

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA**

Tássylla Oliveira Fonseca

**MODELO DE REDE PARA ESTUDO DE CONFINAMENTO DE ÁGUA**

Porto Alegre, Maio de 2016



Tássylla Oliveira Fonseca

## MODELO DE REDE PARA ESTUDO DE CONFINAMENTO DE ÁGUA

Dissertação realizada sob a orientação da Prof.<sup>a</sup> Dra. Marcia Cristina Bernardes Barbosa e coorientação do Prof. Dr. Alan Barros de Oliveira, apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Porto Alegre, Maio de 2016



# Resumo

O estudo do processo de fusão e solidificação da água contida dentro de materiais confinantes tem sido amplamente discutido em química, biologia, física, geologia, e com diversas aplicações tecnológicas, tais como aplicação na fabricação de etanol de segunda geração, ou etanol celulósico, separação de fases, fabricação de nanomateriais.

Pesquisas mostraram que as temperaturas de transição da água nanoconfinada são muito sensíveis ao diâmetro do poro, mas que podem ser pouco afetadas pela natureza, hidrofóbica ou hidrofílica, da superfície do poro. Outra importante constatação em experimentos de fusão e congelamento em nanoporos é que nem toda água presente nos poros pode ser cristalizada até gelo. A existência de uma camada de água pré-fundida em nanoporos tem sido confirmada através de experimentos.

Com o objetivo de entender mais profundamente como a temperatura de transição da água confinada depende da natureza da parede confinante e do tamanho do confinamento, propõe-se um modelo de nanoporos de celulose para o confinamento, onde varia-se o diâmetro e comprimento do nanoporo, além da natureza da parede do nanoporo.

Nossos estudos, mostram que para sistemas hidrofóbicos, com formação de camada de água líquida na parede, as temperaturas de transição variam desde relativamente baixas, para menores valores de calor latente, até atingindo a temperatura de transição da água *bulk*, para calor latente mais alto. Enquanto que para sistemas hidrofílicos, para nenhum dos valores de calor latente trabalhados, e para nenhum tamanho do sistema, a temperatura de transição atinge o valor de *bulk*.

Palavras-chaves: nanoporos, água nanoconfinada, temperatura de transição, tamanho do confinamento, natureza da parede confinante.



# Abstract

The study of the fusion process and water solidification inside confining materials has been widely discussed in Chemistry, Biology, Physics, and Geology, and has various technological applications as the usage and fabrication of second generation ethanol or cellulosic ethanol, phase separation, and nanomaterials fabrications.

Researches have shown that nanoconfined water's transition temperature are highly sensitive to the pore. Another interesting remark on freezing and fusion experiments on nanopores is that not all water present in pores can be crystallized into ice. The existence of a water layer pre-melted on nanopores has been confirmed through experiments.

Aiming at understanding deeply how water's transition temperature depends on the nature of the confining wall and size, a cellulose nanopore model is proposed to the confinement, where the nanopore diameter and length are varied, besides the nature of the wall of the nanopore.

Our studies show that for hydrophobic systems, with the liquid water layer formation on the wall, the transition temperatures vary from relatively low latent heat to smaller values, even reaching the temperature transition on bulk water to higher latent heat. While for hydrophilic systems, for none of the latent heat used and no system size the transition temperature reaches bulk value.

Keywords: nanopores, nanoconfined water, transition temperature, confining size, nature of the confining wall.





# Lista de Figuras

1.1	Representação de uma molécula de água, onde os parâmetros foram calculados para água no estado gasoso. Imagem gerada com o pacote Jmol [1]. . . . .	1
1.2	Parâmetros para ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água. Imagem gerada com o pacote Jmol [1]. . . . .	2
1.3	Representação de um tetrâmero de água formado através de ligações de hidrogênio. Adaptado de [2]. . . . .	2
1.4	Octâmeros bicíclicos: na configuração A, os tetrâmeros interagem via van der Waals, enquanto que na configuração B, os tetrâmeros realizam ligações de hidrogênio. Adaptado de [2]. . . . .	3
1.5	Potencial de duas escalas entre tetrâmeros. . . . .	3
1.6	Esquema mostrando os agrupamentos icosaédricos. A figura da esquerda representa a estrutura icosaédrica de menor densidade, enquanto que a da direita representa a estrutura condensada. Adaptado de [2]. . . . .	4
1.7	Esquema de estruturas formadas por moléculas de água. Da esquerda para a direita: pentâmero cíclico, octâmero bicíclico e decâmero tricíclico. Adaptado de [2]. . . . .	4
1.8	Representação qualitativa do diagrama de fases da água no plano pressão em função da temperatura. Adaptado de [2]. . . . .	5
1.9	Densidade da água em função da temperatura. A densidade apresenta um máximo em $T=4\text{ °C}$ e $1\text{ g/cm}^3$ [2]. . . . .	6
2.1	Disposição dos componentes da parede celular da célula vegetal (adaptado de [3]). . . . .	12
2.2	Estrutura química da celulose: moléculas de glicose se ligam através dos carbonos 1 e 4, formando a celobiose, a unidade básica da celulose [4]. . . .	13
2.3	Estrutura química da celulose [5]. . . . .	13
2.4	Representação de um material lignocelulósico e seus componentes (adaptado de [3]). . . . .	14
2.5	Representação de um material lignocelulósico e seus componentes, mostrando as partes cristalina e amorfa da celulose (adaptado de [3]). . . . .	14

