

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Francisco José Agostinho Fernandes

**PREVISÃO DA EFICIÊNCIA DE NOVOS ADITIVOS PARA O
POLI (CLORETO DE VINILO) POR SIMULAÇÃO
MOLECULAR**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química, especialização em biosistemas, orientada pelo Professor Doutor Pedro Nuno das Neves Lopes Simões e pela Doutora Ana Maria Antunes Dias, com a colaboração do Professor Doutor Hermínio José Cipriano de Sousa, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Outubro de 2021

Agradecimentos

A presente dissertação de mestrado resultou de muita dedicação pessoal, no entanto, quero exprimir os mais sinceros agradecimentos a todos aqueles que, de uma ou outra forma, tornaram este trabalho possível.

Primeiramente, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Pedro Simões, pela oportunidade de desenvolver este tema e por toda a paciência, disponibilidade, motivação, companheirismo e boa disposição prestada ao longo de todo o trabalho. Estes requisitos foram um pilar importante durante a realização da presente dissertação.

Agradeço também à minha orientadora, Dra. Ana Dias, pela disponibilidade e, apesar do tema da dissertação não ser da sua área de trabalho, procurou sempre estar por dentro do trabalho e aconselhar-me consoante a sua experiência na escrita de trabalhos científicos. Agradeço também ao Prof. Dr. Herminio Sousa, pela colaboração e dicas dadas, principalmente numa fase mais inicial da dissertação.

Ao Pedro Santos, por toda a paciência e disponibilidade demonstrada ao longo da dissertação, não tenho palavras para exprimir o meu agradecimento. Obrigado por toda a compreensão e ajuda, principalmente durante a fase computacional do trabalho, que foi fundamental para um melhor funcionamento do mesmo.

Agradeço a todos os meus amigos que me acompanharam durante esta longa jornada e a todos aqueles que foram surgindo durante o caminho, pela amizade, pelo apoio e por todas as palavras de encorajamento e motivação.

À Rita, um agradecimento muito especial pelo acompanhamento que me deu ao longo dos últimos anos, por todo o apoio e por ter estado sempre ao meu lado nos bons e, sobretudo, nos momentos menos bons.

Por último, mas não menos importante, agradeço a toda a minha família por todo o apoio que sempre me deu ao longo desta jornada. Agradeço principalmente aos meus pais todo o apoio, carinho, incentivo, foram fundamentais ao longo de todo o meu percurso e sem vocês nada disto era possível. Uma palavra de agradecimento também para o meu irmão por toda a amizade e toda a motivação transmitida.

Resumo

O poli(cloreto de vinilo) (PVC) é um dos plásticos mais consumidos mundialmente e o terceiro polímero mais produzido no mundo. As suas características, como flexibilidade, transparência, compatibilidade e baixo custo de produção levam a que seja utilizado numa enorme variedade de produtos nas mais diversas áreas. Apesar destas características, torna-se necessário incorporar certos aditivos na sua formulação de forma a melhorar as suas propriedades mecânicas, físicas e térmicas. Os líquidos iónicos (LI) são sais que apresentam elevada estabilidade química e térmica, dependendo do par catião/anião. Estes compostos podem ser usados como aditivos em diversos polímeros para melhorar determinadas propriedades. Dentro das diversas famílias de LI destacam-se os de base de fosfónio pela sua excelente estabilidade térmica.

Com a presente dissertação, pretendeu-se estudar por simulação molecular o tipo de interações que se estabelecem entre o PVC e dois LI de base de fosfónio, nomeadamente o trihexil (tetradecil) fosfónio bis-(trifluorometilosulfonyl) imida ($[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$) e o cloreto de tetrabutílfosfónio ($[P_{4,4,4,4}][Cl]$), e, dessa forma, explicar resultados previamente reportados que mostraram que filmes de PVC formulados com $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ são termicamente mais estáveis do que os formulados com $[P_{4,4,4,4}][Cl]$. Recorreu-se para o efeito ao pacote computacional GROMACS e ao campo de forças OPLS (*Optimized Potentials for Liquid Simulation*) nas simulações de dinâmica molecular dos sistemas PVC20- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ e PVC20- $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ às temperaturas de 300 K e 400 K.

A análise qualitativa (visual) das trajetórias não revela segregação de qualquer espécie nas duas temperaturas simuladas, característica que a análise RDF (*Radial Distribution Function*) (análise estrutural) corrobora. No entanto, a variação da temperatura de 300 K para 400 K conduz a variações estruturais locais assinaláveis, designadamente ao nível das distâncias anião/catião dos LI. Já a análise do raio de giração (R_g) sugere que, independentemente da temperatura usada, o $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ torna o PVC mais rígido do que o $[P_{4,4,4,4}][Cl]$. A análise das propriedades de transporte indica que o $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ poderá ter uma maior propensão para se difundir entre as cadeias poliméricas do PVC do que o $[P_{4,4,4,4}][Cl]$. Finalmente, a análise energética das interações catião-anião, PVC-anião, PVC-catião e PVC-LI sugerem interações PVC-LI mais fortes no caso do $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$.

O conjunto de informação reunida não permite conclusões definitivas por razões que se prendem, designadamente, com o tamanho limitado das cadeias poliméricas e com o número restrito de composições estudadas. Ainda assim, alguns dos resultados preliminares obtidos

estão em linha com observações experimentais no que se refere à estabilidade térmica relativa dos sistemas alvo de estudo, com destaque para as interações intermoleculares mais fortes estabelecidas entre o PVC e o $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ e as difusividades mais elevadas apresentadas por este LI comparativamente com o sistema PVC- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$.

Palavras-chave: PVC; Líquidos Iônicos; Estabilidade térmica; Dinâmica Molecular; GROMACS

Abstract

Poly(vinyl chloride) (PVC) is one of the most consumed plastics worldwide and the third most produced polymer in the world. Its characteristics, such as flexibility, transparency, compatibility and low production cost, allow it to be used in a huge variety of products in the most diverse areas. Despite these features, it needs to be formulated certain additives to improve its mechanical, physical and thermal properties. Ionic liquids (IL) are salts that have high chemical and thermal stability depending on the cation/anion pair. These can be used as additives in several polymers to improve certain properties. Among the different families of IL, the phosphonium-based ones stand out for their excellent thermal stability.

A molecular simulation study was performed aiming at assessing the type of interactions that can be established between PVC and two phosphonium based ionic liquids, namely trihexyl (tetradecyl) phosphonium bis-(trifluoromethylsulfonyl) imide ($[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$) and tetrabutylphosphonium chloride ($[P_{4,4,4,4}][Cl]$), and thus explain previously reported results which showed that PVC films formulated with $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ are thermally more stable than those formulated with $[P_{4,4,4,4}][Cl]$. For this purpose, the GROMACS computational package and the OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulation) force field were used in the molecular dynamics simulations of the PVC20- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ and PVC20- $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ at temperatures of 300 K and 400 K.

The qualitative (visual) analysis of the trajectories does not reveal segregation of any species at the two simulated temperatures, a characteristic that the RDF analysis (Radial distribution Function) (structural analysis) corroborates. However, the temperature variation from 300 K to 400 K leads to remarkable local structural variations, namely in terms of the anion/cation distances of the ILs. The analysis of the radius of gyration (R_g) suggests that, regardless of the temperature used, $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ makes PVC more rigid than $[P_{4,4,4,4}][Cl]$. The analysis of transport properties indicates that $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ may have a greater propensity to diffuse among PVC polymer chains than $[P_{4,4,4,4}][Cl]$. Finally, the energetic analysis of cation-anion, PVC-anion, PVC-cation and PVC-IL interactions suggest stronger PVC-IL interactions in the case of $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$.

The set of information gathered does not allow definitive conclusions, namely because of the limited size of the polymer chains as well and the restricted number of compositions studied. Still, some of the outcomes are in line with experimental observations regarding the relative thermal stability of the target systems under study, with emphasis on the stronger

intermolecular interactions established between PVC and [P_{14,6,6,6}][Tf₂N] and the higher diffusivities presented by this IL compared to the PVC-[P_{4,4,4,4}][Cl] system.

Key words: PVC; Ionic Liquids; Thermal stability; Molecular dynamics; GROMACS

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Resumo das caixas de simulação iniciais com referência ao número de moléculas em cada caixa de simulação na razão PVC/IL 80/20, e dimensões das respectivas caixas.....	19
Tabela 2 - Resumo das condições de operação usadas para todos os sistemas na fase de equilibração.....	20
Tabela 3 - Raios de giração médios do PVC20 a 300 e 400 K.	38

Índice de Figuras

Figura 1 - Representação da estrutura molecular do monómero cloreto de vinilo com n unidades de repetição.....	3
Figura 2 - Representação das estruturas de alguns exemplos de catiões utilizados na síntese de líquidos iônicos.....	5
Figura 3 - Representação das estruturas de alguns exemplos de aniões utilizados na síntese de líquidos iônicos.....	5
Figura 4 - Representação da estrutura molecular do LI $[P_{4,4,4,4}][Cl]$	6
Figura 5 - Representação da estrutura molecular do LI $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$	6
Figura 6 - Representação 2D das condições fronteira periódicas.....	12
Figura 7 - Estrutura tridimensional do PVC com 20 unidades de repetição, otimizada com o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d,p).....	17
Figura 8 - Estrutura tridimensional do $[P_{4,4,4,4}][Cl]$, otimizada com o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d,p).	17
Figura 9 - Estrutura tridimensional do $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$, otimizada com o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d,p).....	18
Figura 10 - Imagem esquemática do cálculo da função de distribuição radial.....	22
Figura 11 - Imagens das caixas de simulação do sistema PVC20- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$, a 300 K, relativas à primeira e última <i>frame</i> da trajetória de simulação.	26
Figura 12 - Imagens das caixas de simulação do sistema PVC20- $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$, a 300 K, relativas à primeira e última <i>frame</i> da trajetória de simulação.....	27
Figura 13 - Função de distribuição radial para o sistema PVC20- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ a 300 K e a 400 K; a) e b) P (catião)-Cl (anião); c) e d) P (catião)-Cl (PVC).....	28
Figura 14 - Função de distribuição radial para o sistema PVC20- $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ a 300 K e a 400 K; a) e b) P (catião)-N (anião); c) e d) P (catião)-Cl (PVC); e) e f) F (anião)-Cl (PVC).	30
Figura 15 - Representação da última <i>frame</i> da trajetória de simulação de dois LI $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ do sistema PVC20- $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ a 300 K.	31
Figura 16 - Representação dos perfis das distâncias ao longo do tempo entre o fósforo e o cloro aniônico no sistema PVC20- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ a 300 K.	32
Figura 17 - Representação da primeira e última <i>frame</i> da trajetória do LI n° 12 do sistema PVC20- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ a 300 K.....	33
Figura 18 - Representação dos perfis das distâncias ao longo do tempo entre o fósforo e o cloro aniônico no sistema PVC20- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ a 400 K.....	33

Figura 19 - Representação dos perfis das distâncias ao longo do tempo entre o fósforo e o azoto no sistema PVC20-[P _{14,6,6,6}][Tf ₂ N] a 300 K.....	35
Figura 20 - Representação da primeira e última <i>frame</i> da trajetória do LI nº 8 do sistema PVC20-[P _{14,6,6,6}][Tf ₂ N] a 300 K.	36
Figura 21 - Representação dos perfis das distâncias ao longo do tempo entre o fósforo e o azoto no sistema PVC20-[P _{14,6,6,6}][Tf ₂ N] a 400 K.....	37
Figura 22 - Representação dos perfis de Rg do PVC nos sistemas a 300 K (a) e a 400 K (b)....	38
Figura 23 - Representação dos perfis <i>Mean Square Displacement</i> nos sistemas PVC20-[P _{4,4,4,4}][Cl] (a) e c)) e PVC20-[P _{14,6,6,6}][Tf ₂ N] (b) e d)) a 300 e a 400 K.	39
Figura 24 - Energias de interação catião-anião para cada LI nos sistemas PVC20-[P _{4,4,4,4}][Cl] (a) e c)) e PVC20-[P _{14,6,6,6}][Tf ₂ N] (b) e d)) a 300 e a 400 K.....	41
Figura 25 - Energias de interação PVC-anião para cada LI nos sistemas PVC20-[P _{4,4,4,4}][Cl] (a) e c)) e PVC20-[P _{14,6,6,6}][Tf ₂ N] (b) e d)) a 300 e a 400 K.	42
Figura 26 - Energias de interação PVC-catião para cada LI nos sistemas PVC20-[P _{4,4,4,4}][Cl] (a) e c)) e PVC20-[P _{14,6,6,6}][Tf ₂ N] (b) e d)) a 300 e a 400 K.....	43
Figura 27 - Energias de interação PVC-LI para cada LI nos sistemas PVC20-[P _{4,4,4,4}][Cl] (a) e c)) e PVC20-[P _{14,6,6,6}][Tf ₂ N] (b) e d)) a 300 e a 400 K.....	45

Nomenclatura, símbolos e acrónimos

Símbolos e abreviaturas	Definição
a	Declive do perfil MSD
a_i	Aceleração do átomo i
AMBER	<i>Assisted Model Building with Energy Refinement</i>
CaSt ₂	Estearato de cálcio
CHARMM	<i>Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics</i>
D	Coefficiente de difusão (cm ² /s)
D _{macro}	Coefficiente de difusão macroscópico (cm ² /s)
D _{micro}	Coefficiente de difusão microscópico (cm ² /s)
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DM	Dinâmica Molecular
DNIP	Ftalato de di-isononilo
E _{coul}	Energia de interação eletrostática (kJ/mol)
E _{vdw}	Energia de interação de Van der Waals (kJ/mol)
ESP	<i>Electrostatic Potential</i>
F _i	Força que atua sobre o átomo i
GNU	<i>General Public License</i>
GPU	<i>Graphics Processing Unit</i>
g(r)	Função de distribuição radial
GROMACS	<i>Groningem Machine for Chemical Simulation</i>
GROMOS	<i>GRONingen Molecular Simulation</i>
HCl	Ácido clorídrico
HPC	<i>High-performance computing</i>
L	Comprimento característico do domínio não linear (nm)
LI	Líquido iónico
m _i	Massa do átomo i
MSD	<i>Mean Square Displacement</i>
MVC	Monómero do cloreto de vinilo
NPT	<i>Isothermal-isobaric ensemble</i>
NVE	<i>Canonical ensemble</i>
NVT	<i>Microcanonical ensemble</i>

OPLS	<i>Optimized Potentials for Liquid Simulations</i>
OPLS-AA	<i>(All atom) Optimized Potentials for Liquid Simulations</i>
OPLS-UA	<i>(United-Atom) Optimized Potentials for Liquid Simulations</i> Pressão
P	(bar)
[P _{4,4,4,4}][Cl]	Cloreto de tetrabutílfosfónio
[P _{14,6,6,6}][Tf ₂ N]	trihexil (tetradecil)fosfónio bis-(trifluorometilosulfonil) imida
pdb	<i>protein database</i>
PVC	Poli (cloreto de vinilo)
PVC10	Polímero com 10 unidades de repetição
PVC15	Polímero com 15 unidades de repetição
PVC20	Polímero com 20 unidades de repetição
RDF	<i>Radial Distribution Function</i>
R _g	Raio de giração (nm)
r _i	Vetor-posição do átomo i
T	Temperatura (K)
T _g	Temperatura de transição vítrea (K)
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>
U	Energia potencial (kJ/mol)
ZnCl ₂	Cloreto de zinco
ZnSt ₂	Estearato de zinco

Índice

1.	Introdução	1
1.1.	Motivação e objetivo	1
1.2.	Poli(cloreto de vinilo) (PVC)	2
1.3.	Líquidos Iônicos como aditivos do PVC.....	4
2.	Fundamentos teóricos.....	7
2.1.	Dinâmica Molecular	7
2.1.1	Campo de forças.....	8
2.1.1.1	Campo de forças OPLS	9
2.1.2	Métodos de integração numérica.....	10
2.1.2.1	Algoritmo de <i>Verlet</i>	11
2.1.2.2	Algoritmo de <i>Leap-frog</i>	11
2.1.3	Condições fronteira periódicas	12
2.1.3.1	Convenção da imagem mínima	12
2.1.4	Mecânica estatística.....	13
2.1.4.1	<i>Ensembles</i> do sistema molecular	14
2.1.5	Etapas da simulação molecular	14
3.	Métodos.....	16
3.1.	Modelação e simulação	16
3.1.1	Construção das configurações iniciais das moléculas	16
3.1.2	Topologias.....	18
3.1.3	Preparação das caixas de simulação	18
3.1.4	Minimização de energia	19
3.1.5	Equilibração	20
3.1.6	Produção.....	21
3.2.	Análises das simulações	21
3.2.1	Função de distribuição radial	21
3.2.2	Raio de giração.....	22
3.2.3	Propriedades de transporte	22
3.2.4	Interações intermoleculares.....	24
4.	Resultados e discussão	26
4.1	Análise estrutural.....	26
4.1.1	Análise qualitativa das caixas de simulação.....	26
4.1.2	Análise RDF.....	28
4.1.3	Análise do raio de giração.....	37

4.2	Propriedades de transporte.....	39
4.2.1	Difusão	39
4.3	Análise energética.....	40
5.	Conclusões.....	46
6.	Trabalhos futuros.....	48
7.	Bibliografia.....	49
Anexos.....		55
Anexo A. Exemplo de dois ficheiros usados na fase de equilibração e produção, respetivamente ...		55
Anexo B. Equilibração dos sistemas		58
Anexo C. Produção dos sistemas constituídos pelo PVC10 e PVC15		74

1. Introdução

1.1. Motivação e objetivo

A produção de plásticos tem vindo a aumentar ao longo dos últimos anos devido ao baixo preço e versatilidade que estes materiais apresentam, tendo-se atingido uma produção mundial de cerca de 348 milhões de toneladas em 2018. No caso do poli(cloreto de vinilo) (PVC), um dos principais plásticos comercializados a nível mundial, espera-se que o consumo deste plástico aumente de 47 milhões de toneladas em 2019 para 51 milhões de toneladas em 2021. A área da construção é a principal responsável por este crescimento e representa cerca de 70% do consumo destes materiais plásticos [1-3].

Por outro lado, o Planeta Terra é atualmente devastado por um nível de poluição sem precedentes. A poluição proveniente de plásticos é, sem dúvida, uma das principais responsáveis pela destruição de ecossistemas, principalmente o marinho. Estima-se que cerca de 10% da produção anual de plásticos seja despejada nos oceanos, e este lixo plástico pode demorar centenas de anos a degradar-se por completo. O lixo plástico gerado pelo PVC corresponde a uma grande fatia da poluição total associada a plásticos. Até à data, os resíduos de PVC têm sido despejados em aterros sanitários. No entanto, diversos países já descartaram este procedimento devido ao crescente aumento do consumo de materiais à base de PVC, à diminuição de áreas de aterros disponíveis e ainda devido aos potenciais riscos ambientais causados pela degradação do PVC e consequente libertação de produtos de degradação e/ou aditivos usados na sua formulação nestes aterros [4].

Para que a poluição originada pelo descarte de materiais à base de PVC seja controlada e/ou reduzida têm sido apresentadas metas/estratégias por parte das indústrias produtoras de PVC visando aumentar a reciclagem dos seus produtos e/ou diminuir o desperdício dos mesmos. A VinylPlus é uma iniciativa promovida pela indústria europeia do PVC que foi lançada com o intuito de melhorar a sustentabilidade do PVC. Esta iniciativa foi responsável por reciclar cerca de 730 000 toneladas de produtos à base de PVC em 2020 e pretende aumentar a reciclagem destes produtos para 900 000 toneladas por ano a partir de 2025 e 1 000 000 toneladas por ano a partir de 2030 [5-7]. Além desta iniciativa, tanto a academia como a indústria têm procurado nos últimos anos encontrar novos aditivos menos tóxicos e/ou poluentes para formular materiais à base de PVC assim como novos processos de reciclagem destes materiais. A título de exemplo pode referir-se a utilização de líquidos iónicos como estabilizantes térmicos e/ou plastificantes do PVC.

A dinâmica molecular (DM) é uma ferramenta computacional muito útil, e cada vez mais usada em diversas áreas científicas uma vez que permite compreender mecanismos que ajudam a justificar resultados de ensaios experimentais que são difíceis de explicar à escala microscópica, assim como prever e entender propriedades dos reagentes/materiais antes da realização de ensaios experimentais. Esta ferramenta computacional permite observar as trajetórias dos sistemas simulados e a partir destas trajetórias observar o comportamento de todos os átomos e moléculas de um determinado sistema [8]. Desta forma a dinâmica molecular permite reduzir custos e/ou riscos em laboratório.

Neste contexto, na presente dissertação, pretende-se estudar, via simulação molecular, o tipo de interações (físicas e químicas) que se estabelecem entre o PVC e dois líquidos iônicos (LI), nomeadamente o trihexil (tetradecil) fosfónio bis-(trifluorometilossulfonil)imida ($[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$) e o cloreto de tetrabutílfosfónio ($[P_{4,4,4,4}][Cl]$) por forma a explicar resultados experimentais prévios que demonstraram que o $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ aumenta a estabilidade térmica do PVC e o $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ facilita a sua degradação [9-11]. Uma vez que o objetivo da presente dissertação passa pelo estudo da estabilidade térmica de materiais à base de PVC foram simulados sistemas a duas temperaturas arbitradas, a 300 e 400 K. A metodologia computacional adotada consiste em simulações de dinâmica molecular com base no pacote GROMACS (*Groningem Machine for Chemical Simulation*) [12].

1.2. Poli(cloreto de vinilo) (PVC)

O PVC resulta da polimerização do monómero cloreto de vinilo (MVC) podendo ser processado a partir de uma solução, pasta ou pó, através de processos de extrusão ou injeção. A produção deste polímero é feita, principalmente, através da polimerização em emulsão ou em suspensão. Na Figura 1 encontra-se representada a estrutura do MVC, unidade de repetição do PVC, sendo que n representa o número de vezes que o monómero se repete na cadeia do polímero e que varia tipicamente entre as 800 e 1500 unidades de repetição [13,14].

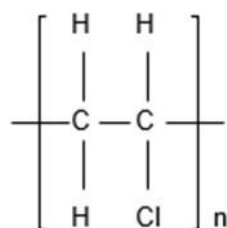


Figura 1 - Representação da estrutura molecular do monômero cloreto de vinilo com n unidades de repetição.

O PVC é um material plástico com aplicação em diferentes áreas (e.g. materiais de construção, dispositivos médicos, na indústria química, embalagens alimentares, entre outros) devido ao seu baixo custo, transparência, durabilidade, biocompatibilidade, etc. No entanto, e apesar destas características favoráveis, o PVC apresenta uma natureza dura e quebradiça derivado à presença de um dipolo em cada ligação Carbono–Cloro (C-Cl) e das interações entre as suas cadeias, que limita a mobilidade das cadeias do polímero. Através da aditivação do PVC é possível melhorar as suas propriedades térmicas, físicas e químicas, dependendo da aplicação final do produto, o que permite expandir o seu mercado de aplicação [10,14,15]. A aditivação do PVC é promovida através de interações de *Van der Waals* e dipolo-dipolo, estabelecidas entre as ligações polares carbono-cloro do PVC e a região polar do aditivo. As interações polímero-aditivo devem ser, pelo menos, tão fortes quanto as interações aditivo-aditivo [11,16,17]. A escolha do(s) aditivo(s) tem que ser ponderada e baseada em diversos critérios, tais como a compatibilidade com o polímero, a volatilidade, a toxicidade, o custo, etc. Além disso é também importante considerar, para além das propriedades do próprio aditivo, o efeito das interações PVC-aditivo e aditivo-aditivo e como estas irão afetar as propriedades do produto final [10,11].

A exposição prolongada do PVC ao calor ou à radiação ultravioleta pode degradar as cadeias do polímero através de um processo designado por dehidrocloração, em que existe libertação de ácido clorídrico (HCl). Torna-se assim necessário adicionar estabilizantes térmicos como aditivos na formulação do PVC de modo a inibir ou a retardar a degradação do polímero. Existem vários compostos que atuam como estabilizantes térmicos do PVC, contudo, muitos destes exibem problemas, tais como fraca compatibilidade com o PVC, preços elevados ou elevado grau de toxicidade, sendo que muitos destes compostos já foram retirados do mercado (e.g. sais de chumbo, sais de

cádmio e compostos organometálicos de estanho) [18,19]. Existem atualmente compostos menos tóxicos, com elevado interesse económico, devido ao seu baixo preço e com elevada eficiência, que substituem os estabilizantes convencionais usados para aumentar a estabilidade térmica do PVC, tais como o estearato de cálcio (CaSt_2) e o estearato de zinco (ZnSt_2). O primeiro aumenta a estabilidade térmica a longo prazo dos produtos à base de PVC, pois retém e absorve o gás clorídrico que se forma no processo de degradação deste polímero. O segundo, apesar de aumentar a estabilidade térmica do polímero, não apresenta a eficiência do CaSt_2 a longo prazo e inibe a descoloração do material substituindo átomos de cloro na cadeia do PVC. Contudo, a reação de substituição dos átomos de cloro do polímero promovida pelo ZnSt_2 , forma cloreto de zinco (ZnCl_2), devido à absorção do HCl por parte deste estabilizante, o que acelera o mecanismo de degradação do PVC. Para evitar que tal aconteça, o estearato de zinco pode ser usado em formulações juntamente com o estearato de cálcio, exibindo um efeito sinérgico que melhora significativamente a estabilidade térmica dos materiais à base de PVC [11-14].

Estudos recentes têm proposto o uso de líquidos iónicos como alternativas viáveis para aumentar a estabilidade térmica do PVC. Os líquidos iónicos (LI) são sais com ponto de fusão abaixo dos 100 °C que têm vindo a encontrar aplicações promissoras nas mais diversas áreas, podendo ser usados como aditivos para polímeros (nomeadamente do PVC), como catalisadores, solventes, eletrólitos para baterias, etc. Tal acontece devido às propriedades físico-químicas destes compostos, como por exemplo, a excelente estabilidade química e térmica, baixa volatilidade e baixa inflamabilidade. No entanto, pouco se conhece sobre as interações que se estabelecem entre o PVC e os LI assim como sobre o mecanismo que leva à estabilização térmica do PVC aditivado com estes compostos [15-20].

1.3. Líquidos Iónicos como aditivos do PVC

Tal como referido, os LI podem ser definidos como líquidos constituídos por catiões e aniões. Existem diferentes famílias dentro desta classe de compostos, que apresentam propriedades e características distintas dependendo das combinações possíveis entre catiões e aniões, que podem ser ajustadas consoante as propriedades finais desejadas. Assim, e graças às diferentes combinações entre catiões e aniões, propriedades como a hidrofobicidade, viscosidade, miscibilidade, toxicidade e volatilidade podem ser ajustadas e/ou optimizadas. Os catiões do tipo imidazólio, fosfónio, piridínio, pirrolidínio e amónio

são frequentemente usados na síntese dos LI disponíveis comercialmente [10,11,20]. Nas Figuras 2 e 3 estão representadas as estruturas de alguns cátions e aniões comumente usados na síntese de LI.

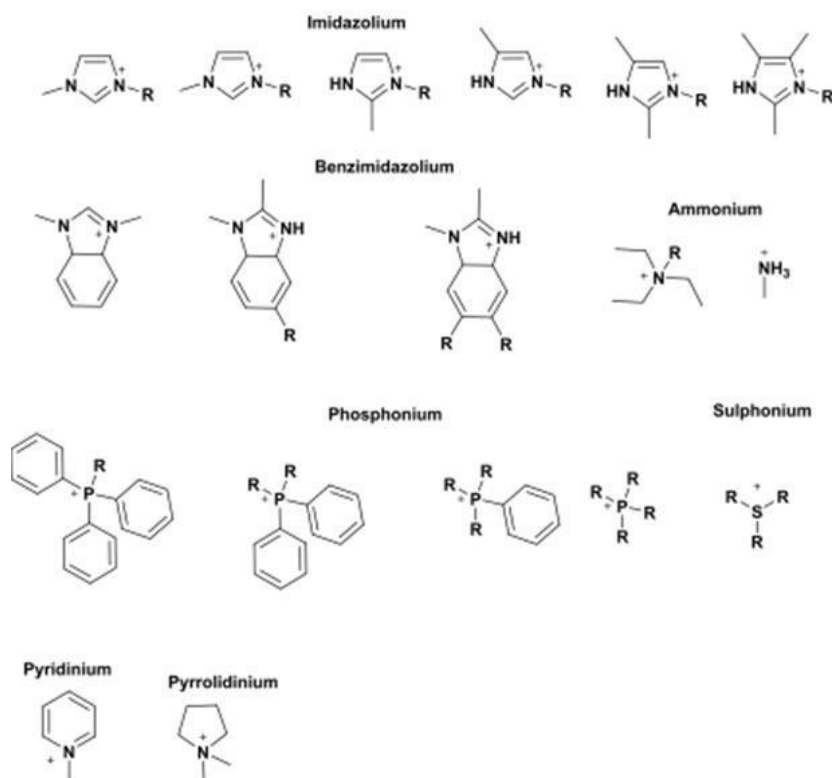


Figura 2 - Representação das estruturas de alguns exemplos de cátions utilizados na síntese de líquidos iônicos [21].

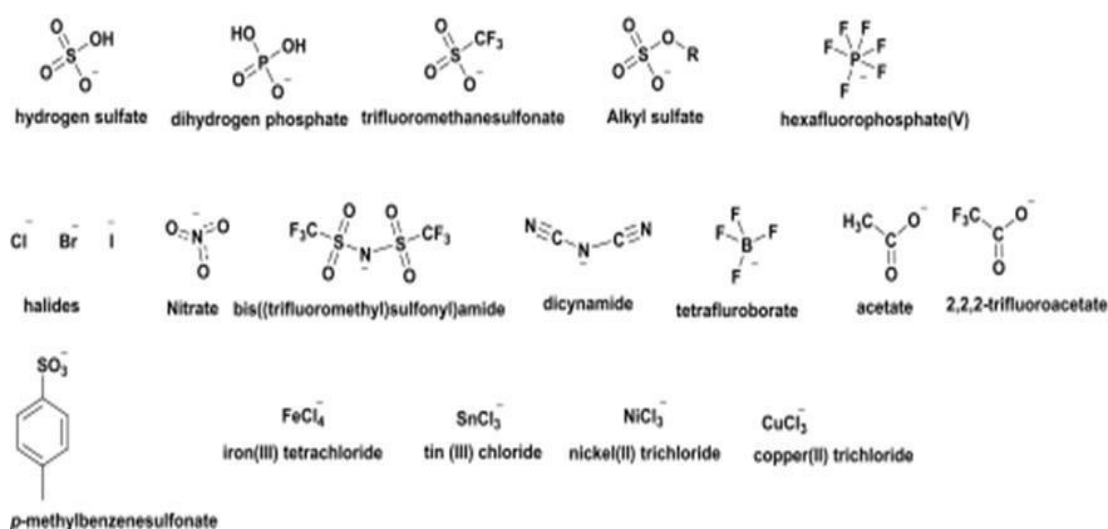


Figura 3 - Representação das estruturas de alguns exemplos de aniões utilizados na síntese de líquidos iônicos [21].

Diversos estudos experimentais têm sido desenvolvidos nos últimos anos para avaliar a estabilidade térmica de materiais à base de PVC aditivados com LI. Um estudo recente [18] permitiu concluir que através da escolha apropriada da combinação catião-anião de LI de base fosfônio é possível aumentar a estabilidade térmica do PVC ou promover a sua degradação térmica. No mesmo estudo concluiu-se que de entre todos os LI à base de fosfônio testados o $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ foi o que promoveu a maior estabilidade térmica de filmes de PVC enquanto que o LI $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ promoveu a sua degradação [9]. Em outro estudo, concluiu-se que filmes de PVC aditivados com $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ apresentam elevada estabilidade térmica quando expostos a temperaturas superiores a $200^{\circ}C$ [9]. Num estudo mais recente, cujo objetivo foi analisar a estabilidade térmica a curto prazo de filmes de PVC aditivados com diferentes LI à base de fosfônio (nomeadamente $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$, $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ e $[P_{14,6,6,6}][dca]$) foi também possível concluir que os filmes aditivados com $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ apresentaram maior estabilidade térmica quando comparados com os filmes aditivados com os outros LI testados [10].

Nas Figuras 4 e 5 encontram-se representadas as estruturas dos LI $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ e $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$, respetivamente, que foram estudados no âmbito da presente dissertação.

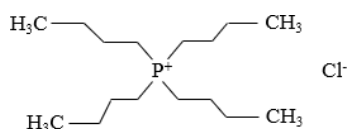


Figura 4 - Representação da estrutura molecular do LI $[P_{4,4,4,4}][Cl]$.

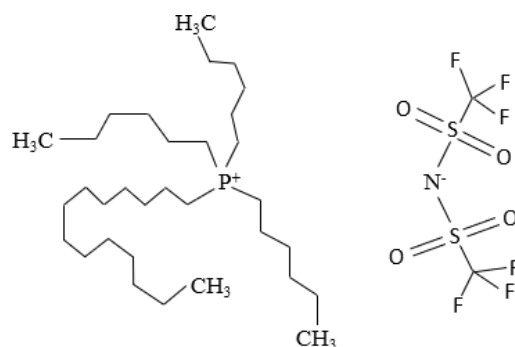


Figura 5 - Representação da estrutura molecular do LI $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$.

2. Fundamentos teóricos

2.1. Dinâmica Molecular

A dinâmica molecular (DM) clássica desenvolvida a partir da década de 70 é uma das metodologias de simulação computacional mais versáteis e usadas para estudar e compreender, com detalhe atômico, a química-física e as relações estruturais e funcionais de entidades moleculares de natureza diversa. As simulações de DM permitem prever, com base num modelo geral da física e nas leis de movimento de Newton, a posição e o movimento linear de cada átomo de um dado sistema em função do tempo. As forças sobre os átomos são calculadas em sucessivos intervalos de tempo e, posteriormente, permitem prever as novas posições e respectivas velocidades de cada átomo. Daqui resultará a trajetória que descreve, a um nível atômico, a configuração do sistema ao longo do tempo e que permite concluir acerca do comportamento do sistema e das interações entre os seus constituintes [22,23].

