/nanotecnologia/nano10.htm#:~:text=O%20objetivo%20da%20nanotecnologia%2C%20seguindo,e%20manipular%20%20C3%20A1tomos%20e%20mol%20C3%20A9culas.>, 2002.
- SMITH, W. F.; HASHEMI, J. Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais. In: . [S.l.: s.n.], 2013.
- SOUZA, R. Pré-sal no brasil. In: *Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/brasil/presal.htm>, Acesso em 16 de Novembro de 2020*. [S.l.: s.n.], 2020.
- TAVARES A.; LUIZ, N. Cimento portland composto e cimento portland pozolânico - propriedades físico-mecânicas e de durabilidade. itapessoca agroindustrial s.a., goiânia. In: . [S.l.: s.n.], 1997.
- TAYLOR, H. Cement chemistry. In: *Academic Press*. [S.l.: s.n.], 1992.
- THOMAS, J. e. a. Fundamentos de engenharia de petróleo. In: . [S.l.]: Interciência, 2001.
- VERLET. L. computer "experiments" on classical fluids. ii. equilibrium correlation functions. In: . [S.l.: s.n.], 1968. v. 165, p. 201–214.
- WEINER S. J., K. P. A. C. D. A. S. U. C. G. C. A. G. P. S. e. W. P. A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins. In: *Journal of the American Chemical Society*. [S.l.: s.n.], 1984. p. 106:765–784.
- ZHU YING-JIE GUO, X. . S. T.-K. calcium silicate-based drug delivery systems. expert opinion on drug delivery. 14. 10.1080/17425247.2016.1214566. In: . [S.l.: s.n.], 2016.

# A Apêndice

## A.1 Apêndice A.1 - Parametrização da Tobermorita

---

### Algoritmo de Parametrização das Lamelas de Tobermorita

---

```

1 package require psfgen
2 #Arquivos de topologia e parametrizacao da Tobermorita
3 topology tob11_mopac_pm3_optimization_edit_charges.top
4 topology top_all27_prot_lipid_na.inp
5 #Arquivo de coordenadas da Tobermorita
6 mol new lamela16X2X8.pdb
7 set seltxt all set nres [llength [lsort - unique - interger[[atomselect top
8 $seltxt] get residue]]]
9 for {set i 0} {$i < $nres} {incr i} {
10 set res [atom select top ''fragment $i"]
11 $ writepdb ./tmp/fragment$i.pdb}
12 set nseg 1
13 foreach pdb [lsort [ glob ./tmp/*.pdb]] {
14 set segid V$nseg{
15 first NONE
16 lst NONE
17 pdb $pdb
18 }
19 coordpdb $pdb $segid
20 incr nseg
21 }
22 guesscoord
23 writepsf mergedpdb.psf
24 writepdb mergedpdb.pdb

```

---

## A.2 Apêndice A.2 - Arquivo de Parametrização da Tobermorita

```
!=====!  
!  
! Parameter file generated by the Force Field ToolKit (ffTK)  
!  
!  
! For additional information, see:  
!  
! http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/plugins/fftk  
!  
! http://www.ks.uiuc.edu/Research/fftk  
!  
!  
! Authors:  
!  
! Christopher G. Mayne  
!  
! Beckman Institute for Advanced Science and Technology  
!  
! University of Illinois, Urbana-Champaign  
!  
! http://www.ks.uiuc.edu/ mayne  
!  
! mayne@ks.uiuc.edu  
!  
!  
! James C. Gumbart  
!  
! Georgia Institute of Technology  
!  
! http://simbac.gatech.edu  
!  
! gumbart_physics.gatech.edu  
!  
!  
! If you use parameters developed using ffTK, please cite:  
!  
! C.G. Mayne, J. Saam, K. Schulten, E. Tajkhorshid, J.C. Gumbart. J. Comput.  
Chem. 2013, 34, 2757-2770.  
!  
!  
!=====!  
BONDS  
!  
!V(bond) = Kb(b - b0)**2  
!  
!  
!Kb: kcal/mole/A**2
```

```
!b0: A
!
!atom type Kb b0
!
Si OSiSi 302.000 1.698 !
Si OSi 302.000 1.698 !
Si OSiH 325.000 1.68 !
OSiH HSiO 566.000 0.975 !
ANGLES
!
!V(angle) = Ktheta(Theta - Theta0)**2
!
!V(Urey-Bradley) = Kub(S - S0)**2
!
!Ktheta: kcal/mole/rad**2
!Theta0: degrees
!Kub: kcal/mole/A**2 (Urey-Bradley)
!S0: A
!
!atom types Ktheta Theta0 Kub S0
!
!
Si OSiSi Si 34.000 150.000 !
Si OSiH HSiO 34.000 122.5 !
OSiSi Si OSi 32.000 126.00 !
OSiSi Si OSiH 32.000 126.00 !
OSiSi Si OSiSi 30.000 121.50 !
OSi Si OSi 32.000 126.00 !
DIHEDRALS
!
```

```
!V(dihedral) = Kchi(1 + cos(n(chi) - delta))
!
!Kchi: kcal/mole
!n: multiplicity
!delta: degrees
!
!atom types Kchi n delta
!
OSiSi Si OSiSi Si 0.1800 5 0.00 !
OSiH Si OSiSi Si 0.1200 5 0.00 !
OSi Si OSiSi Si 0.1800 5 0.00 !
OSiSi Si OSiH HSiO 0.3000 3 0.00 !
IMPROPER
!
!V(improper) = Kpsi(psi - psi0)**2
!
!Kpsi: kcal/mole/rad**2
!psi0: degrees
!note that the second column of numbers (0) is ignored
!
!atom types Kpsi psi0
!
NONBONDED nbxmod 5 atom cdiel shift vatom vdistance vswitch - cutnb 14.0 ctofnb
12.0 ctonnb 10.0 eps 1.0 e14fac 1.0 wmin 1.5
!
!V(Lennard-Jones) = Eps,i,j[(Rmin,i,j/ri,j)**12 - 2(Rmin,i,j/ri,j)**6]
!
!epsilon: kcal/mole, Eps,i,j = sqrt(eps,i * eps,j)
!Rmin/2: A, Rmin,i,j = Rmin/2,i + Rmin/2,j
!
```

---

!atom ignored epsilon Rmin/2 ignored eps,1-4 Rmin/2,1-4

!

HSiO 0.0 -0.0460 0.2245 ! ! SET BY ANALOGY!!!

OSi 0.0 -0.1521 1.7700 ! ! SET BY ANALOGY!!!

OSiH 0.0 -0.1521 1.7700 ! ! SET BY ANALOGY!!!

OSiSi 0.0 -0.1521 1.7700 ! ! SET BY ANALOGY!!!

Si 0.0 -0.600 2.200000 ! ! SET BY ANALOGY!!!