2.6	Representação esquemática da seção transversal do plano $xy$ da estrutura do sistema. Os círculos verdes representam a parede do nanoporo (sólido), os círculos brancos e azuis retratam o meio confinado e camada intermediária, entre <i>bulk</i> e núcleo confinado, e podem estar no estado fluido (azul) ou cristal (branco), e os círculos cinzas representam o <i>bulk</i> , que pode estar no estado fluido (roxo, não aparece na figura) ou cristal (cinza). . . . .	16
2.7	Esquema mostrando uma perspectiva tridimensional de um nanoporo, (a) paredes, (b) paredes mais núcleo confinado e (c) paredes, núcleo confinado (não mostrado), camada intermediária e <i>bulk</i> . . . . .	17
4.1	Esquema mostrando o número de sítios disponíveis usado no cálculo de: (a) densidade total de água no estado líquido, $\rho_{total}$ e (b) densidade central de água no estado líquido, $\rho_{central}$ . . . . .	34
4.2	Diagrama de fases da água confinada em nanoporos paralelepípedicos, $\rho$ , em função da temperatura da água confinada, $T$ (K), para interação parede-camada de líquido pré-fundido nula, $W_c = 0$ , e tamanho do canal igual 14x14x26. A curva em preto refere-se a rota de aquecimento, enquanto que a curva em vermelho remete a rota de resfriamento. . . . .	35
4.3	Diagrama de fases da água confinada em nanoporos paralelepípedicos, $\rho$ , em função da temperatura da água confinada, $T$ (K), para interação parede-camada de líquido pré-fundido diferente de zero, $W_c = 3$ , e tamanho do canal igual 14x14x26. A curva em preto refere-se a rota de aquecimento, enquanto que a curva em vermelho remete a rota de resfriamento. . . . .	36
4.4	$\rho_{central}$ versus temperatura para $W_c = 0$ , $L_z = 26$ e (a) $L_x = L_y = 10$ , (b) $L_x = L_y = 14$ , (c) $L_x = L_y = 18$ , (d) $L_x = L_y = 22$ , (e) $L_x = L_y = 26$ , (f) $L_x = L_y = 30$ , (g) $L_x = L_y = 50$ , (h) $L_x = L_y = 70$ , (i) $L_x = L_y = 90$ e (j) $L_x = L_y = 120$ . A curva em preto refere-se a rota de aquecimento, enquanto que a curva em vermelho remete a rota de resfriamento. . . . .	42
4.5	$\rho_{central}$ versus temperatura para $W_c = 3$ , $L_z = 26$ e (a) $L_x = L_y = 10$ , (b) $L_x = L_y = 14$ , (c) $L_x = L_y = 18$ , (d) $L_x = L_y = 22$ , (e) $L_x = L_y = 26$ , (f) $L_x = L_y = 30$ , (g) $L_x = L_y = 50$ , (h) $L_x = L_y = 70$ , (i) $L_x = L_y = 90$ e (j) $L_x = L_y = 120$ . A curva em preto refere-se a rota de aquecimento, enquanto que a curva em vermelho remete a rota de resfriamento. . . . .	47
4.6	Temperatura de transição da água confinada, $T_T(K)$ , em função do diâmetro do canal paralelepípedo, $L_x$ , para $W_c = 3$ , $L=6.006$ KJ/mol. . . . .	48
4.7	Temperatura de transição da água confinada, $T_T(K)$ , em função da variação da magnitude da interação parede-camada de água pré-fundida, $W_c$ , para diferentes diâmetros do nanoporo. Variação do diâmetro nas direções $x$ e $y$ enquanto $z$ é fixo igual a 26 sítios. $L_x \times L_y \times 26$ indica, $L_x$ sítios na direção $x$ , $L_y$ sítios na direção $y$ e 26 sítios na direção $z$ , exemplo: 10x10x26, 10 sítios em $x$ , 10 sítios em $y$ e 26 sítios em $z$ . . . . .	51
4.8	$\rho_{central}$ versus temperatura para $W_c = 0$ , $L_x = 14$ e (a) $L_z = 14$ , (b) $L_z = 18$ , (c) $L_z = 22$ , (d) $L_z = 26$ , (e) $L_z = 30$ , (f) $L_z = 34$ . A curva em preto refere-se a rota de aquecimento, enquanto que a curva em vermelho remete a rota de resfriamento. . . . .	55