Atualmente, com o recurso à computação de alto desempenho (HPC, *High-performance computing*), é possível representar sistemas de forma detalhada e simulá-los com centenas de milhares de átomos. Estes sistemas têm, em média, 10^6 partículas, o que representa um número reduzido quando comparado com os sistemas macroscópicos (aproximadamente na ordem do número de Avogadro, 10^{23}). Como consequência, numa simulação de DM, o número relativo de partículas contidas na superfície do sistema é maior que num sistema macroscópico, causando efeitos de superfície indesejáveis. Para anular estes efeitos de superfície e obter as propriedades macroscópicas recorrendo às trajetórias das simulações, o algoritmo de simulação faz uso do que se designa por condições fronteira periódicas, conceito que será retomado mais à frente [22-24].

Os resultados experimentais (macroscópicos) encontram-se relacionados com as propriedades do sistema ao nível microscópico (dinâmica molecular). A Mecânica Estatística é o ramo da física que estabelece a relação entre um caso e outro e que, assim, permite calcular diversas propriedades macroscópicas, tais como a pressão, a energia interna, o volume, a temperatura, a entropia, a energia livre, entre outras [24,25].

Uma simulação de DM baseia-se na integração temporal da segunda Lei de Newton, como demonstra a equação 1:

$$F_i(t) = m_i a_i = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (1)$$

em que F_i corresponde à força que atua sobre o átomo i do sistema, num determinado instante t , e m_i e a_i correspondem, respetivamente, à massa e à aceleração do átomo i .

O sucesso de uma simulação de DM está intimamente ligado à qualidade da função da energia potencial, $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$, que descreva as interações de um sistema constituído por N átomos. Esta função matemática designa-se por campo de forças e contém termos parametrizados, obtidos a partir de resultados experimentais ou de cálculos de mecânica quântica [23,26]. A energia potencial depende da natureza dos átomos e de como estes interagem, e a força que atua sobre cada átomo é calculada pela sua derivada em ordem à posição de cada átomo:

$$F_i(t) = -\frac{\partial U(r_i)}{\partial r_i} = m \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \quad (2)$$

em que r_i representa o vetor-posição do átomo i (em cada instante t). Caso a energia potencial, as coordenadas da estrutura inicial bem como a respetiva velocidade sejam conhecidas, é possível, por integração numérica da Equação 2, determinar a força que atua sobre cada átomo e, assim, gerar uma trajetória que descreve a evolução do sistema ao longo do tempo.

A crescente utilização de simulações de DM no domínio da investigação deve-se em boa medida ao facto de existir uma elevada variedade de *software*, sendo o GROMACS um dos pacotes mais utilizados, aliada ao desenvolvimento notável de sistemas de computação de alto desempenho. Em relação aos campos de força, estes dependem em certa medida do *software* escolhido para a realização da simulação. O AMBER, CHARMM, GROMOS e o OPLS são exemplos dos campos de força mais utilizados em DM [26]. Na presente dissertação, as simulações de DM foram realizadas através do pacote computacional GROMACS, usando o campo de forças OPLS. Ambos serão abordados com maior detalhe nas secções seguintes.

2.1.1 Campo de forças

A energia potencial, habitualmente designada por campo de forças, é determinada a partir da soma de todas as funções que caracterizam as interações – ligantes e não-ligantes

– existentes entre átomos que constituem um determinado sistema [27]:

$$E_{total} = E_{bonded} + E_{nonbonded} \quad (3)$$

O termo ligante da Equação 3 representa a soma das interações entre átomos ligados quimicamente, descritas em termos de variações nos comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos de torção e encontra-se descrito na Equação 4:

$$E_{bonded} = E_{bond} + E_{angle} + E_{torsion} \quad (4)$$

Já o termo não-ligante da Equação 3, representa a soma das interações eletrostáticas de *Coulomb* e das interações de *Van der Waals* e está representado na Equação 5:

$$E_{nonbonded} = E_{Coul} + E_{vdw} \quad (5)$$

Como já referido, existe uma enorme variedade de campos de forças. Estes diferem entre si na forma funcional e, principalmente, nos parâmetros do modelo matemático que o caracteriza. A sua seleção é determinada pelo sistema que se quer estudar. Os parâmetros de um campo de forças são obtidos com base em cálculos de Mecânica Quântica e/ou em ajustes a dados experimentais, de modo a reproduzir determinadas propriedades obtidas experimentalmente, por exemplo, espectroscópicas e estruturais (tais como, raios-X, espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética nuclear, etc.) [27,28].

2.1.1.1 Campo de forças OPLS

Na escolha do campo de força mais adequado para cada simulação molecular é necessário ter em consideração o tipo de molécula ou sistema molecular que se pretende simular. O campo de força OPLS (*Optimized Potentials for Liquid Simulation*) é aplicável a uma enorme variedade de moléculas orgânicas com diferentes grupos funcionais. Pode ser dividido em dois tipos: OPLS-AA (*All Atom*), modelo de todos os átomos e OPLS-UA (*United-Atom*) modelo de átomos unidos. Se for usado o campo de forças OPLS-AA na simulação de DM são exigidos os parâmetros de cada átomo. No OPLS-UA, grupos como o CH₃ e CH₂ existentes nas moléculas dos alcanos, por exemplo, são consideradas partículas únicas [29]. Na presente dissertação optou por usar-se o campo de forças OPLS-AA que se encontra validado por trabalhos de DM para sistemas que contêm PVC e/ou líquidos iónicos, designadamente líquidos iónicos à base de fosfónio [30-34].

A função de energia potencial que descreve o campo de forças OPLS-AA é definida pela soma de 5 termos, representativos das interações não-ligantes, descritas pelos potenciais de *Lennard-Jones* e *Coulomb*, e das interações ligantes, descritas pelas ligações

de alongamento e deformações angulares e torsionais, como se verifica na Equação 6 [31-35].

$$\begin{aligned}
 & \text{Interações não ligantes} \\
 E = & \underbrace{\sum_{\substack{\text{atom} \\ \text{pairs}}} f_{ij} \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + 4 \sum_{\substack{\text{atom} \\ \text{pairs}}} f_{ij} \epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right)} \\
 & + \sum_{\text{bonds}} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{\text{angles}} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 \\
 & + \underbrace{\sum_{\text{torsions}} \frac{V_1^i}{2} [1 + \cos(\varnothing_i)] + \frac{V_2^i}{2} [1 + \cos(2\varnothing_i)] + \frac{V_3^i}{2} [1 + \cos(3\varnothing_i)]}_{\text{Interações ligantes}}
 \end{aligned} \tag{6}$$

Na equação 6, K corresponde à constante de força, r_{eq} e θ_{eq} são valores de referência, V corresponde aos Coeficientes de Fourier, q corresponde às cargas parciais atômicas, σ representa o raio de Lennard-Jones e ϵ diz respeito à profundidade.

2.1.2 Métodos de integração numérica

Estes métodos permitem integrar as equações de movimento de Newton, sendo que esta integração é realizada a partir de algoritmos essencialmente baseados em métodos das diferenças finitas. Esta integração desenvolve-se em pequenos intervalos de tempo (passo de integração, Δt), cuja escolha é geralmente baseada num compromisso entre o esforço computacional e a estabilidade numérica, para o que deve atender-se aos movimentos de maior frequência do sistema molecular (tipicamente, ligações com o átomo de hidrogénio). Permite ainda calcular as posições e as velocidades de cada átomo de um sistema. Para que o método de integração usado seja eficaz deve ser rápido e deve garantir a conservação da energia total do sistema. Existem diferentes algoritmos de integração em cálculos de DM, nomeadamente o Algoritmo de *Verlet* e o Algoritmo de *Leap-Frog* [36].

2.1.2.1 Algoritmo de Verlet

O algoritmo de *Verlet* é um dos mais conhecidos e utilizados métodos de integração numérica em DM. É obtido pela expansão em torno da série de Taylor e permite determinar as novas posições das partículas no instante $t + \Delta t$, a partir das posições e respetiva aceleração dos átomos no instante t e no instante anterior ($t - \Delta t$). A Equação 7 descreve este algoritmo [37].

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + a_i(t) \times \Delta t^2 \quad (7)$$

A preferência por este algoritmo em simulações de DM deve-se ao facto de ser reversível no tempo e conservar a energia total do sistema. No entanto, apresenta algumas limitações, nomeadamente o facto de não descrever as velocidades das partículas, o que é um problema ao gerar *ensembles* com temperatura constante [25,37].

2.1.2.2 Algoritmo de Leap-frog

Para debelar a falta do cálculo das velocidades pode recorrer-se ao algoritmo de *Leap-frog* que resulta do refinamento do algoritmo de *Verlet*. Inicialmente, calculam-se as velocidades no instante $t + \frac{1}{2}\Delta t$ e, posteriormente, com estas velocidades calculam-se as posições no instante $t + \Delta t$ [27][38]. As equações que descrevem a propagação das trajetórias e que representam o algoritmo de *Leap-frog* são descritas nas Equações 8 e 9 respetivamente:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \times \Delta t \quad (8)$$

$$v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + a_i(t) \times \Delta t \quad (9)$$

A vantagem deste algoritmo é que as velocidades se encontram explicitamente calculadas. Por outro lado, apresenta como desvantagem o facto de estas mesmas velocidades não serem calculadas ao mesmo tempo que as posições das partículas. Assim, a velocidade no instante t pode ser calculada a partir da Equação 10:

$$v_i(t) = \frac{1}{2} \left[v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + v_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) \right] \quad (10)$$

2.1.3 Condições fronteira periódicas

Em simulações de DM os sistemas encontram-se representados à escala microscópica e contêm, na sua composição, muito menos partículas do que em sistemas macroscópicos. Como consequência, os sistemas microscópicos apresentam um número relativo de partículas na superfície dos sistemas muito elevado, o que leva à ocorrência de efeitos de superfície indesejados que podem influenciar as propriedades físicas e químicas dos sistemas. Por forma a evitar a ocorrência destes efeitos de superfície aplicam-se as condições fronteira periódicas [25,37]. A ideia-chave é replicar a caixa de simulação do sistema nas direções x , y e z , por norma recorrendo a uma caixa com geometria cúbica (embora outras geometrias sejam possíveis). As partículas virtuais provenientes das caixas replicadas possuem uma dinâmica idêntica às partículas da caixa real. Numa simulação de DM, se uma partícula da caixa real se mover, a mesma partícula das caixas replicadas, ou seja, as imagens dessa mesma partícula copiam a sua trajetória. Assim, se um átomo deixar a caixa de simulação real, este reentra na caixa pelo lado oposto com a mesma velocidade. Este conceito encontra-se ilustrado pela Figura 6 [24,25,39].

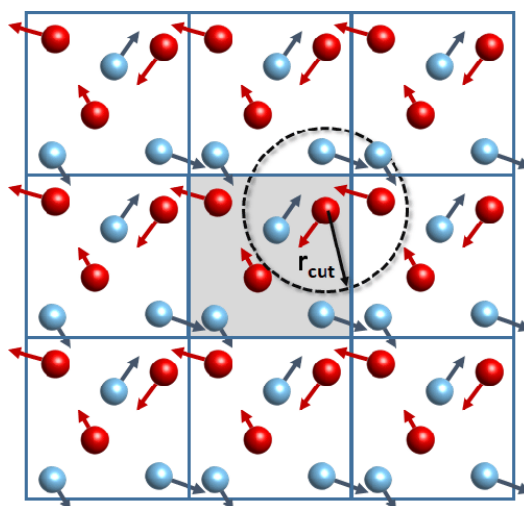


Figura 6 - Representação 2D das condições fronteira periódicas [40].

2.1.3.1 Convenção da imagem mínima

As condições fronteira periódicas exigem que seja feita a avaliação das forças de interação exercidas por todas as moléculas de um dado sistema sobre cada molécula que o constitui. Devem ainda ser incluídas as interações com as moléculas das caixas imagem. Como consequência, o número de interações entre pares (de átomos) poderá ser incomportavelmente elevado, e, como tal, é necessário fazer algumas aproximações

[24,41]. No tratamento das interações de curto alcance utiliza-se um método denominado por convenção da imagem mínima, e tem por objetivo definir um raio de corte para as interações de pares de modo a impedir que um átomo interaja com todas as suas imagens, à exceção da mais próxima. Para que este objetivo seja atingido, o raio de corte deve ter uma distância de, aproximadamente, metade da dimensão da caixa de simulação [24,39,41].

Na prática, para que a convenção da imagem mínima seja aplicada, escolhem-se as dimensões da caixa de simulação consoante o tamanho do composto de maior comprimento no sistema, sendo que o tipo e o tamanho da caixa, juntamente com as condições fronteira periódicas, auxiliam também na prevenção de artefactos físicos diretamente relacionados com as fronteiras do sistema em estudo [24,39].

2.1.4 Mecânica estatística

A mecânica estatística oferece um quadro teórico que permite relacionar os resultados de uma simulação de DM de um sistema microscópico constituído por um grande número de partículas com os resultados experimentais. Estas interagem entre si, com as propriedades (termodinâmicas) macroscópicas dos materiais (pressão, volume, temperatura, entropia, etc). Quer isto dizer que a partir de simulações de DM é possível estudar as propriedades termodinâmicas e/ou os fenómenos cinéticos do sistema [42-44].

Na mecânica estatística, as grandezas físicas representam-se pela média das configurações do sistema. O conjunto de configurações e propriedades termodinâmicas que são mantidas constantes (a menos de erros numéricos) ao longo da integração das equações de movimento e que se caracterizam por representar o estado do sistema, designam-se por *ensembles*. Na mecânica estatística o *ensemble* estatístico é uma distribuição da probabilidade sobre todos os estados possíveis do sistema. Só é relevante falar de mecânica estatística se o sistema se encontrar em equilíbrio, pelo que é crucial assegurar um equilíbrio termodinâmico no sistema durante uma simulação de DM [42-44].

A partir deste ramo da física recorre-se às funções de partição, que permitem calcular todas as propriedades macroscópicas de um determinado sistema. São funções das variáveis de estado termodinâmicas, como a temperatura e a pressão, por exemplo [25].

2.1.4.1 Ensembles do sistema molecular

O estado termodinâmico de um sistema pode ser definido por um conjunto de variáveis, tais como volume (V), temperatura (T), pressão (P) e número de partículas (N). Estas permitem definir diferentes *ensembles* mediante os quais se realizam as simulações de DM: o canónico (NVT), em que N , V e T são constantes durante a simulação; o microcanónico (NVE), em que N , V e a energia total (E) são constantes, e o isotérmico-isobárico (NPT) com N , P e T constantes. As restantes propriedades do sistema podem ser determinadas a partir de relações fundamentais da termodinâmica. As simulações realizadas a temperatura ou pressão fixas necessitam de um algoritmo que modifica a dinâmica do sistema de modo a manter constantes T (termóstato) e P (baróstato), respetivamente [45].

2.1.5 Etapas da simulação molecular

Numa simulação de DM os sistemas em estudo passam por diversas fases, desde a construção da caixa de simulação até à análise das trajetórias. Os passos essenciais são:

1. construção das configurações iniciais, que podem ser obtidas a partir de bases de dados específicas ou construídas de raiz através de qualquer editor de moléculas;
2. escolha do campo de forças a usar e geração da topologia do sistema a simular;
3. preparação das caixas de simulação;
4. minimização da energia de modo a relaxar o sistema e prevenir a ocorrência de geometrias moleculares sem significado físico;
5. equilíbrio do sistema para assegurar o equilíbrio das propriedades termodinâmicas do sistema;
6. produção, em que são calculadas e registadas as trajetórias de simulação, ou seja, vão sendo gravadas as coordenadas e os momentos lineares dos átomos ao longo do tempo;
7. análise dos resultados, em que são avaliadas as propriedades do sistema a partir das trajetórias.

Na secção seguinte são descritas, de forma mais detalhada, todas as etapas de simulação referidas e aplicadas ao sistema em estudo na presente dissertação. No anexo A

encontram-se dois exemplos de ficheiros utilizados na fase de equilibração e produção, respetivamente.

3. Métodos

3.1. Modelação e simulação

Um dos pacotes de simulação mais utilizados em simulações de DM é o GROMACS, que, como referido acima, foi a ferramenta utilizada na presente dissertação. Este pacote teve a sua origem no início nos anos 90 no Departamento de Biofísica da Universidade de Groningen (Holanda), e decorreu da necessidade de aperfeiçoar e gerar novas metodologias de simulação de DM. O GROMACS é um *software* que está disponível gratuitamente, sobre a licença GNU (*General Public License*), e, também por isso, é um dos mais populares para simular uma enorme variedade de sistemas físicos [12,46,47].

O GROMACS opera por linha de comando, utiliza arquivos de entrada que especificam todas as informações necessárias à simulação, e possui uma diversidade de ferramentas de análise dos resultados das simulações. Caracteriza-se também por uma notável eficiência de simulação, conseguida através da paralelização computacional que permite otimizar o processamento de dados em sistemas computacionais de alto desempenho (clusters *híbridos*, que combinam na mesma unidade de computação sistemas CPU e da GPU). É um dos pacotes mais rápidos, eficientes e versáteis, e é compatível com diversos de campos de força, nomeadamente, o AMBER, o CHARMM, o GROMOS e o OPLS [48-50].

3.1.1 Construção das configurações iniciais das moléculas

Neste trabalho, recorreu-se ao *software Avogadro* para gerar as estruturas tridimensionais dos compostos necessários às simulações. Foi construída uma molécula de PVC com vinte unidades de repetição (PVC20) e os LI [P_{14,6,6,6}][Tf₂N] e [P_{4,4,4,4}][Cl]. Após a criação destas moléculas e uma otimização de geometria básica (por cálculos de mecânica molecular) foram gerados os *inputs* para a construção das caixas de simulação em formato *pdb* (*protein database*), o qual inclui as coordenadas iniciais de todos os átomos para cada molécula além de outro tipo de informação de utilidade variável, conforma a sua aplicação.

De modo a refinar a geometria das estruturas moleculares, foram realizados cálculos de DFT (*Density Functional Theory*) com o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d,p) [51]. De notar que esta otimização permitiu também calcular as cargas parciais de todas as

moléculas através da superfície de potencial eletrostático (ESP), com recurso ao método de *Merz-Singh-Kollman* [52].

Apesar do foco do trabalho se centrar num polímero com vinte unidades de repetição, foram realizados diversos cálculos preliminares sobre sistemas com os mesmos LI, mas com cadeias poliméricas de dez e quinze unidades de repetição (PVC10 e PVC15, respetivamente). Os resultados para estes sistemas encontram-se no Anexo B e C. O ideal teria sido usar moléculas de PVC com um número elevado de unidades de repetição, mas tal não foi equacionado devido ao esforço de cálculo que seria aplicado na simulação desses sistemas. Nas Figuras 7, 8 e 9 estão representadas as estruturas tridimensionais otimizadas dos compostos usados nas simulações.

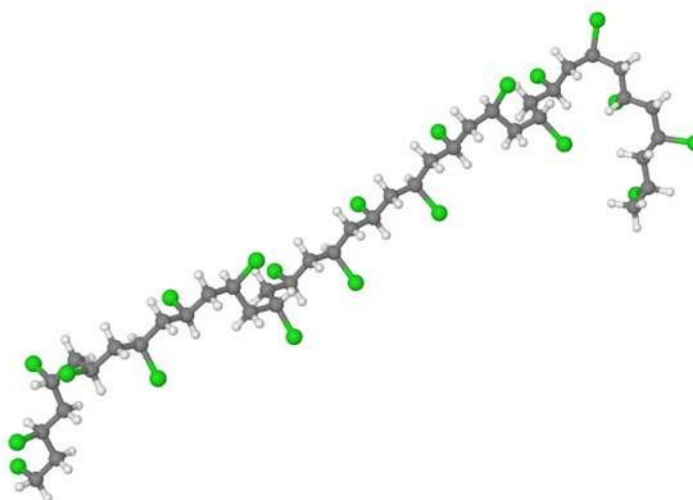


Figura 7 - Estrutura tridimensional do PVC com 20 unidades de repetição otimizada com o nível de teoria *B3LYP/6-31+G(d,p)*.

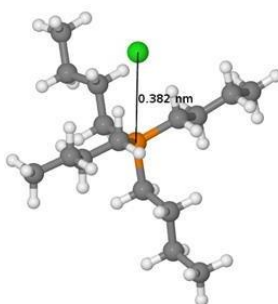


Figura 8 - Estrutura tridimensional do $[P_{4,4,4,4}][Cl]$, otimizada com o nível de teoria *B3LYP/6-31+G(d,p)*.

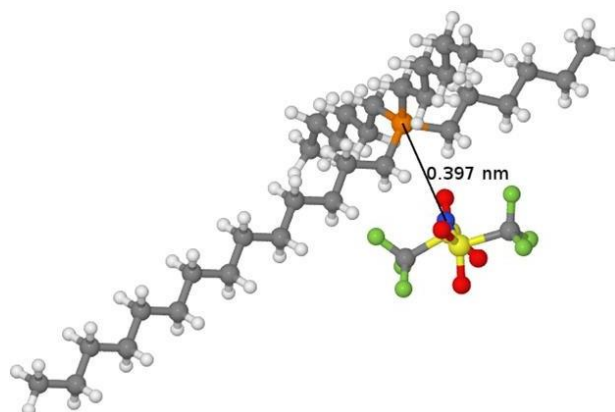


Figura 9 - Estrutura tridimensional do $[P_{14,6,6}][Tf_2N]$, otimizada com o nível de teoria B3LYP/6-31+G(d,p).

3.1.2 Topologias

Após a criação das moléculas em estudo, foi necessário criar ficheiros com as topologias moleculares para todos os compostos, especificando todos os átomos presentes, assim como as ligações químicas existentes entre eles. Como ponto de partida, recorreu-se aos ficheiros pdb referidos anteriormente, os quais contêm a lista de coordenadas dos átomos. Os ficheiros da topologia gerados reúnem toda a informação necessária para descrever cada molécula, incluindo os parâmetros não-ligantes, como os tipos de átomos e as cargas atômicas, e os parâmetros ligantes, como os comprimentos de ligação, os ângulos de valência e os ângulos diedros. A lista de ângulos de valência e de diedros presentes na topologia é obtida a partir da lista das ligações entre os átomos, enquanto as constantes de força são obtidas através da lista de parametrização do campo de forças OPLS disponibilizado, para cada um dos átomos envolvidos. Uma vez que as simulações foram desenvolvidas no GROMACS recorreu-se ao software MKTOP para a construção destas topologias [53].

3.1.3 Preparação das caixas de simulação

Após a preparação das moléculas e respetivas topologias, foram construídas as caixas de simulação para os sistemas em estudo: PVC20- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ e PVC20- $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$, ambos simulados a 300 K e 400 K (foram ainda construídos os sistemas PVC10- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$, PVC10- $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$, PVC15- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ e PVC15-

[P_{14,6,6,6}][Tf₂N] que, como já foi referido anteriormente, serviram como ensaios preliminares).

Para as dimensões das caixas foram tidos em conta os tamanhos das maiores moléculas de cada sistema (PVC) de modo a assegurar uma distância de 1.5 nm até ao limite da caixa de simulação, e, assim, impedir que as moléculas interajam com a sua imagem (convenção da imagem mínima). As dimensões iniciais das caixas de simulação e a quantidade de moléculas de PVC e LI usadas em cada sistema encontram-se descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Resumo das caixas de simulação iniciais com referência ao número de moléculas em cada caixa de simulação na razão PVC/IL 80/20, e dimensões das respectivas caixas.

Sistema	PVC	LI	Dimensões da caixa (nm)
PVC20-[P _{4,4,4,4}][Cl] _{300K}	80	20	5,17x5,17x5,17
PVC20-[P _{14,6,6,6}][Tf ₂ N] _{300K}	80	20	5,38x5,38x5,38
PVC20-[P _{4,4,4,4}][Cl] _{400K}	80	20	5,19x5,19x5,19
PVC20-[P _{14,6,6,6}][Tf ₂ N] _{400K}	80	20	5,37x5,37x5,37

A razão PVC/IL 80/20 foi escolhida tendo em conta a composição de LI usada para o sistema PVC-IL na atividade experimental que serviu de base à presente dissertação [10].

3.1.4 Minimização de energia

Todos os sistemas foram objeto de uma minimização de energia de modo a preparar as simulações de DM. Este passo é fundamental no processo de simulação por DM e tem como objetivo encontrar o conjunto de coordenadas que representam a conformação de energia mínima para todas as estruturas que constituem os diferentes sistemas. Apesar de a minimização de energia ser uma ferramenta para atingir mínimos locais, é também usada na correção de anomalias estruturais, nomeadamente no ajuste das posições atómicas, das ligações químicas e nos ângulos de ligação. Recorreu-se ao método *steepest-descent* [54] para minimizar a energia dos sistemas. Este método é fácil de implementar e é robusto, sendo que apresenta uma convergência relativamente lenta ao aproximar-se da energia mínima do sistema [27,54].

3.1.5 Equilibração

A fase de equilibração foi realizada de modo a assegurar um equilíbrio termodinâmico, condição necessária no contexto da DM, para o que se recorreu a um *ensemble* NPT (Tabela 2), o que permite também relaxar a caixa de simulação. Para controlar a temperatura usou-se o algoritmo *v-rescale* [55], enquanto para controlar a pressão foi usado o algoritmo de *Berendsen* [56]. Foi usado o *cutoff* indicado na Tabela 2 para as interações eletrostáticas e para as interações de *Van der Waals*. Nas interações eletrostáticas inclui-se um termo de correção de longa distância, baseado na soma *Ewald*. No entanto, este método é usado numa forma modificada para alto desempenho, designado por *particle mesh Ewald* [57]. Conseguiu-se assim monitorizar propriedades termodinâmicas (designadamente a energia potencial e a densidade dos sistemas) em função do tempo de simulação até haver uma convergência e respetiva estabilização em torno de um valor médio [28]. Na Tabela 2 encontram-se representadas todas as condições de operação usadas na equilibração para todos os sistemas simulados.

Tabela 2 - Resumo das condições de operação usadas para todos os sistemas na fase de equilibração.

Sistema	T (K)	P (bar)	Tempo de equilibração (ns)	Duração de um passo de integração (ns)	Cutoff (nm)
PVC20 - [P _{4,4,4,4}][Cl]	300	1	8	2	1,2
PVC20 - [P _{14,6,6,6}][Tf ₂ N]	300	1	20	2	1,2
PVC20 - [P _{4,4,4,4}][Cl]	400	1	20	2	1,2
PVC20 - [P _{14,6,6,6}][Tf ₂ N]	400	1	20	2	1,2

No Anexo A encontra-se um exemplo de um ficheiro *.mdp* referente à fase de equilibração, enquanto os gráficos correspondentes, referentes a todos os sistemas simulados, encontram-se no Anexo B.

3.1.6 Produção

O objetivo da fase de produção é registrar a trajetória dos sistemas ao longo do tempo de simulação, isto é, as várias configurações de equilíbrio obtidas e usadas para calcular as propriedades de interesse do sistema. As condições de operação nesta fase da simulação foram iguais às observadas na Tabela 2 para a fase de equilíbrio, com exceção do tempo de produção que foi de 500 ns. A convergência do sistema com um tempo de produção de 500 ns foi obtida após alguns testes preliminares com valores inferiores. Foi usado o algoritmo *Leapfrog* [58] na integração das equações com um passo de integração 2 ns. Já para controlar a temperatura e a pressão foram usados os algoritmos *v-rescale* [55] e *Parrinello-Rahman* [59], respectivamente. À semelhança do que acontece na fase de equilíbrio, na fase de produção também são usados *cutoffs* para as interações eletrostáticas e de *Van der Waals*. Além do mais, no caso das interações eletrostáticas também se usa um termo de correção de longa distância designado por *Particle Mesh Ewald* [57]. Encontra-se, no Anexo A, um exemplo de um ficheiro .mdp usado na fase de produção.

3.2. Análises das simulações

3.2.1 Função de distribuição radial

A função de distribuição radial (*Radial Distribution Function* – RDF), $g(r)$, de um sistema de N partículas é comumente usada para caracterizar a organização estrutural dos constituintes (átomos, moléculas, *clusters*) de um determinado sistema. A RDF define a probabilidade de encontrar uma determinada partícula a uma distância r de uma partícula de referência, para o que se calcula a razão entre a densidade dos átomos a uma distância r , $\rho(r)$, e a densidade média, ρ [60,61]:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho} \quad (11)$$

A Figura 10 ilustra o cálculo que permite descobrir a localização e a densidade de átomos “vizinhos” relativamente a um determinado átomo de referência. Num perfil RDF, os picos que se caracterizam por serem maiores e mais estreitos denotam maior probabilidade de encontrar um determinado átomo em torno de outro distinto [62,63].

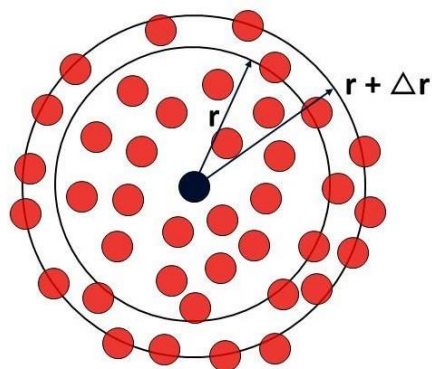


Figura 10 - Imagem esquemática do cálculo da função de distribuição radial, sendo que a esfera preta corresponde ao átomo de referência.

3.2.2 Raio de giração

O raio de giração, R_g , é uma métrica usada para estudar a mobilidade de uma molécula, nomeadamente de polímeros. Define-se como [64,65]:

$$R_g = \sqrt{\frac{\sum_i r_i^2 m_i}{\sum_i m_i}} \quad (12)$$

Na equação 12, m_i corresponde à massa do átomo i e r_i é a distância do átomo i relativamente ao centro de massa da molécula. O raio de giração fornece informação sobre o estado de compactação da molécula em estudo, sendo que quantifica as mudanças conformacionais durante simulações de DM [64,66]. Dado representar a inércia de rotação, quanto maior for o valor de R_g , mais difícil será girar o polímero ou modificar a sua rotação. Por outras palavras, valores mais elevados representam uma maior estabilidade conformacional do polímero, enquanto valores mais baixos, traduzem o oposto.

3.2.3 Propriedades de transporte

As propriedades estruturais dos sistemas em estudo na presente dissertação, como por exemplo, a análise RDF, não dependem da evolução temporal do sistema no pressuposto de que este está em equilíbrio. Todavia, uma das vantagens das simulações de DM (por comparação com simulações de Monte Carlo), reside na possibilidade que oferece para estimar propriedades dinâmicas, como é o caso da

difusão, propriedade alvo de estudo neste trabalho [67].

A teoria do movimento Browniano permite determinar um comportamento aproximado, como por exemplo, as propriedades de transporte de um determinado sistema. Através deste movimento é possível calcular o coeficiente de difusão de todas as partículas que compõem um determinado sistema. No entanto, em simulações de DM, este parâmetro não é obtido diretamente, mas sim através do cálculo do deslocamento quadrático médio (em inglês, *mean square displacement* – MSD). O MSD é definido como a medida da distância média que é percorrida por uma determinada partícula [61,68], i.e.:

$$MSD(t) = \langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (13)$$

em que N é o número total de partículas, $r_i(t)$ corresponde à posição do átomo i ao fim do tempo t , e $r_i(0)$ corresponde à posição inicial do átomo i . O coeficiente de difusão é habitualmente calculado definindo um intervalo de tempo que corresponda a uma determinada parte do perfil MSD que apresente um comportamento aproximadamente linear, calculando-se posteriormente o declive no respetivo intervalo de tempo. A partir do declive, calcula-se diretamente o coeficiente de difusão. Para tal, recorre-se à relação de Einstein [69,70]:

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (14)$$

em que D corresponde ao coeficiente de difusão e d ao número de dimensões em que a difusão se propaga, sendo que no espaço tridimensional $d=3$. Tomando este caso na Equação 14 e após algum rearranjo obtém-se a Equação 15, usada no cálculo do coeficiente de difusão [71,72]:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} MSD = 6Dt \quad (15)$$

Sendo que $a = 6D$ representa o declive da parte linear do perfil MSD obtido, o coeficiente de difusão calcula-se pela seguinte relação:

$$D = \frac{a}{6} \quad (16)$$

Mais recentemente têm sido estudados outros modelos para o cálculo da difusão via DM. Na presente dissertação optou-se por um modelo que inclui uma parte inicial não linear da difusão na curva MSD e que contém um termo exponencial [73]:

$$MSD(t) = A \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) + 6D_{macro}t \quad (17)$$

Na Equação 17, D_{macro} corresponde ao coeficiente de difusão macroscópico e A e τ correspondem aos parâmetros que caracterizam o domínio não linear da difusão. A representa as dimensões características neste domínio e apresenta-se simplificada na Equação 18:

$$A = \langle r_x^2 \rangle + \langle r_y^2 \rangle + \langle r_z^2 \rangle = 3L^2 \quad (18)$$

em que L representa o comprimento característico no domínio não linear. Neste domínio, pode então ser obtida a difusividade do sistema, recorrendo à Equação 19 [73]:

$$D_{micro} = \frac{A}{6\tau} \quad (19)$$

em que D_{micro} representa o coeficiente de difusão microscópico proveniente do domínio não linear. São necessários tempos de simulação suficientemente longos para que a avaliação dos coeficientes de difusão seja o mais consistente e precisa possível. A região linear dos perfis que se obtêm a partir dos cálculos MSD é atribuída à difusão e quanto maiores forem os valores dos coeficientes de difusão, mais rapidamente um determinado composto se difunde [74].

3.1.1 Interações intermoleculares

As interações intermoleculares, sejam de natureza repulsiva ou atrativa, desempenham um papel de extrema importância na física, química e biologia. Este tipo de interações explica o comportamento de líquidos e sólidos na natureza e permite determinar as propriedades termodinâmicas de compostos, bem como as respetivas características cinéticas. Permite ainda inferir acerca da estabilidade de complexos químicos e biológicos. Estas interações são substancialmente mais fracas do que as interações intramoleculares [75,76].

Existem diferentes tipos de interações intermoleculares, como as interações eletrostáticas (*Coulomb*), interações de *Van der Waals* e as pontes de hidrogénio. Na presente dissertação, para efeitos de estudo, foram apenas consideradas as duas primeiras pois não existem pontes de hidrogénio nos sistemas simulados.