END

---



## A.3 Apêndice A.3 - Resultados da Dinâmica de Validação DM1

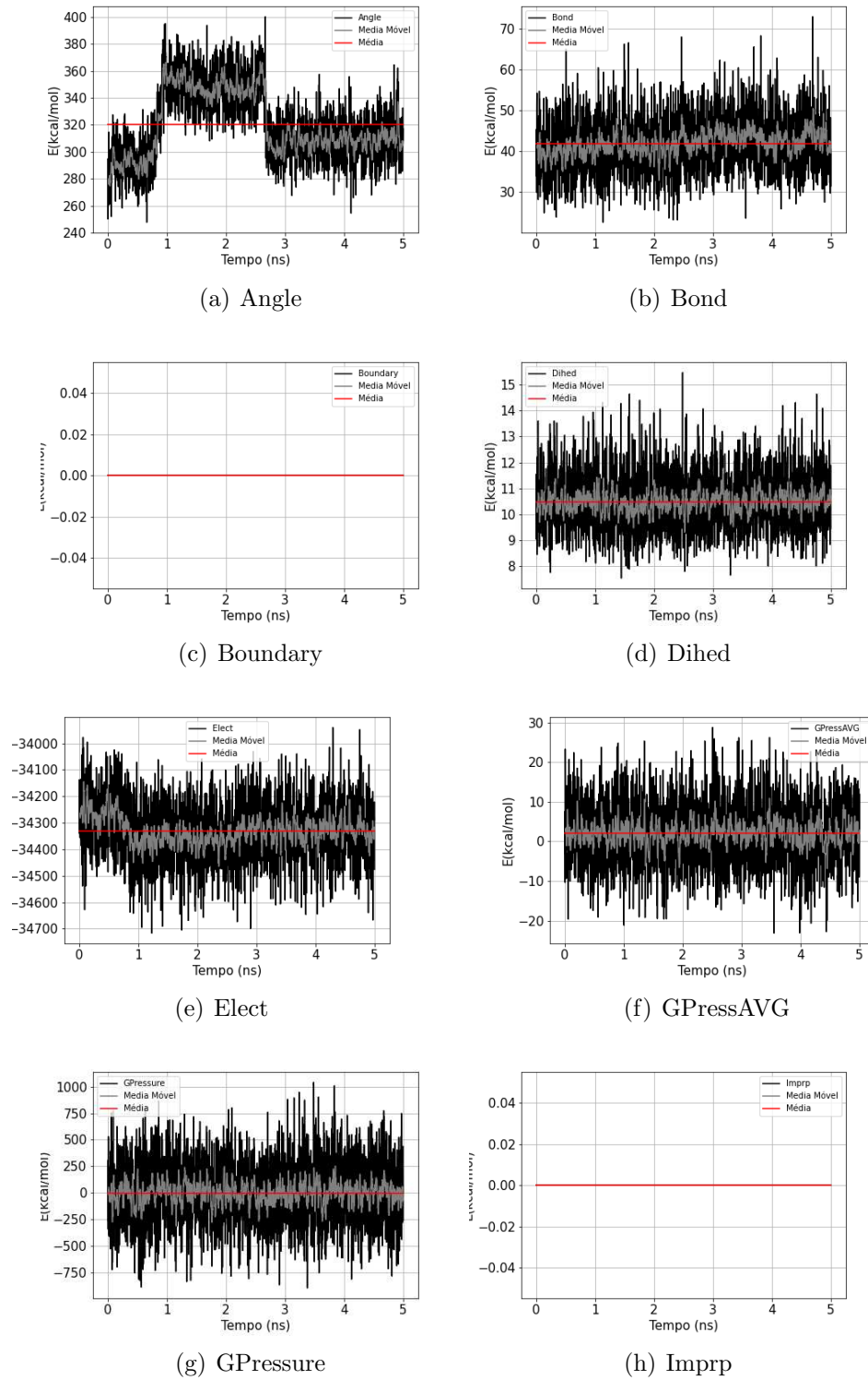


Figura A.1: Resultados da dinâmica molecular do sistema DM1 parte 1

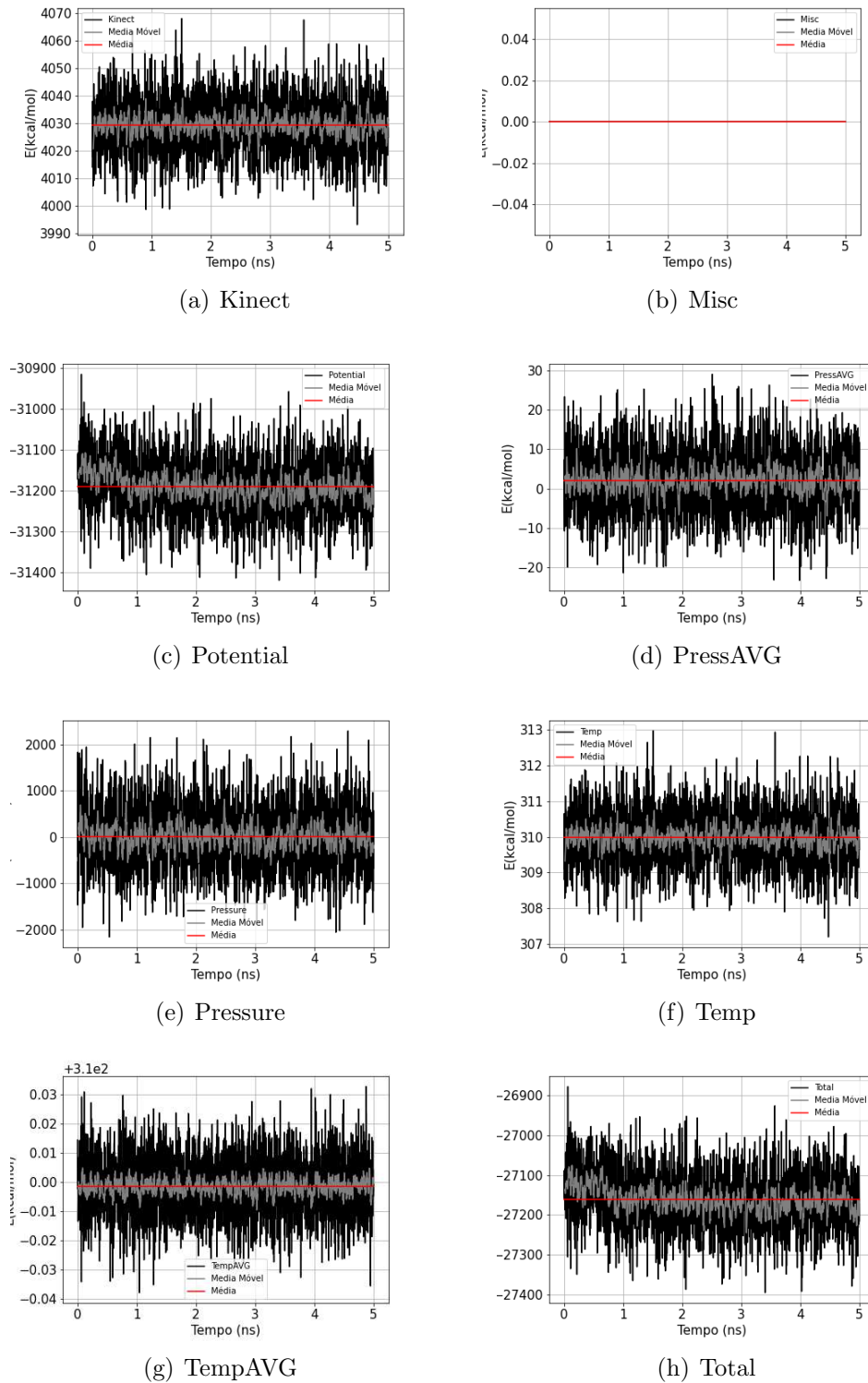


Figura A.2: Resultados da dinâmica molecular do sistema DM1 parte 2

## A.4 Apêndice A.4 - Resultados da Dinâmica de Validação DM2.1

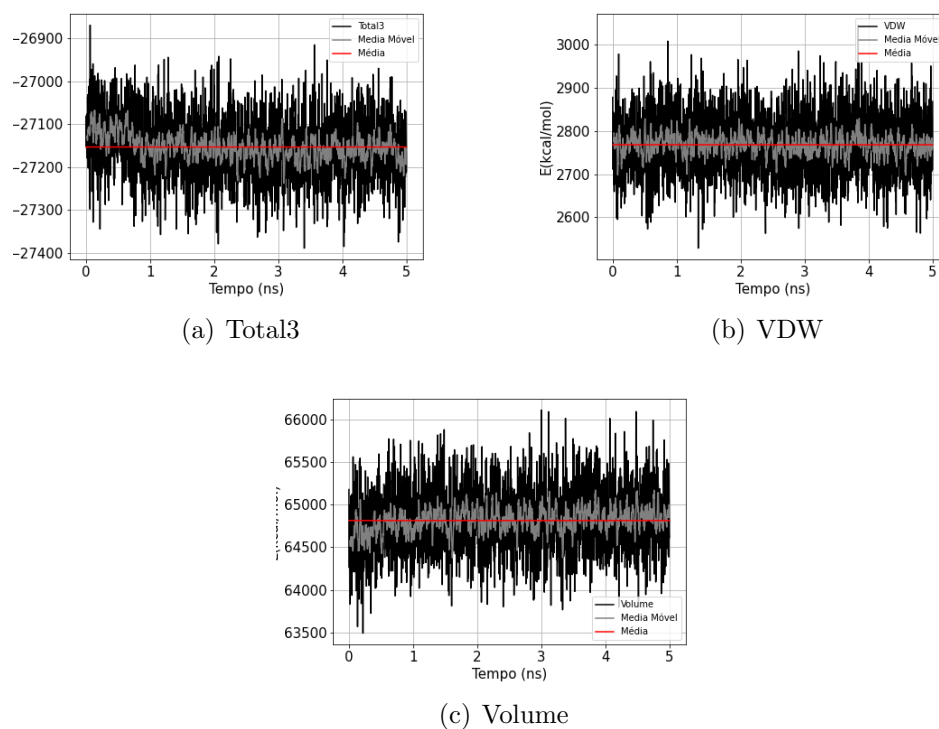
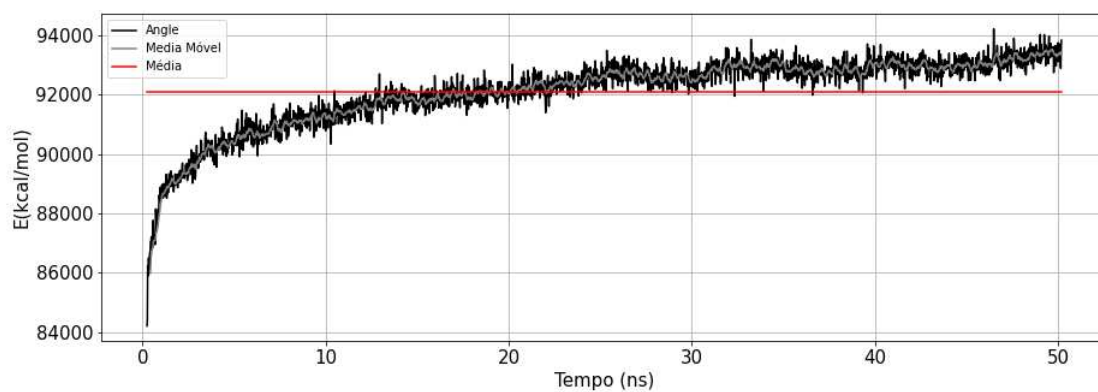


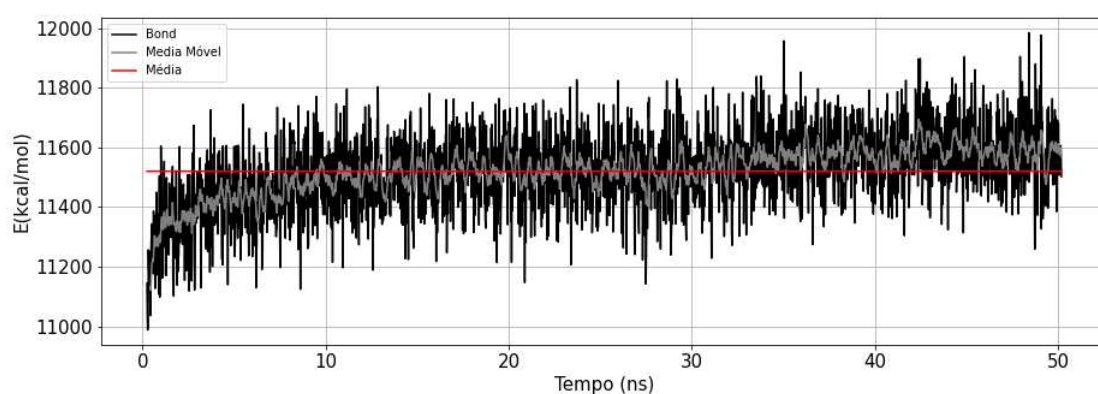
Figura A.3: Resultados da dinâmica molecular do sistema DM1 parte 3

## A.5 Apêndice A.5 - Resultados da Dinâmica de Validação DM2.2

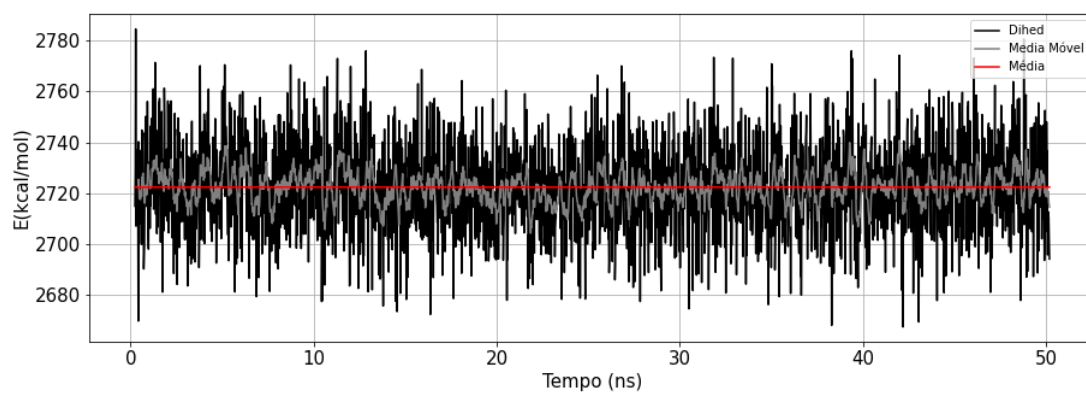
## A.6 Apêndice A.6 - Resultados da Dinâmica Efetiva de Análise DM2.3