4.9	$\rho_{central}$ versus temperatura para $W_c = 3$ , $L_x = L_y = 14$ e $L_z = 34$ . A curva em preto refere-se a rota de aquecimento, enquanto que a curva em vermelho remete a rota de resfriamento. . . . .	55
4.10	Temperatura de transição da água confinada dada em Kelvin, $T_T(K)$ , em função do comprimento do canal paralelepípedo, $L_z$ , para magnitude da interação parede-camada de líquido pré-fundido não nula, $W_c = 3$ e $L=6.006$ kJ/mol. . . . .	56
4.11	Temperatura de transição da água confinada dada em Kelvin, $T_T(K)$ , em função de magnitude da interação parede-camada de líquido pré-fundido, $W_c$ , para diferentes tamanhos na direção $z$ , enquanto $x$ e $y$ são fixos iguais a 14. $14 \times 14 \times L_z$ indica, 14 sítios na direção $x$ , 14 sítios na direção $y$ e $L_z$ sítios na direção $z$ , exemplo: $14 \times 14 \times 14$ , 14 sítios em $x$ , 14 sítios em $y$ e 14 sítios em $z$ . . . . .	59
4.12	$\rho_{central}$ versus temperatura para $W_c = 0$ , $L_z = 26$ e (a) $L_x = L_y = 14$ , (b) $L_x = L_y = 26$ , (c) $L_x = L_y = 50$ , (d) $L_x = L_y = 70$ , (e) $L_x = L_y = 90$ e (f) $L_x = L_y = 120$ . A curva em preto refere-se a rota de aquecimento, enquanto que a curva em vermelho remete a rota de resfriamento. . . . .	63
4.13	$\rho_{central}$ versus temperatura para $W_c = 3$ , $L_z = 26$ e (a) $L_x = L_y = 14$ , (b) $L_x = L_y = 26$ , (c) $L_x = L_y = 50$ , (d) $L_x = L_y = 70$ , (e) $L_x = L_y = 90$ e (f) $L_x = L_y = 120$ . A curva em preto refere-se a rota de aquecimento, enquanto que a curva em vermelho remete a rota de resfriamento. . . . .	66
4.14	Temperatura de transição da água confinada, $T_T(K)$ , em função do diâmetro do canal paralelepípedo, $L_x = L_y$ , para $W_c = 3$ , $L=10$ KJ/mol. . . . .	67
4.15	$\rho_{central}$ versus temperatura para $W_c = 0$ , $L_z = 26$ e (a) $L_x = L_y = 14$ e (b) $L_x = L_y = 120$ . A curva em preto refere-se a rota de aquecimento, enquanto que a curva em vermelho remete a rota de resfriamento. . . . .	68
4.16	Temperatura de transição da água confinada, $T_T(K)$ , em função do diâmetro do canal paralelepípedo, $L_x = L_y$ , para $W_c = 0$ , $L=20$ kJ/mol. . . . .	69
4.17	$\rho_{central}$ versus temperatura para $W_c = 3$ , $L_z = 26$ e (a) $L_x = L_y = 14$ , (b) $L_x = L_y = 26$ , (c) $L_x = L_y = 50$ , (d) $L_x = L_y = 70$ , (e) $L_x = L_y = 90$ e (f) $L_x = L_y = 120$ . A curva em preto refere-se a rota de aquecimento, enquanto que a curva em vermelho remete a rota de resfriamento. . . . .	72
4.18	Temperatura de transição da água confinada, $T_T(K)$ , em função do diâmetro do canal paralelepípedo, $L_x$ , para $W_c = 3$ , $L=20$ kJ/mol. . . . .	73
4.19	Temperatura de transição da água confinada, $T_T(K)$ , em função do calor latente, $L$ , para $W_c = 0$ e tamanho dos sistemas igual a $14 \times 14 \times 26$ . . . . .	74
4.20	Temperatura de transição da água confinada, $T_T(K)$ , em função do calor latente, $L$ , para $W_c = 3$ . e tamanho dos sistemas igual a $14 \times 14 \times 26$ . . . . .	74



# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	A Água . . . . .	1
1.2	A Água sob Confinamento . . . . .	7
<b>2</b>	<b>O MODELO</b>	<b>11</b>
2.1	A Matriz de Celulose . . . . .	11
2.2	O Modelo de Nanoporo . . . . .	15
2.3	Resumo . . . . .	22
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>23</b>
3.1	A equação mestra . . . . .	23
3.2	Método de Monte Carlo . . . . .	24
3.2.1	A distribuição de Boltzmann . . . . .	24
3.2.2	Método de amostragem . . . . .	25
3.2.3	Processo markoviano . . . . .	26
3.2.4	Ergodicidade . . . . .	27
3.2.5	Balanço detalhado . . . . .	27
3.3	Algoritmo de Metropolis . . . . .	28
3.4	Algoritmo de Metropolis para o confinamento . . . . .	30
3.5	Detalhes da Simulação . . . . .	31
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>33</b>
4.1	Transição Fluido-Cristal para Calor Latente de 6.006 kJ/mol . . . . .	35
4.2	Transição Fluido-Cristal para Calor Latente de 10 kJ/mol . . . . .	60
4.3	Transição Fluido-Cristal para Calor Latente de 20 kJ/mol . . . . .	67
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>75</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>78</b>



# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 A Água

A água tem fundamental importância para a manutenção da vida no planeta, e, portanto, falar da relevância dos conhecimentos sobre a água, em suas diversas dimensões, é falar da sobrevivência da espécie humana, da conservação e do equilíbrio da biodiversidade e das relações de dependência entre seres vivos e ambientes naturais [6]. Por esses motivos, a água é uma das substâncias mais estudadas atualmente. Algumas de suas propriedades ainda não são completamente entendidas, levando ao desenvolvimento de modelos matemáticos que se propõem a descrever suas propriedades e responder às questões ainda em aberto [7]-[8]. A existência de vida em nosso planeta está intimamente ligada à ocorrência de anomalias na água. As propriedades anômalas da água são aquelas em que o comportamento da água líquida é muito diferente do que é encontrado em outros líquidos [9]. A água congelada também mostra anomalias quando comparada com outros sólidos [10]. A água apresenta mais de 70 anomalias conhecidas. Acredita-se que suas anomalias estejam ligadas à estrutura molecular da mesma.

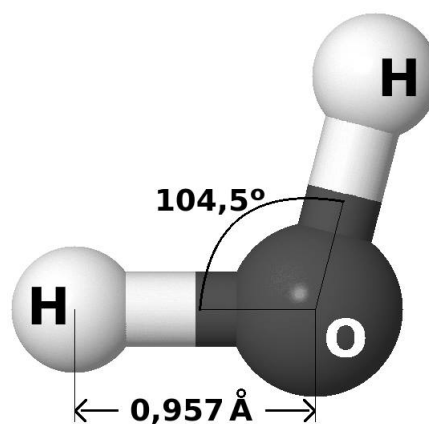


Figura 1.1: Representação de uma molécula de água, onde os parâmetros foram calculados para água no estado gasoso. Imagem gerada com o pacote Jmol [1].