As interações eletrostáticas são interações intermoleculares típicas de moléculas polares. Correspondem a forças entre partículas com carga elétrica, sendo de atração se as cargas elétricas de duas partículas tiverem sinais diferentes ou de repulsão se tiverem sinais iguais e são descritas pela Lei de *Coulomb* (cf. primeira parcela de Equação 6).

As interações de *Van der Waals* (cf. segunda parcela de Equação 6) resultam da interação elétrica induzida entre dois ou mais átomos que se encontram próximos uns dos outros e são, tipicamente, as interações intermoleculares mais fracas que existem.

4. Resultados e discussão

Nesta secção são apresentados os principais resultados obtidos nas análises realizadas por simulação, nomeadamente, a análise RDF, a análise do raio de giração, a análise das propriedades de transporte e a análise das interações intermoleculares para 2 sistemas a 2 temperaturas cada: PVC20-[P_{4,4,4,4}][Cl] e PVC20-[P_{14,6,6,6}][Tf₂N] a 300 K e a 400 K. Os resultados e a respetiva discussão das análises realizadas encontram-se pela ordem descrita na subsecção 3.2.

4.1 Análise estrutural

4.1.1 Análise qualitativa das caixas de simulação

De modo a avaliar a existência de alterações significativas no curso da simulação, como por exemplo a migração, segregação ou a aglomeração de algum componente, compara-se, de seguida, a caixa que representa a primeira *frame* da trajetória ($t = 0$ ns) com a caixa que representa a última *frame* da trajetória ($t = 500$ ns). Para o efeito, tomam-se como exemplos representativos os sistemas PVC20-[P_{4,4,4,4}][Cl] (Figura 11) e PVC20-[P_{14,6,6,6}][Tf₂N] (Figura 12), somente a 300 K.

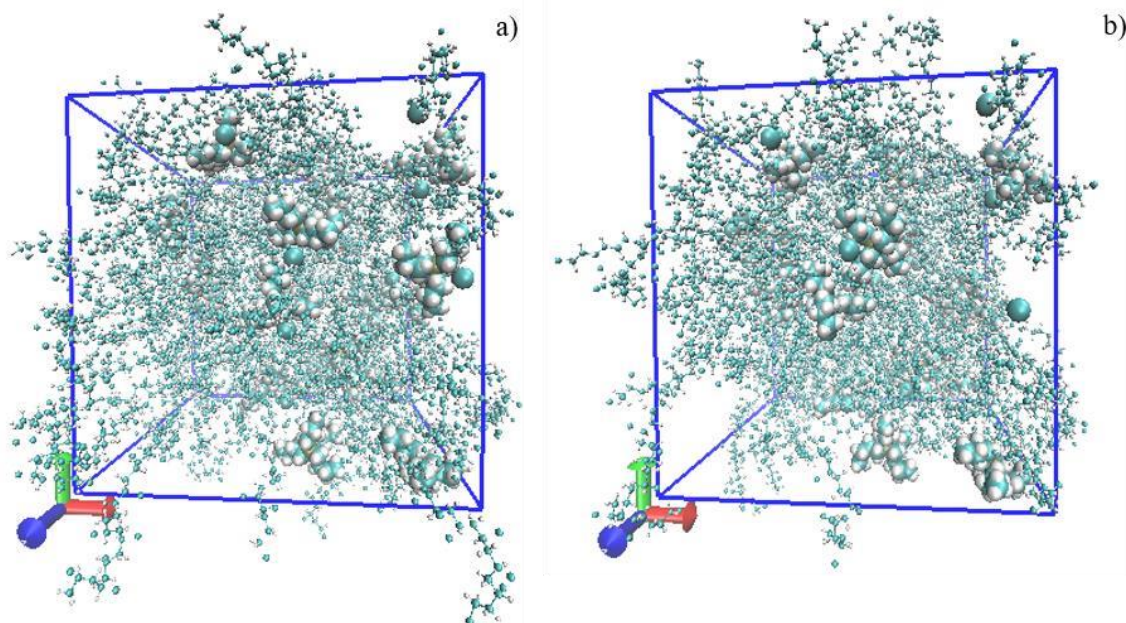


Figura 11 - Imagens das caixas de simulação do sistema PVC20-[P_{4,4,4,4}][Cl], a 300 K, relativas à primeira (a) e última (b) *frame* da trajetória de simulação.

Na Figura 11, as moléculas dos LI $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ são representadas por esferas de *Van der Waals* para mais fácil visualização, percebendo-se que as alterações a nível estrutural não foram muito significativas. Comparando as posições dos LI nas imagens a) e b) da Figura 11, observam-se apenas pequenos rearranjos espaciais. Estes resultados permitem ainda afirmar que à temperatura fixa de 300 K, as moléculas de $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ não migram, nem formam aglomerados e mantêm-se relativamente afastadas umas das outras.

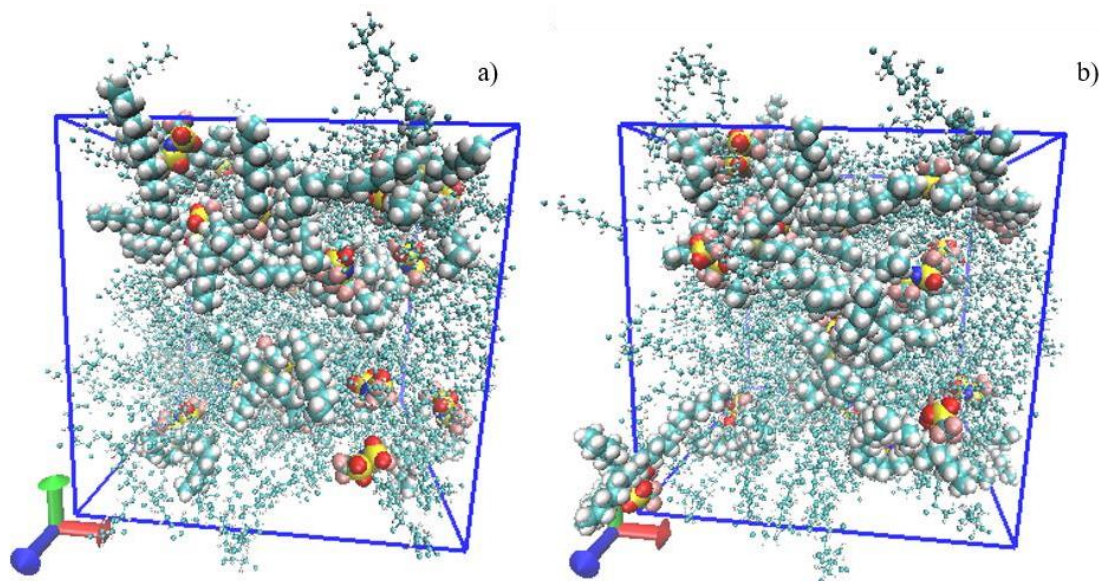


Figura 12 - Imagens das caixas de simulação do sistema PVC20- $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$, a 300 K, relativas à primeira (a) e última (b) frame da trajetória de simulação.

Na Figura 12 as moléculas representadas por esferas de *Van der Waals* dizem respeito ao LI $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ e, à semelhança das conclusões enunciadas para a Figura 11, também neste sistema não se observam diferenças significativas entre o início e o fim da simulação. Aqui, as moléculas de LI mantêm-se também afastadas umas das outras, embora de forma menos visível neste sistema, talvez devido ao maior tamanho do $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ comparativamente com o $[P_{4,4,4,4}][Cl]$. As imagens a) e b) da Figura 12 permitem ainda afirmar que as moléculas de LI sofreram pequenos rearranjos espaciais, não migraram ao longo da simulação e não formaram agregados.

4.1.2 Análise RDF

Na realização da análise RDF foram escolhidos pares de átomos de acordo com as seguintes interações: catião-anião, catião-PVC e anião-PVC. Os gráficos foram gerados na fase inicial (primeiros 15 ns) e na fase final (últimos 15 ns) com o intuito de avaliar a evolução estrutural do sistema ao longo da simulação.

No caso dos sistemas com o $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ as trajetórias foram analisadas considerando o par de átomos fósforo-cloro. Primeiro, o cálculo RDF envolveu os átomos de fósforo do catião $[P_{4,4,4,4}]^+$ e os cloros aniônicos e de seguida envolveu os átomos de fósforo do $[P_{4,4,4,4}]^+$ e os cloros do PVC. Em relação aos sistemas com $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ a análise RDF englobou os pares de átomos fósforo-azoto (catião-anião), fósforo-cloro (catião-PVC) e flúor-cloro (anião-PVC). Na Figura 13 é possível observar os gráficos RDF obtidos, computacionalmente, para os dois pares de átomos no caso dos sistemas com o $[P_{4,4,4,4}][Cl]$.

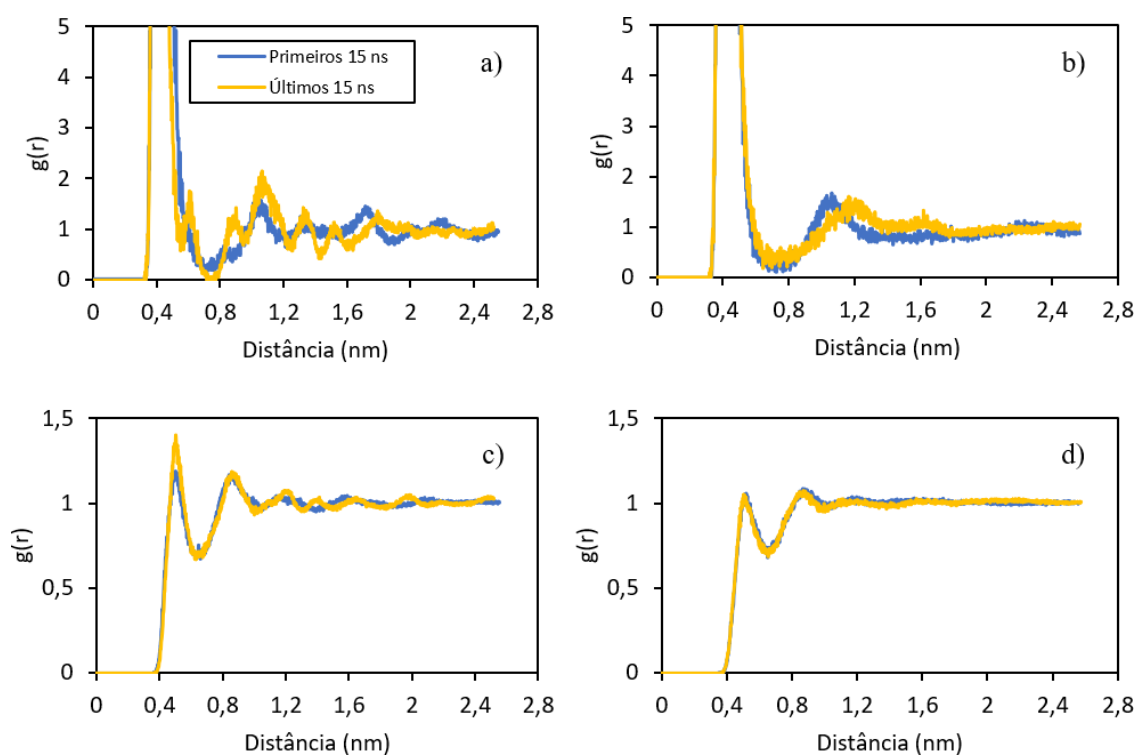


Figura 13 - Função de distribuição radial para o sistema PVC20- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ a 300 K (à esquerda) e a 400 K (à direita); a) e b) P (catião)-Cl (anião); c) e d) P (catião)-Cl (PVC).

Os gráficos a) e b) da Figura 13 revelam um pico principal de intensidade muito elevada que se situa a cerca de 0,4 nm. Este valor representa a distância a que o cloro iónico se situa do fósforo do catião $[P_{4,4,4,4}]^+$ em todos os LI de ambos os sistemas, quer no início

quer no fim da simulação. Isto demonstra que a nível estrutural os iões do $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ não sofreram alterações muito significativas. Este primeiro pico era esperado, pelo que o gráfico se encontra ampliado, de modo a mostrar os picos secundários de baixa intensidade exibidos nos perfis. O gráfico a) revela maior definição na oscilação dos picos secundários, o que demonstra uma maior organização estrutural dos LI a 300 K. Com o decorrer das simulações denotam-se rearranjos nas posições dos LI, no entanto, são pouco pronunciados e estão em linha com as conclusões retiradas na Figura 11. Já o perfil do gráfico b), após o pico principal, denota um comportamento distinto, com a ocorrência de apenas um pequeno pico secundário, seguido de um comportamento aproximadamente constante. Tal comportamento resulta do aumento da temperatura para 400 K, que provoca oscilações maiores nas vibrações das ligações e, naturalmente os LI perdem alguma organização estrutural dentro das caixas de simulação.

O gráfico c) apresenta um primeiro pico principal ligeiramente mais pronunciado do que no gráfico d), mas as diferenças não são significativas. Nestes casos, tal como nos anteriores as alterações estruturais têm pouca expressão.

A Figura 14 representa os gráficos RDF obtidos para os pares de átomos dos sistemas constituídos pelo LI $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$.

Os gráficos a) e b) da Figura 14 têm dois picos principais com intensidades elevadas que se situam a cerca de 0,5 nm e 0,6 nm. Estas são, portanto, as distâncias entre os átomos de fósforo do $[P_{14,6,6,6}]^+$ e os átomos de azoto do $[Tf_2N]^-$, tanto a 300 como a 400 K. Os perfis em ambos os gráficos demonstram que as alterações estruturais durante a simulação foram pouco significativas. Já as conclusões relativas à organização estrutural dos LI nos sistemas são idênticas às enunciadas para os sistemas que contêm o $[P_{4,4,4,4}][Cl]$, ou seja, como seria de esperar, a 300 K os LI encontram-se muito melhor organizados a nível estrutural, enquanto que a 400 K os LI encontram-se muito mais desorganizados dentro do sistema. A presença de dois picos principais neste sistema pode ser explicada pela existência de interações entre o fósforo e o azoto do catião e do anião, respetivamente, que se dão por posições relativas diferentes. Contrariamente ao cloro iónico, que é monoatômico, o $[Tf_2N]^-$ tem uma complexidade estrutural maior, interagindo com o $[P_{14,6,6,6}]^+$ através de diferentes posições relativas. Também o tamanho das cadeias carbonadas do $[P_{14,6,6,6}]^+$ ajuda a explicar a existência destes dois picos devido a posicionamentos relativos diferentes e, por consequência, distâncias entre os átomos sob análise também diferentes. Esta hipótese é suportada pelo resultado destacado na Figura 15

que exibe dois LI do mesmo sistema no final de simulação.

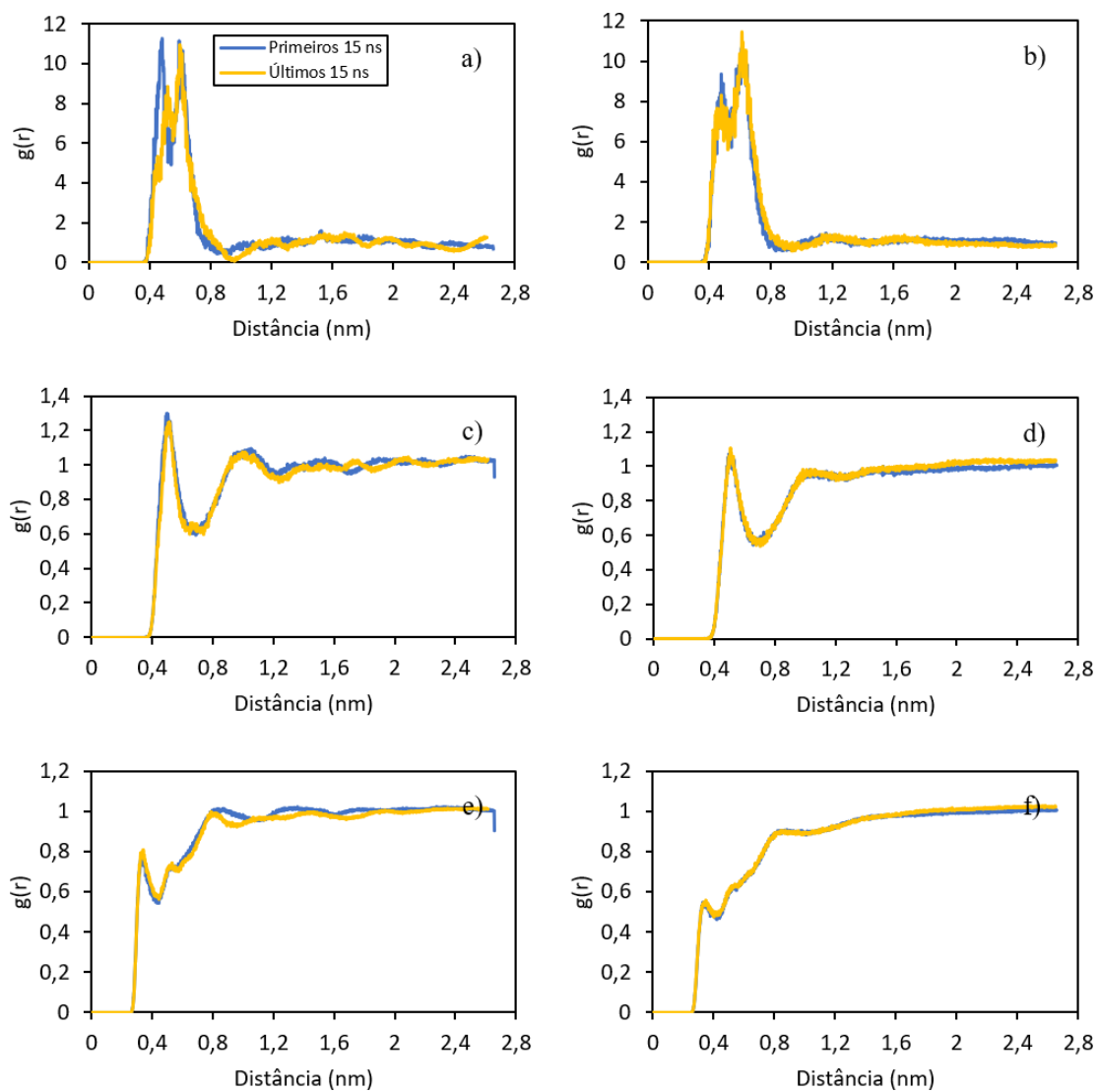


Figura 14 - Função de distribuição radial para o sistema PVC20- $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ a 300 K (à esquerda) e a 400 K (à direita); a) e b) P (catião)-N (anião); c) e d) P (catião)-Cl (PVC); e) e f) F (anião)-Cl (PVC).

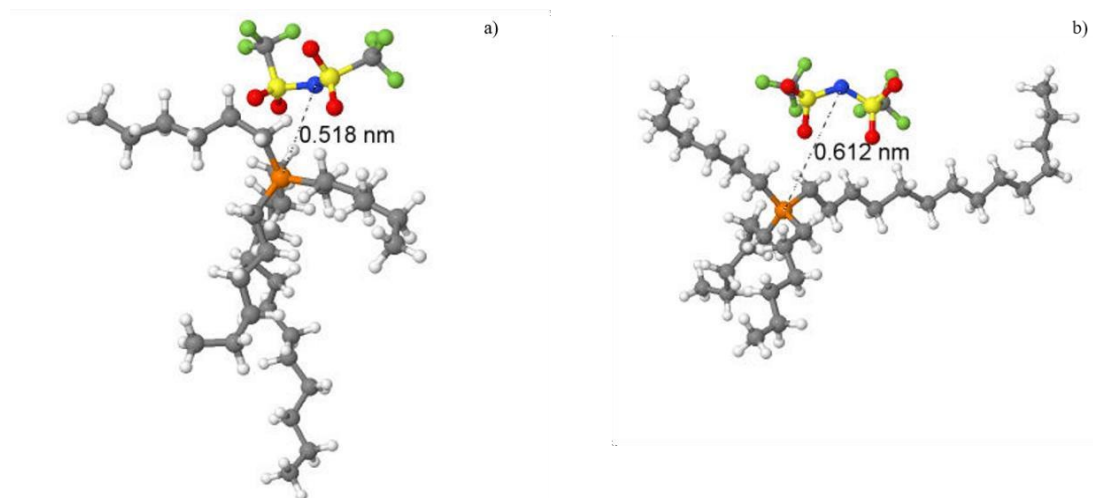


Figura 15 - Representação da última frame da trajetória de simulação de dois LI $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ do sistema PVC20- $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ a 300 K.

A estrutura (a) do $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ será representativa do primeiro pico, enquanto a (b) representará o segundo pico da análise RDF.

Relativamente aos gráficos c) e d) da Figura o pico principal em ambos os gráficos é de baixa intensidade, mas ligeiramente mais pronunciado a 300 K. Em qualquer caso, este resultado revela a baixa probabilidade de encontrar átomos de P próximos dos Cl do PVC. Por seu lado, os gráficos e) e f) indicam que não existem átomos de F na vizinhança dos Cl do PVC, o que se explica pela repulsão eletrostática entre átomos de cloro e flúor.

De forma a complementar a análise RDF, procedeu-se à análise das distâncias entre os catiões e os aniões de ambos os sistemas ao longo dos 500 ns de simulação para perceber se existe, de facto, um afastamento considerável ou mesmo separação entre o catião e o anião, e, assim, inferir acerca de uma possível migração dos aniões dentro dos próprios sistemas de tal modo que possa, eventualmente, interferir e interagir com o polímero.

Optou-se pelo cálculo das distâncias de cada LI em detrimento de uma média entre as distâncias de todos os LI de cada sistema, para perceber se estas distâncias se mantiveram aproximadamente iguais para todos os LI ou se houve um afastamento entre o catião e o anião em algum dos casos. Os resultados para o sistema PVC20- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ a 300 e 400 K estão representados nas Figuras 16 e 18, respetivamente. Já para o sistema PVC20- $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ a 300 e 400 K encontram-se nas Figuras 19 e 21, respetivamente.

Pela observação da Figura 16, pode dizer-se que, à exceção de três gráficos, os restantes exibem um comportamento aproximadamente estável no valor da distância entre os fósforos do $[P_{4,4,4,4}]^+$ e os cloros iónicos. Este valor é de aproximadamente 0,4 nm e está em linha com a posição a que o pico principal do gráfico a) da Figura 13 se encontra, sendo,

portanto, a distância entre os átomos de fósforo dos catiões e os cloros iônicos ao longo da simulação. Este valor revela que ambos os iões do $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ se mantiveram próximos durante toda a simulação, não sendo expectável qualquer tipo de separação. Estes resultados corroboram as suposições enunciadas na análise RDF para o caso dos picos secundários representados no gráfico a) da Figura 13, pois todos os aniões e catiões de cada LI se encontram muito próximos entre si e afastados dos outros LI, o que revela uma boa organização destes LI dentro da caixa de simulação a 300 K. De modo a comprovar as alterações nas distâncias entre o cloro iónico e o fósforo do $[P_{4,4,4,4}]^+$, a Figura 17 revela uma das poucas alterações significativas nas distâncias entre o cloro iónico e o fósforo do $[P_{4,4,4,4}]^+$.

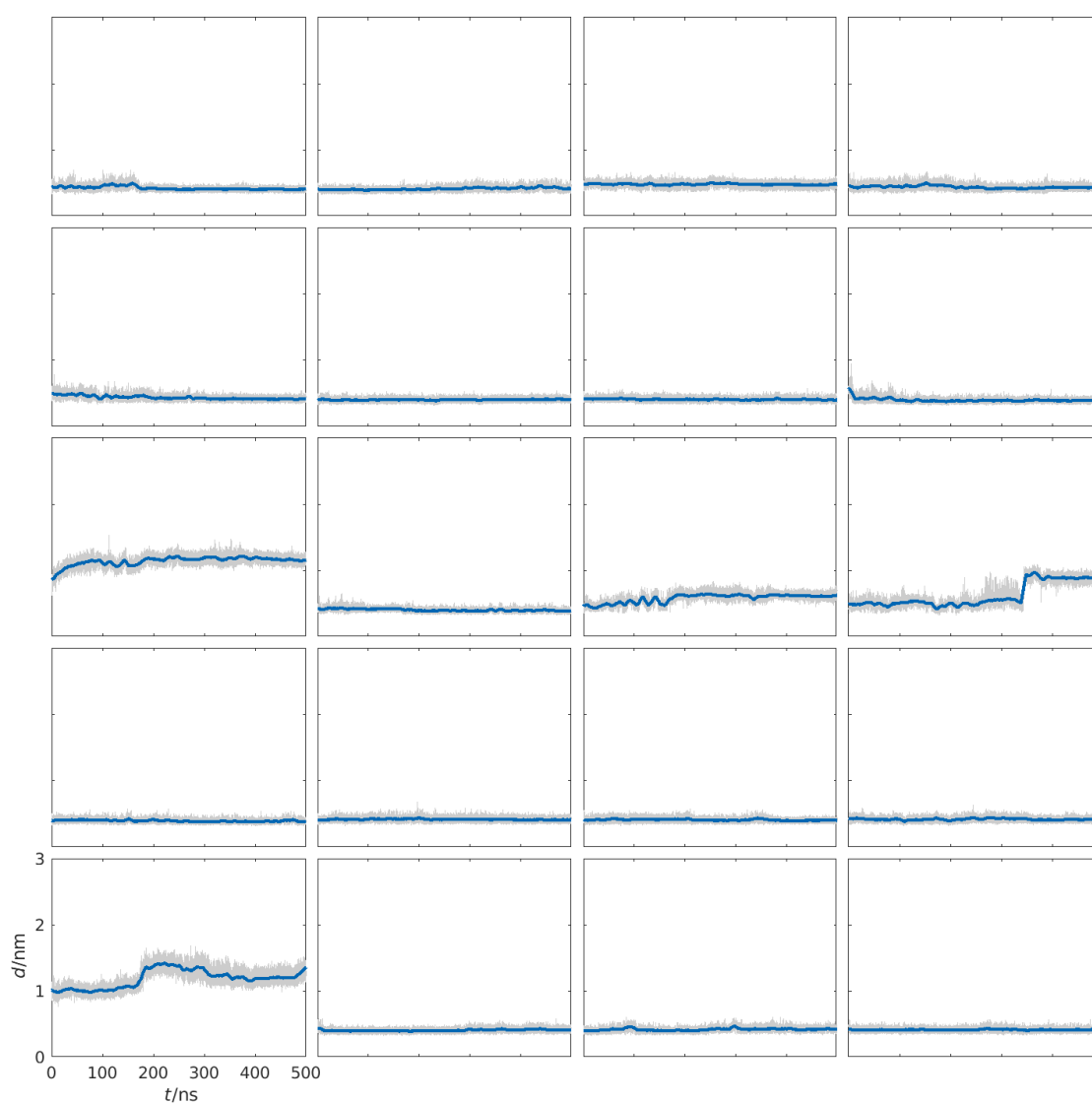


Figura 16 - Representação dos perfis das distâncias ao longo do tempo entre o fósforo e o cloro aniónico no sistema PVC20- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ a 300 K.

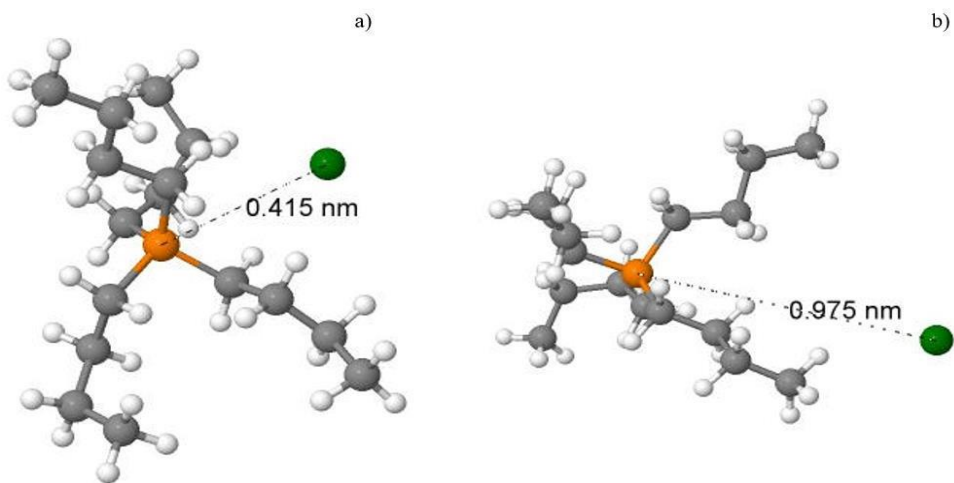


Figura 17 - Representação da primeira (a) e última (b) frame da trajetória do LI nº 12 do sistema PVC20- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ a 300 K.

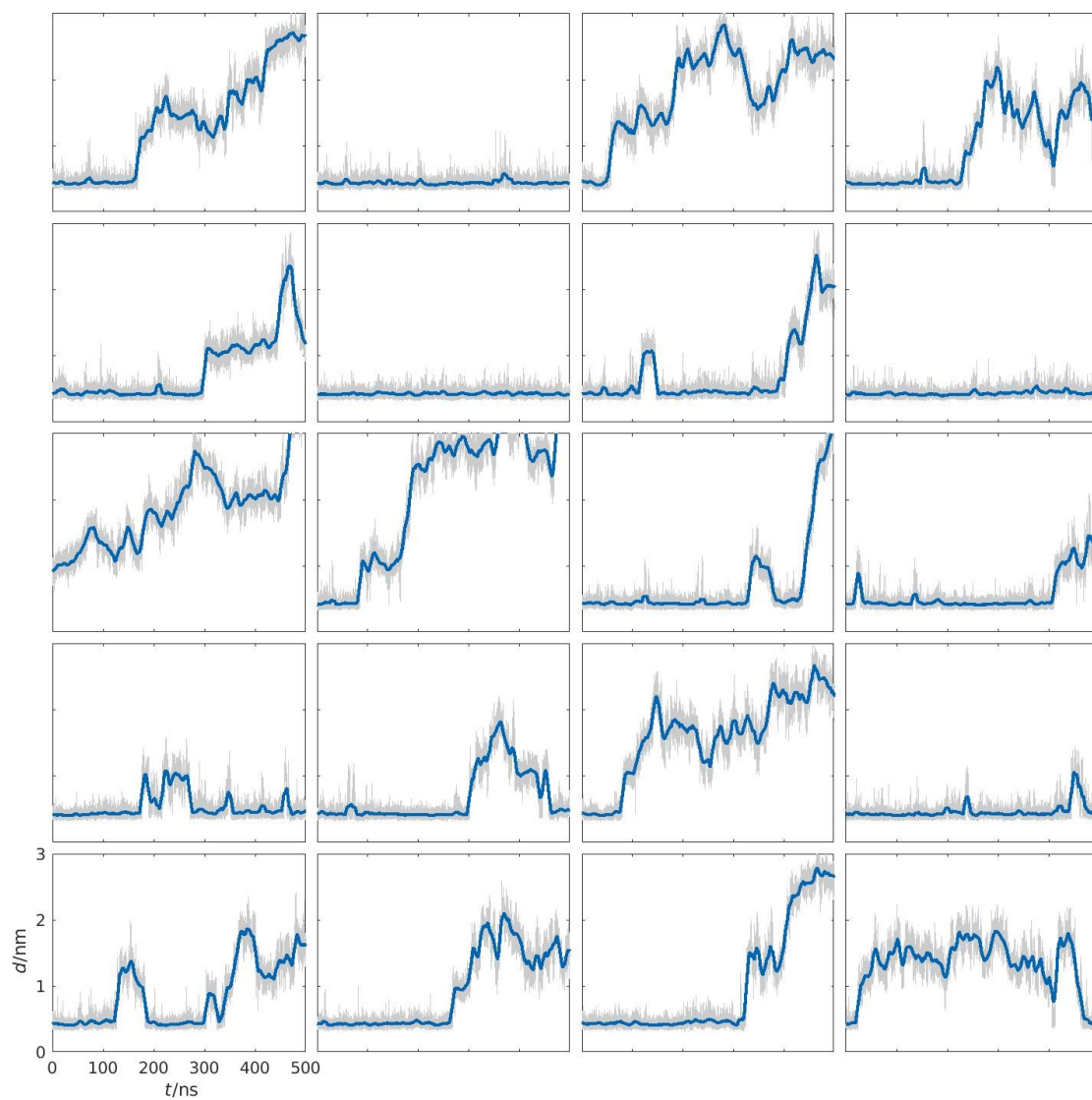


Figura 18 - Representação dos perfis das distâncias ao longo do tempo entre o fósforo e o cloro aniônico no sistema PVC20- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ a 400 K.

A Figura 18 revela oscilações muito acentuadas na maioria dos LI do sistema PVC20-[P_{4,4,4,4}][Cl] a 400 K. Apenas em quatro gráficos os perfis das distâncias se mantêm aproximadamente constantes em torno do valor de 0,4 nm. Todos os LI deste sistema apresentam uma fase, durante a simulação, em que se encontram aproximadamente à distância de 0,4 nm, mas rapidamente estas distâncias apresentam variações repentinas, chegando em alguns casos a ultrapassar os 2 nm de distância entre os fósforos do [P_{4,4,4,4}]⁺ e os cloros iônicos.

Os resultados aqui obtidos estabelecem uma relação direta com uma das suposições feita na análise RDF (gráfico b) da Figura 13), na qual se concluiu que o aumento da temperatura para 400 K provoca uma maior desorganização estrutural dos LI dentro das caixas de simulação devido às maiores vibrações das ligações do [P_{4,4,4,4}][Cl], o que provoca uma maior destabilização nas distâncias entre os átomos de fósforo do [P_{4,4,4,4}]⁺ e os cloros aniônicos observadas na Figura 18.