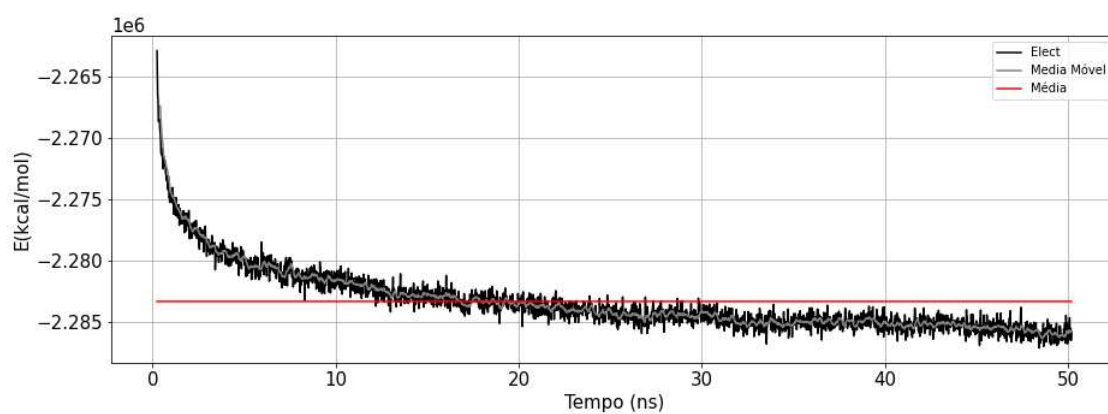
(a) Angle



(b) Bond

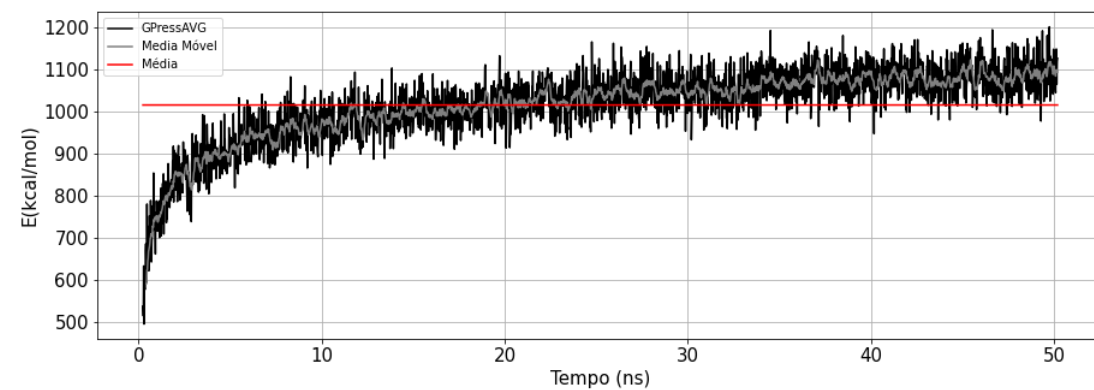


(c) Dihed

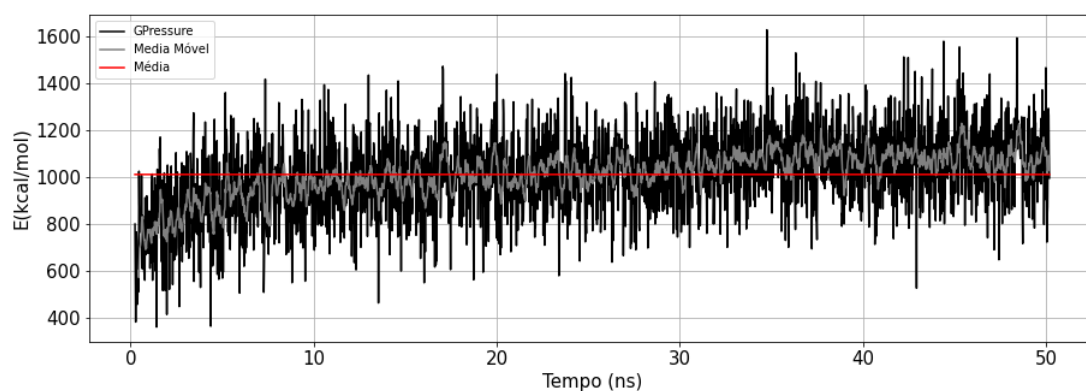


(d) Elect

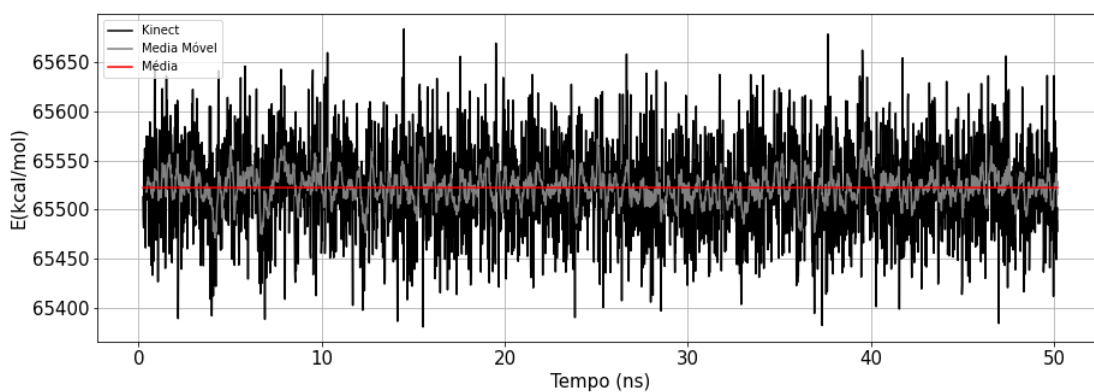
Figura A.4: Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.1 parte 1



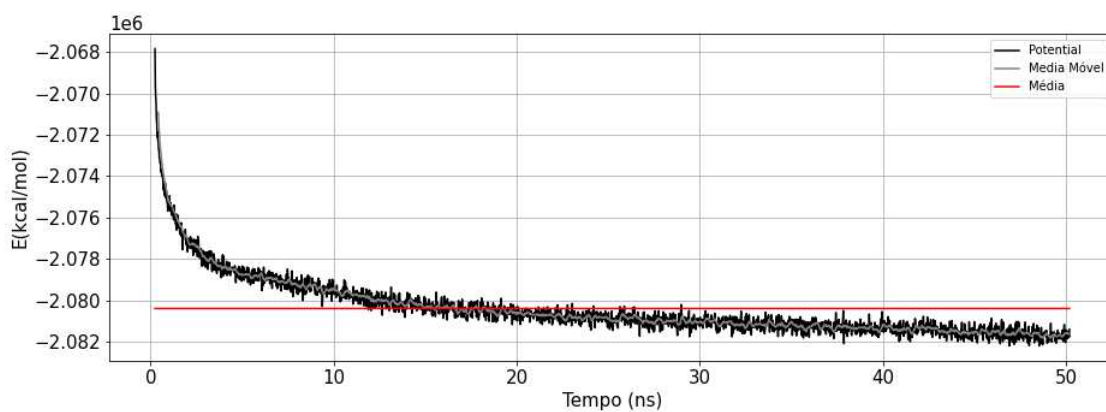
(a) GPressAVG



(b) GPressure

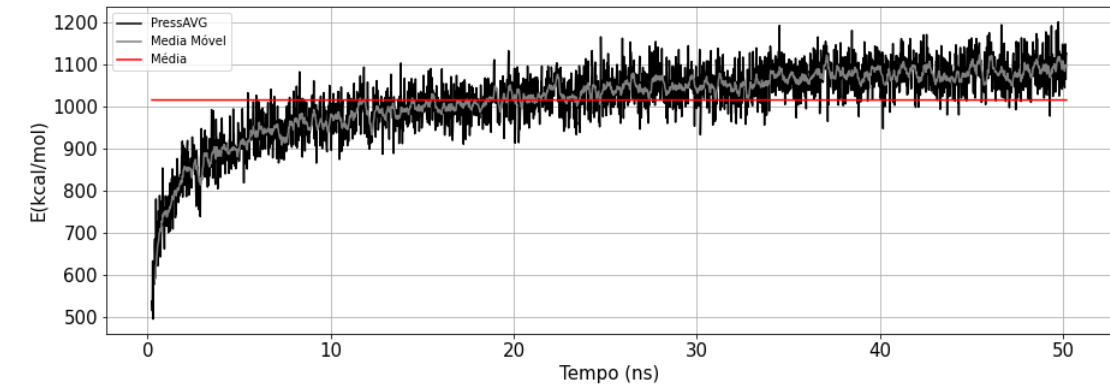


(c) Kinect

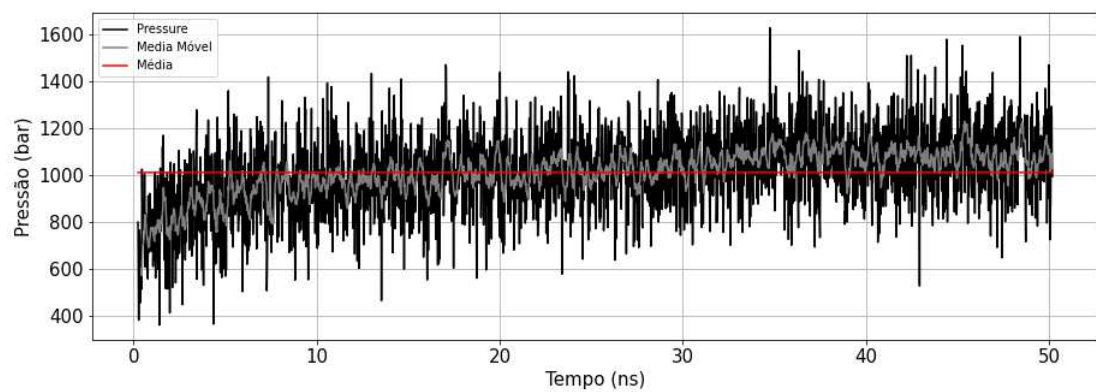


(d) Potential

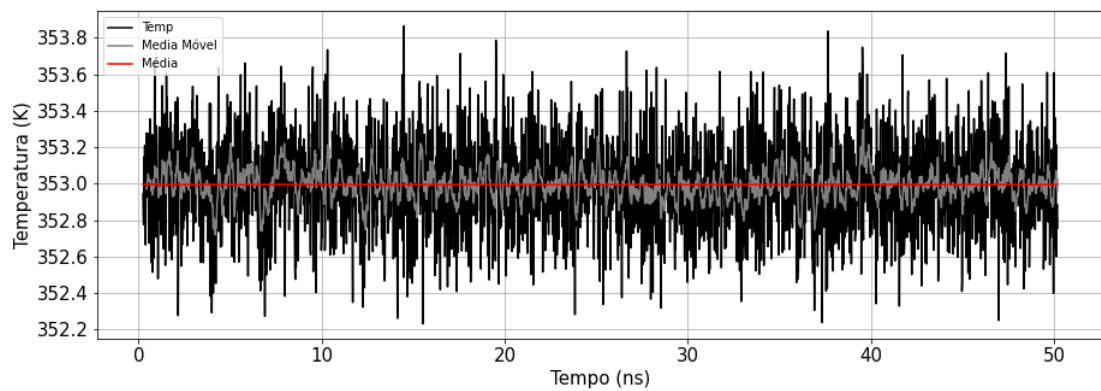
Figura A.5: Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.1 parte 2