A molécula de água é uma das menores moléculas existentes na natureza, possui forma em V, sendo composta por dois átomos de hidrogênio que se ligam ao oxigênio através de uma ligação covalente, com distância interatômica O-H é de  $0.957 \text{ \AA}$  e o ângulo H-O-H é  $104,5^\circ$  [2] de acordo com a figura 1.1. Como o oxigênio é altamente eletronegativo, uma estrutura polarizada é formada quando este se liga aos hidrogênios, favorecendo assim a realização de ligações de hidrogênio entre moléculas de água. Para que a ligação de hidrogênio ocorra, é preciso que um dos átomos de hidrogênio esteja entre dois átomos de oxigênio, que a distância H-O intermolecular seja de  $1.88 \text{ \AA}$  e que o ângulo dessa ligação seja de  $162^\circ$  [11], como ilustrado na figura 1.2. Pode haver a formação de até quatro ligações de hidrogênio para cada molécula de água. Dependendo das condições de temperatura e pressão, as moléculas de água podem formar estruturas tetraédricas como mostrado na figura 1.3. Por sua vez, os tetrâmeros podem se ligar para formar estruturas mais elaboradas, conhecidas como octâmeros bicíclicos, compondo uma extensa rede de ligações.

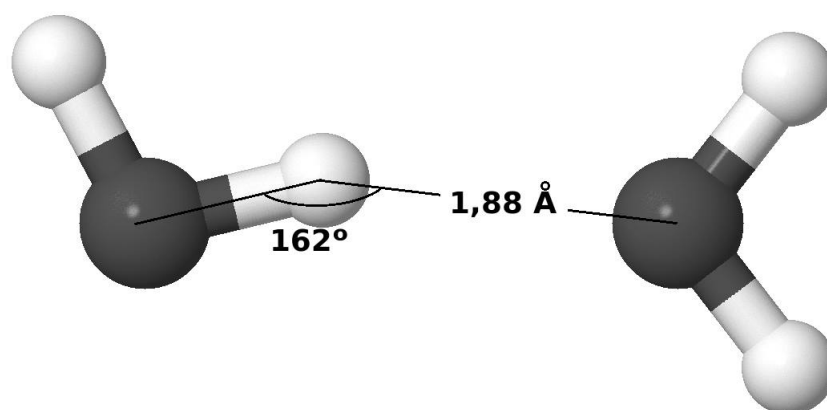


Figura 1.2: Parâmetros para ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água. Imagem gerada com o pacote Jmol [1].

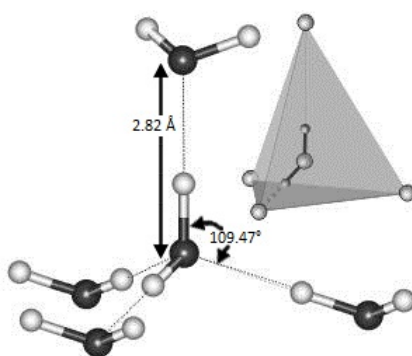


Figura 1.3: Representação de um tetrâmero de água formado através de ligações de hidrogênio. Adaptado de [2].



Os octâmeros bicíclicos podem estar organizados em duas configurações possíveis: as moléculas podem formar uma estrutura mais densa e com entropia orientacional maior (figura 1.4, estrutura A) e uma estrutura menos densa e mais organizada estruturalmente (figura 1.4, estrutura B). A principal diferença entre as estruturas A e B é o fato de que na configuração B os tetrâmeros realizam ligações de hidrogênio entre si, enquanto que na configuração A os tetrâmeros interagem via van der Waals [11]. Essas estruturas competem entre si, formando e quebrando ligações de hidrogênio.

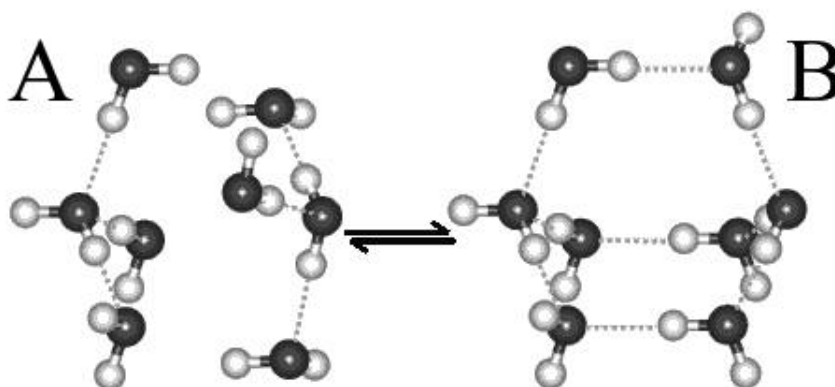


Figura 1.4: Octâmeros bicíclicos: na configuração A, os tetrâmeros interagem via van der Waals, enquanto que na configuração B, os tetrâmeros realizam ligações de hidrogênio. Adaptado de [2].

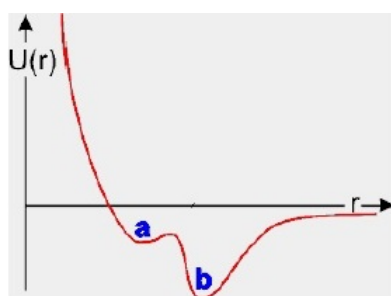


Figura 1.5: Potencial de duas escalas entre tetrâmeros.

A figura 1.5 representa o potencial entre tetrâmeros, onde o mínimo em (a) representa as interações sem ligações de hidrogênio, as quais possuem densidade maior que as configurações do estado de energia (b), onde são computadas as contribuições das ligações de hidrogênio. No mínimo local (a), o sistema encontra-se num estado metaestável de alta densidade (estrutura A na figura 1.4), podendo passar para o mínimo absoluto (b) de menor densidade (estrutura B na figura 1.4) desde que ganhe energia suficiente para ultrapassar a barreira de energia entre os mínimos [12]. Essa situação pode ser exemplificada pelo caso de uma garrafa com água no estado líquido, a uma temperatura abaixo da

temperatura de solidificação. Este é um estado metaestável em relação ao gelo. Agora, agita-se a garrafa, cedendo energia ao sistema e fazendo com que este passe para o estado de menor energia.