Os gráficos presentes na Figura 19 mostram que praticamente todos os LI exibem um comportamento estável ao longo da simulação, à exceção de cinco, que apresentam valores mais elevados das distâncias entre os átomos de fósforo do [P_{14,6,6,6}]⁺ e os átomos de azoto do [Tf₂N]⁻. Aqui, e tal como na análise RDF (gráfico a) da Figura 14) verifica-se uma maior variabilidade nas distâncias entre catião e anião decorrentes de interações entre ambos por diferentes posições relativas. Estes resultados confirmam os valores das distâncias obtidos nos dois picos principais da análise RDF, na medida em que há LI que apresentam distâncias entre os fósforos do [P_{14,6,6,6}]⁺ e azotos do [Tf₂N]⁻ a rondar os 0,5 nm e outros que rondam os 0,6 nm e, a partir destes valores, é possível concluir que os catiões e aniões do [P_{14,6,6,6}][Tf₂N] se encontram sempre próximos durante toda a simulação. Os resultados provenientes da Figura 19 permitem ainda corroborar as suposições realizadas sobre a organização estrutural destes LI dentro deste sistema a 300 K, na medida em que, devido à proximidade dos iões de cada LI, estes encontram-se afastados dos demais e, por isso, apresentam uma boa organização estrutural, à semelhança do [P_{4,4,4,4}][Cl] à mesma temperatura. De modo a comprovar as alterações nas distâncias entre o azoto do [Tf₂N]⁻ e o fósforo do [P_{14,6,6,6}]⁺, a Figura 20 contém imagens da *frame* inicial e final da trajetória de simulação do LI nº 8 (linha 2 e coluna 4 na Figura 19) e representa o único caso em que o LI no sistema sofre uma grande variação na respetiva distância.

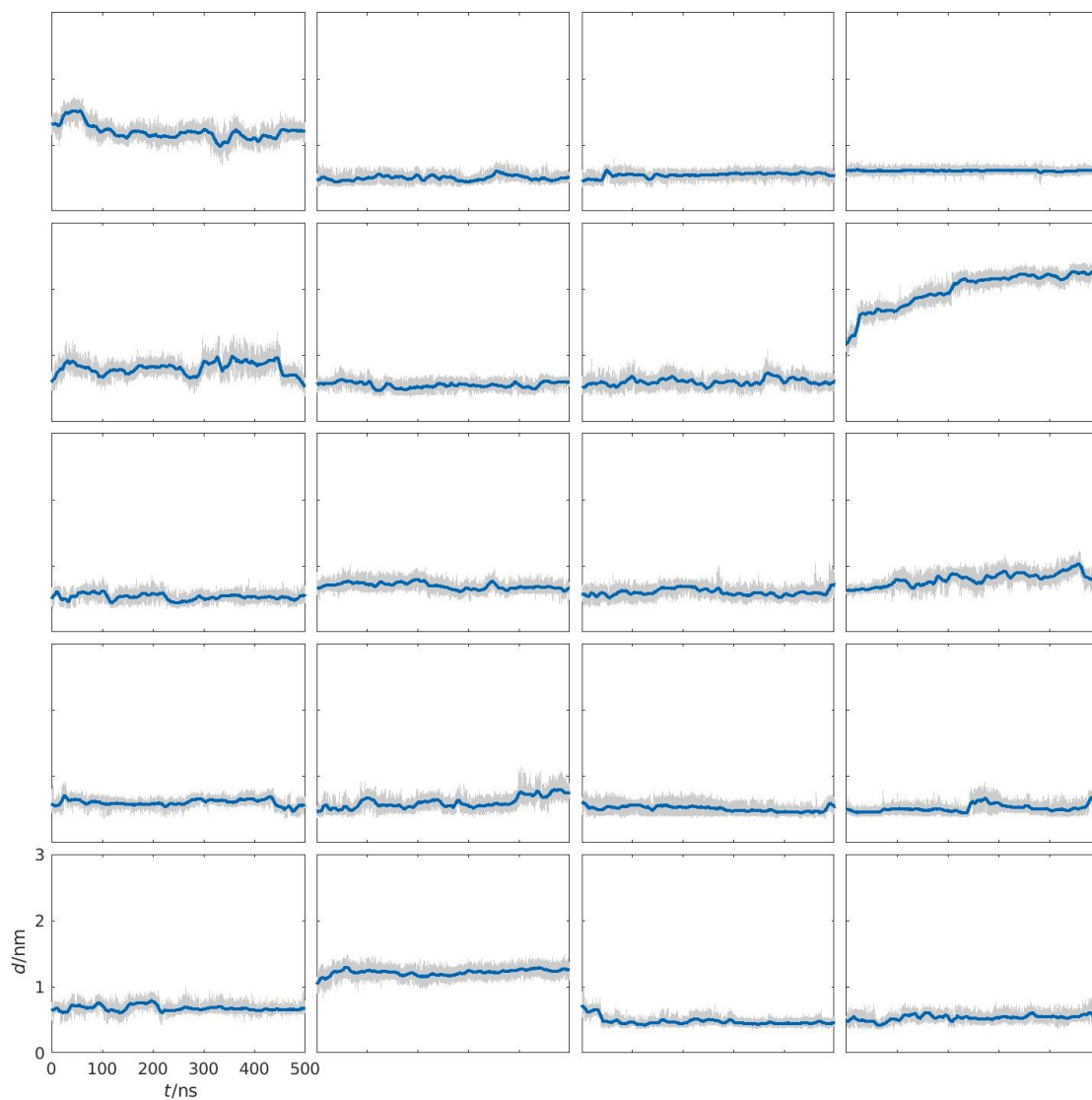


Figura 19 - Representação dos perfis das distâncias ao longo do tempo entre o fósforo e o azoto no sistema PVC20-[P_{14,6,6,6}][Tf₂N] a 300 K.

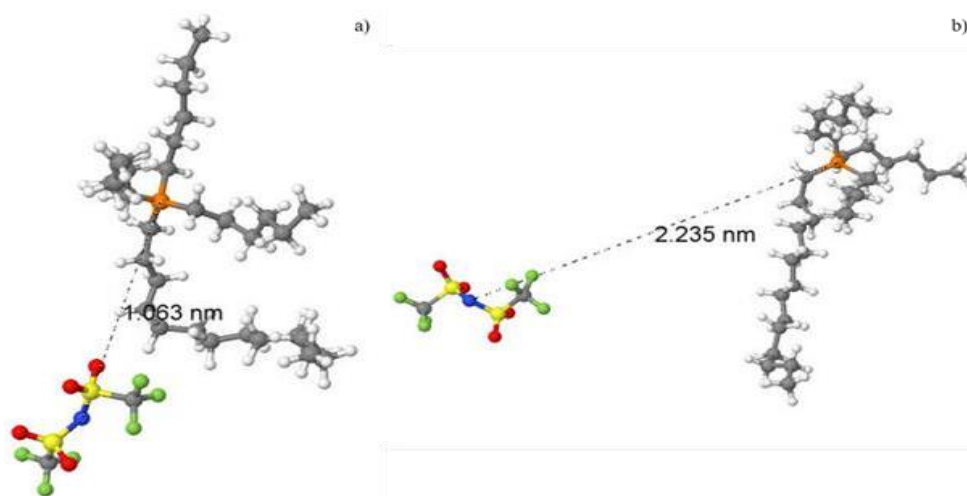


Figura 20 - Representação da primeira (a) e última (b) frame da trajetória do LI nº 8 do sistema PVC20- $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ a 300 K.

Os gráficos da Figura 21 mostram oscilações nos perfis das distâncias entre os átomos de fósforo do $[P_{14,6,6,6}]^+$ e os átomos de azoto do $[Tf_2N]^-$ acentuadas por efeito da temperatura (400 K). Esta tendência é idêntica à observada no caso do $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ à mesma temperatura. Neste sistema apenas um par catião-anião mantém um comportamento aproximadamente estável em torno dos 0,5/0,6 nm. Estes resultados sugerem uma separação entre os catiões e os aniões a temperaturas mais elevadas, mas não irreversível. Por outro lado, as oscilações observadas nos gráficos da Figura 21 ajudam a explicar as suposições enunciadas para os perfis da análise RDF após os dois picos principais (gráfico b) da Figura 14), na qual se afirmou que a 400 K o LI $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ apresentava uma maior desorganização estrutural dentro das caixas de simulação. Isto pode ser explicado pelos maiores movimentos moleculares que existem decorrentes do aumento da temperatura, o que, conseqüentemente, provoca uma maior destabilização nas distâncias entre os fósforos do $[P_{14,6,6,6}]^+$ e os azotos do $[Tf_2N]^-$.

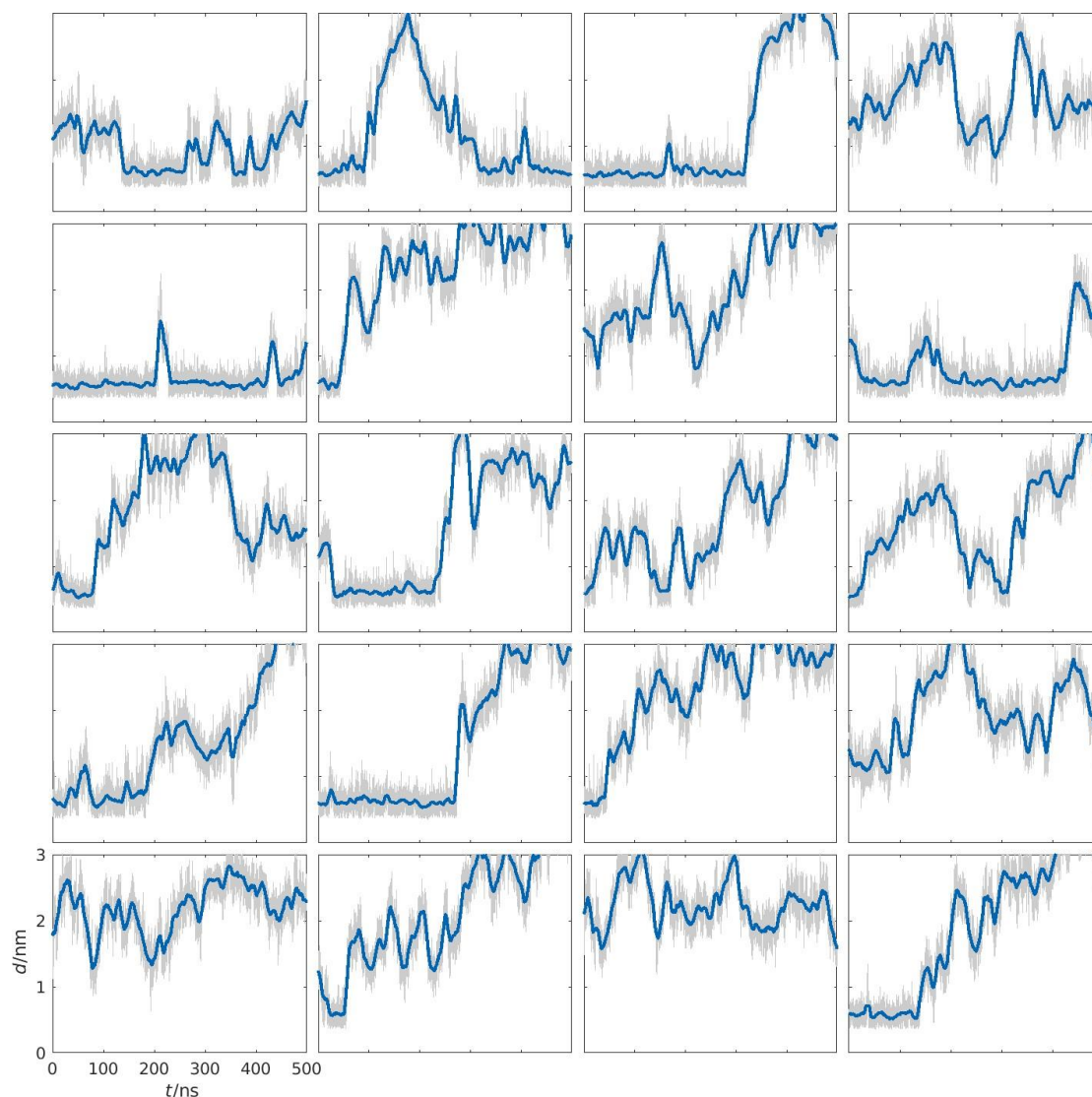


Figura 21 - Representação dos perfis das distâncias ao longo do tempo entre o fósforo e o azoto no sistema PVC20-[P_{14,6,6,6}][Tf₂N] a 400 K.

4.1.3 Análise do raio de giração

Na Figura 22 é possível observar os resultados obtidos dos raios de giração do PVC nos diferentes sistemas simulados: PVC20-[P_{4,4,4,4}][Cl] e PVC20-[P_{14,6,6,6}][Tf₂N] a 300 K e PVC20-[P_{4,4,4,4}][Cl] e PVC20-[P_{14,6,6,6}][Tf₂N] a 400 K. Esta análise tem como objetivo perceber qual é a influência que ambos os LI produzem no raio de giração do PVC e, conseqüentemente, na sua flexibilidade e ainda o papel que a temperatura representa nesta mesma flexibilidade. De modo a complementar os gráficos foram ainda calculados os valores de Rg e o respetivo desvio-padrão entre os 400 e 500 ns, pois antes deste intervalo de tempo nem todos os perfis apresentavam um comportamento aproximadamente

constante. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

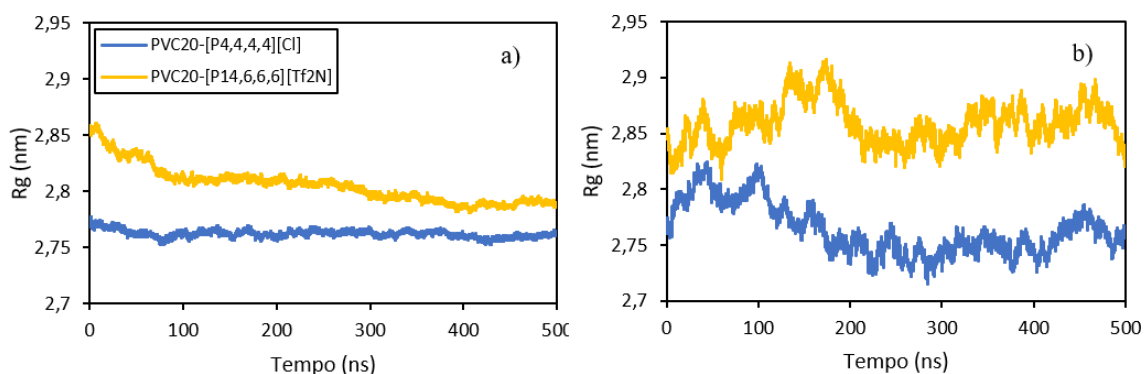


Figura 22 - Representação dos perfis de Rg do PVC nos sistemas a 300 K (a) e a 400 K (b).

Tabela 3 - Raios de giração médios do PVC20 a 300 e 400 K.

Sistema	Rg (nm)
PVC20-[P _{4,4,4,4}][Cl]_300K	2,76 ± 0,01
PVC20-[P _{4,4,4,4}][Cl]_400K	2,76 ± 0,01
PVC20-[P _{14,6,6,6}][Tf ₂ N]_300K	2,79 ± 0,00
PVC20-[P _{14,6,6,6}][Tf ₂ N]_400K	2,86 ± 0,01

Os resultados mostrados na Figura 22 e na Tabela 3 apresentam a mesma tendência, ou seja, qualquer que seja a temperatura usada, os valores de Rg do PVC são sempre maiores para os sistemas com o LI [P_{14,6,6,6}][Tf₂N] e, conseqüentemente, o polímero é mais rígido. Contudo, a diferença observada nos Rg dos polímeros em sistemas constituídos por LI diferentes não é muito significativa, qualquer que seja a temperatura usada. O Rg do polímero mantém-se constante nos sistemas constituídos pelo [P_{4,4,4,4}][Cl] aumentando a temperatura de 300 para 400 K. Já nos sistemas com [P_{14,6,6,6}][Tf₂N] o polímero torna-se ligeiramente mais rígido com o aumento da temperatura para 400 K.

Globalmente, estes resultados sugerem que o Rg dos polímeros em qualquer um dos quatro sistemas não varia significativamente e, como tal, o polímero mantém, aproximadamente, o mesmo grau de flexibilidade durante toda a simulação. As variações locais observadas nas curvas da Figura 22-b explicam-se pelo efeito da temperatura (400 K), ainda que no caso da formulação que inclui [P_{14,6,6,6}][Tf₂N] se verifique um aumento

do valor médio digno de registo, o qual acentua a maior influência desse LI no Rg do PVC por comparação com o $[P_{4,4,4,4}][Cl]$.

4.2 Propriedades de transporte

4.2.1 Difusão

Para além da análise das propriedades estruturais realizada, calcularam-se ainda as difusividades para todos os compostos dos quatro sistemas, PVC e LI, sendo que no caso dos LI os cálculos da difusão foram obtidos separadamente para o anião e para o catião. Na Figura 23 encontram-se representados os perfis obtidos a partir dos cálculos de DM da MSD para os quatro sistemas contendo PVC e LI, respetivamente (cf. Anexo C).

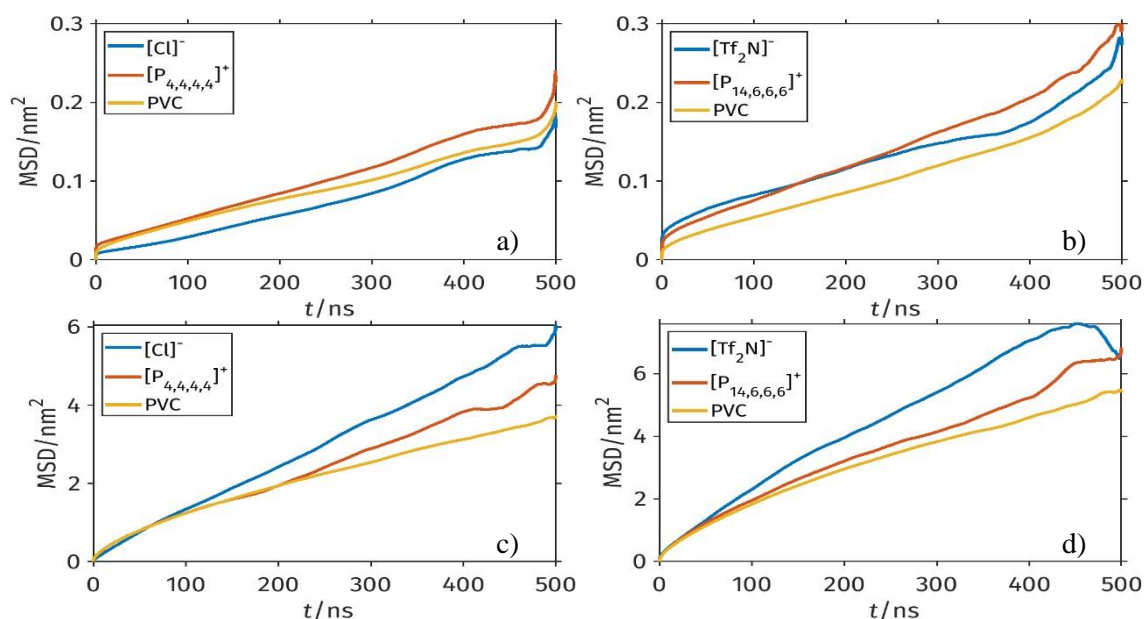


Figura 23 - Representação dos perfis MSD nos sistemas PVC20- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ (a) e c)) e PVC20- $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ (b) e d)) a 300 (em cima) e a 400 K (em baixo).

Os gráficos a) e b) da Figura 23 revelam perfis com declives mais acentuados para o sistema PVC20- $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$, o que, à temperatura de 300 K, indica que as moléculas que constituem este sistema se difundem mais rapidamente do que as moléculas do sistema PVC20- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$. Esta tendência é observada também para os sistemas a 400 K. De ressaltar ainda que o aumento da temperatura promove um aumento considerável nas difusividades dos compostos de todos os sistemas (os perfis a 400 K apresentam declives mais acentuados).

A 300 K, os perfis dos iões do LI [P_{4,4,4,4}][Cl] apresentam declives relativamente diferentes, o que, à primeira vista não seria de esperar tendo em conta os resultados das distâncias. Já os perfis dos iões do LI [P_{14,6,6,6}][Tf₂N] apresentam declive igual até cerca dos 300 ns de simulação, revelando ligeiras diferenças a partir deste instante. No entanto, pode dizer-se que neste sistema, tanto o anião como o catião se difundem através das cadeias poliméricas aproximadamente à mesma velocidade, o que poderá ser indicativo de fortes interações intermoleculares que caracterizam este LI.

A 400 K, ambos os LI se difundem a taxas relativamente diferentes, o que poderá estar em linha com as análises das distâncias, em que o aumento da temperatura provocava uma maior destabilização nas distâncias entre catião e anião devido à maior agitação térmica e à maior frequência das vibrações moleculares.

Posto isto, os resultados obtidos na análise das propriedades de transporte, sugerem que o facto do LI [P_{14,6,6,6}][Tf₂N] apresentar difusividades mais elevadas através das cadeias poliméricas, independentemente da temperatura a que os diferentes sistemas foram simulados, poderá ser uma primeira razão válida, com algumas ressalvas, para este LI aumentar a estabilidade térmica do PVC. Em sentido contrário, as difusividades mais baixas que se observam às duas temperaturas para o LI [P_{4,4,4,4}][Cl] indicam maiores dificuldades que este apresenta para se difundir através das cadeias poliméricas, o que poderá significar que este LI promove um aumento da degradação térmica do polímero.

4.3 Análise energética

Nesta secção analisam-se as interações eletrostáticas e de *Van der Waals* dos pares catião-anião, PVC-anião, PVC-catião e PVC-LI, de modo a compreender a influência de ambos os LI nas suas interações com as cadeias do PVC e, assim, tentar estabelecer uma relação entre elas e a estabilidade térmica das formulações em termos relativos. Os perfis obtidos das energias eletrostática e de *Van der Waals* ao longo dos 500 ns de simulação encontram-se representados nas Figuras 24-27.

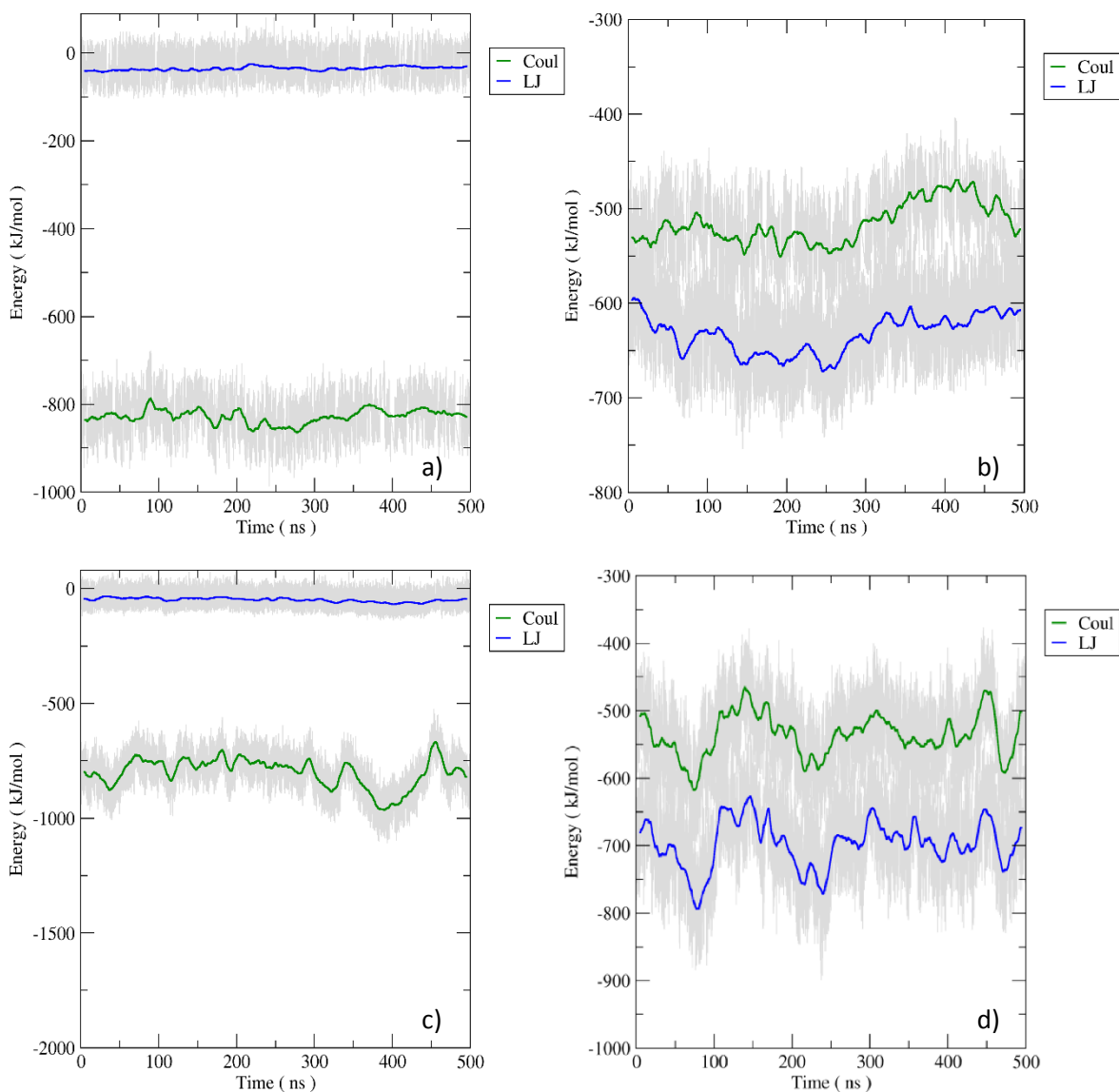


Figura 24 - Energias de interação catião-anião para cada LI nos sistemas PVC20-[P_{4,4,4,4}][Cl] (a) e c) e PVC20-[P_{14,6,6,6}][Tf₂N] (b) e d)) a 300 (em cima) e a 400 K (em baixo).

A partir dos gráficos da Figura 24 pode dizer-se que as interações eletrostáticas catião-anião são mais fortes (valores das energias mais negativas) para o LI [P_{4,4,4,4}][Cl], enquanto as interações de *Van der Waals* são bastante mais pronunciadas para o LI [P_{14,6,6,6}][Tf₂N]. No entanto, a soma das duas componentes sugere uma estabilidade relativa maior do par [P_{14,6,6,6}][Tf₂N]. Em qualquer caso, não se verificam variações significativas em torno de um valor médio, como de resto seria de esperar da inexistência de quaisquer alterações estruturais marcantes, conforme ficou dito acima. Por seu lado, as oscilações (embora também aqui em torno de um valor médio) claramente acentuadas nos resultados a 400 K, também se justificam pelo efeito desta variável na dinâmica do sistema. Assim

sendo, os resultados obtidos nas análises estruturais, nomeadamente na análise das distâncias, são uma consequência das intensidades destas interações e estão em linha com estes resultados. Como tal, o facto das distâncias entre os iões de ambos os LI ser pequena a 300 K remete para interações intermoleculares mais fortes enquanto que a 400 K as mesmas interações intermoleculares são mais fracas (apesar das diferenças pouco significativas), o que promove um afastamento de ambos os iões.

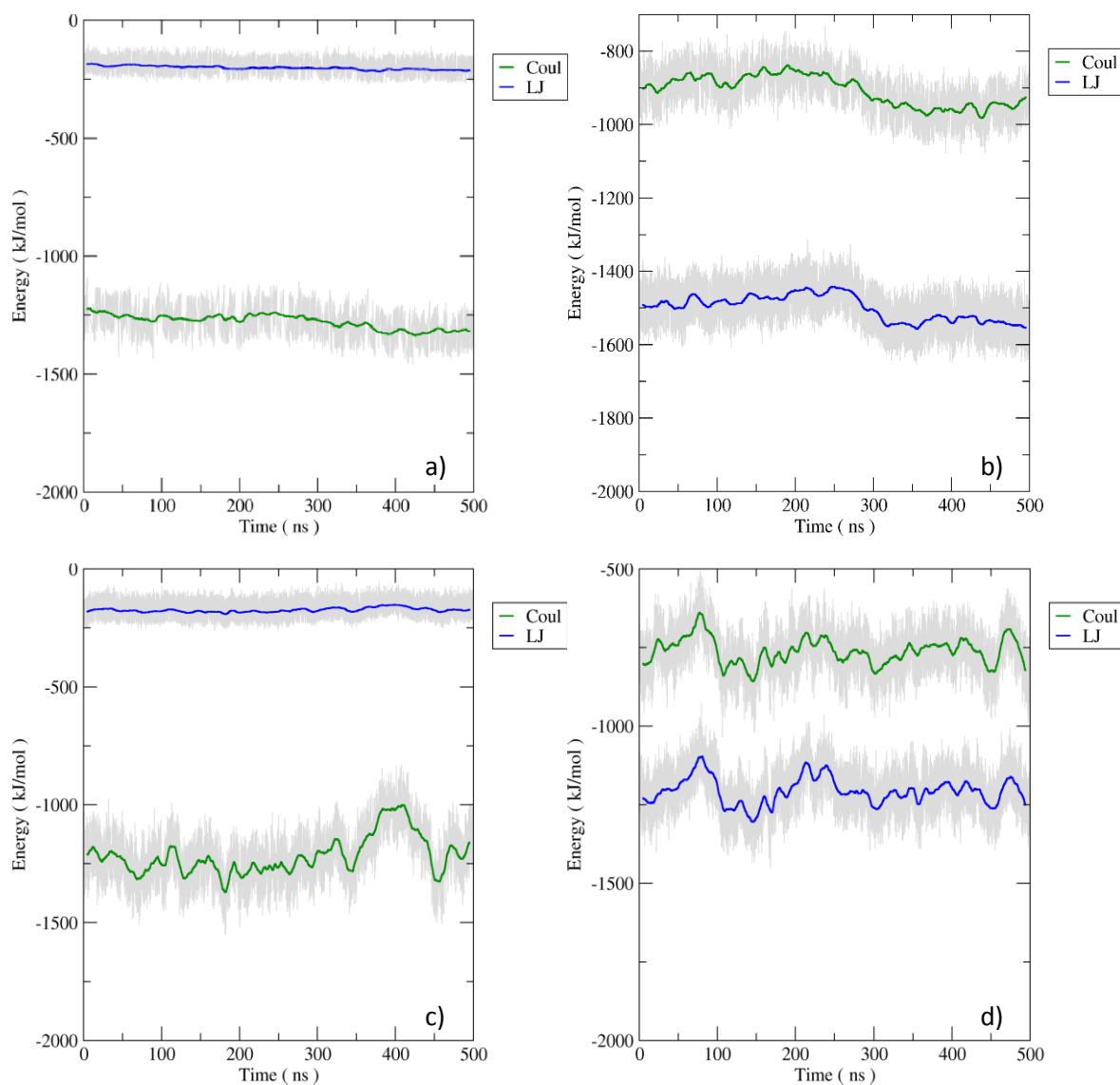


Figura 25 - Energias de interação PVC-anião para cada LI nos sistemas PVC20-[P_{4,4,4,4}][Cl] (a) e c) e PVC20-[P_{14,6,6,6}][Tf₂N] (b) e d)) a 300 (em cima) e a 400 K (em baixo).

Talvez mais interessantes, os resultados resumidos na Figura 25 revelam que, para o par PVC-anião, se tem interações eletrostáticas mais fortes estabelecidas entre o polímero e o cloro iónico e interações de *Van der Waals* mais fortes estabelecidas entre o polímero

e o anião $[Tf_2N]^-$, qualquer que seja a temperatura. No entanto, importa notar que as interações totais PVC-anião são muito mais fortes para o anião $[Tf_2N]^-$, quer a simulação seja realizada a 300 K, quer seja realizada a 400 K, e este é um dado muito relevante.

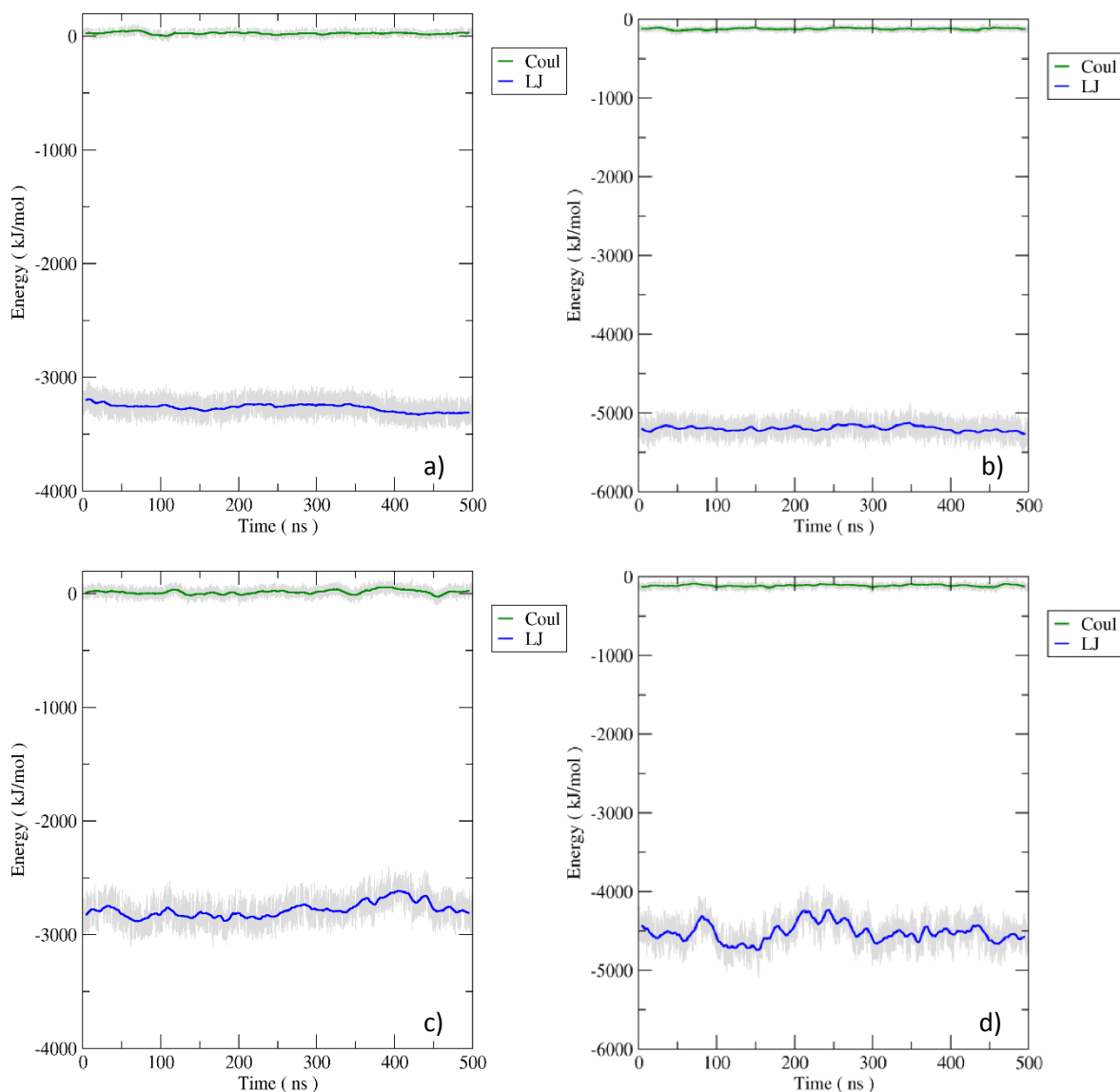


Figura 26 - Energias de interação PVC-catião para cada LI nos sistemas PVC20- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ (a) e c)) e PVC20- $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ (b) e d)) a 300 (em cima) e a 400 K (em baixo).