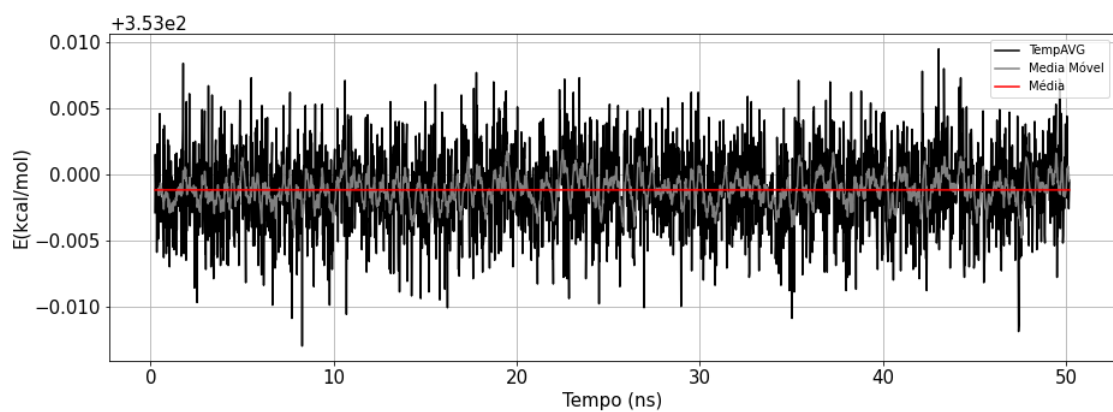
(a) PressAVG



(b) Pressure



(c) Temp



(d) TempAVG

Figura A.6: Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.1 parte 3

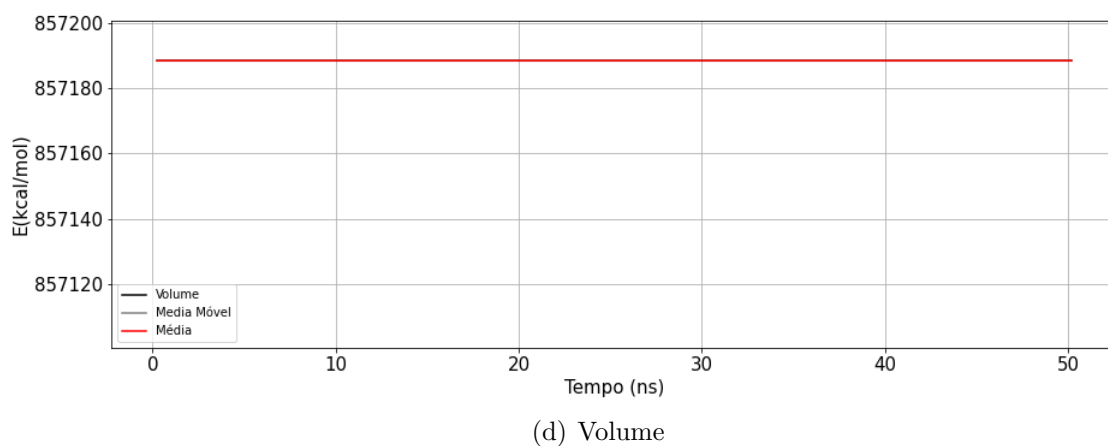
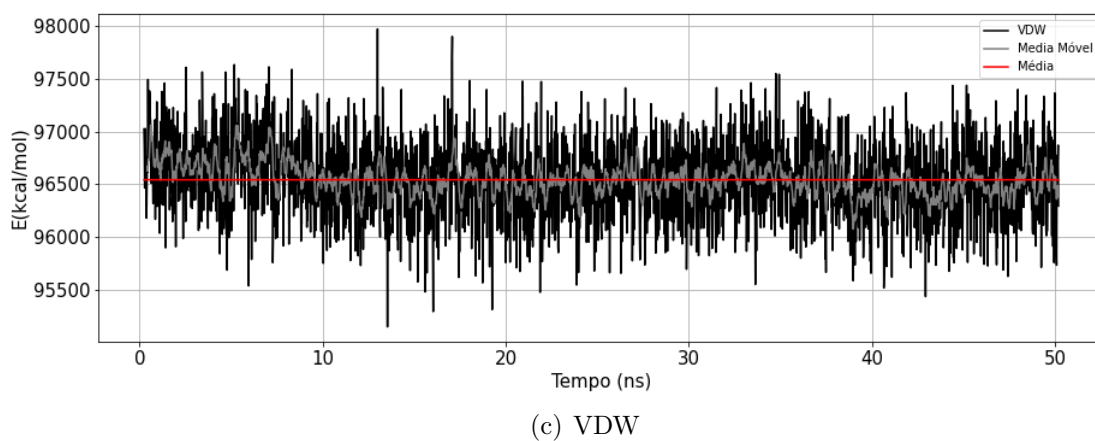
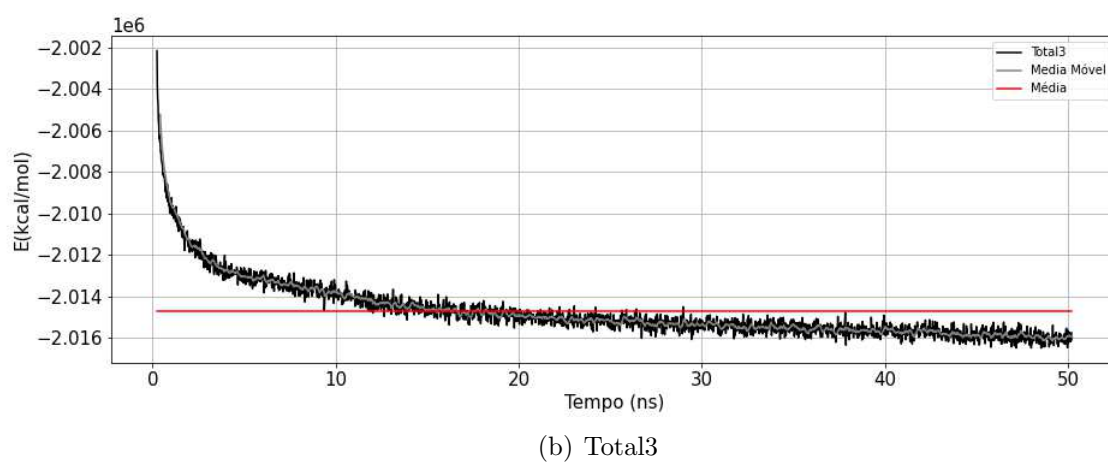
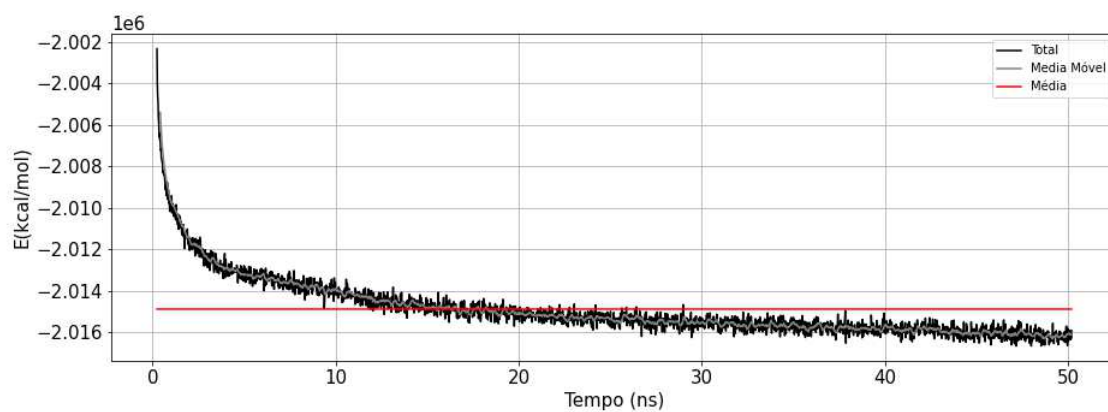
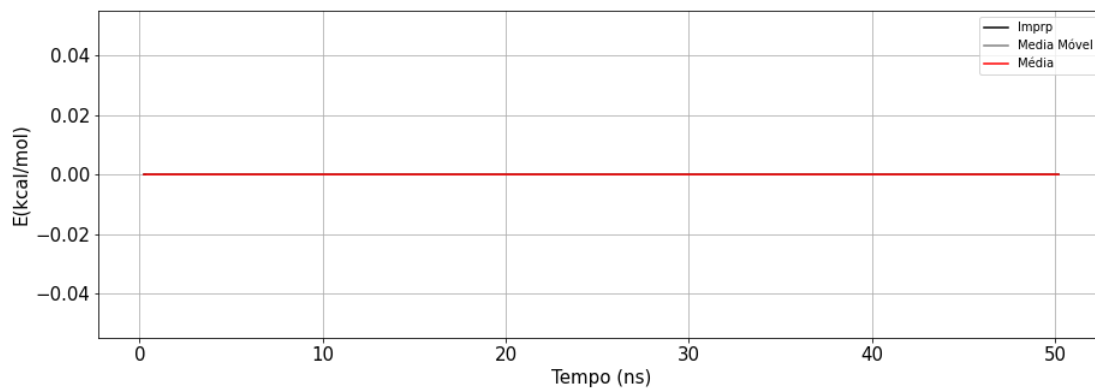
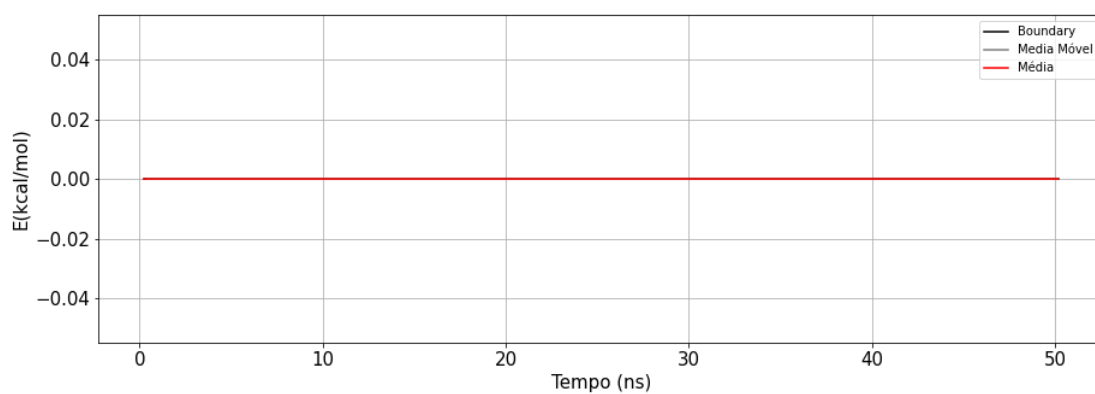


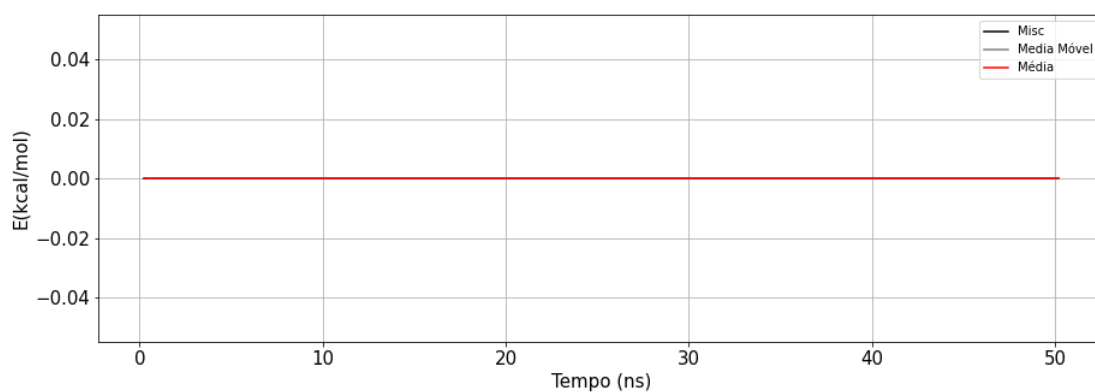
Figura A.7: Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.1 parte 4