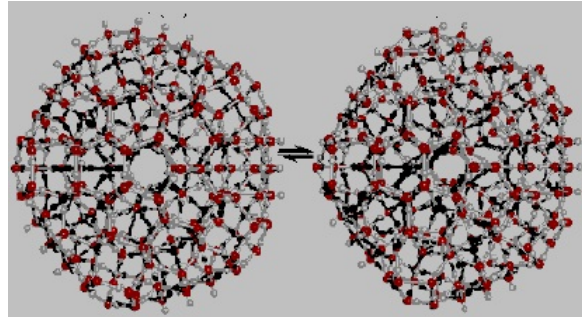


Figura 1.6: Esquema mostrando os agrupamentos icosaédricos. A figura da esquerda representa a estrutura icosaédrica de menor densidade, enquanto que a da direita representa a estrutura condensada. Adaptado de [2].



Figura 1.7: Esquema de estruturas formadas por moléculas de água. Da esquerda para a direita: pentâmero cíclico, octâmero bicíclico e decâmero tricíclico. Adaptado de [2].

Os octâmeros bicíclicos podem ainda associarem-se compondo estruturas mais complexas, como os conjuntos icosaédricos que podem se interligar com outros através do espaço, figura 1.6. Essa estrutura icosaédrica pode também ser gerada por uma mistura de pentâmeros cíclicos e decâmeros tricíclicos, mostrados na figura 1.7 [12]. O conjunto dessas estruturas pode formar uma rede dinâmica com estruturas abertas, podendo estas serem de alta ou baixa densidade como indicado na figura 1.6.

Essa flexibilidade para formar inúmeras estruturas diferentes faz com que a água possua um diagrama de fases, pressão versus temperatura, muito rico como pode-se observar pela figura 1.8. O diagrama de  $p$ - $T$  ilustra as fases de gelo cúbico (Ic) e gelo hexagonal (Ih), sendo o gelo cúbico metaestável em relação ao hexagonal, junto com as fases marcadas em números romanos de II a XI, que referem-se às diferentes estruturas que a água pode assumir na fase sólida. As diferentes configurações de gelo reforçam a ideia de competição entre interações que formam ou não a ligação de hidrogênio. Além da presença de diferentes fases sólidas a baixas temperaturas e pressões, variando desde  $0 < P < 10^{12}$

Pascal, o diagrama de fases da água apresenta também uma fase gasosa para temperaturas  $T > 200$  K e baixas pressões, e uma fase líquida para temperaturas e pressões intermediárias.

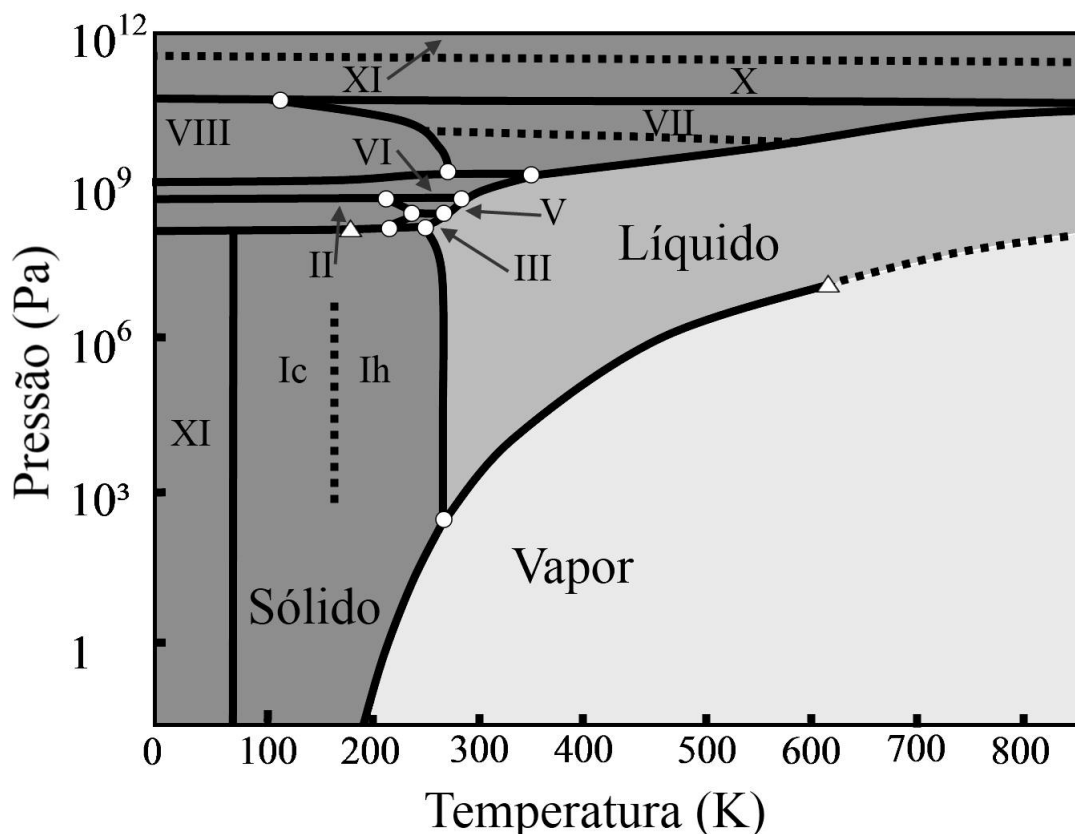


Figura 1.8: Representação qualitativa do diagrama de fases da água no plano pressão em função da temperatura. Adaptado de [2].