Os resultados na Figura 26 mostram que as interações eletrostáticas PVC-catião são muito baixas, quase desprezáveis, independentemente do LI usado. Isto poderá resultar da polaridade e do tamanho de ambos os catiões das moléculas. No caso do PVC apenas as ligações C-Cl são polares e a restante cadeia apolar, enquanto que em ambos os catiões a carga positiva concentra-se no fósforo, cujo efeito será de algum modo esbatido pelas cadeias apolares a que está ligado. Por razões semelhantes, mas de natureza inversa, as

interações de *Van der Waals* fortes observadas explicam-se também pelas estruturas do polímero e dos catiões, que contêm diversos grupos metilo nas suas cadeias. Já o facto de estas interações serem muito mais fortes entre o PVC e o $[P_{14,6,6,6}]^+$ prende-se com o facto de na estrutura deste catião haverem cadeias carbonadas consideravelmente maiores, quando comparadas com as cadeias carbonadas do $[P_{4,4,4,4}]^+$. À semelhança das interações catião-anião e PVC-anião, também aqui as diferenças relativas mantêm-se no essencial com o aumento da temperatura. Uma vez mais, cabe sublinhar que o somatório dos dois tipos de interações é substancialmente maior (em valor absoluto) no par PVC- $[P_{14,6,6,6}]^+$.

Os gráficos da Figura 27 mostram uma tendência já esperada, em que as forças intermoleculares totais da interação PVC-LI são muito mais fortes para os sistemas que usam o LI $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$, à semelhança do que já se tinha verificado no caso das interações catião-anião, PVC-anião e PVC-catião, independentemente da temperatura usada na simulação.

Estes resultados da interação PVC-LI podem ajudar a perceber o porquê dos raios de giração do polímero serem sempre maiores no caso do LI $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$, pois o facto das interações estabelecidas entre este e o PVC serem muito fortes, faz com que o polímero perca a sua mobilidade e capacidade de girar as suas cadeias poliméricas tornando-se, conseqüentemente, mais rígido. Não menos importante, este conjunto de resultados (Figuras 25 a 27) sustentam a hipótese de que o $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ estabelece interações com o PVC que energeticamente são mais estáveis e, como tal, pode especular-se que este LI promova um aumento da estabilidade térmica, à semelhança do que se conclui nas propriedades de transporte, enquanto o $[P_{4,4,4,4}][Cl]$, devido às forças intermoleculares mais fracas que estabelece com o polímero, poderá desfavorecer a sua estabilidade térmica.

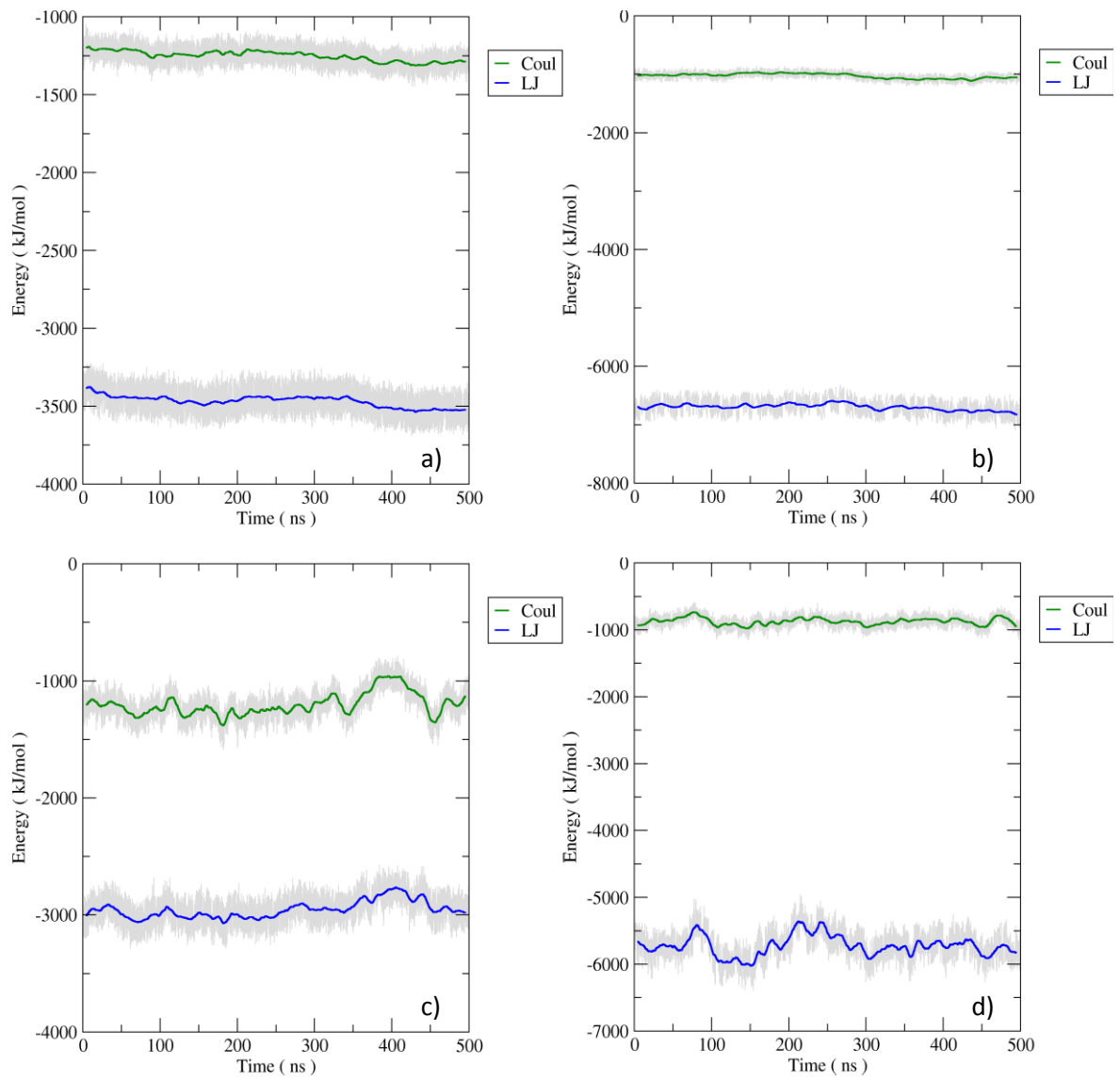


Figura 27 - Energias de interação PVC-LI para cada LI nos sistemas PVC20- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ (a) e c)) e PVC20- $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ (b) e d)) a 300 (em cima) e a 400 K (em baixo).

5. Conclusões

A presente dissertação teve como objetivo tentar compreender, via DM, o porquê do LI [P_{14,6,6,6}][Tf₂N] aumentar a estabilidade térmica do PVC e o LI [P_{4,4,4,4}][Cl] favorecer a sua degradação térmica. Foram preparados dois sistemas, simulados a duas temperaturas distintas: PVC20-[P_{4,4,4,4}][Cl] e PVC20-[P_{14,6,6,6}][Tf₂N] a 300 K; PVC20-[P_{4,4,4,4}][Cl] e PVC20-[P_{14,6,6,6}][Tf₂N] a 400 K.

Primeiramente realizou-se uma análise estrutural qualitativa pela observação das caixas de simulação ao longo do tempo de simulação físico (500 ns), do que se pôde observar a inexistência de migração, segregação ou agregação dos LI. A análise RDF permitiu confirmar que a nível estrutural, as diferenças desde o início até ao fim da simulação foram marginais nos sistemas a 300 e 400 K. Contudo, esta análise permitiu ainda concluir que ambos os LI a 300 K se mantiveram bem organizados a nível estrutural dentro dos sistemas, sofrendo pequenos rearranjos espaciais. Já os resultados a 400 K revelaram que ambos os LI apresentaram uma maior desorganização estrutural. A análise das distâncias, nos sistemas a 300 K, revelou que ambos os LI não sofreram separação ao longo da simulação, enquanto que o aumento da temperatura para 400 K conduziu a uma previsível destabilização destas mesmas distâncias para ambos os LI na forma de um afastamento entre os seus iões. A análise do raio de giração sugere que, independentemente da temperatura, o LI [P_{14,6,6,6}][Tf₂N] tenderá a promover um maior endurecimento do polímero, quando comparado com o [P_{4,4,4,4}][Cl]. Esta análise permitiu ainda verificar que, qualquer que seja o LI ou a temperatura usada, a flexibilidade do PVC mantém-se aproximadamente constante ao longo de toda a simulação.

A análise das propriedades de transporte, que incidiu sobre as difusividades de todos os constituintes dos diferentes sistemas, revelou perfis MSD com declives maiores nos sistemas constituídos pelo LI [P_{14,6,6,6}][Tf₂N] às duas temperaturas simuladas. Tais resultados indicam difusividades maiores para o catião e anião deste LI através das cadeias poliméricas comparativamente com o LI [P_{4,4,4,4}][Cl]. Já o aumento da temperatura de 300 para 400 K provocou um aumento nos declives dos compostos de ambos os LI e, consequentemente, as difusividades aumentaram consideravelmente.

A análise energética dos sistemas teve como alvo as interações catião-anião, PVC-anião, PVC-catião e PVC-LI. Os resultados obtidos revelaram que as energias de interação intermoleculares totais (*Coulomb* e *Van der Waals*) foram sempre mais fortes no LI

[P_{14,6,6,6}][Tf₂N] do que no [P_{4,4,4,4}][Cl], para ambas as temperaturas estudadas, o que poderá explicar a maior estabilidade térmica observada. Também a interação PVC-LI mais forte com o LI [P_{14,6,6,6}][Tf₂N] poderá ajudar a explicar a menor flexibilidade do polímero nos sistemas que contêm este LI.

6. Trabalhos futuros

Os resultados obtidos até à data não admitem quaisquer conclusões definitivas sobre as causas que explicam as diferentes estabilidades térmicas das formulações em confronto. No entanto, ajudam a fundamentar a especulação de que as interações LI-PVC, mais fortes no par $[P_{14,6,6,6}][Tf_2N]$ -PVC do que no par $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ -PVC, poderão ser um fator determinante na estabilidade térmica relativa das duas formulações.

Por outro lado, importa reconhecer que os resultados computacionais alcançados são ainda muito escassos e representam apenas uma primeira aproximação, todavia relevante, para trabalhos futuros sobre o tema. Seguem-se duas propostas consideradas essenciais para a melhoria do trabalho realizado na presente dissertação.

Primeiro, devem ser estudados os mesmos sistemas, mas fazendo variar a composição de ambos os LI (composições superiores a 20 wt%), para perceber se poderá haver alguma migração ou formação de agregados por parte dos mesmos. A composição estudada na presente dissertação permitiu concluir que nenhum dos LI migrou dentro dos sistemas, não houve segregação dos LI nem formação de aglomerados e, por isso, torna-se importante perceber se alterando esta variável os resultados são idênticos a este nível.

Por outro lado, devem ser estudados sistemas cujas cadeias de PVC sejam substancialmente maiores do que as consideradas neste trabalho, tanto quanto o permitam os recursos computacionais para esse efeito.

7. Bibliografia

- [1] C. A. Correa, C. R. de Santi, and A. Leclerc, “Green-PVC with full recycled industrial waste and renewably sourced content,” *J. Clean. Prod.*, vol. 229, pp. 1397–1411, Aug. 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.383>.
- [2] Statista, “Global plastic production from 1950 to 2018 (in million metric tons).” <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>. Acedido pela última vez em 12 de Julho de 2021.
- [3] L. Fernández, “Forecast consumption of polyvinyl chloride worldwide from 2019 to 2021 (in million metric tons).” <https://www.statista.com/statistics/1170567/global-polyvinyl-chloride-consumption/>. Acedido pela última vez em 12 de Julho de 2021.
- [4] C. G. Avio, S. Gorbi, and F. Regoli, “Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat,” *Mar. Environ. Res.*, vol. 128, pp. 2–11, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.05.012>.
- [5] Vinylplus, “RECYCLED PVC today’s applications,” 2020, <https://vinylplus.eu/Recycling-PVC-2021-web-Final.pdf>. Acedido pela última vez em 12 de Julho de 2021.
- [6] M. Sadat-Shojai and G. R. Bakhshandeh, “Recycling of PVC wastes,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 4, pp. 404–415, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.001>.
- [7] A. Vezzini, “PVC Recycling Technologies,” *Vinyl plus Co.*, pp. 529–551, 2014, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59513-3.00023-6>.
- [8] Z. Luo and J. Jiang, “Molecular dynamics and dissipative particle dynamics simulations for the miscibility of poly(ethylene oxide)/poly(vinyl chloride) blends,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 51, no. 1, pp. 291–299, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.11.024>.
- [9] A. M. A. Dias, S. Marceneiro, H. D. Johansen, M. M. Barsan, C. M. A. Brett, and H. C. De Sousa, “Phosphonium ionic liquids as greener electrolytes for poly(vinyl chloride)-based ionic conducting polymers,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 92, pp. 88979–88990, 2016, <https://doi.org/10.1039/c6ra14528k>.
- [10] A. M. A. Dias, S. Costa, P. N. Simões, and H. C. de Sousa, “Thermal Stability and Non-isothermal Kinetic Analysis of Suspension Poly (vinyl chloride) Films Formulated with Phosphonium-Based Ionic Liquids,” *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 58, no. 19, pp. 8525–8535, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00548>.
- [11] A. M. A. Dias, S. Marceneiro, M. E. M. Braga, J. F. J. Coelho, A. G. M. Ferreira, P. N. Simões, H. I. M. Veiga, L. C. Tomé, I. M. Marrucho, J. M. S. S. Esperança, A. A. Matias, C. M. M. Duarte, L. P. N. Rebelo and H. C. de Sousa, “Acta Biomaterialia Phosphonium-based ionic liquids as modifiers for biomedical grade poly (vinyl chloride),” *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 3, pp. 1366–1379, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.10.034>.
- [12] D. Van Der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark, and H. J. C. Berendsen, “GROMACS: Fast, flexible, and free,” *J. Comput. Chem.*, vol. 26, no. 16, pp. 1701–1718, 2005, <https://doi.org/10.1002/jcc.20291>.
- [13] W. F. Carroll, R. W. Johnson, S. S. Moore, and R. A. Paradis, “Poly(Vinyl Chloride),” *Applied Plastics Engineering Handbook. Processing, Materials, and*

- Applications. Second Ed.*, pp. 73–89, 2017, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39040-8.00004-3>.
- [14] Y. Ma, S. Liao, Q. Li, Q. Guan, P. Jia, and Y. Zhou, “Physical and chemical modifications of poly(vinyl chloride) materials to prevent plasticizer migration - Still on the run,” *React. Funct. Polym.*, vol. 147, no. December 2019, pp. 104458, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104458>.
- [15] S. Kumar, “Recent Developments of Biobased Plasticizers and Their Effect on Mechanical and Thermal Properties of Poly(vinyl chloride): A Review,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 27, pp. 11659–11672, 2019, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02080>.
- [16] S. Marceneiro, R. Alves, I. Lobo, I. Dias, E. Pinho, A. M. A. Dias, M. G. Rasteiro, and H. C. de Sousa, “Effects of Poly(vinyl chloride) Morphological Properties on the Rheology/Aging of Plastics and on the Thermal/Leaching Properties of Films Formulated Using Nonconventional Plasticizers,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 5, pp. 1454–1467, 2018, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03097>.
- [17] A. A. Mohammed, I. I. Mohammed and S. A. Mohammed, “Some Properties of concrete with plastic aggregate derived from shredded PVC sheets,” *Construction and Building Materials*, vol. 201, pp. 232-245, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.145>.
- [18] O. M. Folarin and E. R. Sadiku, “Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride): A review,” *Int. J. Phys. Sci.*, vol. 6, no. 18, pp. 4323–4330, 2011, <https://doi.org/10.5897/IJPS11.654>.
- [19] E. A. Guarda (2002). “Avaliação de Poli (cloreto de vinila) livre de estabilizantes térmicos à base de chumbo.” Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/3869>.
- [20] S. Marceneiro, Q. Hu, A. M. A. Dias, I. Lobo, I. Dias, E. de Pinho, M. G. Rasteiro, and H. C. de Sousa, “Effects of two phosphonium-type ionic liquids on the rheological and thermomechanical properties of emulsion poly(vinyl chloride)-based formulations plasticized with DINP and CITROFOL,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 41, pp. 16061–16071, 2014, <https://doi.org/10.1021/ie502382a>.
- [21] S. K. Singh and A. W. Savoy, “Ionic liquids synthesis and applications: An overview,” *J. Mol. Liq.*, vol. 297, pp. 112038, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112038>.
- [22] A. Hospital, J. R. Goñi, M. Orozco, and J. L. Gelpí, “Molecular dynamics simulations: Advances and applications,” *Adv. Appl. Bioinforma. Chem.*, vol. 8, no. 1, pp. 37–47, 2015, <https://doi.org/10.2147/AABC.S70333>.
- [23] S. A. Hollingsworth and R. O. Dror, “Molecular Dynamics Simulation for All,” *Neuron*, vol. 99, no. 6, pp. 1129–1143, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.neuron.2018.08.011>.
- [24] A. M. Namba, V. B. Da Silva, and C. H. T. P. Da Silva, “Dinâmica molecular: Teoria e aplicações em planejamento de fármacos,” *Eclét. Quím.*, vol. 33, no. 4, pp. 13–24, 2008, <https://doi.org/10.1590/S0100-46702008000400002>.
- [25] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Second Edi. Chichester: Wiley, 2006. ISBN-13: 978-0470011874.

- [26] C. Selvaraj, S. Sakkiah, W. Tong, and H. Hong, “Molecular dynamics simulations and applications in computational toxicology and nanotoxicology,” *Food Chem. Toxicol.*, vol. 112, pp. 495-506, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.fct.2017.08.028>.
- [27] R. S. Banegas (2017). “O uso da dinâmica molecular no estudo e interpretação das interações e organização em polímeros e surfactantes.” Tese de Doutorado, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina. <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/185581>.
- [28] R. S. Katiyar and P. K. Jha, “Molecular simulations in drug delivery: Opportunities and challenges,” *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, vol. 8, no. 4, pp. 1358, 2018, <https://doi.org/10.1002/wcms.1358>.
- [29] S. Wang, Q. Feng, M. Zha, S. Lu, Y. Qin, T Xia, C. Zhang, “Molecular dynamics simulation of liquid alkane occurrence state in pores and slits of shale organic matter,” *Petrol. Explor. Develop.*, vol. 42, no. 6, pp. 844–851, 2015, [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(15\)30081-1](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(15)30081-1).
- [30] Y. Zhou and S. T. Milner, “Average and Local T_g Shifts of Plasticized PVC from Simulations,” *Macromolecules*, vol. 51, no. 10, pp. 3865–3873, 2018, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00271>.
- [31] B. Doherty, X. Zhong, S. Gathiaka, B. Li, and O. Acevedo, “Revisiting OPLS Force Field Parameters for Ionic Liquid Simulations,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 13, no. 12, pp. 6131–6135, 2017, <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00520>.
- [32] B. Doherty, X. Zhong, and O. Acevedo, “Virtual Site OPLS Force Field for Imidazolium-Based Ionic Liquids,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 122, no. 11, pp. 2962–2974, 2018, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11996>.
- [33] S. V. Sambasivarao and O. Acevedo, “Development of OPLS-AA force field parameters for 68 unique ionic liquids,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 5, no. 4, pp. 1038–1050, 2009, <https://doi.org/10.1021/ct900009a>.
- [34] J. N. Canongia Lopes and A. A. H. Pádua, “Molecular force field for ionic liquids III: Imidazolium, pyridinium, and phosphonium cations; chloride, bromide, and dicyanamide anions,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 39, pp. 19586–19592, 2006, <https://doi.org/10.1021/jp063901o>.
- [35] K. Murzyn, M. Bratek, and M. Pasenkiewicz-Gierula, “Refined OPLS all-atom force field parameters for n-pentadecane, methyl acetate, and dimethyl phosphate,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 51, pp. 16388–16396, 2013, <https://doi.org/10.1021/jp408162d>.
- [36] S. Gupta, and P. Kumar Varadwaj, “a Brief Overview on Molecular Dynamics Simulation of Biomolecular System: Procedure, Algorithms and applications,” *Int. J. Pharm. Sci. Res.*, vol. 9, no. 4, pp. 1333–1350, 2018, [https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.9\(4\).1333-50](https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.9(4).1333-50).
- [37] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, Second Edi. Chichester: Wiley, 2004. ISBN 0-470-09181-9.
- [38] M. Morteza (2011). “Computational Investigations of biomolecular Systems and Comparison with Experiments in Various Environmental Conditions”. Ph.D Thesis, Institute of Physical Biology, University of South Bohemia in Ceske Budejovice. https://theses.cz/id/ohcvgo/PhD_Thesis-Morteza_Khabiri.pdf.

- [39] J. P. S. P. R. Martins (2012). “Modelação Molecular de Agentes Intercalantes doADN em Líquidos Iônicos,” Dissertação de Mestrado, Escola de Ciências, Universidade do Minho. <http://hdl.handle.net/1822/23029>.
- [40] J. B. J. Chapman, R. E. Cohen, A. V. Kimmel, and D. M. Duffy, “Improving the Functional Control of Aged Ferroelectrics Using Insights from Atomistic Modeling,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 119, no. 17, pp. 177602, 2017, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.177602>.
- [41] C. K. B. de Vasconcelos (2016). “Modelos efetivos para separação solvente- soluto através de nanoestruturas: teoria e simulações computacionais.” Tese de Doutorado, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Departamento de Física, Universidade Federal DE Ouro Preto. <https://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/6427>.
- [42] R. H. Swendsen, *An Introduction to Statistical Mechanics and Thermodynamics*. New York: Oxford University Press Inc., 2012. ISBN 978-0-19-964694-4.
- [43] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. New York: Cambridge University Press, 2004. ISBN-13 978-0-511-19448-1.
- [44] K. I. Ramachandran, G. Deepa, and K. Namboori, *Computational chemistry and molecular modeling: Principles and applications*. Springer, 2008. ISBN-978-3-540-77304-7.
- [45] S. F. G. dos Santos (2019) “Estudos da dinâmica molecular em endonucleases de restrição do tipo 2 de raro corte,” Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciências da Vida, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. <https://estudogeral.sib.uc.pt/handle/10316/87941>
- [46] A. Mark, H. Berk, D. van der Spoel, E. Lindahl, B and Hess, *GROMACS User Manual version 5.0.4*. 2014.
- [47] E. Mochiutti, R. L. da C. Sehwartz, J. P. O. Lima, A. Lobato, S. Carvalho, R.de F. Neves, D. do S. B. Brasil, M.C. Martelli, “Implementação do campo de força CLAYFF no GROMACS: Uma aplicação em estrutura de caulinita,” *Quim. Nova*, vol. 43, no. 6, pp. 804–812, 2020, <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170517>.
- [48] A. G. da S. Souza, “GromaXy: Uma ferramenta para integração do galaxy com o GROMACS,” Universidade federal de São Carlos, 2017. <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/10289>.
- [49] E. A. da S. Diniz (2019) “Estudo da Dinâmica e Caracterização Estrutural daInterface Proteica em Quimeras Xilanase-XBP por Simulação Molecular,” Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências Exatas da Terra, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/28124>
- [50] M. James Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J. C. Smith, B. Hess, E. Lindahl, “Gromacs: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers,” *SoftwareX*, vol. 1–2, pp. 19–25, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001>.
- [51] J. Tirado-Rives and W. L. Jorgensen, “Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 4, no.2, pp. 297–306, 2008, <https://doi.org/10.1021/ct700248k>.

- [52] B. H. Besler, K. M. Merz, and P. A. Kollman, "Atomic charges derived from semiempirical methods," *J. Comput. Chem.*, vol. 11, no. 4, pp. 431–439, 1990, <https://doi.org/10.1002/jcc.540110404>.
- [53] A. A. S. T. Ribeiro, B. A. C. Horta, and R. B. De Alencastro, "MKTOP: A program for automatic construction of molecular topologies," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 19, no. 7, pp. 1433–1435, 2008, <https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000700031>.
- [54] M.J. Abraham, D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, and the GROMACS development team, GROMACS User Manual version 2019, <http://www.gromacs.org>
- [55] G. Bussi, D. Donadio, and M. Parrinello, "Canonical sampling through velocity rescaling," *J. Chem. Phys.*, vol. 126, no. 014101, pp. 1-7, 2007, <https://doi.org/10.1063/1.2408420>.
- [56] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, "Molecular dynamics with coupling to an external bath," *J. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 8, pp. 3684–3690, 1984, <https://doi.org/10.1063/1.448118>.
- [57] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee and L. G. Pedersen, "A smooth particle mesh Ewald method," *J. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 19, pp. 8577–8593, 1995, <https://doi.org/10.1063/1.470117>.
- [58] H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel and R. van Drunen, "GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 91, no. 1–3, pp. 43–56, 1995, [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(95\)00042-E](https://doi.org/10.1016/0010-4655(95)00042-E).
- [59] M. Parrinello and A. Rahman, "Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method," *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 12, pp. 7182–7190, 1981, <https://doi.org/10.1063/1.328693>.
- [60] A. R. Shaikh, S. Rajabzadeh, R. Matsuo, H. Takaba, and H. Matsuyama, "Hydration effects and antifouling properties of poly(vinyl chloride-co-PEGMA) membranes studied using molecular dynamics simulations," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 369, no. February, pp. 241–250, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.084>.
- [61] K. Panchal (2018) "The effects of molecular structure and design on the plasticizer performance through coarse grained molecular simulation," Master's Degree, School of Graduate Studies, McMaster University. <http://hdl.handle.net/11375/23746>
- [62] K. C. C. Silva (2013) "Simulação computacional da interação de nanopartículas de quitosana com íons metálicos.," Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal da Uberlândia. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17391>.
- [63] G. E. Logotheti, J. Ramos, and I. G. Economou, "Molecular modeling of imidazolium-based [Tf₂N-] ionic liquids: Microscopic structure, thermodynamic and dynamic properties, and segmental dynamics," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 20, pp. 7211–7224, 2009, <https://doi.org/10.1021/jp806999y>.
- [64] M. Arnittali, A. N. Rissanou, and V. Harmandaris, "Structure of Biomolecules Through Molecular Dynamics Simulations," *Procedia Comput. Sci.*, vol. 156, pp. 69–78, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.procs.2019.08.181>.
- [65] L. C. Trindade (2018) "Simulação computacional do efeito da pressão sobre a enzima pectina metilesterase do tomate Simulação computacional do efeito da pressão sobre a enzima pectina metilesterase do tomate," Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo.

- <http://repositorio.ufes.br/handle/10/7374>.
- [66] Z. Jiang, L. You, W. Dou, T. Sun, and P. Xu, "Effects of an electric field on the conformational transition of the protein: A molecular dynamics simulation study," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 2, pp. 1–13, 2019, <https://doi.org/10.3390/polym11020282>.
- [67] A. C. Mendonça (2013) "Molecular simulations of new ammonium-based ionic liquids as environmentally acceptable lubricant oils," These de Docteur D'Universite, Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales, Universite Blaise Pascal. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00857336>.
- [68] T. Schlick, *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide (Interdisciplinary Applied Mathematics, Volume 21), 2nd Edition*. New York: Springer, 2010. ISBN 978-1-4419-6350-5.
- [69] M. H. Kowsari, S. Alavi, B. Najafi, K. Gholizadeh, E. Dehghanpisheh, and F. Ranjbar, "Molecular dynamics simulations of the structure and transport properties of tetra-butylphosphonium amino acid ionic liquids," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 19, pp. 8826–8837, 2011, <https://doi.org/10.1039/c0cp02581j>.
- [70] E. Androulaki, N. Vergadou, and I. G. Economou, "Analysis of the heterogeneous dynamics of imidazolium-based [Tf₂N-] ionic liquids using molecular simulation," *Mol. Phys.*, vol. 112, no. 20, pp. 2694–2706, 2014, <https://doi.org/10.1080/00268976.2014.906670>.
- [71] M. H. Kowsari, S. Alavi, M. Ashrafizaadeh, and B. Najafi, "Molecular dynamics simulation of imidazolium-based ionic liquids. I. Dynamics and diffusion coefficient," *J. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 224508, 2008, <https://doi.org/10.1063/1.3035978>.
- [72] N. Sieffert and G. Wipff, "The [BMI][Tf₂N] ionic liquid/water binary system: A molecular dynamics study of phase separation and of the liquid-liquid interface," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 26, pp. 13076–13085, 2006, <https://doi.org/10.1021/jp061849q>.
- [73] H. D. Özeren, R. T. Olsson, F. Nilsson, and M. S. Hedenqvist, "Prediction of plasticization in a real biopolymer system (starch) using molecular dynamics simulations," *Mater. Des.*, vol. 187, no. 108387, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108387>.
- [74] S. Tsuzuki, W. Shinoda, H. Saito, M. Mikami, H. Tokuda, and M. Watanabe, "Molecular dynamics simulations of ionic liquids: Cation and anion dependence of self-diffusion coefficients of ions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 31, pp. 10641–10649, 2009, <https://doi.org/10.1021/jp811128b>.
- [75] I. G. Kaplan, *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. ISBN- 13 978-0-470-86332-9.
- [76] M. M. Cooper, L. C. Williams, and S. M. Underwood, "Student Understanding of Intermolecular Forces: A Multimodal Study," *J. Chem. Educ.*, vol. 92, no. 8, pp. 1288–1298, 2015, <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00169>.