(a) Imprp



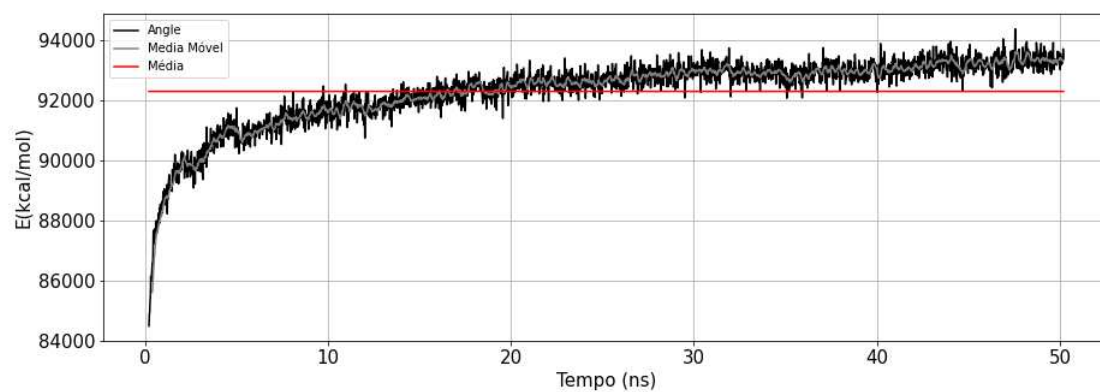
(b) Boundary



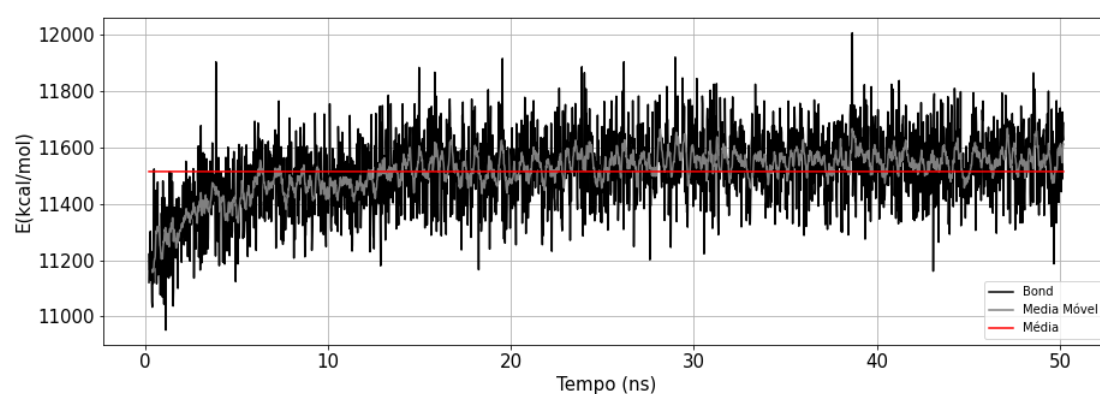
(c) Misc

Figura A.8: Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.1 parte 5

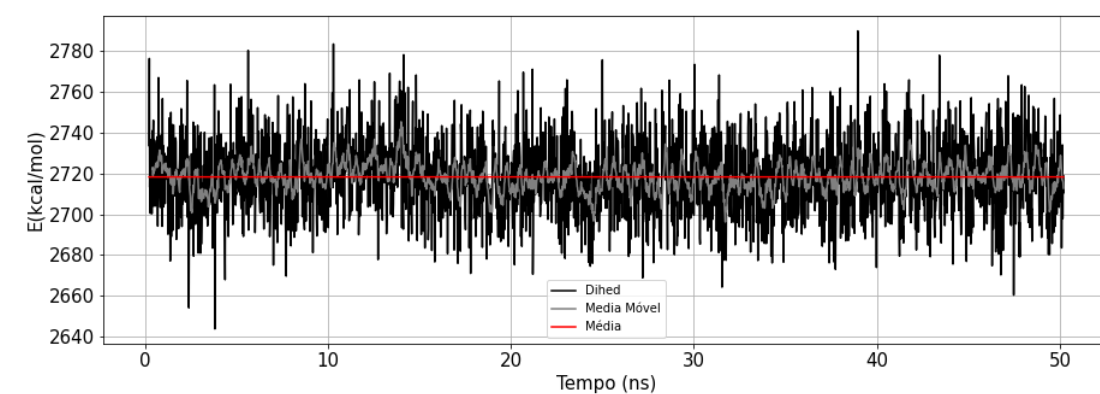




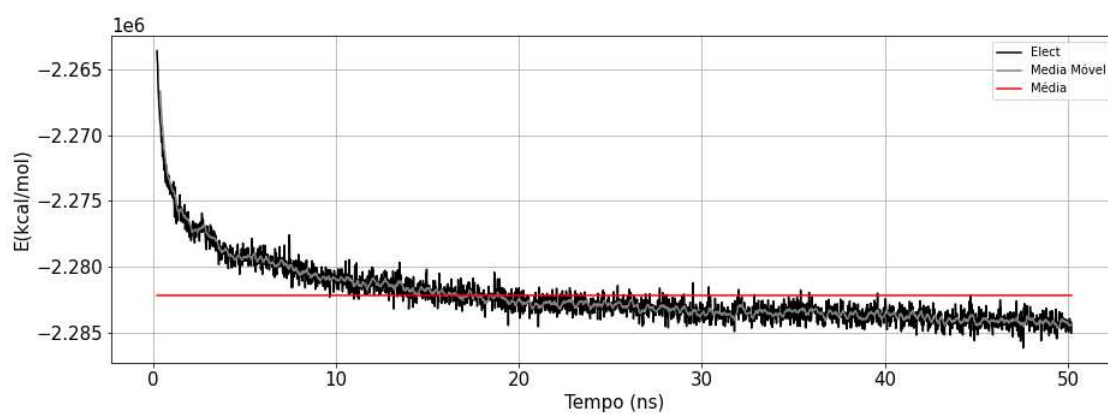
(a) Angle



(b) Bond



(c) Dihed



(d) Elect

Figura A.9: Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.2 parte 1

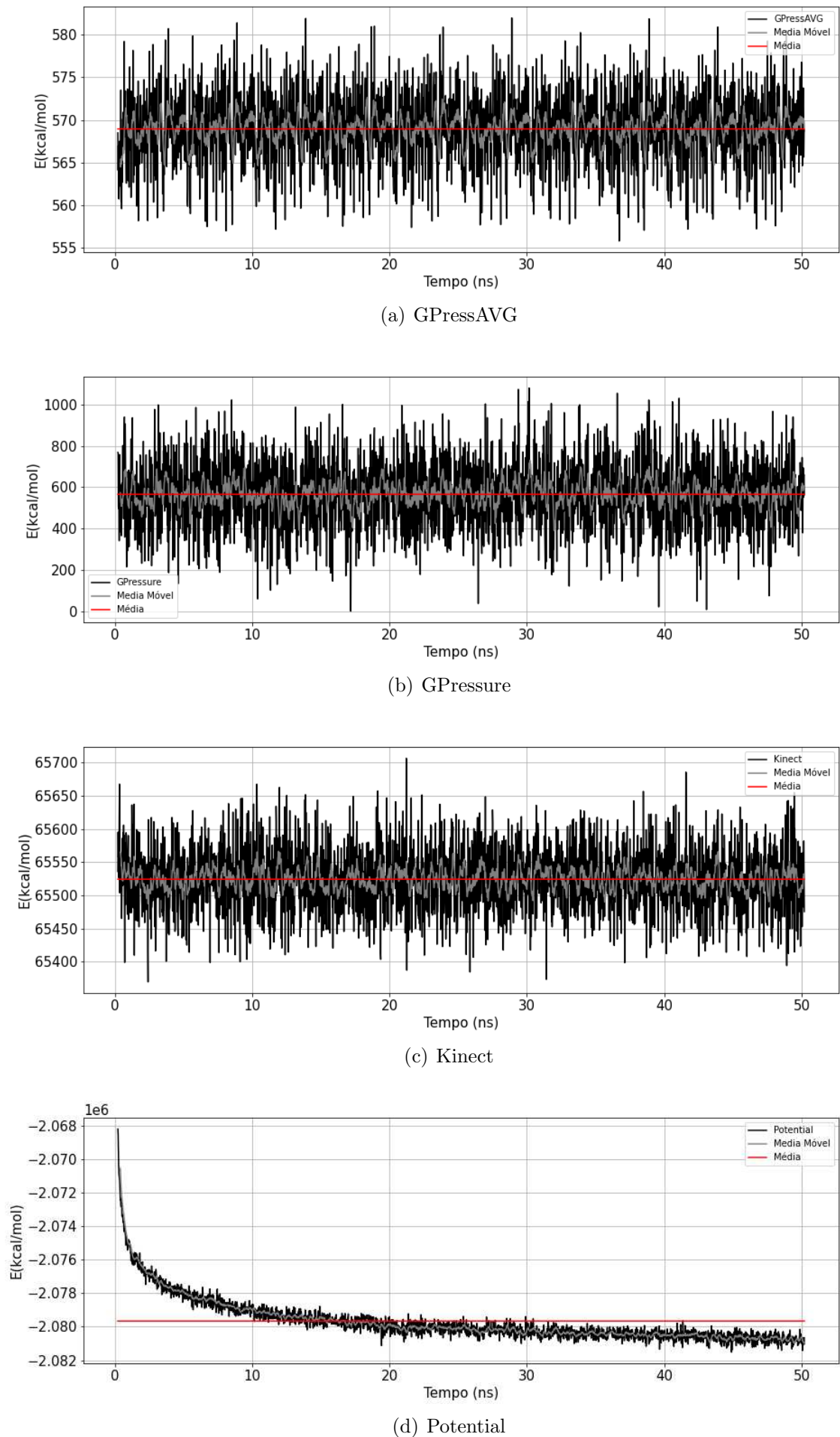


Figura A.10: Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.2 parte 2