As diferentes fases são separadas por linhas de transição de fases de primeira ordem, também chamadas de linhas de coexistência de fases, sendo o ponto onde três linhas de coexistência se unem conhecido como ponto triplo. A água possui inúmeras fases, assim, seu diagrama de fases apresenta diversos pontos triplôs. No diagrama de fases, as linhas de coexistência estão indicadas por linhas sólidas e os pontos triplôs por círculos. O ponto triplo mais citado é o ponto de coexistência das fases líquida, gasosa e sólida, que ocorre para  $T_{pt} = 273.16$  K e  $P_{pt} = 0.611657$  KPa.

No fim da linha de coexistência da fase líquida e gasosa, para  $T_{c1} = 647$  K e  $P_{c1} = 22$  MPa, se localiza o ponto crítico líquido-gás, identificado no diagrama de fases por um triângulo. Especula-se que existia um segundo ponto crítico, em  $T_{c2} = 200$  K e  $P_{c2} = 200$  MPa, o qual estaria no fim de uma linha de coexistência entre duas fases líquidas de diferentes densidades. A origem dessa especulação é o resultado de diversos trabalhos que proporcionam uma explicação plausível aos resultados experimentais que mostram a água se comportando de forma anômala quando comparada com outros líquidos [13].

Exemplos desses comportamentos anômalos são: a anomalia observada dos calor específico a pressão constante  $C_P$ , na compressibilidade isotérmica  $\kappa_T$ , na densidade  $\rho$ , entre outras. Deve ser ressaltado, contudo, que a grande maioria dos trabalhos que apontam a existência do segundo ponto crítico são trabalhos realizados mediante simulações computacionais. Nesses trabalhos numéricos o ingrediente fundamental é a maneira como se simula a molécula de água e suas interações com as moléculas vizinhas.

Nenhum desses modelos hipotéticos consegue reproduzir exatamente o comportamento real, mas cada um deles consegue reproduzir um panorama geral. Dentre os muitos modelos existentes, podemos citar os mais utilizados SPC [14], SPC/E [15, 16] e TIP5P [2, 17]. Basicamente a diferença entre eles está na maneira como as interações de ligação de hidrogênio e os ângulos entre as ligações e os átomos de oxigênio são representados. Esses modelos são capazes de reproduzir algumas das anomalias presentes na água. O SPC/E é capaz de reproduzir a maioria das propriedades da água, no entanto subestima as temperaturas nas quais elas ocorrem. Já o SPC superestima as temperaturas [12].

Dentre as anomalias presentes na água, a densidade é a mais fácil de ser percebida. Os líquidos usuais contraem quando a temperatura diminui, enquanto que na água, à pressão atmosférica, isso ocorre apenas para  $T > 4\text{ °C}$ . Para  $T < 4\text{ °C}$  a densidade da água diminui, possuindo um máximo em  $4\text{ °C}$  (figura 1.9). Motivo pelo qual uma garrafa de água colocada no congelador pode estourar, quando a água passa para a fase sólida. Este comportamento anômalo da densidade também é responsável pelo congelamento apenas da superfície dos lagos em regiões muito frias do planeta. Como o gelo tem menor densidade que a água a  $4\text{ °C}$ , ele flutua e forma uma camada isolante entre a água no fundo dos lagos e o exterior, fazendo com que nem toda água congele e preservando, assim, a vida aquática. Variando-se a pressão, a água apresenta uma outra temperatura para a anomalia na densidade, formando uma linha de temperatura de máxima densidade (TMD) no diagrama de pressão versus temperatura [12].

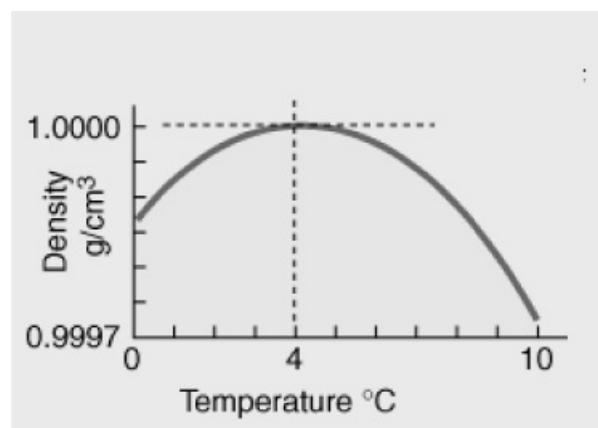


Figura 1.9: Densidade da água em função da temperatura. A densidade apresenta um máximo em  $T=4\text{ °C}$  e  $1\text{ g/cm}^3$  [2].

É interessante notar que a água não é o único líquido que apresenta comportamentos anômalos. Comportamentos similares foram observados experimentalmente para o Te-

lúrio (*Te*), Gálio (*Ga*), Bismuto (*Bi*) [18], Enxofre (*S*) [19],  $Be_{15}Te_{85}$  [20], e através de simulações para a sílica [21, 22], o silício [23] e  $BeF_2$  [24]; e em nenhum desses líquidos as suas moléculas se mantêm coesas mediante ligações de hidrogênio, mas similarmente à água, esses líquidos são líquidos estruturados.

Com o intuito de determinar um fator fundamental para a ocorrência das anomalias citadas, foi proposto que as propriedades químicas do sistema não seriam relevantes, ou seja, que não é a formação/quebra das ligações de hidrogênio, ou outro mecanismo, o fator fundamental para a presença das anomalias, e sim a existência de dois estados de equilíbrio. Nessa perspectiva, para realizar simulações de sistemas físicos que apresentam anomalias não é necessário utilizar um modelo específico para a água, mas apenas um potencial de interação de duas escalas [11].