Anexos

Anexo A. Exemplo de dois ficheiros usados na fase de equilibração e produção, respetivamente

Exemplo de um ficheiro .mdp usado na fase de equilibração

```
define          =          ; -DPOSRES will trigger the inclusion of
user-defined restraints in file posre.itp
; Run parameters
integrator      = md          ; leap-frog integrator
nsteps         = 500000      ; N number of time steps. Total time = 2
* N = 300 ps
dt             = 0.002       ; duration of each time step (2 fs)
; Output control
nstxout        = 1000        ; save coordinates every 1.0 ps
nstvout        = 1000        ; save velocities every 1.0 ps
nstenergy      = 1000        ; save energies every 1.0 ps
nstlog         = 1000        ; update log file every 1.0 ps
; Bond parameters
continuation    = no         ; equilibration is the first
dynamics run
constraint_algorithm = lincs   ; holonomic constraints
constraints     = h-bonds     ; heavy atom-H bonds constrained
lincs_iter      = 1          ; accuracy of LINCS
lincs_order     = 4          ; also related to accuracy
; Neighborsearching
cutoff-scheme   = Verlet
ns_type         = grid       ; search neighboring grid cells
nstlist        = 10         ; 20 fs, largely irrelevant with
Verlet
rlist          = 1.2         ; short-range neighborlist cutoff
(in nm)
rcoulomb       = 1.2         ; short-range electrostatic
cutoff (in nm)
rvdw          = 1.2         ; short-range van der Waals
cutoff (in nm)
vdwtype        = cut-off
; Electrostatics
coulombtype     = PME        ; Particle Mesh Ewald for long-
range electrostatics
pme_order      = 4          ; cubic interpolation
fourierspacing = 0.16       ; grid spacing for FFT
epsilon-r       = 1          ; Dielectric constant of the
medium
; Temperature coupling is on
tcoupl         = V-rescale   ; modified Berendsen thermostat
tc-grps        = system     ; Separating the system into two
or more groups (independent thermostats) is more accurate in some cases
tau_t          = 0.1        ; time constant, in ps, one for
each group
```

```

ref_t          = 300.15          ; reference temperature, one for
each group, in K
; Pressure coupling is on
pcoupl        = berendsen        ; Pressure coupling (Berendsen
is useful for changing pressure in equilibration, but is no correct for
md)
pcoupltype    = isotropic        ; ensures uniform scaling of box
vectors
tau_p         = 1.0              ; time constant, in ps
ref_p         = 1.0              ; reference pressure, in bar
compressibility = 4.5e-5         ; isothermal compressibility of
water, bar^-1
; Periodic boundary conditions
pbc           = xyz              ; 3-D PBC
periodic-molecules = no          ; switch to yes whenever the
bonds of a molecule cross the boundaries (e.g. lipid bilayers)
; Dispersion correction
DispCorr      = EnerPres         ; apply long range dispersion
corrections for Energy and Pressure to account for cut-off vdW scheme
; Velocity generation
gen_vel       = yes              ; assign initial velocities from
Maxwell distribution
gen_temp      = 300.15          ; temperature for Maxwell
distribution
gen_seed      = -1              ; generate a random seed

```

Exemplo de um ficheiro .mdp usado na fase de produção

```

define        =                  ; -DPOSRES will trigger the inclusion of
user-defined restraints in file posre.itp
; Run parameters
integrator    = md               ; leap-frog integrator
nsteps       = 200000000         ; N number of time steps. total time = 2
* N = 80 ns
dt           = 0.002             ; duration of each time step (2 fs)
; Output control
nstxout      = 1000              ; save coordinates every 2.0 ps
nstvout      = 1000              ; save velocities every 2.0 ps
nstenergy    = 1000              ; save energies every 2.0 ps
nstlog       = 1000              ; update log file every 2.0 ps
; Bond parameters
continuation  = yes              ; continues from the end of
equilibration
constraint_algorithm = lincs      ; holonomic constraints
constraints   = h-bonds          ; heavy atom-H bonds constrained
lincs_iter    = 1                ; accuracy of LINCS
lincs_order   = 4                ; also related to accuracy
; Neighborsearching
cutoff-scheme = Verlet
ns_type       = grid             ; search neighboring grid cells

```

```

nstlist           = 10           ; 20 fs, largely irrelevant with
Verlet
rlist            = 1.2           ; short-range neighborlist cutoff
(in nm)
rcoulomb         = 1.2           ; short-range electrostatic
cutoff (in nm)
rvdw             = 1.2           ; short-range van der Waals
cutoff (in nm)
vdwtype         = cut-off
; Electrostatics
coulombtype      = PME           ; Particle Mesh Ewald for long-
range electrostatics
pme_order        = 4             ; cubic interpolation
fourierspacing   = 0.16         ; grid spacing for FFT
epsilon-r        = 1             ; Dielectric constant of the
medium
; Temperature coupling is on
tcoupl          = V-rescale      ; modified Berendsen thermostat
(correct ensemble for md run)
tc-grps         = system        ; Separating the system into two
or more groups (independent thermostats) is more accurate in some cases
tau_t           = 0.1           ; time constant, in ps, one for
each group
ref_t           = 300.15        ; reference temperature, one for
each group, in K
; Pressure coupling is on
pcoupl          = Parrinello-Rahman ; Type of pressure coupling
barostat (Parrinello-Rahman gives correct ensemble for md run)
pcoupltype      = isotropic     ; ensures uniform scaling of box
vectors
tau_p           = 10.0          ; time constant, in ps
ref_p           = 1.0           ; reference pressure, in bar
compressibility  = 4.5e-5        ; isothermal compressibility of
water, bar^-1
; Periodic boundary conditions
pbc             = xyz           ; 3-D PBC
periodic-molecules = no        ; switch to yes whenever the
bonds of a molecule cross the boundaries (e.g. lipid bilayers)
; Dispersion correction
DispCorr        = EnerPres      ; apply long range dispersion
corrections for Energy and Pressure to account for cut-off vdW scheme
; Velocity generation
gen_vel         = no           ; assign velocities from Maxwell
distribution
gen_temp        = 300.15       ; temperature for Maxwell
distribution
gen_seed        = -1           ; generate a random seed

```

Anexo B. Equilibração dos sistemas

Gráficos da fase de equilibração do sistema PVC10-[P_{4,4,4,4}][Cl] a 300 K

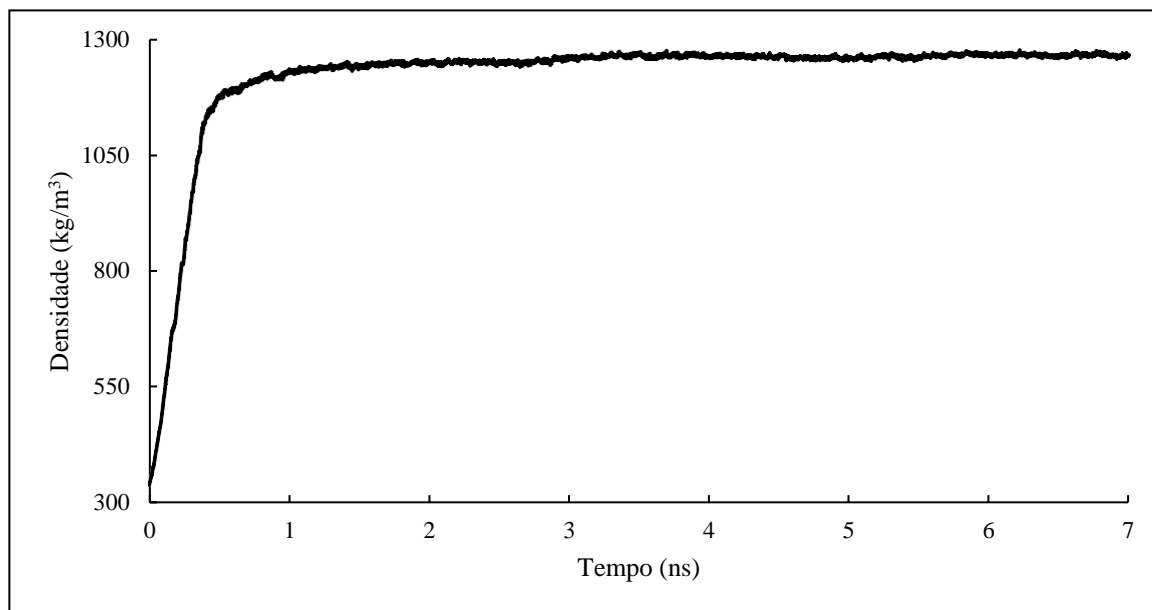


Figura B. 1 - Representação do perfil da densidade.

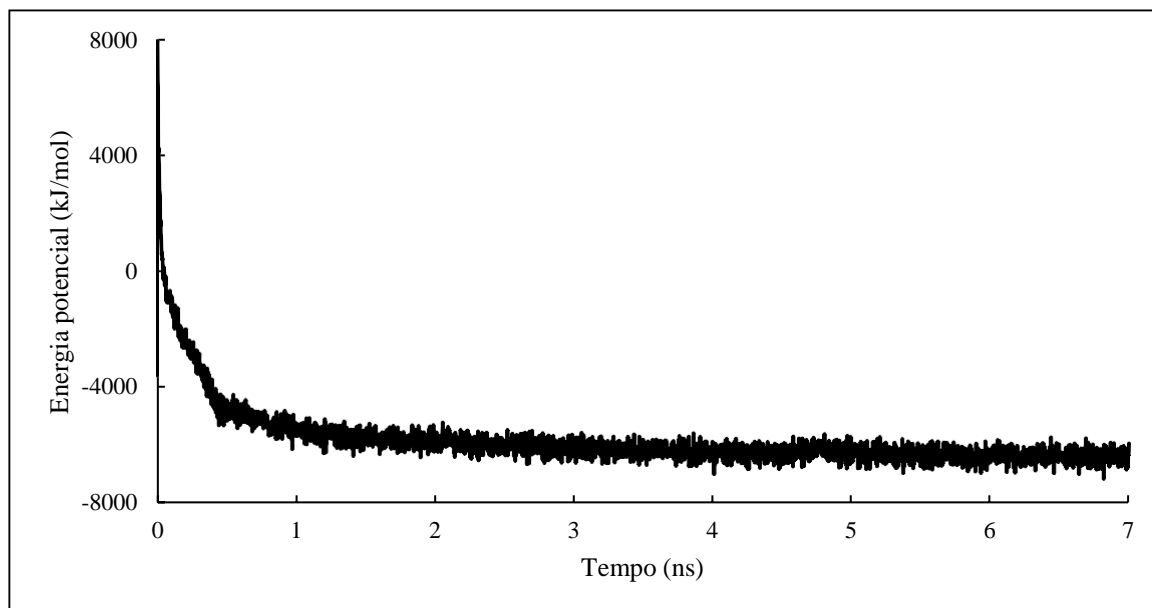


Figura B. 2 - Representação do perfil da energia potencial.

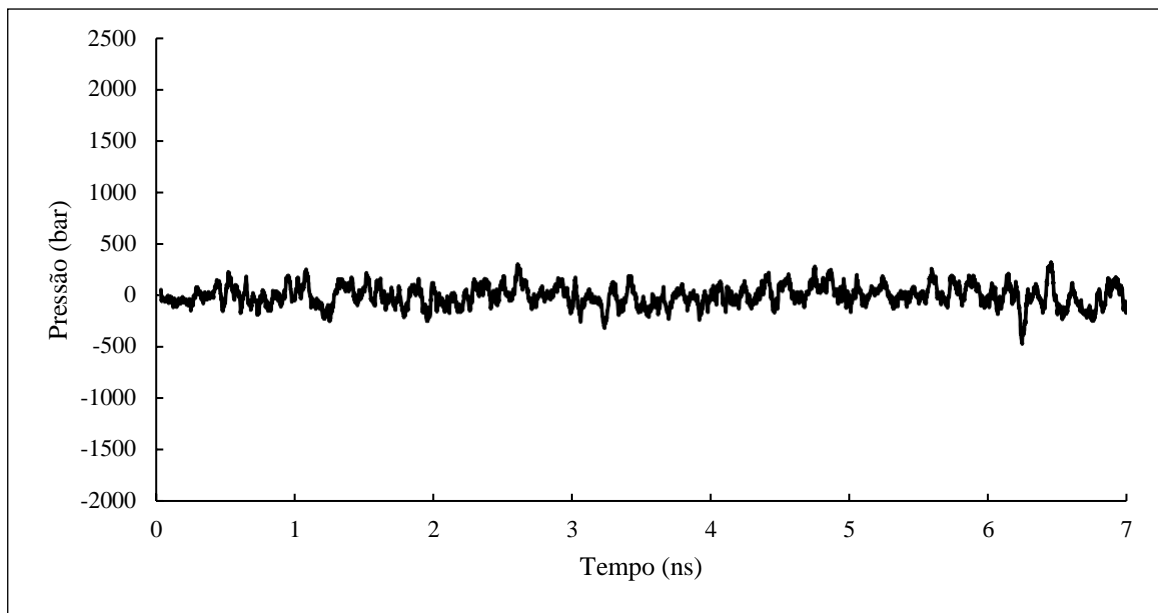


Figura B. 3 - Representação do perfil da pressão.

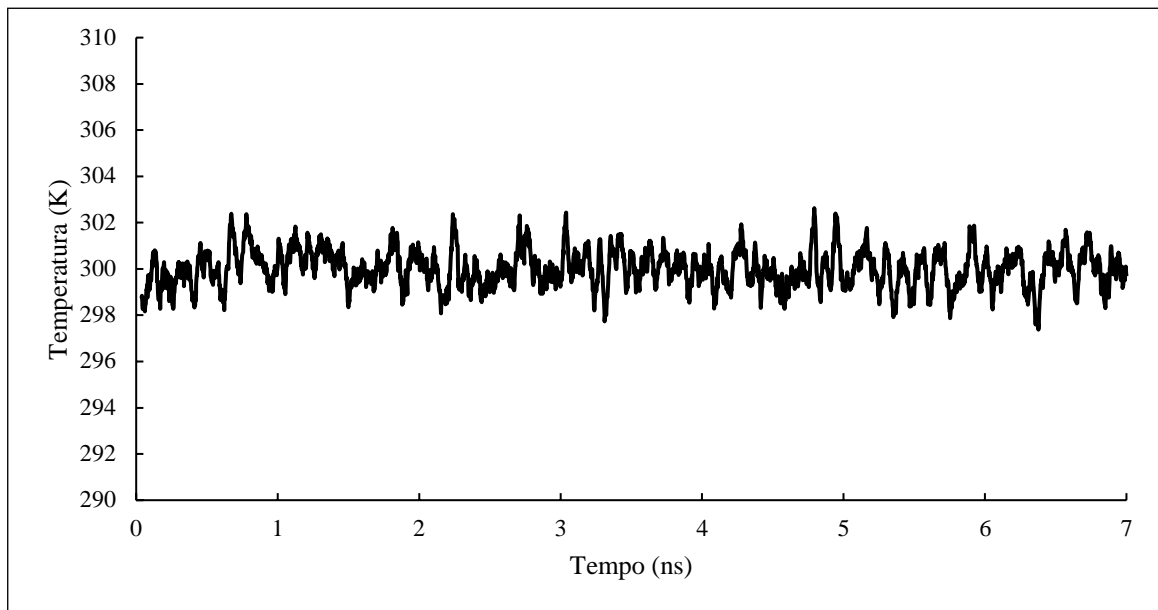


Figura B. 4 - Representação do perfil da temperatura.

Gráficos da fase de equilíbrio do sistema PVC15-[P_{4,4,4,4}][Cl] a 300 K

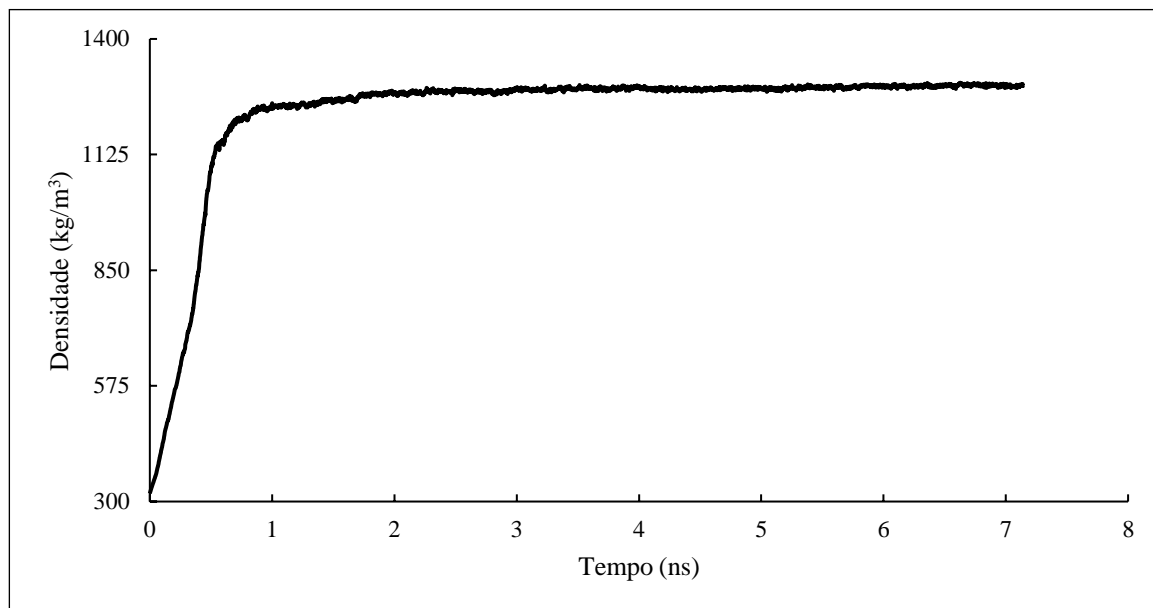


Figura B. 5 - Representação do perfil da densidade.

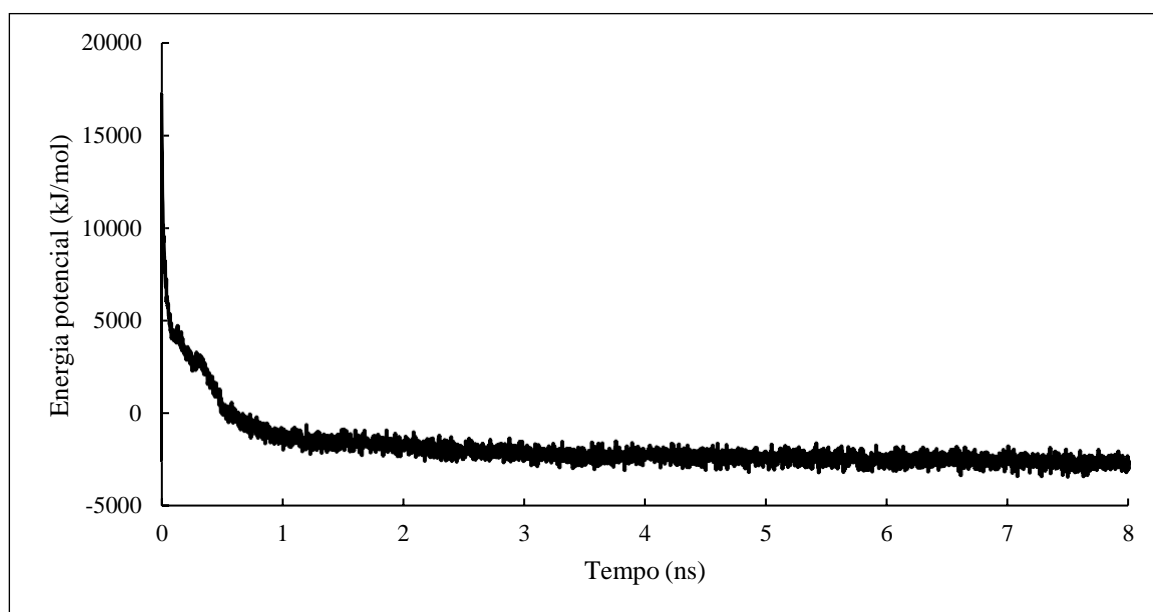


Figura B. 6 - Representação do perfil da energia potencial.

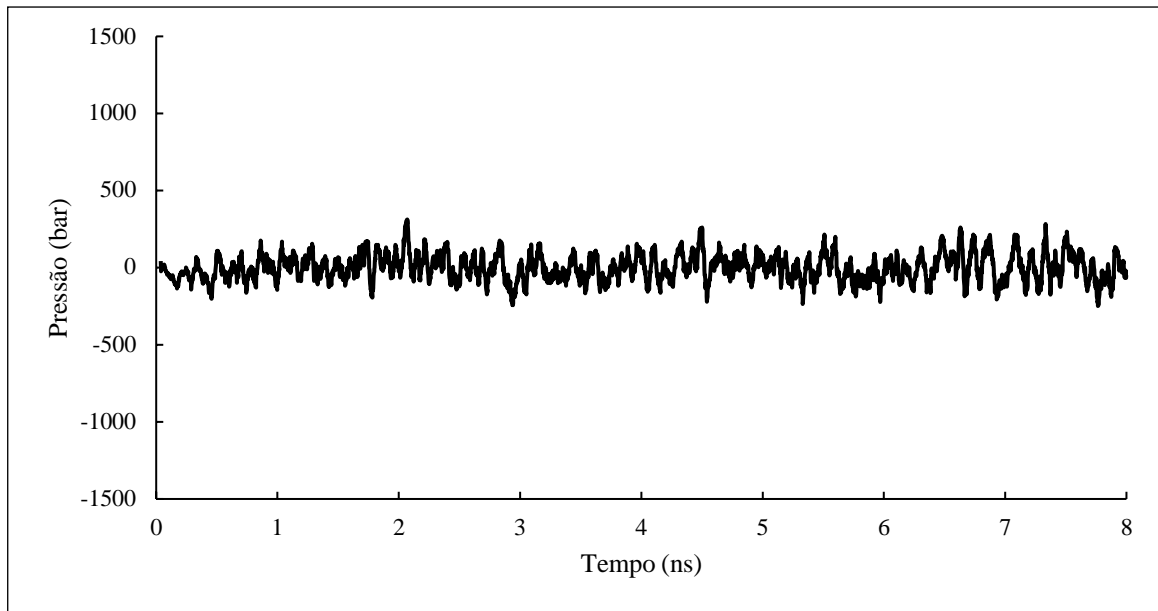


Figura B. 7 - Representação do perfil da pressão.

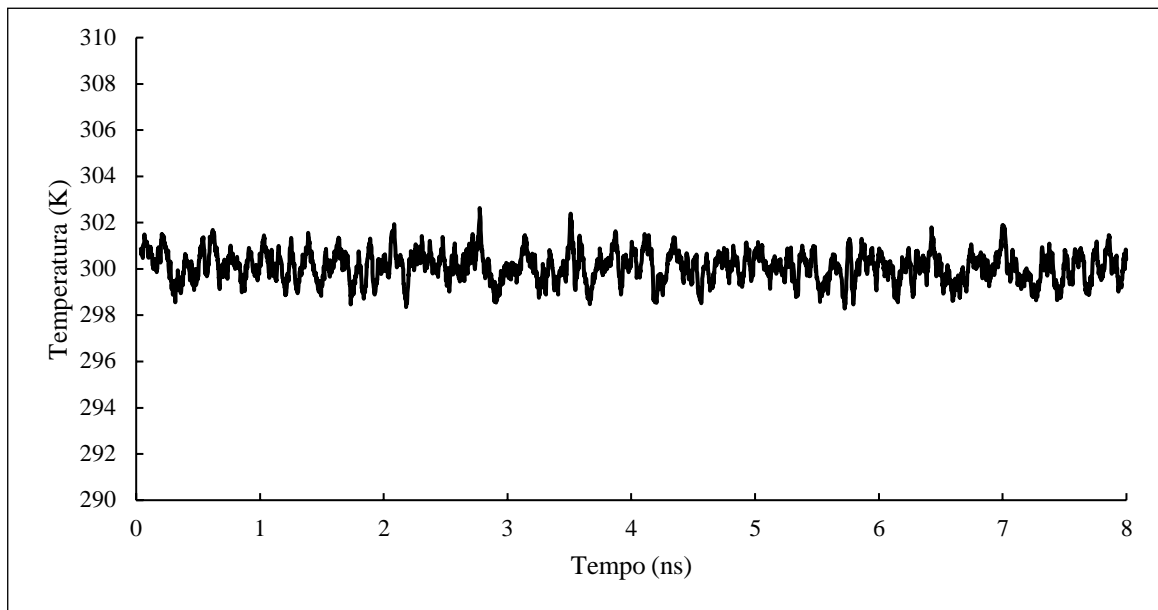


Figura B. 8 - Representação do perfil da temperatura.

Gráficos da fase de equilibração do sistema PVC20-[P_{4,4,4,4}][Cl] a 300 K

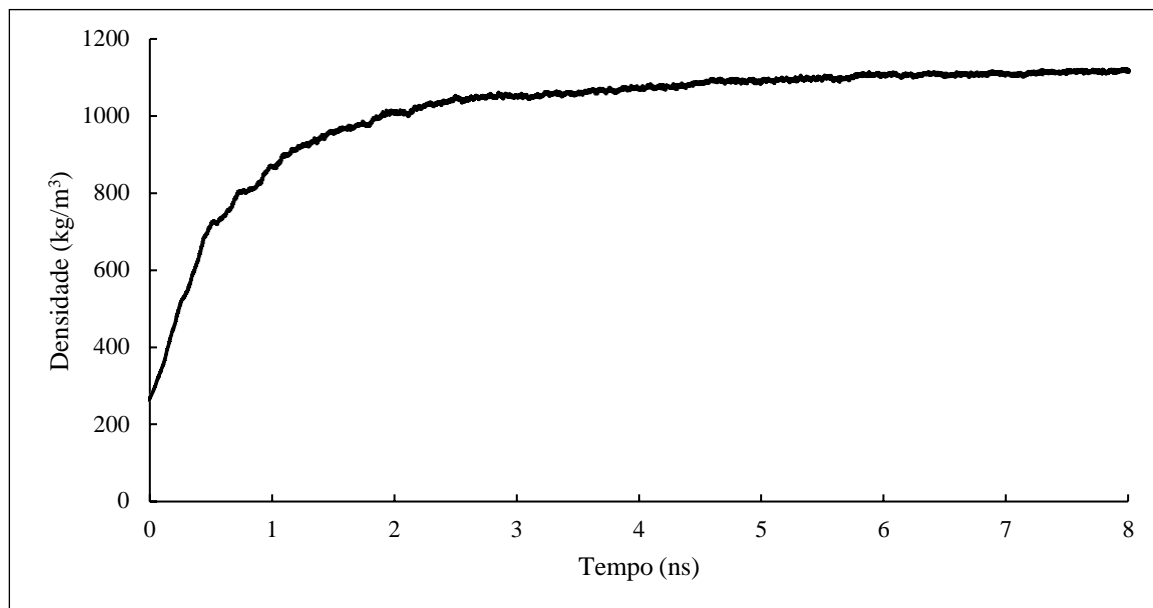


Figura B. 9 - Representação do perfil da densidade.

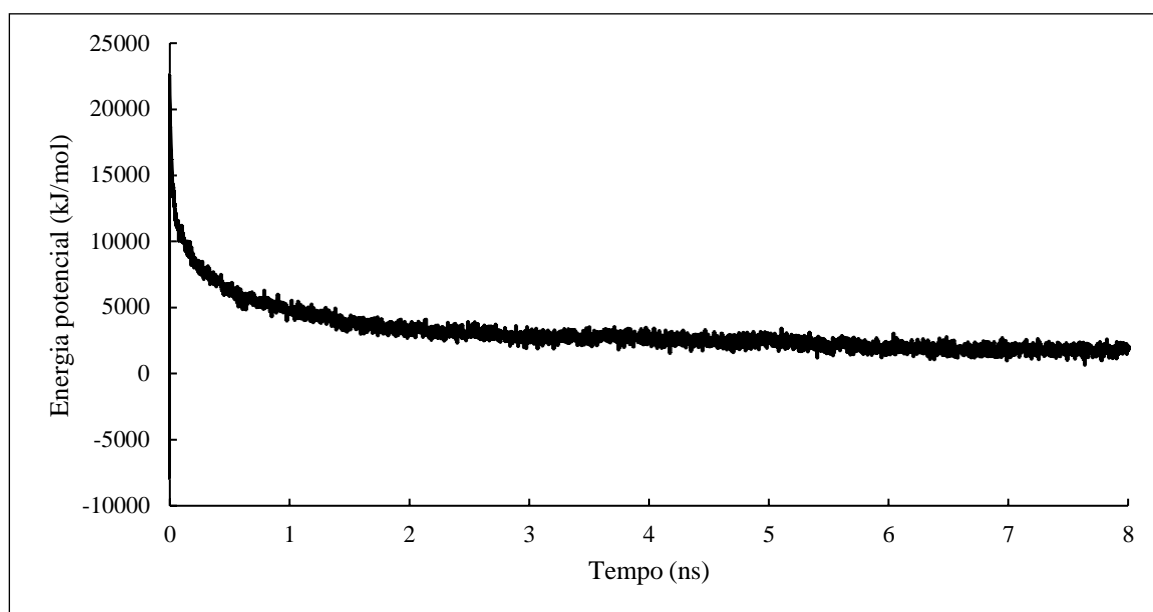


Figura B. 10 - Representação do perfil da energia potencial.

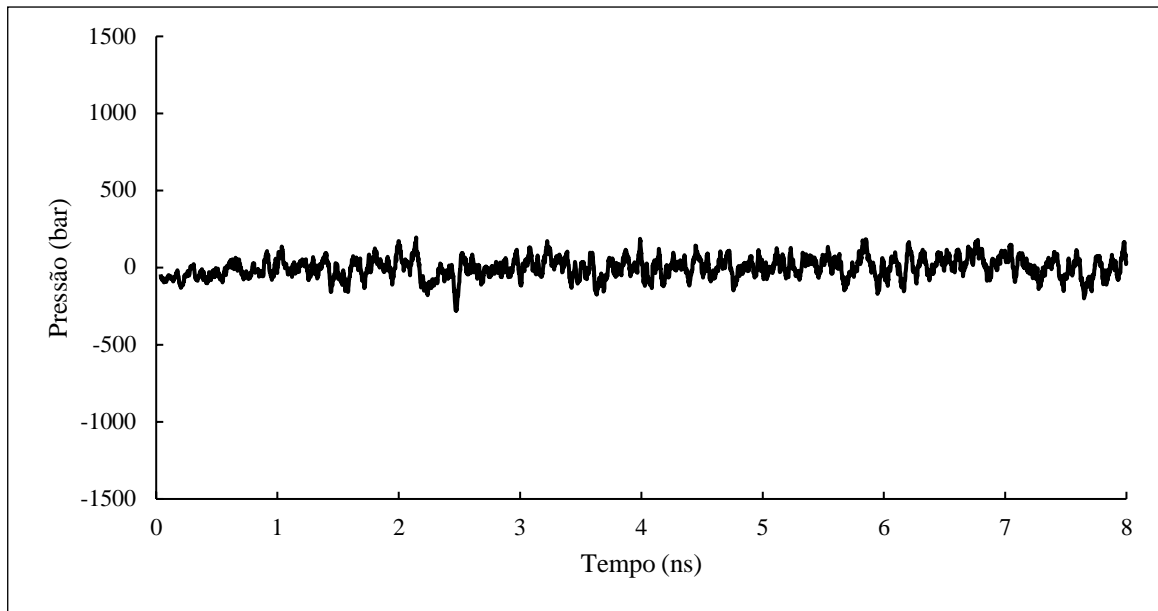


Figura B. 11 - Representação do perfil da pressão.

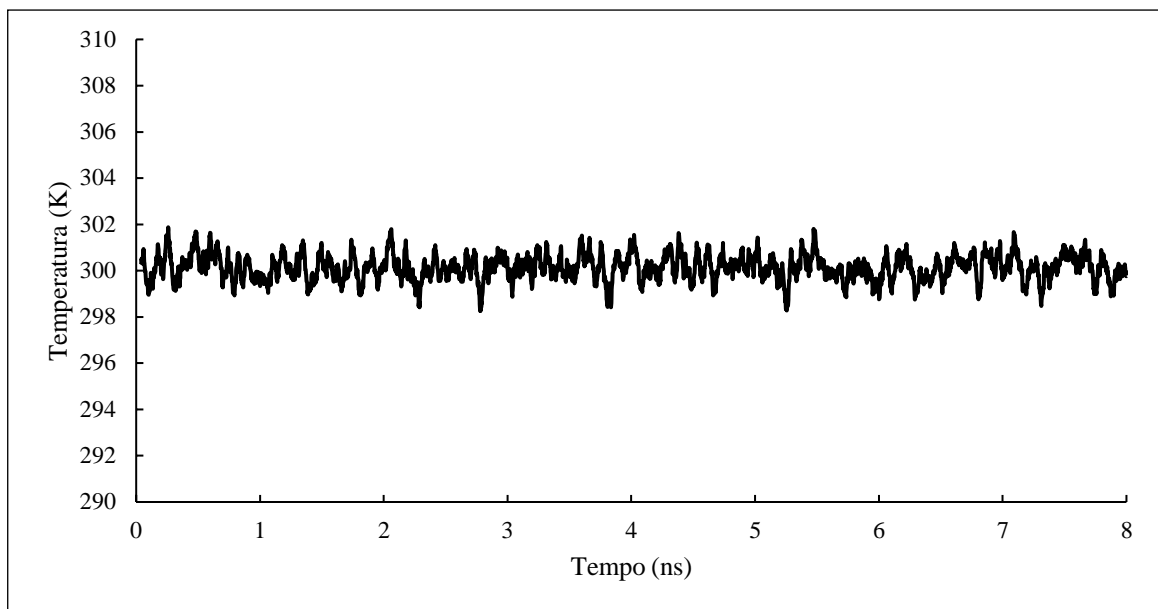


Figura B. 12 - Representação do perfil da temperatura.

Gráficos da fase de estabilização do sistema PVC20-[P_{4,4,4,4}][Cl] a 400 K

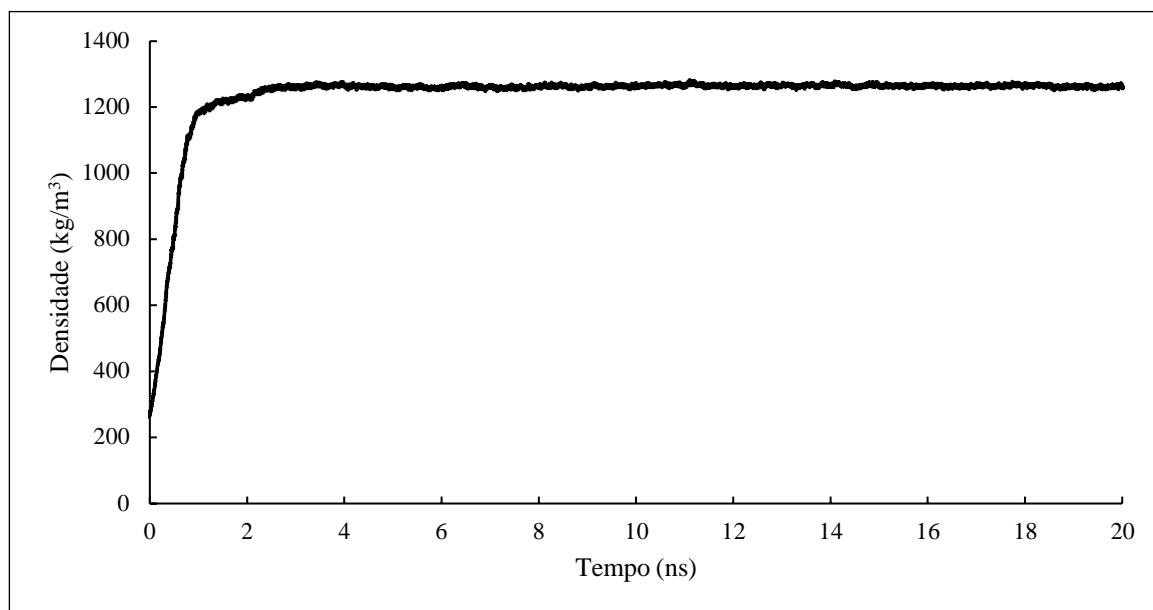


Figura B. 13 - Representação do perfil da densidade.

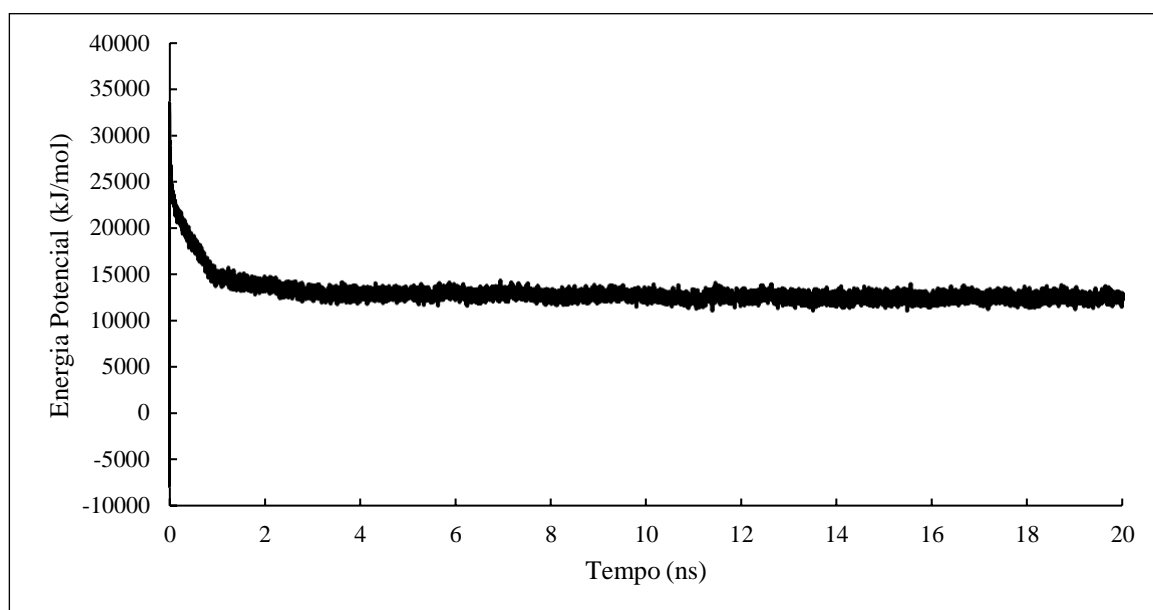


Figura B. 14 - Representação do perfil da energia potencial.