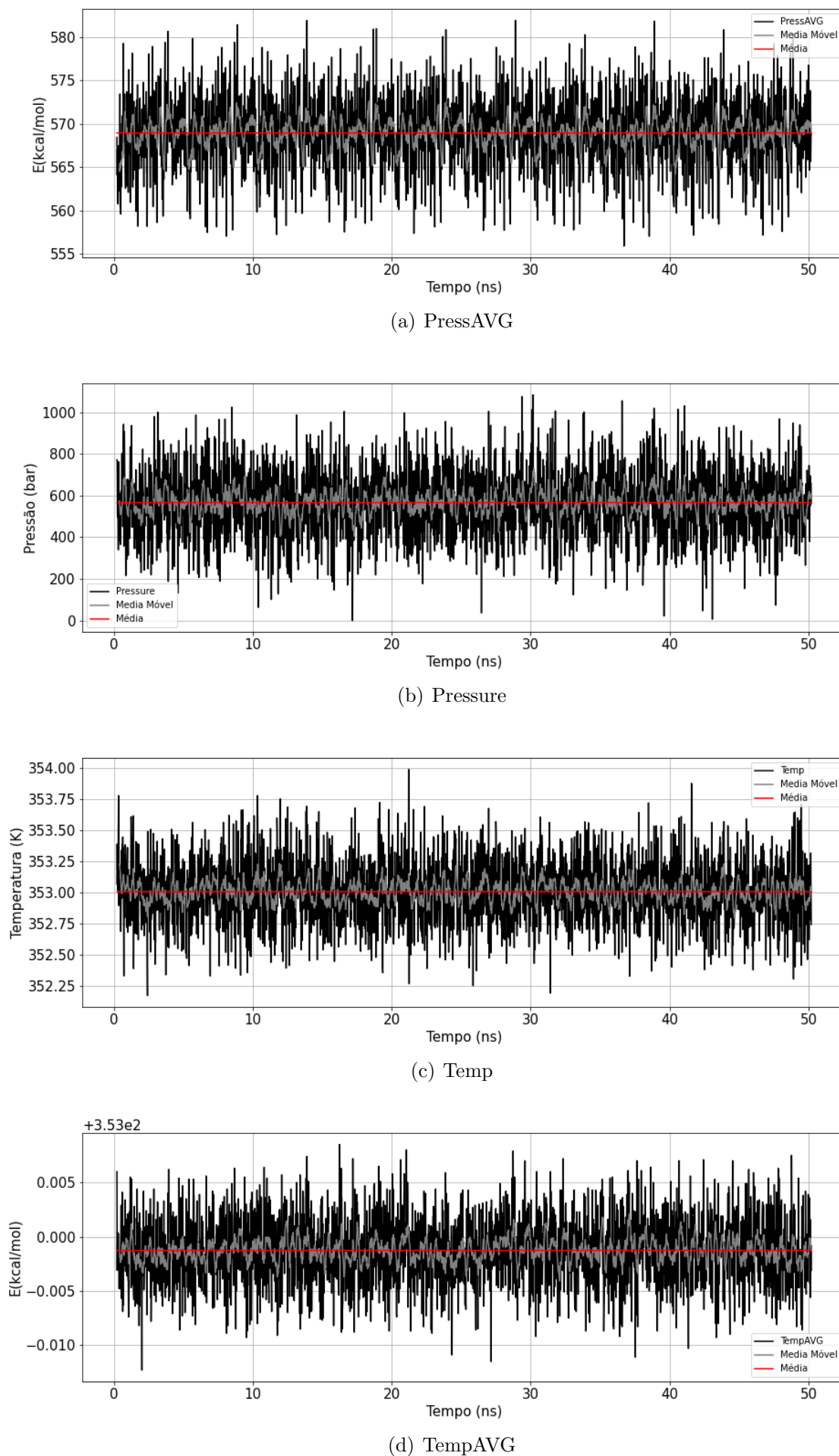
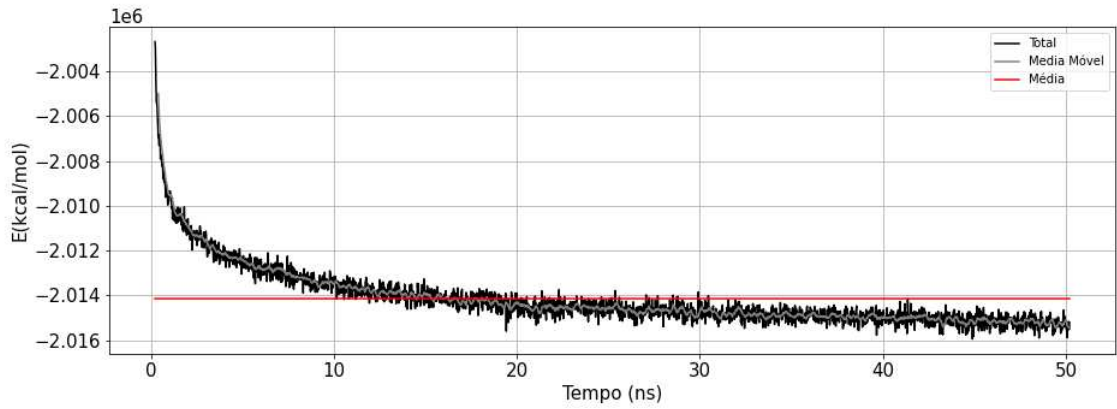
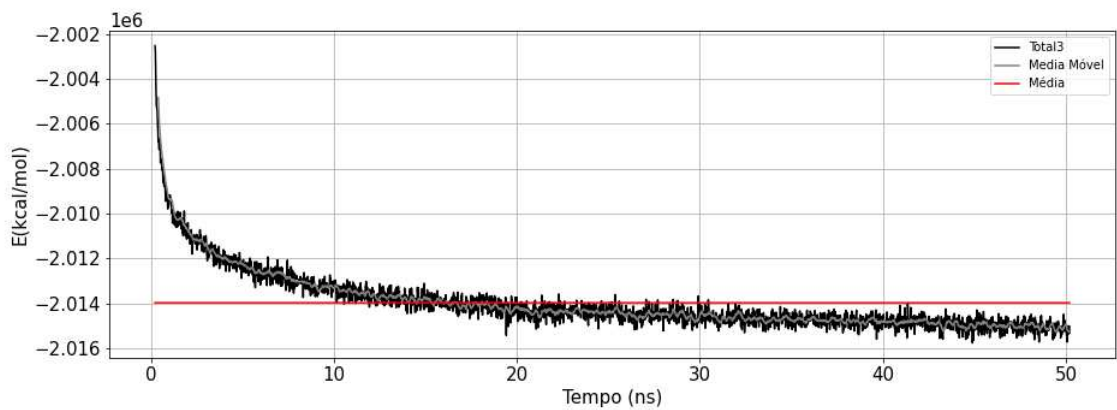


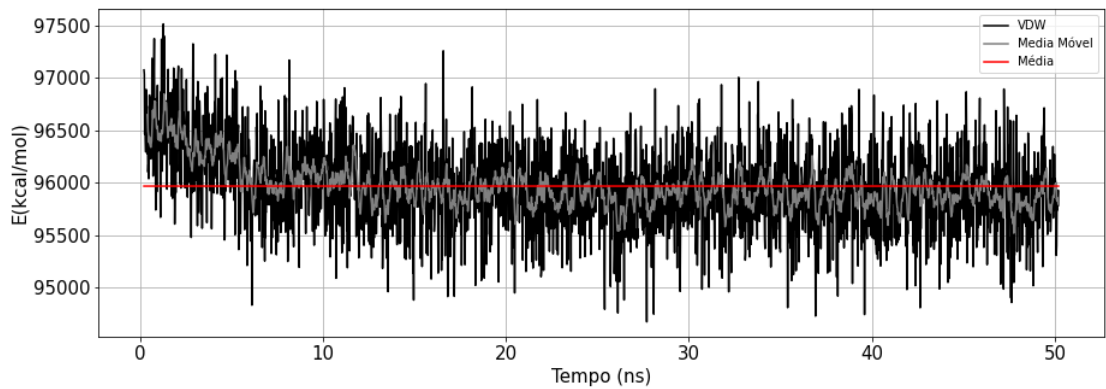
Figura A.11: Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.2 parte 3



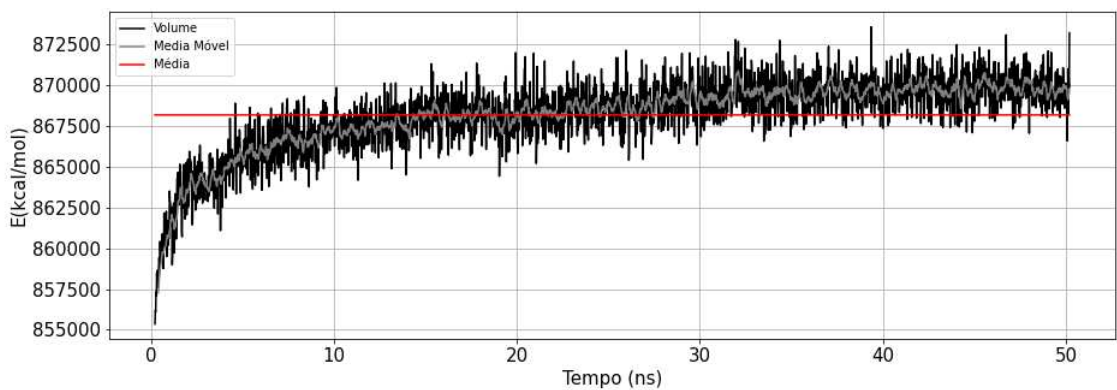
(a) Total



(b) Total3

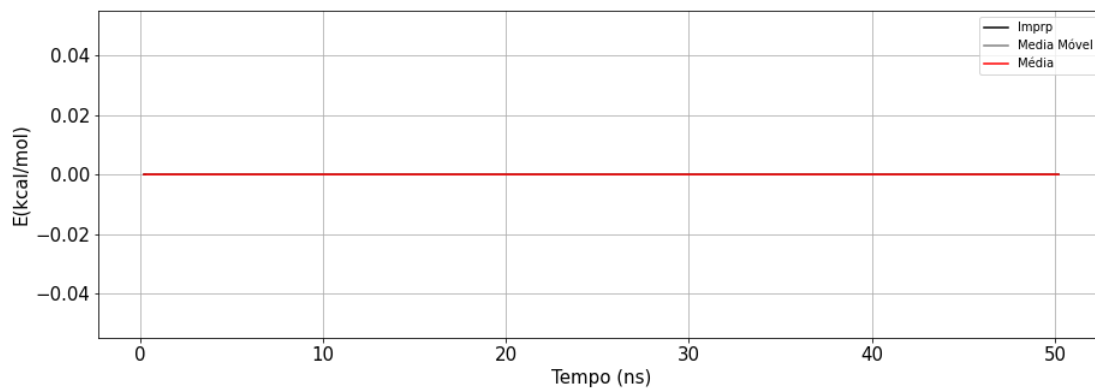


(c) VDW

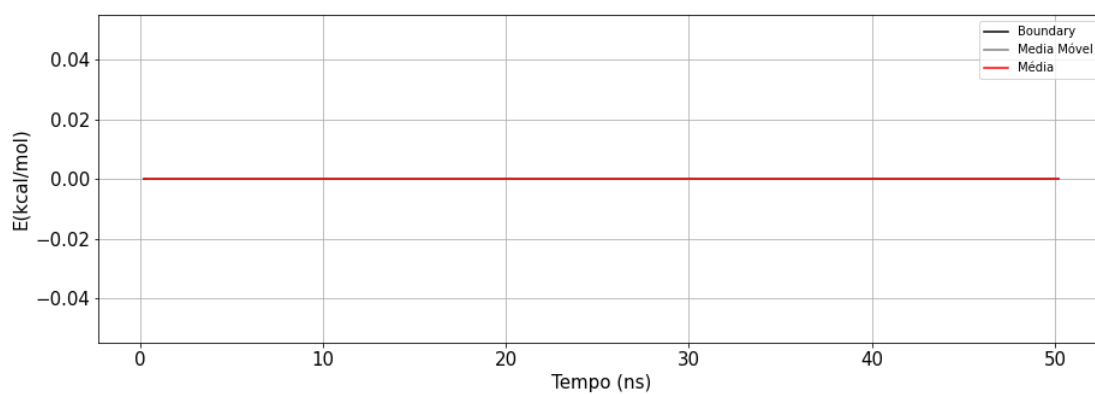


(d) Volume

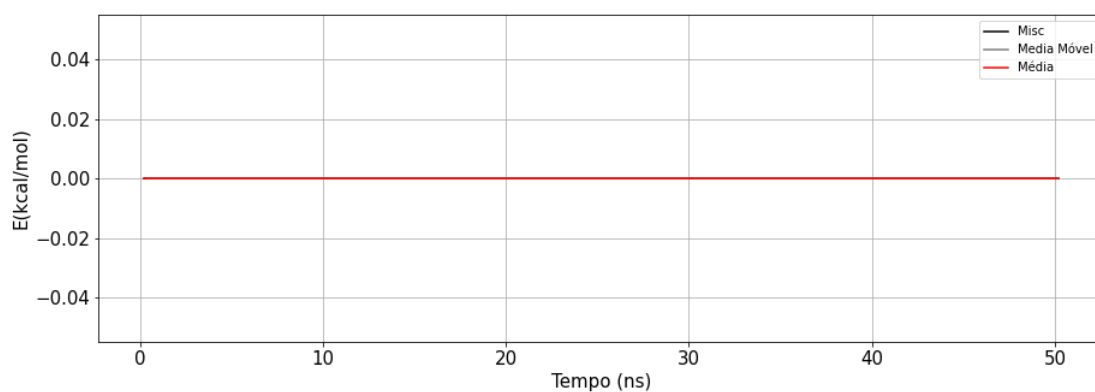
Figura A.12: Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.2 parte 4