Inúmeros estudos foram realizados utilizando potenciais de duas escalas, e apresentaram anomalias dinâmicas e termodinâmica [25, 26, 27, 28], e até a presença de duas fases líquidas e um ponto crítico na região super resfriada da água [29, 30, 31]. Esses potenciais de interação de duas escalas possuem menos graus de liberdade, ou seja, menos informações, o que permite sua extensão para sistemas físicos quimicamente diferentes. Além disso, por possuírem menos informações, podem levar a uma compreensão dos mecanismos que regem as anomalias, e conseqüentemente às repostas de muitas perguntas ainda em aberto sobre o tema [11].

## 1.2 A Água sob Confinamento

Um crescente interesse relacionado a fluidos confinados, mais especificamente a água, tem feito com que estudos referentes a este tema crescesse nos últimos anos. Compreender o comportamento da água confinada é importante para elucidação do estado da água em materiais biológicos, geológicos e sintéticos, esclarecendo o efeito de superfície e tamanho finito nas transições de fases [32, 33]. Alguns dos motivos que levam à compreensão da água confinada são tais como aplicações tecnológicas, como filtros para tratamento de água [34, 35], liberação controlada de fármacos [36, 37] e até a procura pelo teórico segundo ponto crítico da água [38].

Particularmente, o estudo do processo de fusão e solidificação da água contida dentro de materiais confinantes tem sido amplamente discutido em química, biologia, física, geologia, e com diversas aplicações tecnológicas, tais como aplicação na fabricação de etanol de segunda geração, ou etanol celulósico [39], separação de fases [40], fabricação de nanomateriais [41].

Muitos tipos de confinamento tem sido estudados: experimentos em poros cilíndricos [42]-[43], simulações em matrizes porosas [44]-[45], simulações em nanotubos de carbono [46, 47], experimentos [48, 49] e simulações em superfícies rugosas [50]-[51] e simulações em placas planas [52]-[53].

Há algumas diferenças no comportamento da água *bulk* (não confinada) para a água confinada. As diferenças se dão porque, sobre o confinamento, além da interação água-água, deve-se levar em conta a interação água-parede. O confinamento resulta em uma alta razão superfície por volume presente em sistemas confinados [33, 54], ou seja a área superficial da água é muito grande quando comparada com a quantidade de moléculas de

água no sistema. Como o comportamento da água muda na interface, a água não pode ser tratada da mesma forma que a água *bulk*. O confinamento reduz o número de ligações de hidrogênio entre moléculas de água, mas as ligações restantes duram mais devido a baixa probabilidade de troca de ligações de hidrogênio. O espaço reduzido pode dificultar arranjos cristalinos levando a uma temperatura de congelamento mais baixa do que a água *bulk*.

Trabalhos de simulação indicam que a temperatura de fusão do gelo nanoconfinado é fortemente dependente do raio do poro mas é insensível a hidrofilicidade da superfície do poro [54], concordando com resultados experimentais prévios.

Estudos que utilizam nanoporos de sílica para investigar a fusão e o congelamento de água confinada mostram que o congelamento em nanoporos cilíndricos diminui a temperatura de fusão de equilíbrio da água. Poros com raio maior que 50 nm tem essencialmente a mesma temperatura de fusão que a água *bulk*, enquanto que poros com raio de 1 nm, ou ainda menores, não exibem transição de fusão de primeira ordem [55, 56].

Outras pesquisas mostraram que as temperaturas de fusão de gelo nanoconfinado são muito sensíveis ao diâmetro do poro, mas elas não são afetadas pela funcionalização da superfície do poro. Findenegg e colaboradores usaram calorimetria para estudar a fusão de gelo em nanoporos de sílica SBA-15 funcionalizada com ácido carboxílico, ácido sulfônico ou ácido fosfônico. Constataram que nenhum dos modificadores de superfície alterou a temperatura de fusão do gelo confinado. Deschamps e colaboradores [57] e Jelassi e colaboradores [58] estudaram a fusão de gelo em poros de sílica MCM-41 e em sílica gel mesoporosa, em sua forma hidrofílica e funcionalizada com grupos hidrofóbicos. Encontraram uma diferença muito pequena na temperatura de fusão do gelo nanoconfinado nos poros hidrofílicos e hidrofóbicos.

Um número consideravelmente grande de simulações para sistemas atomísticos tem sido desenvolvidas com o objetivo de compreender a pequena diferença nesses resultados obtidos em experimentos de água confinada [53, 59, 60]. Entre eles, vale ressaltar os modelos os modelos SPC/E [59]-[61] e TIP5P [53]. Os resultados computacionais concordam com os experimentos de que a temperatura de solidificação da água confinada decresce conforme o sistema se torna mais restrito pelo decrescimento do tamanho dos poros ou pela distância entre as placas [59, 62].

As simulações também mostram resultados contraditórios referentes aos efeitos do tipo de interação parede-água sobre a temperatura de solidificação da água confinada. Enquanto os resultados do modelo SPC/E mostram que a temperatura de solidificação da água confinada entre placas hidrofóbicas é menor que no *bulk* e maior do que para confinamento hidrofílico [63], para o modelo mW, nenhuma diferença é encontrada [62].