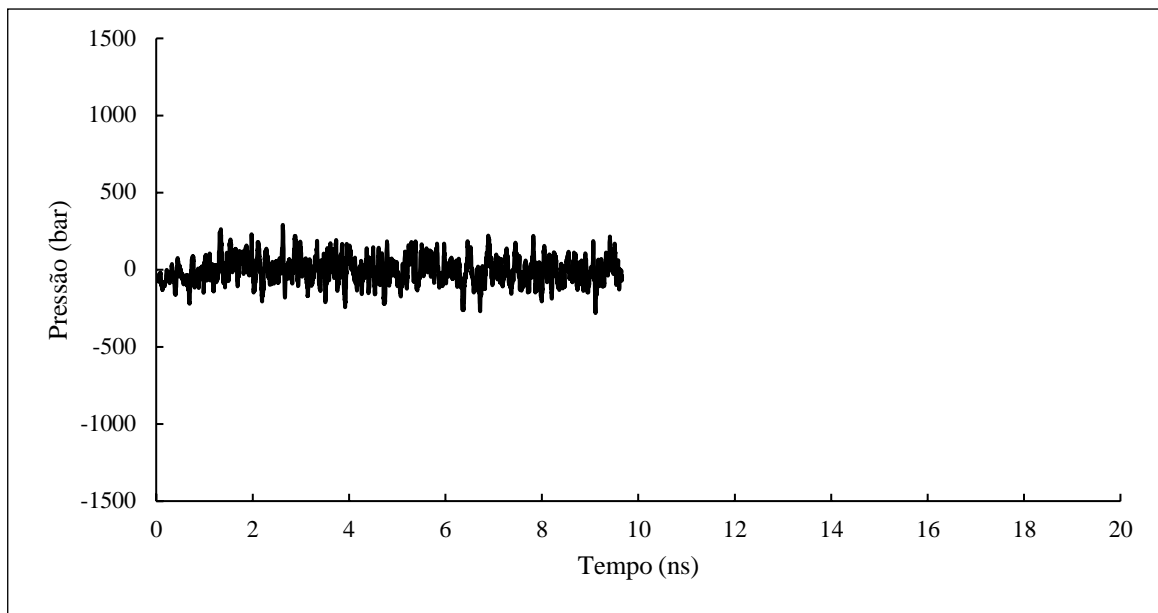


Figura B. 15 - Representação do perfil da pressão.

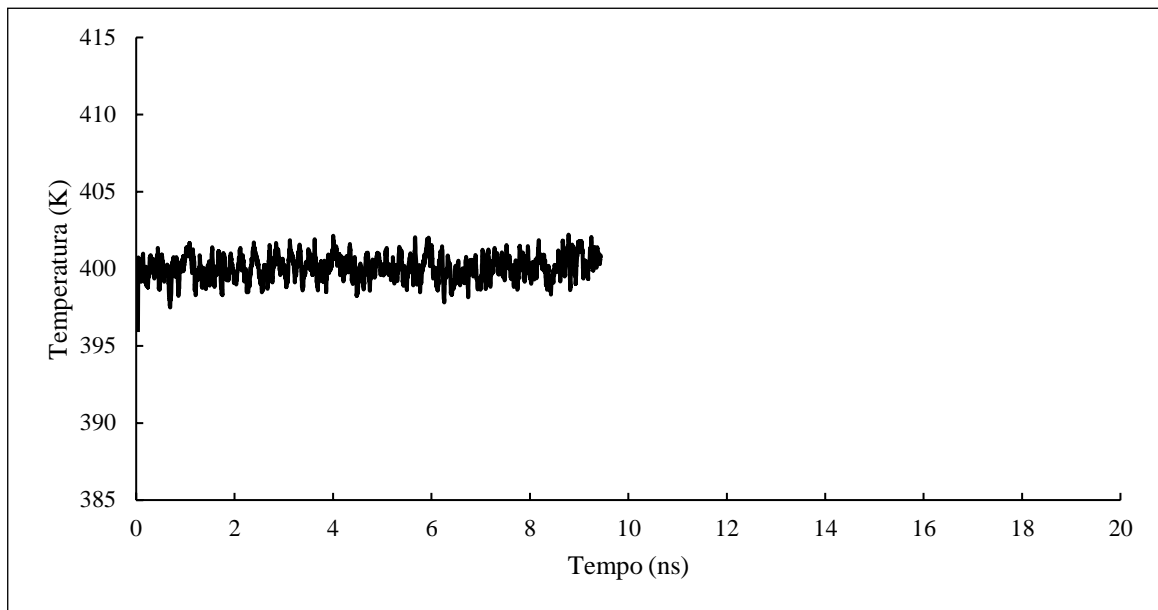


Figura B. 16 - Representação do perfil da temperatura.

Gráficos da fase de estabilização do sistema PVC10-[P_{14.6.6.6}][Tf₂N] a 300 K

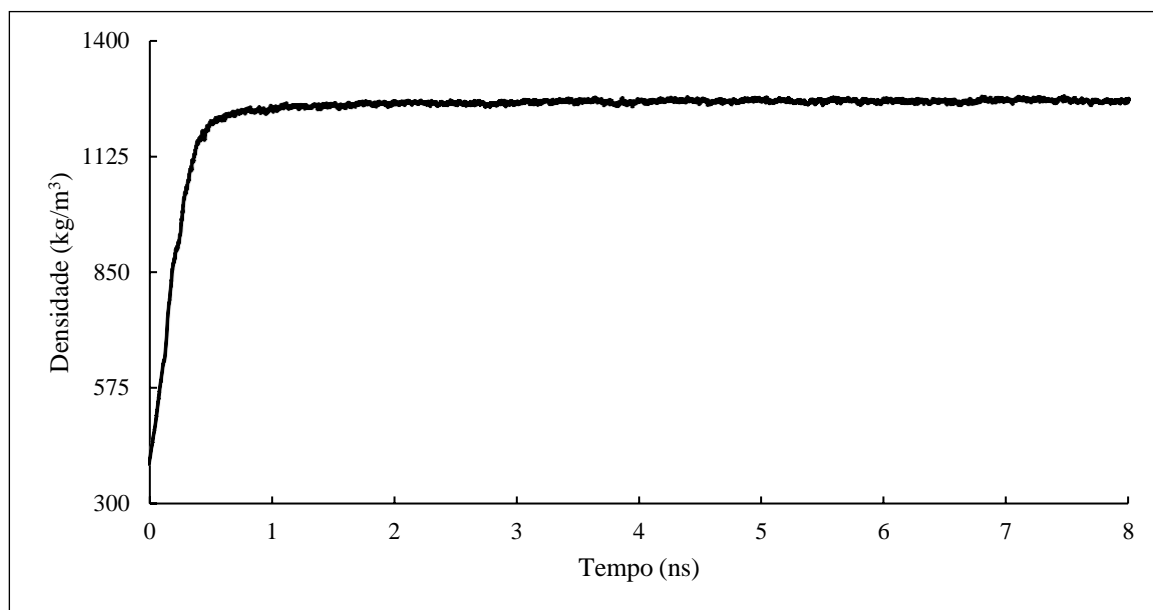


Figura B. 17 - Representação do perfil da densidade.

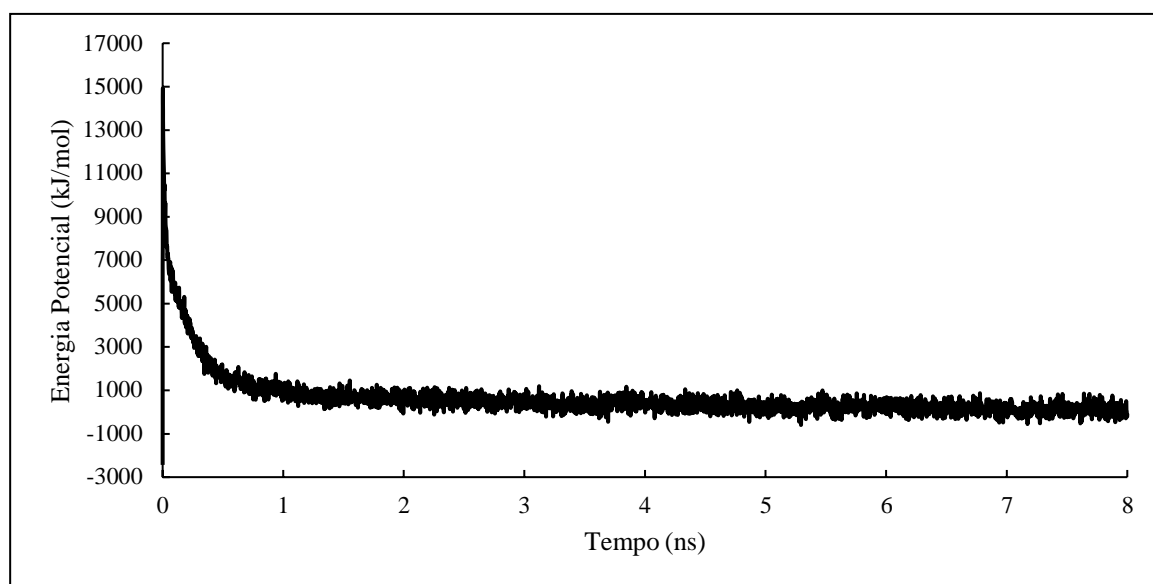


Figura B. 18 - Representação do perfil da energia potencial.

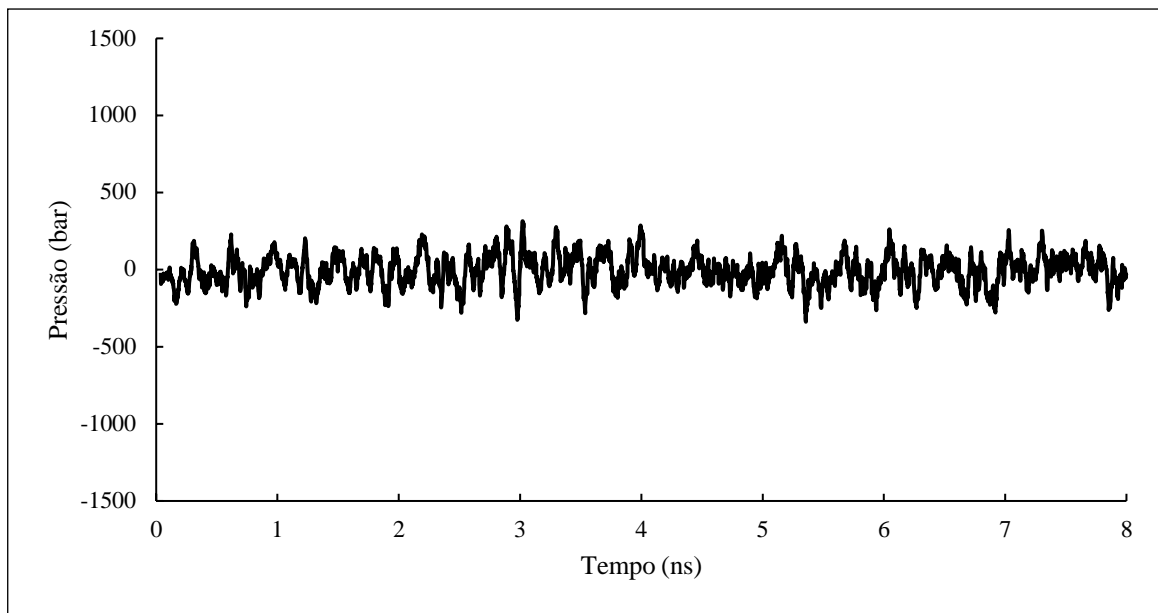


Figura B. 19 - Representação do perfil da pressão.

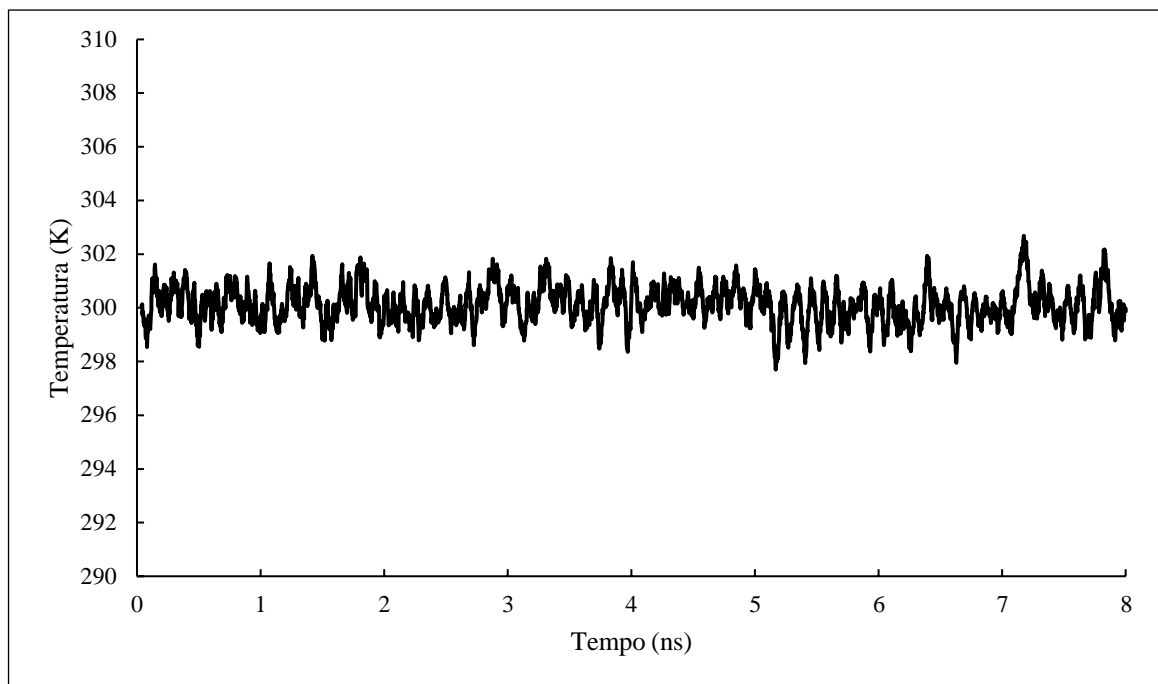


Figura B. 20 - Representação do perfil da temperatura.

Gráficos da fase de estabilização do sistema PVC15-[P_{14.6.6.6}][Tf₂N] a 300 K

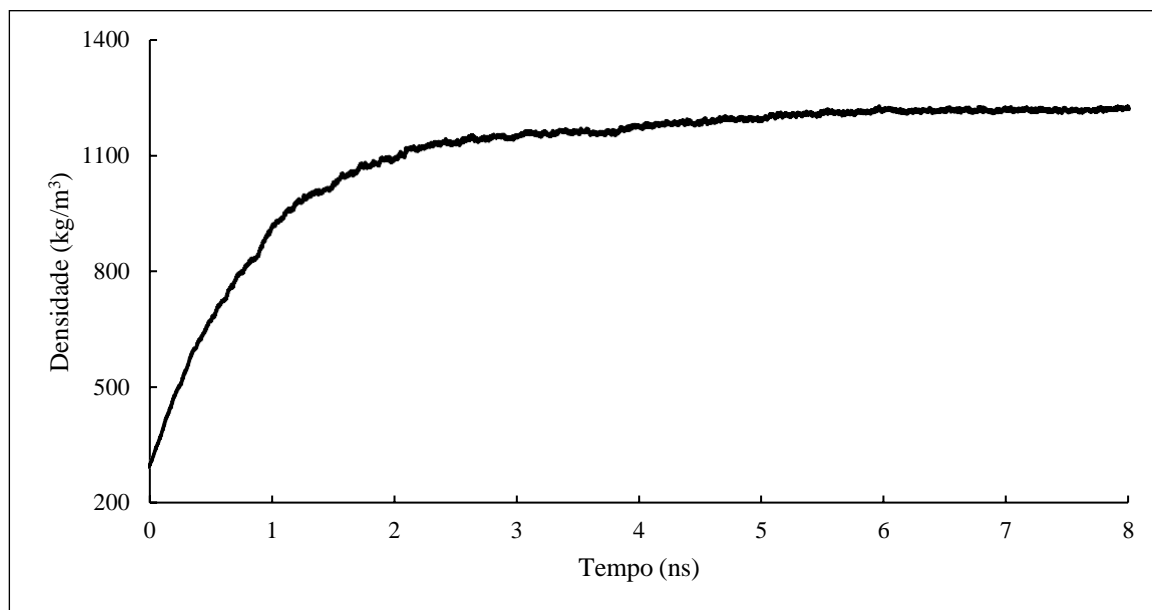


Figura B. 21 - Representação do perfil da densidade.

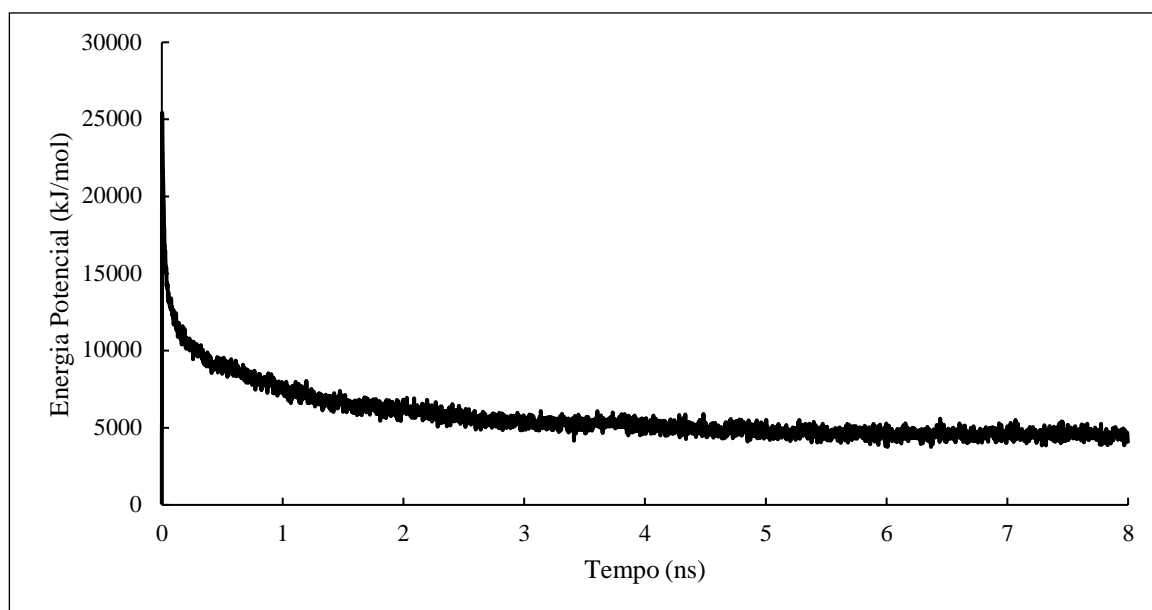


Figura B. 22 - Representação do perfil da energia potencial.

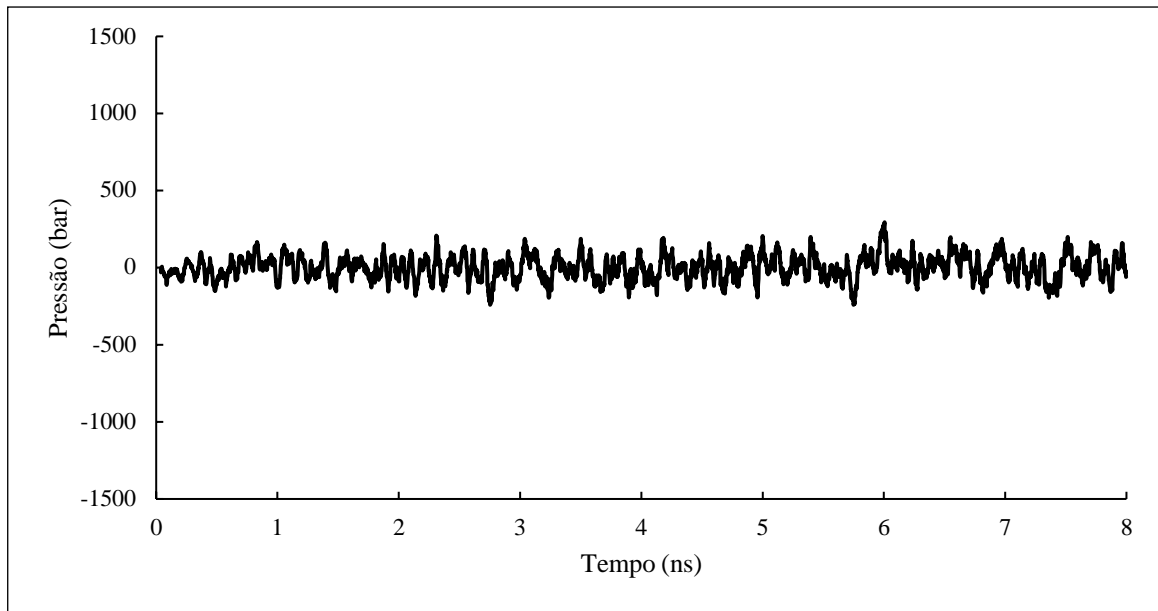


Figura B. 23 - Representação do perfil da pressão.

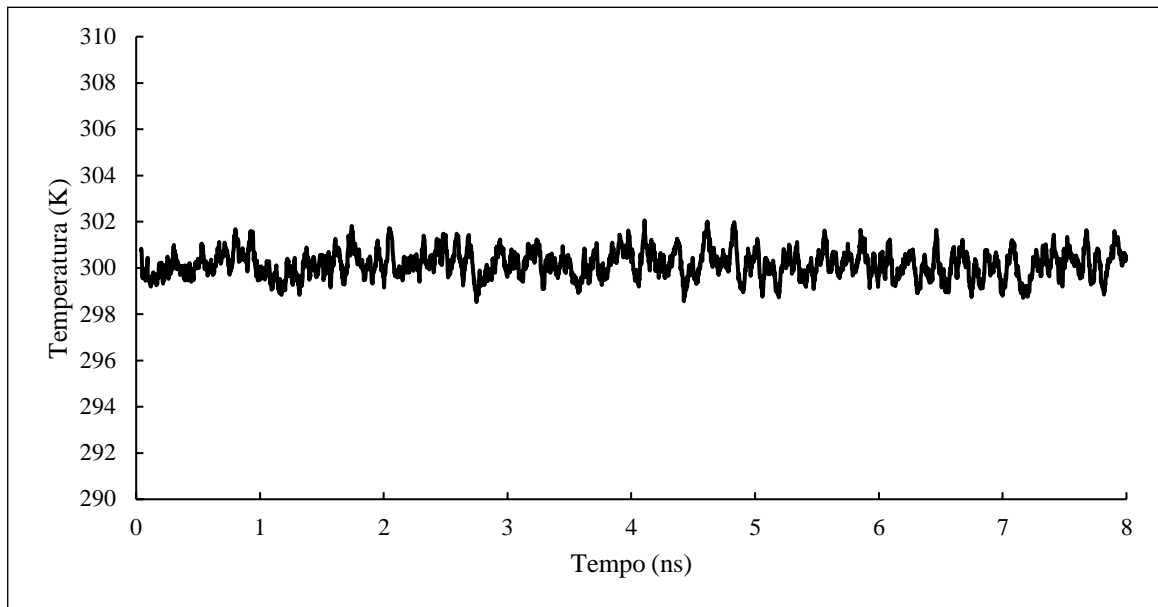


Figura B. 24 - Representação do perfil da temperatura.

Gráficos da fase de equilibração do sistema PVC20-[P_{14,6,6,6}][Tf₂N] a 300 K

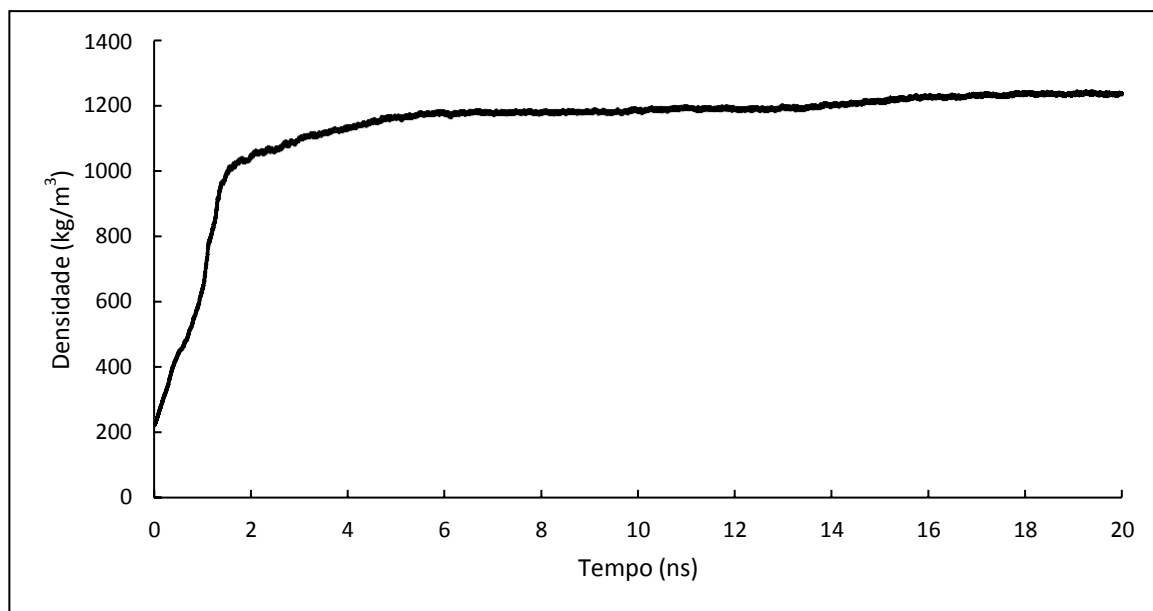


Figura B. 25 - Representação do perfil da densidade.

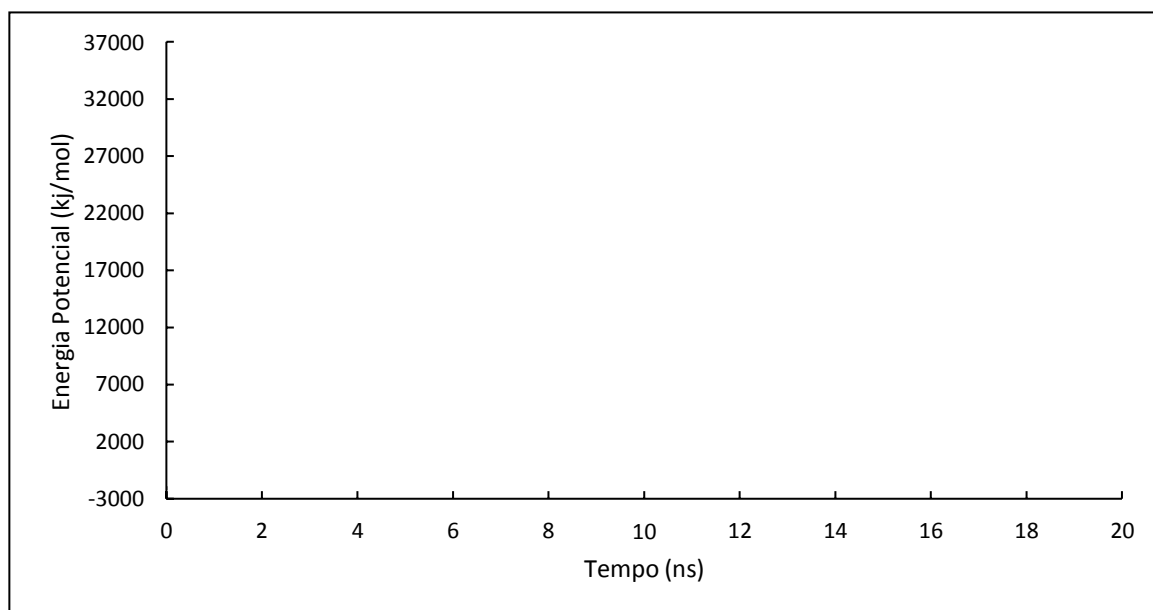


Figura B. 26 - Representação do perfil da energia potencial.

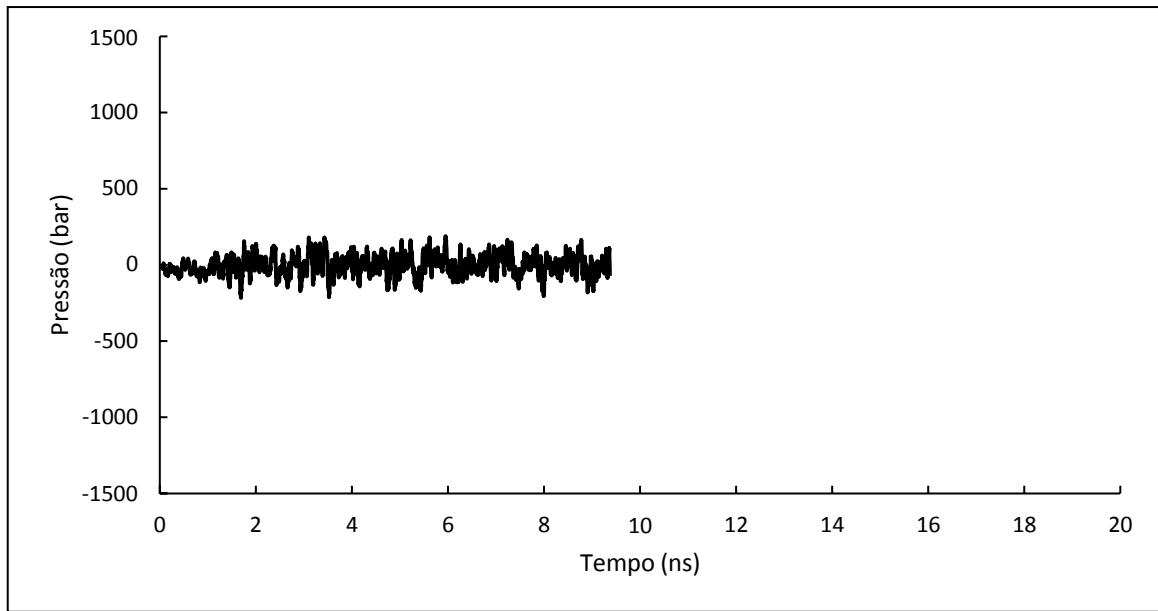


Figura B. 27 - Representação do perfil da pressão.

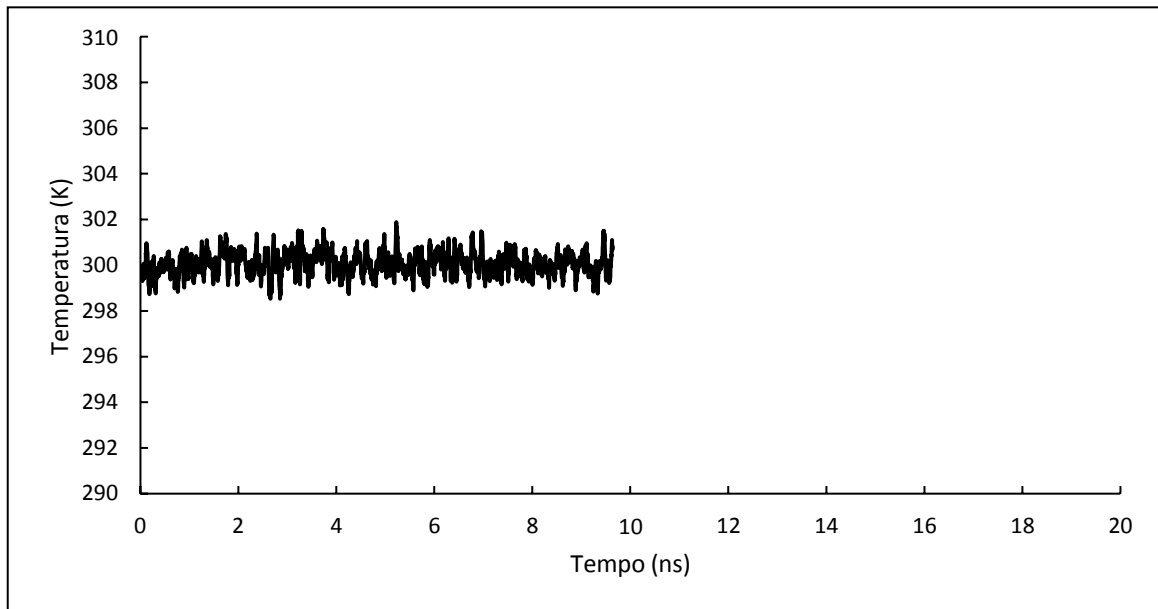


Figura B. 28 - Representação do perfil da temperatura.