(a) Imprp

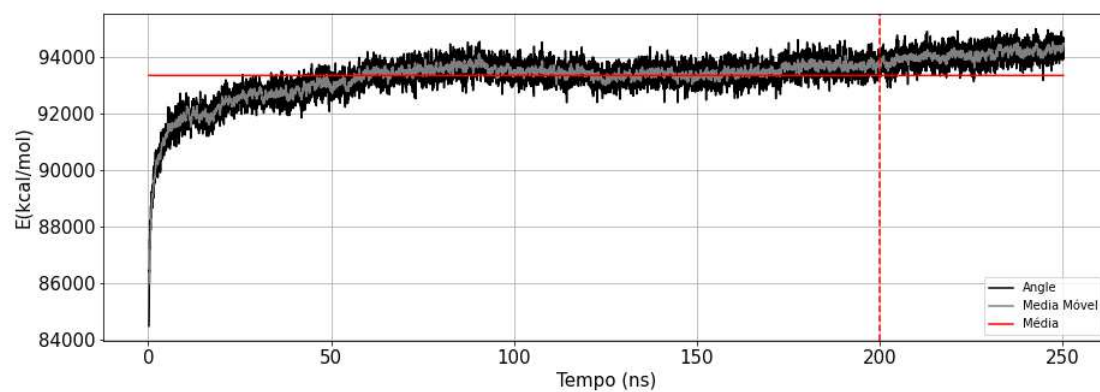


(b) Boundary

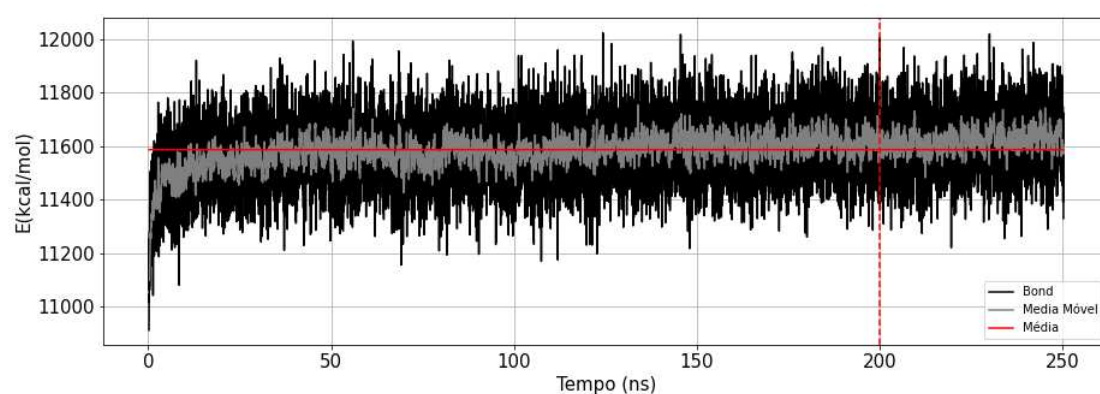


(c) Misc

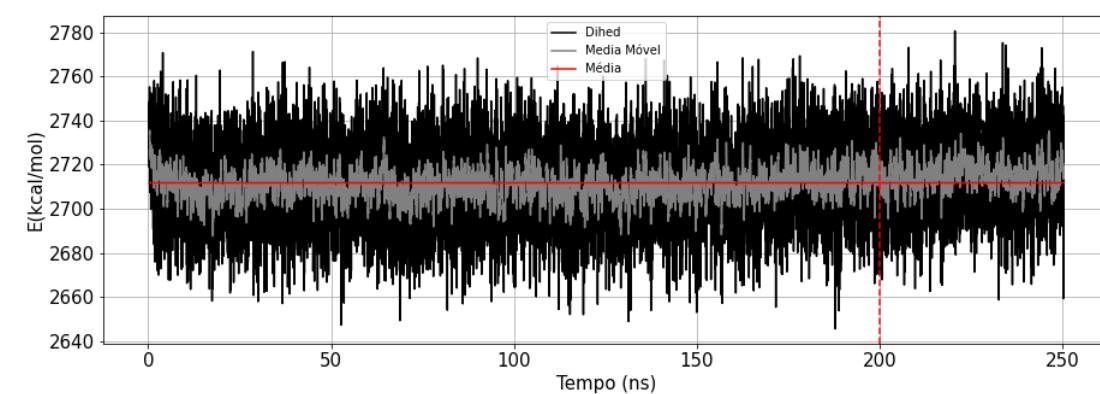
Figura A.13: Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.2 parte 5