Gráficos da fase de equilibração do sistema PVC20-[P_{14,6,6,6}][Tf₂N] a 400 K

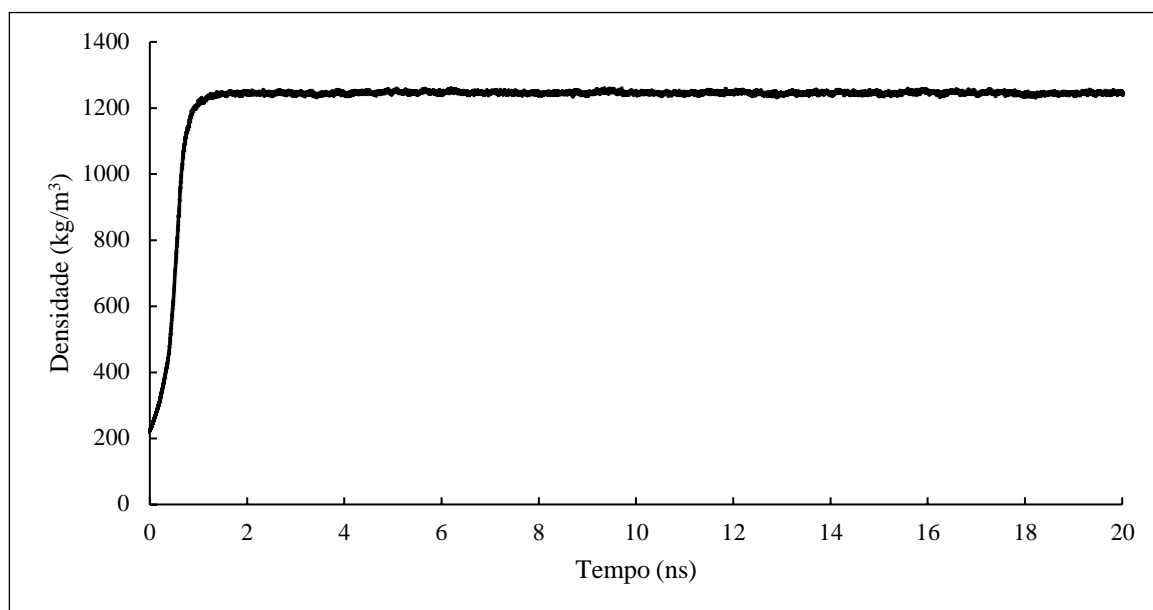


Figura B. 29 - Representação do perfil da densidade.

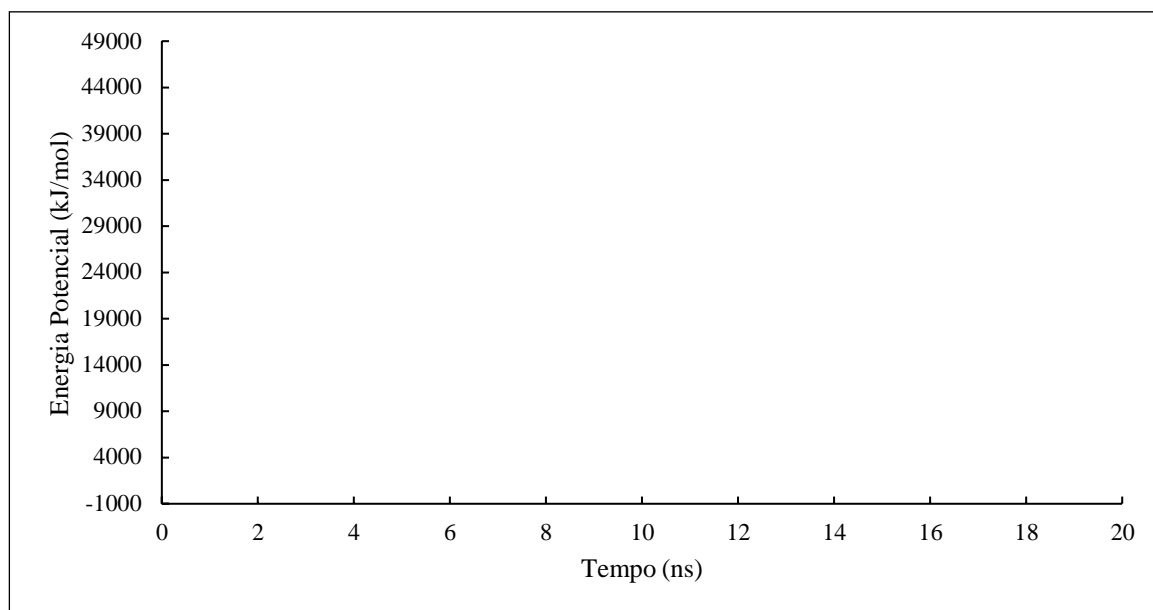


Figura B. 30 - Representação do perfil da energia potencial.

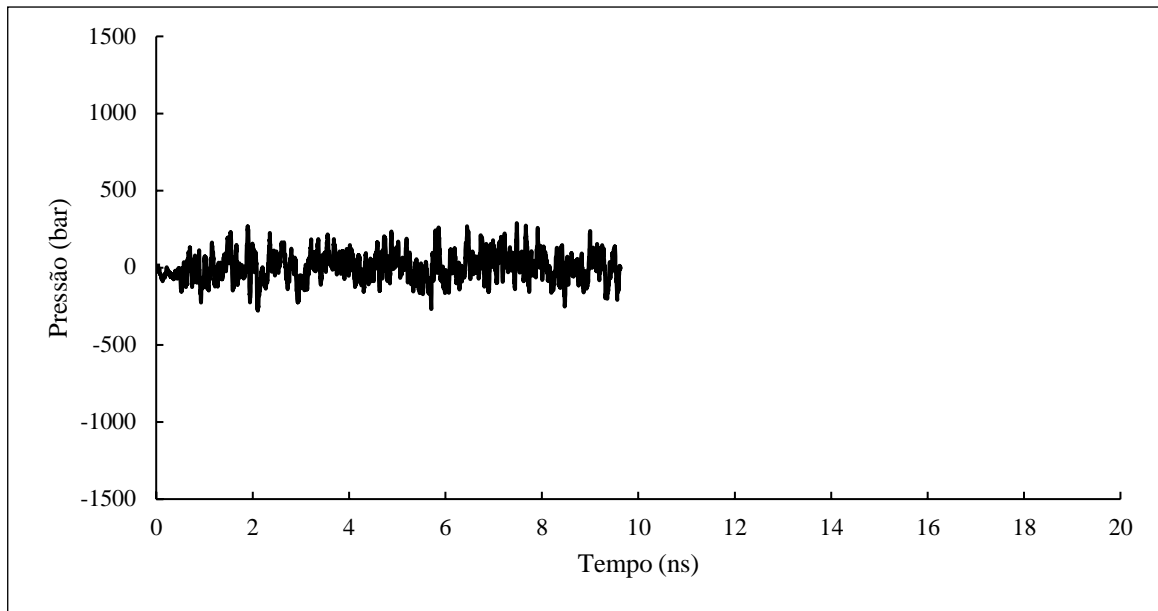


Figura B. 31 - Representação do perfil da pressão.

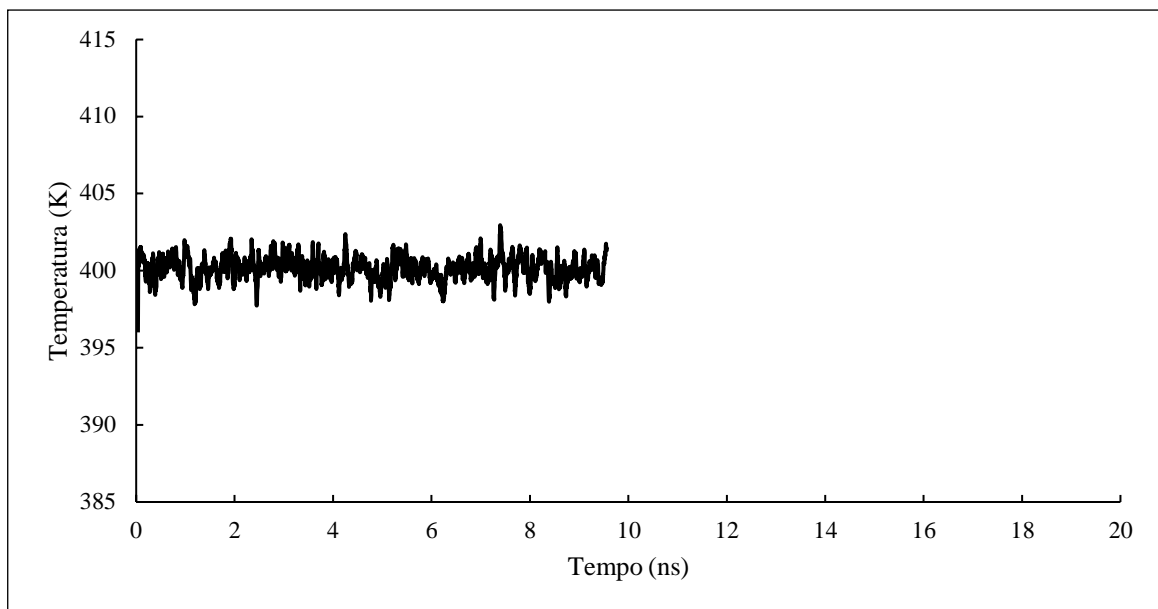


Figura B. 32 - Representação do perfil da temperatura

Anexo C. Produção dos sistemas constituídos pelo PVC10 e PVC15

Análise RDF

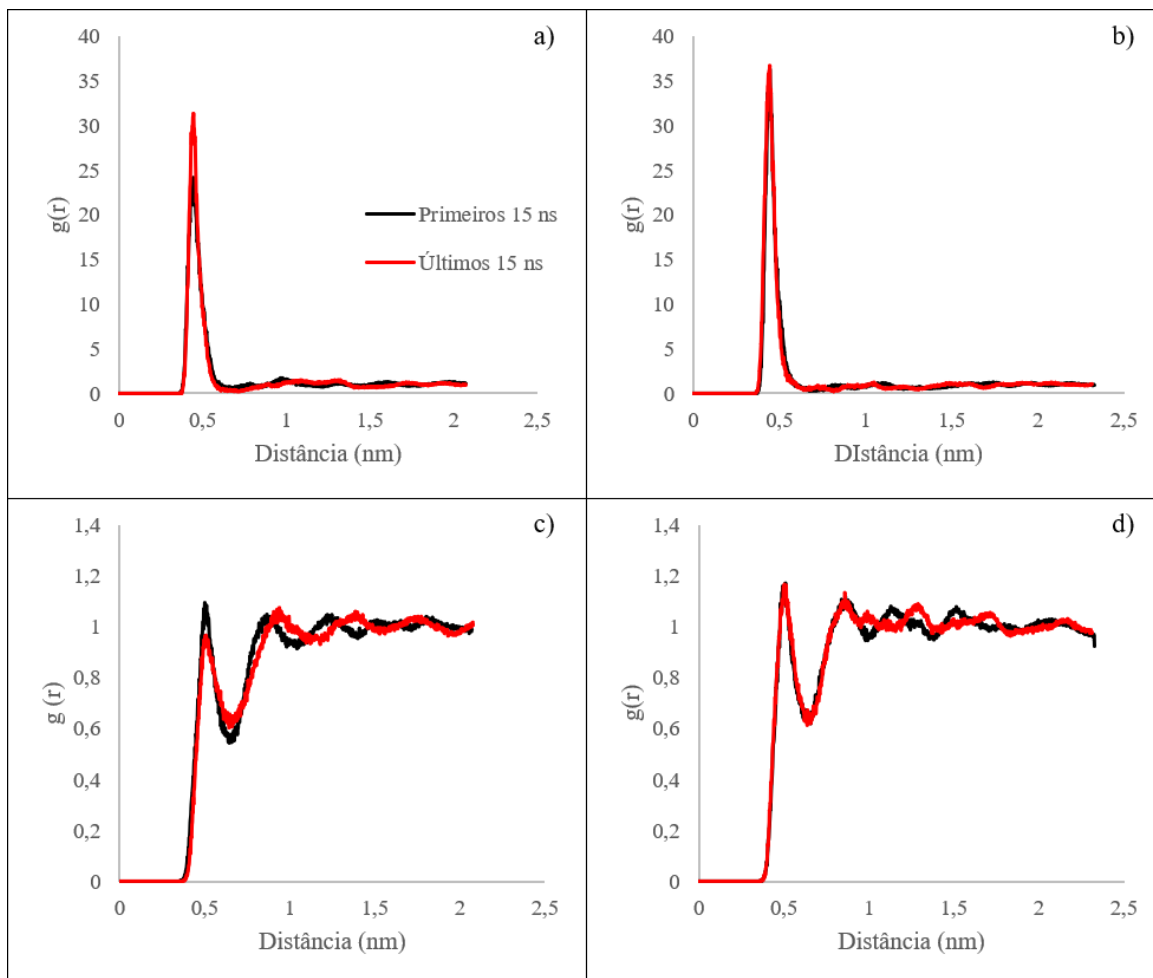


Figura C. 1 – Função de distribuição radial para os sistemas PVC10- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ (à esquerda) e PVC15- $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ a 300 K; a) e b) P (catião)-Cl (anião); c) e d) P (anião)-Cl (PVC).

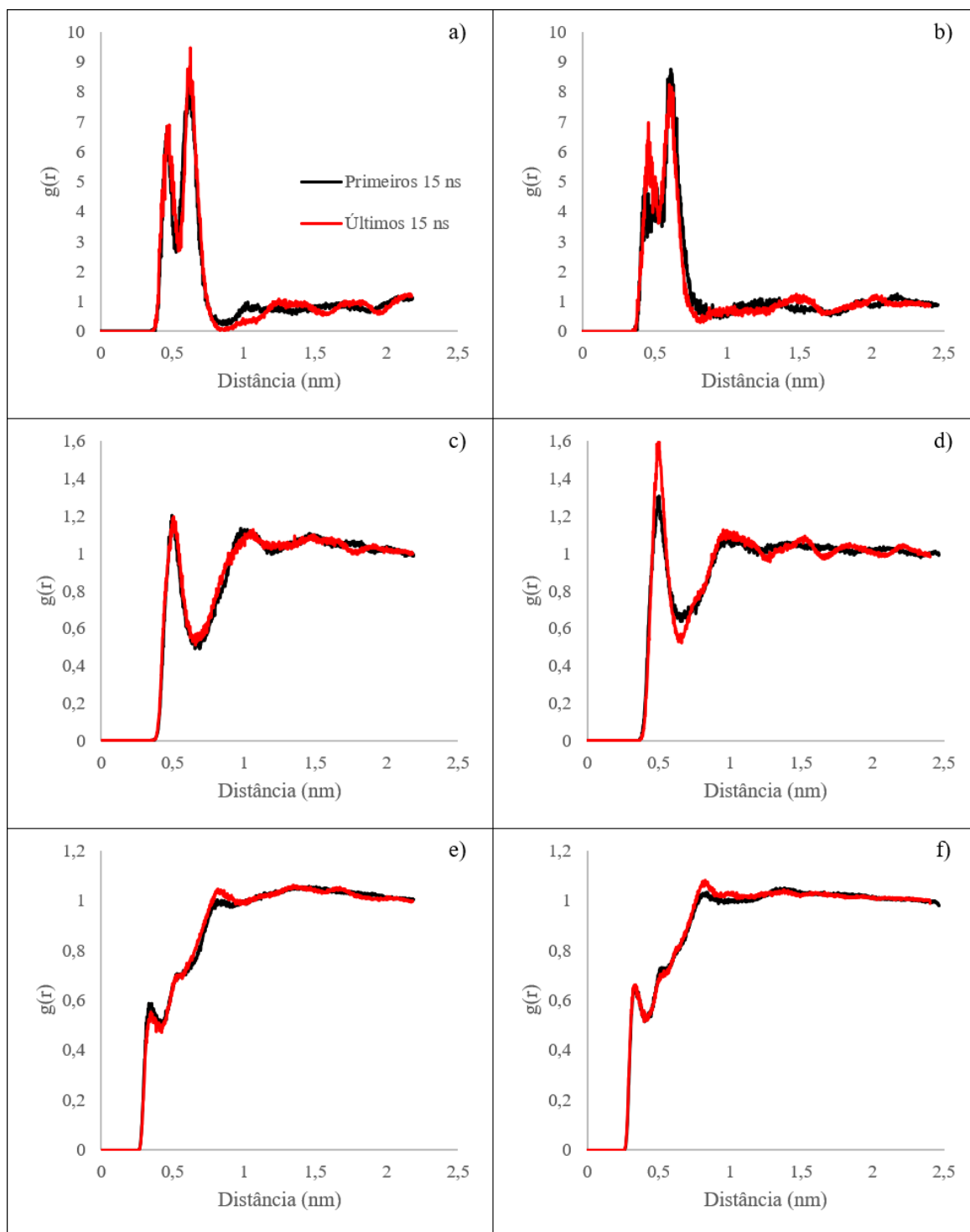


Figura C. 2 – Função de distribuição radial para os sistemas PVC10-[P14,6,6,6][Tf₂N] (à esquerda) e PVC15-[P14,6,6,6][Tf₂N] (à direita) a 300 K; a) e b) P (catião)-N (anião); c) e d) P (catião)-Cl (PVC); e) e f) F (anião)- Cl (PVC).

Análise das distâncias

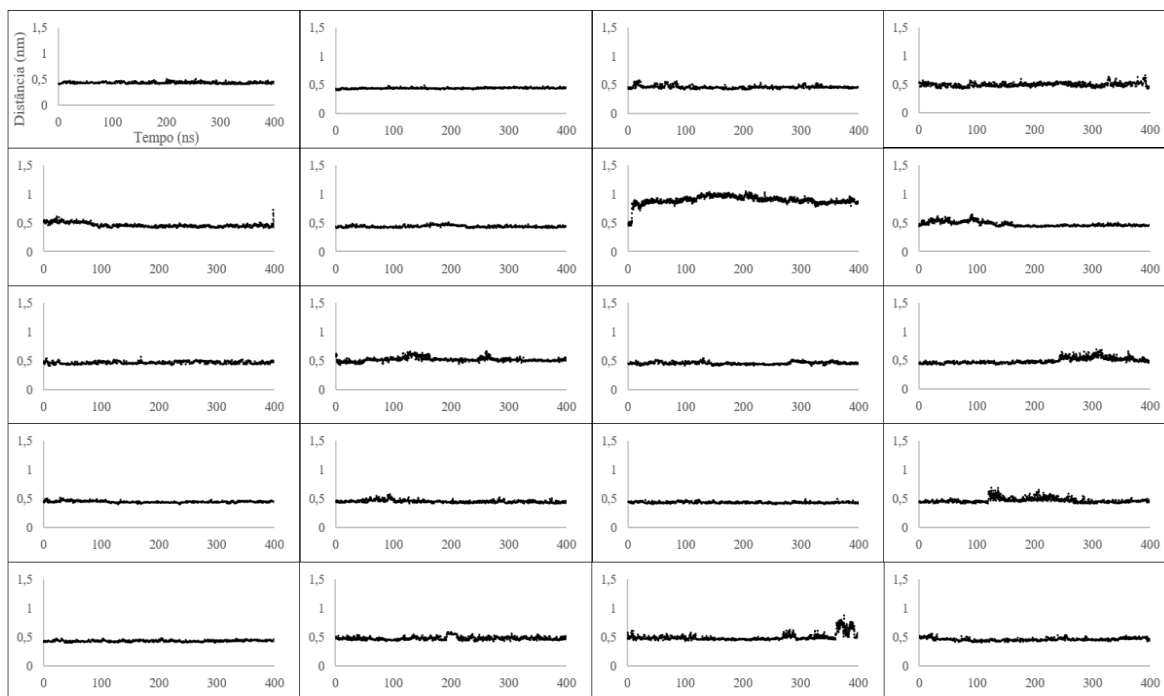


Figura C. 3 - Representação dos perfis das distâncias ao longo do tempo entre o fósforo e o cloro iônico no sistema PVC10-[P_{4,4,4,4}][Cl] a 300 K.

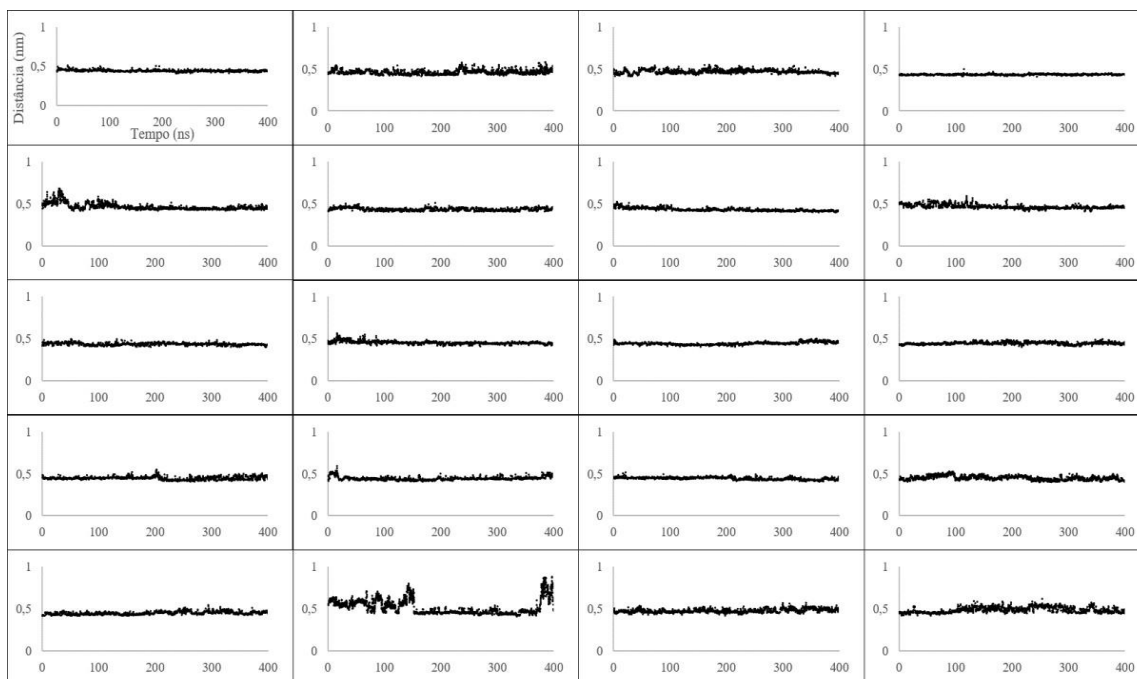


Figura C. 4 - Representação dos perfis das distâncias ao longo do tempo entre o fósforo e o cloro iônico no sistema PVC15-[P_{4,4,4,4}][Cl] a 300 K.

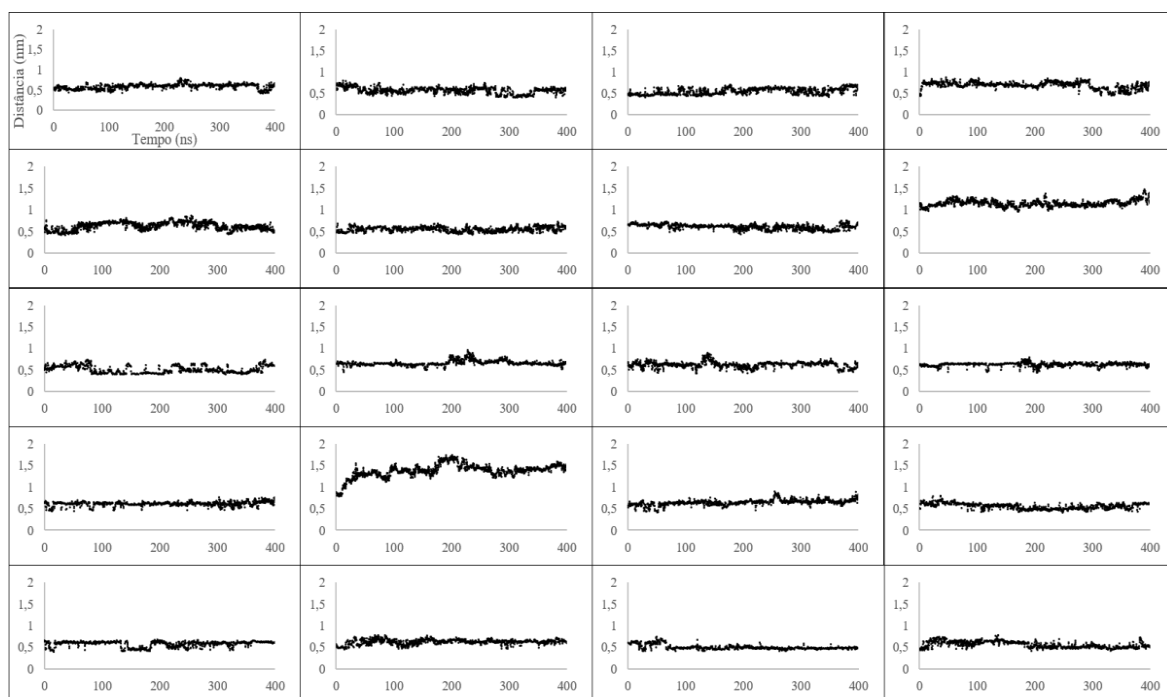


Figura C. 5 - Representação dos perfis das distâncias ao longo do tempo entre o fósforo e o azoto no sistema PVC10-[P_{14,6,6,6}][Tf₂N] a 300 K.

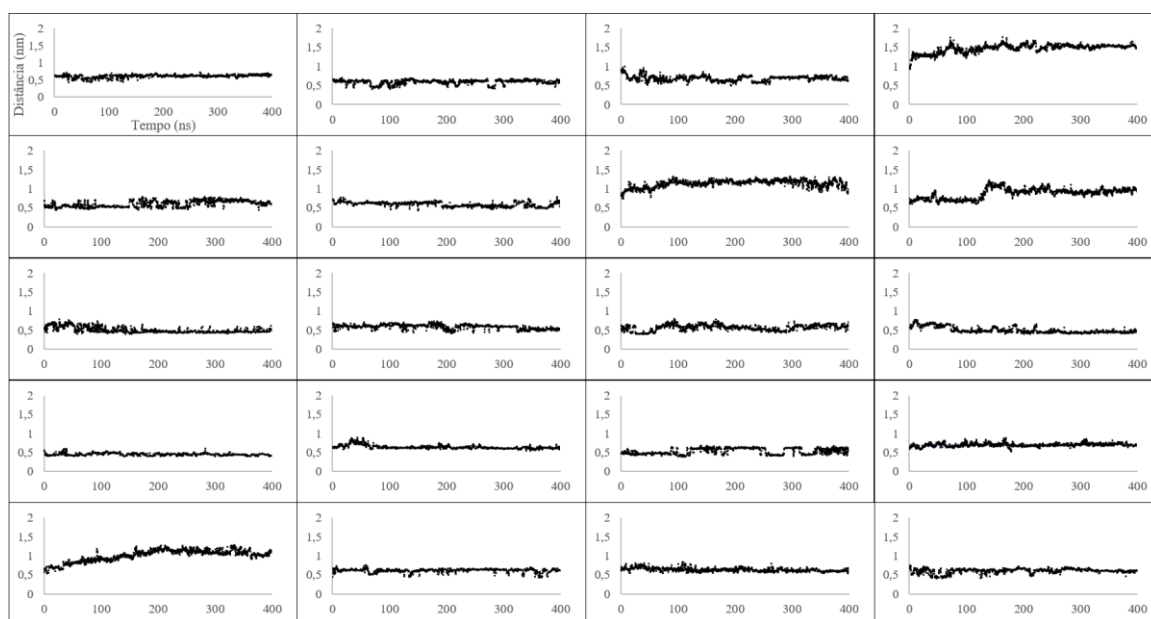


Figura C. 6 - Representação dos perfis das distâncias ao longo do tempo entre o fósforo e o azoto no sistema PVC15-[P_{14,6,6,6}][Tf₂N] a 300 K.

Análise do Raio de giração

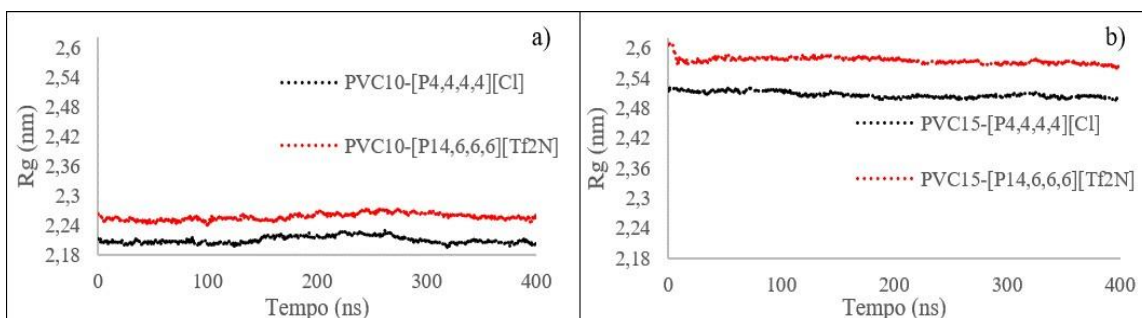


Figura C. 7 - Representação dos perfis de R_g do polímero nos sistemas a 300 K.

Análise das propriedades de transporte

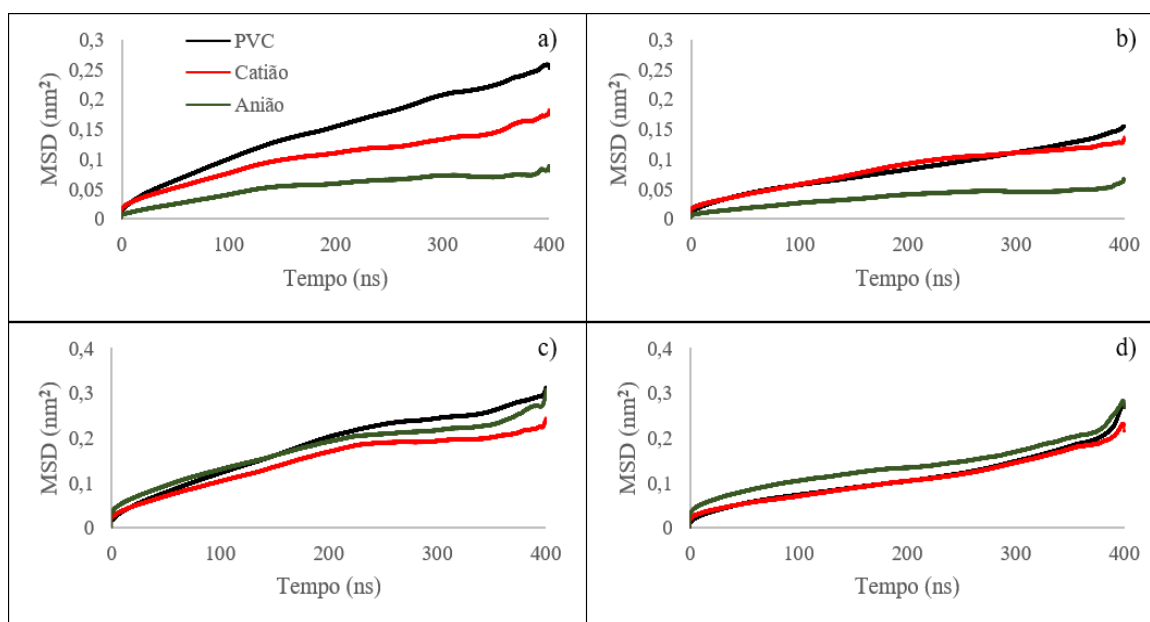


Figura C. 8 – Representação dos perfis MSD, a 300 K, nos sistemas PVC10-[P_{4,4,4,4}][Cl] (a); PVC15-[P_{4,4,4,4}][Cl] (b); PVC10-[P_{14,6,6,6}][Tf₂N] (c); PVC15-[P_{14,6,6,6}][Tf₂N] (d).

Análise das energias de interação intermoleculares

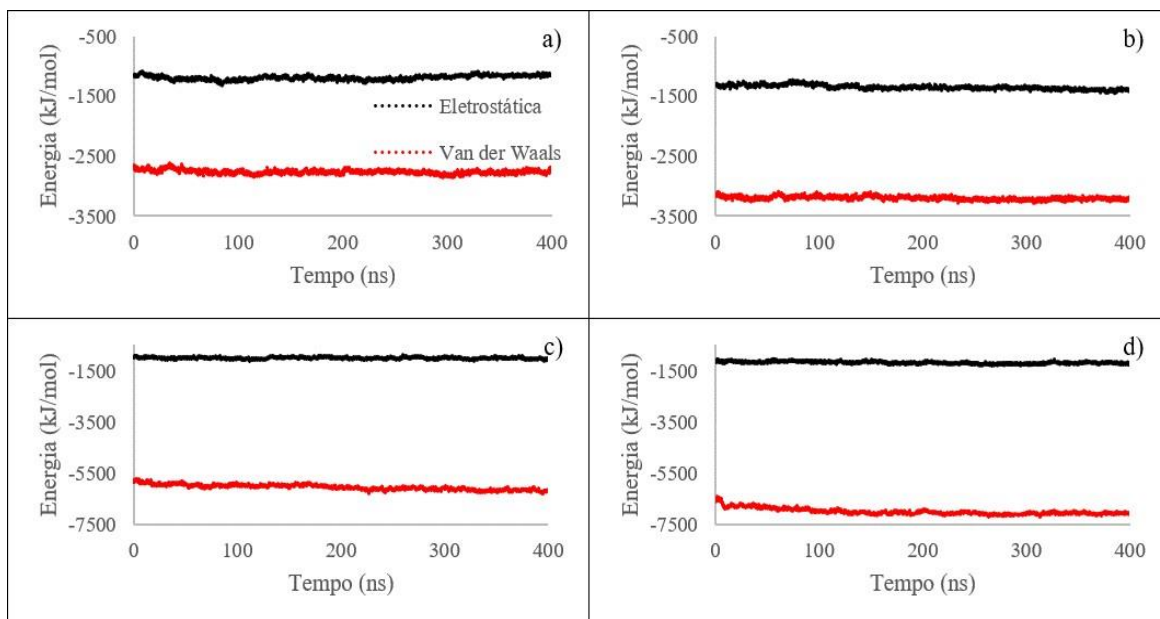


Figura C. 9 - Representação dos perfis das energias de interação intermoleculares, a 300 K, para a interação PVC-LI nos sistemas PVC10-[P_{4,4,4,4}][Cl] (a); PVC15-[P_{4,4,4,4}][Cl] (b); PVC10-[P_{14,6,6,6}][Tf₂N] (c); PVC15-[P_{14,6,6,6}][Tf₂N] (d).