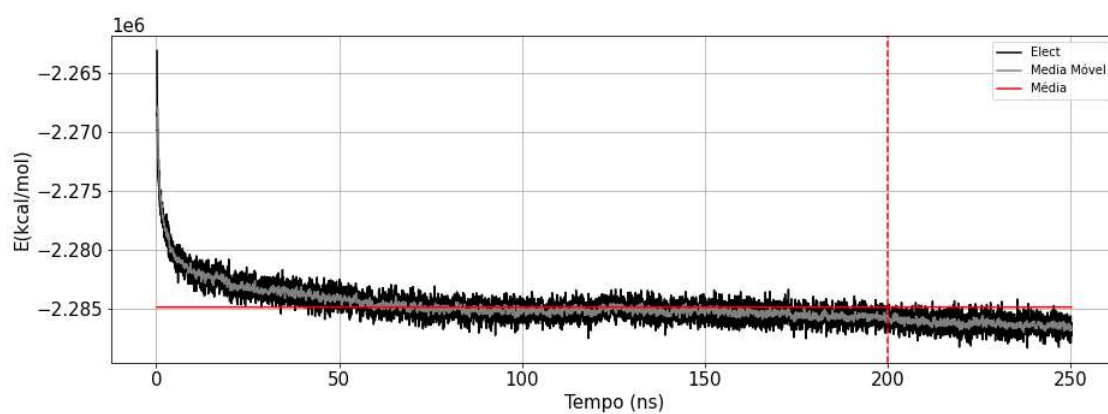
(a) Angle



(b) Bond



(c) Dihed



(d) Elect

Figura A.14: Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.3 parte 1



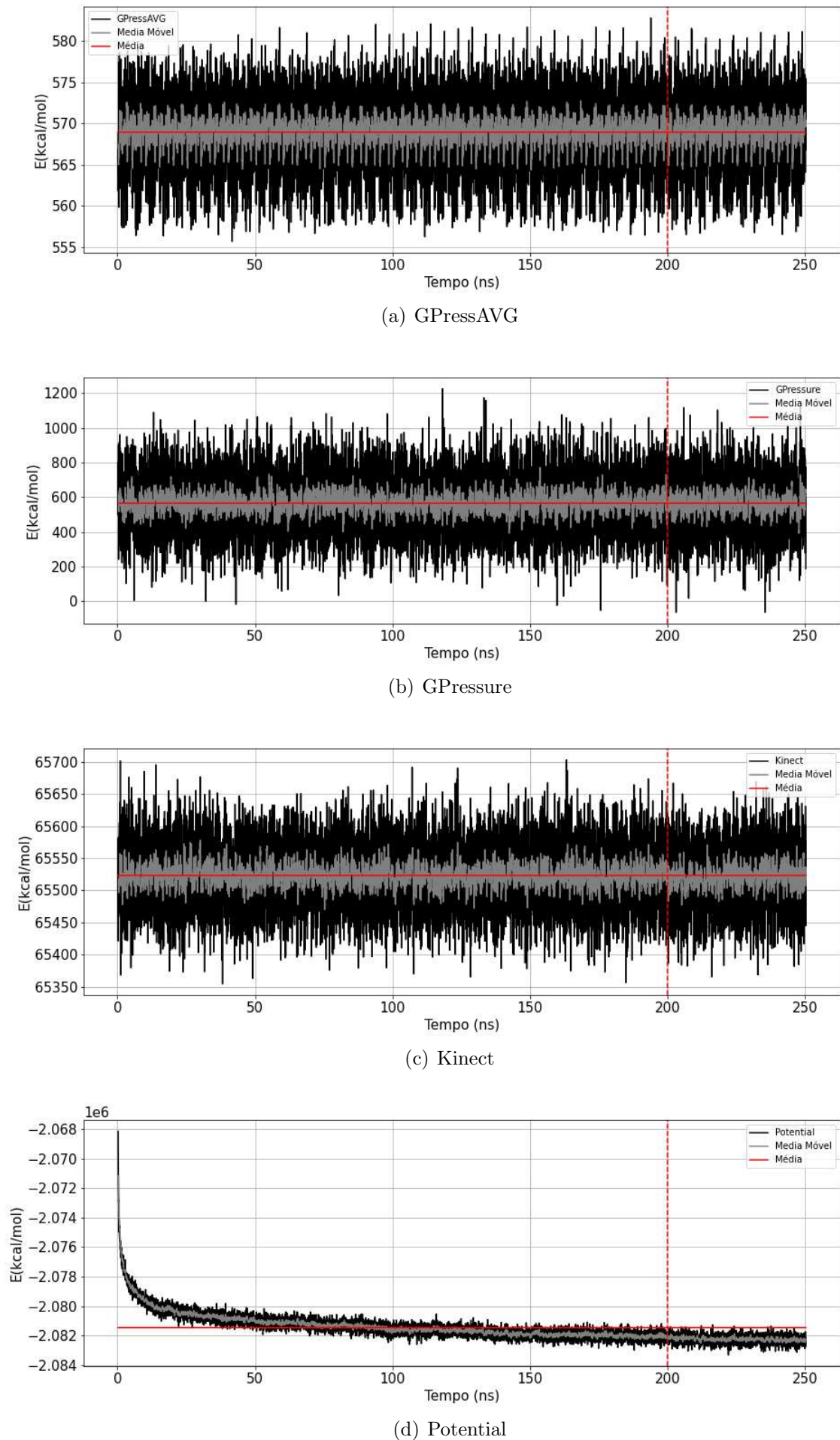


Figura A.15: Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.3 parte 2

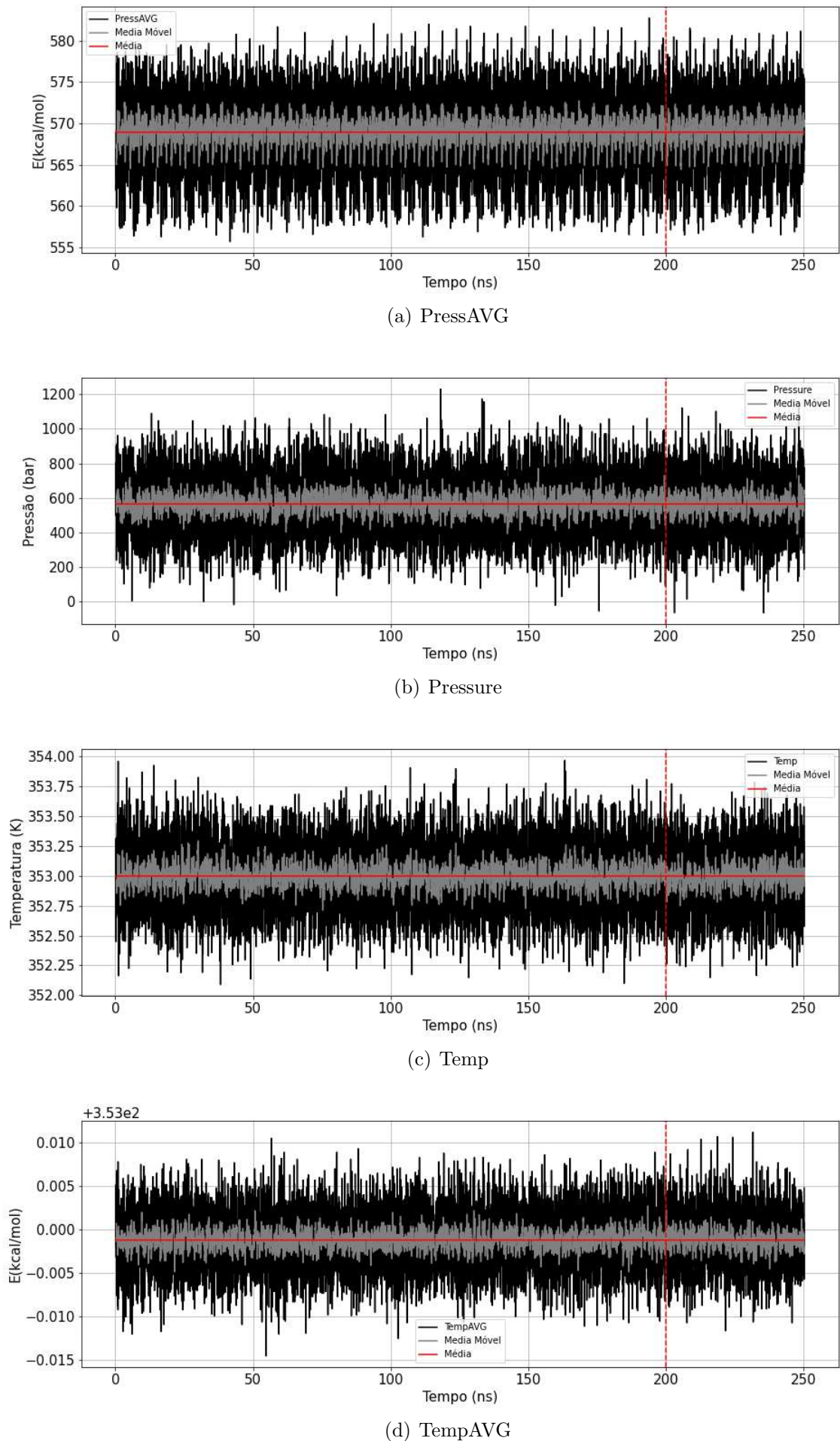
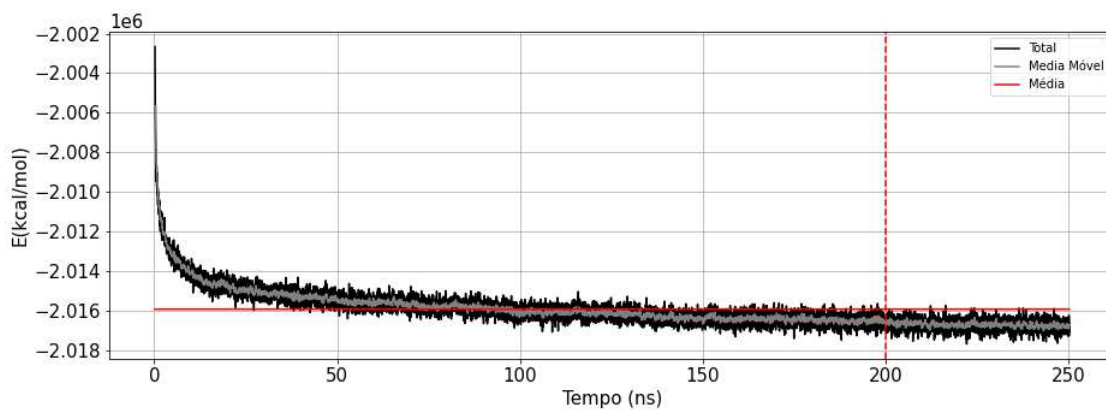
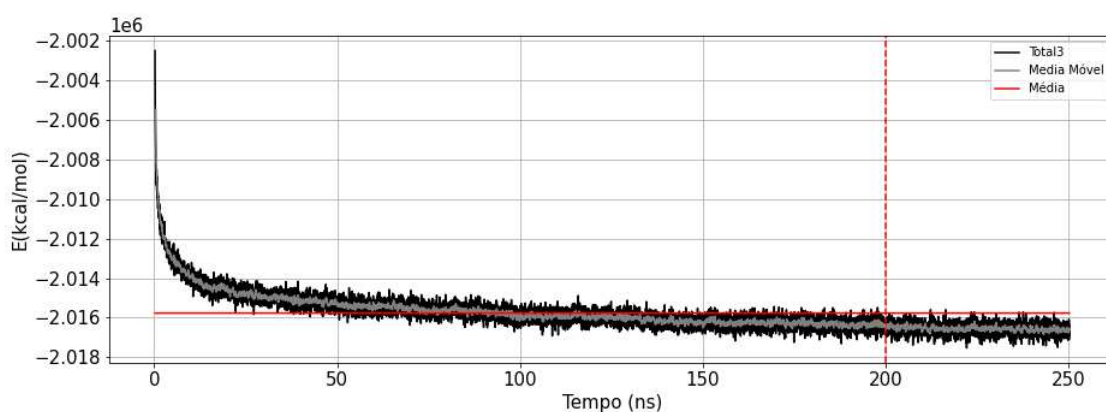


Figura A.16: Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.3 parte 3

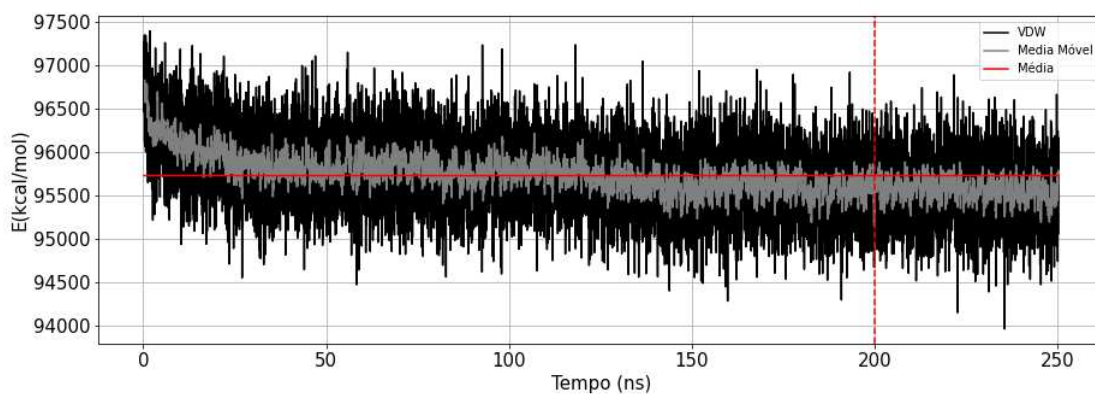




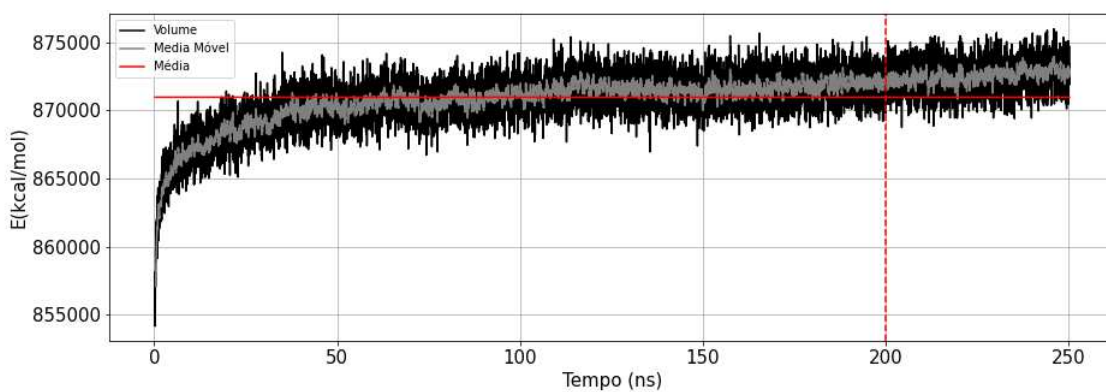
(a) Total



(b) Total3

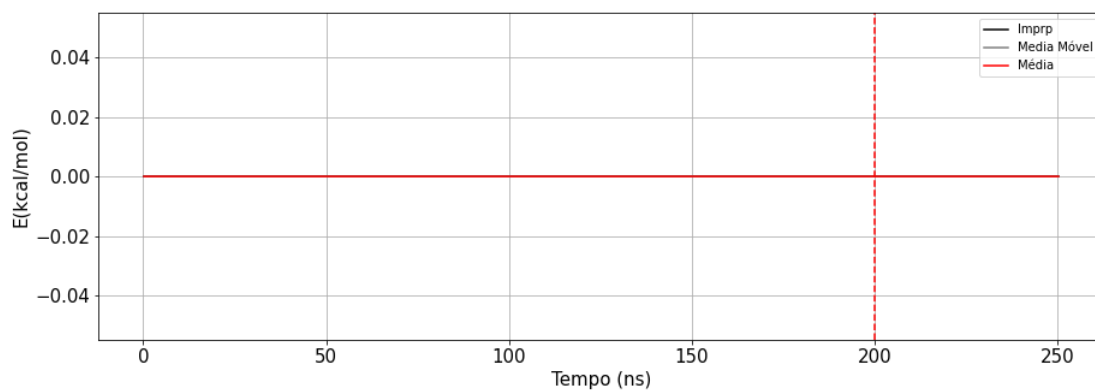


(c) VDW

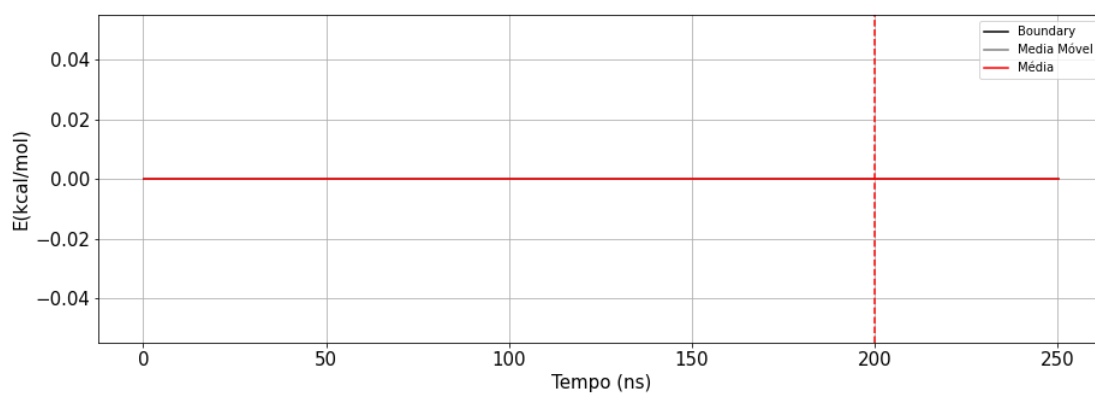


(d) Volume

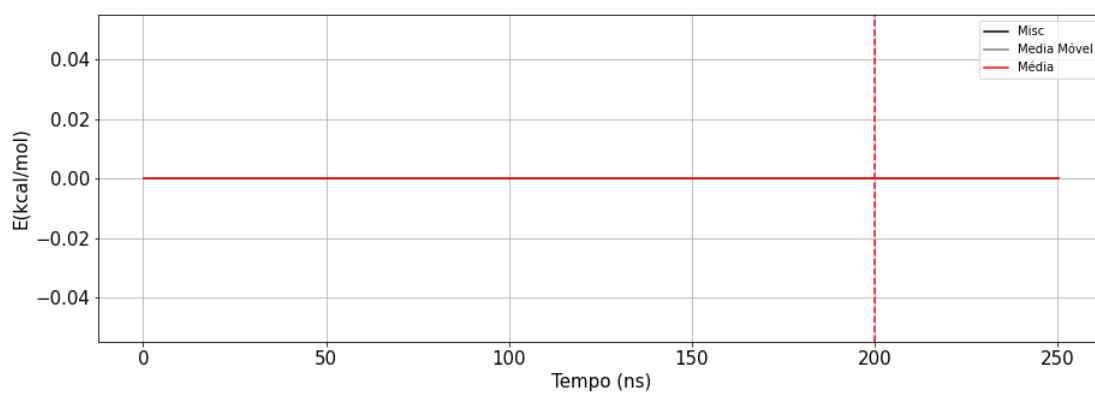
Figura A.17: Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.3 parte 4



(a) Imprp



(b) Boundary



(c) Misc

Figura A.18: Resultados da dinâmica molecular do sistema DM2.3 parte 5