Outra importante constatação em experimentos de fusão e congelamento em nanoporos é que nem toda água presente nos poros pode ser cristalizada até gelo. As temperaturas de fusão experimentais de gelo em nanoporos,  $T_f(R)$ , pode ser obtida através da forma modificada da equação Gibbs-Thomson [54],  $T_f(R) = T_f^{bulk} - K_{GT}/(R - \tau)$ , onde  $T_f^{bulk}$  temperatura de transição de equilíbrio da água *bulk* em K, R é o tamanho do poro,  $\tau$  é a espessura da camada de líquido não-congelável e  $K_{GT}$  é a constante de Gibbs-Thomson, a qual depende das propriedades termodinâmicas da substância confinada, da geometria do espaço poroso e dos mecanismos de transição de fase [64]. A existência de uma camada

de água pré-fundida em nanoporos tem sido confirmada através de experimentos como calorimetria, ressonância magnética nuclear, difração de nêutrons e raios-X e varredura Raman [55, 56, 65, 66].

Portanto, sugere-se que a temperatura de transição da água sob confinamento depende do tipo de confinamento (paredes hidrofóbicas ou hidrofílicas) e do grau de confinamento (tamanho da matriz confinante). Com o objetivo de entender mais profundamente como a temperatura de transição da água confinada depende da natureza da parede confinante e do tamanho do confinamento, propõe-se um modelo de nanoporos de celulose para o confinamento, onde varia-se o diâmetro e comprimento do nanoporo, além da natureza da parede do nanoporo, hidrofóbica ou hidrofílica.

Este modelo de rede, embora simples, irá incorporar de forma aproximada o processo de fusão/solidificação, com o objetivo adicional de verificar se ocorre a formação de uma camada superficial na parede independente do restante do confinamento.

O restante deste trabalho está estruturado da seguinte forma: no capítulo 2, descreve-se o modelo da matriz confinante, nanoporo de celulose. No capítulo 3, apresentam-se a técnica computacional utilizada, método de Monte Carlo, uma descrição do algoritmo de Metropolis para sistemas *bulk*, o algoritmo de Metropolis para o confinamento, além de detalhes da simulação. Segue, no capítulo 4, uma discussão sobre os resultados deste trabalho. No capítulo 5, apresentam-se as conclusões.





# Capítulo 2

## O MODELO

Neste capítulo, o modelo utilizado para descrever a água confinada na matriz de celulose é apresentado. Este modelo tem como objetivo representar a matriz de celulose como um nanoporo que confina a água, e ainda mostrar qual é o comportamento da água quando confinada em nanoporos.

### 2.1 A Matriz de Celulose

Assim como toda célula vegetal, a célula vegetal da biomassa lignocelulósica, o mais abundante recurso biológico renovável da Terra [67], tem sua parede celular composta por lignina, hemicelulose e celulose (figura 2.1 [3]). A celulose é o mais abundante composto orgânico derivado da biomassa lignocelulósica (palha, bagaço da cana de açúcar, palha de trigo, resíduo do milho, pó e restos de madeira, capim, entre outros), compondo cerca de 23% a 50% da matéria seca da biomassa [68].

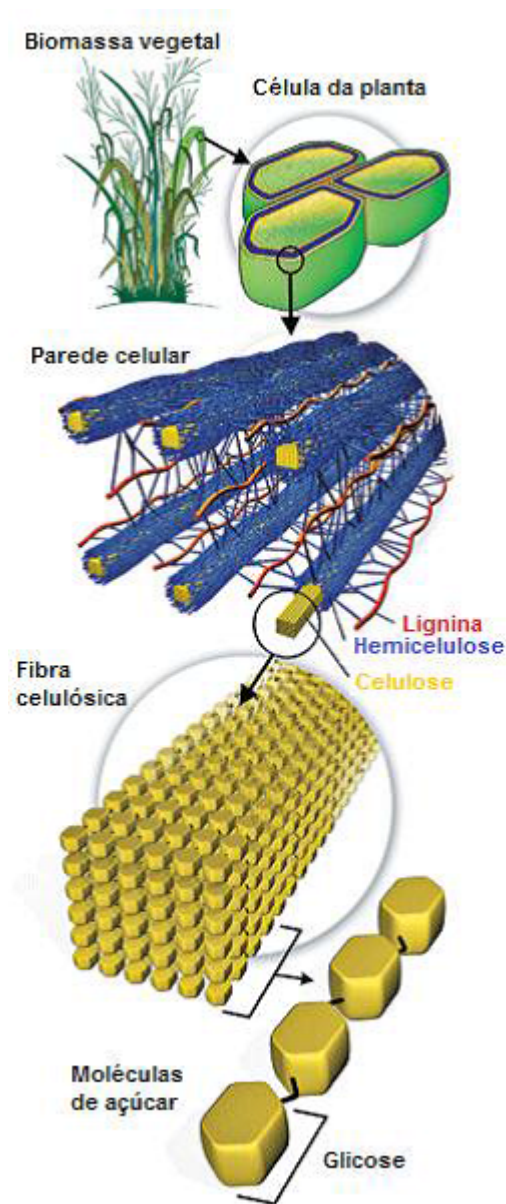


Figura 2.1: Disposição dos componentes da parede celular da célula vegetal (adaptado de [3]).

Quimicamente, a celulose é composta por sequência de resíduos  $\beta$ -D-glicopiranosídico unidos por ligações covalentes, formando o homopolímero de anidroglicose com ligações  $\beta$ -D(1  $\rightarrow$  4)glicosídicas, de fórmula geral  $(C_6H_{10}O_5)_n$  [69, 70]. Em sua estrutura, as moléculas de glicose se ligam através dos carbonos 1 e 4, formando a celobiose, a unidade básica da celulose, conforme é mostrado na figura 2.2 [4]. A reatividade da celulose é determinada tanto pelos grupos funcionais presentes em sua estrutura, como pelas interações físico-química existentes entre as macromoléculas [67].

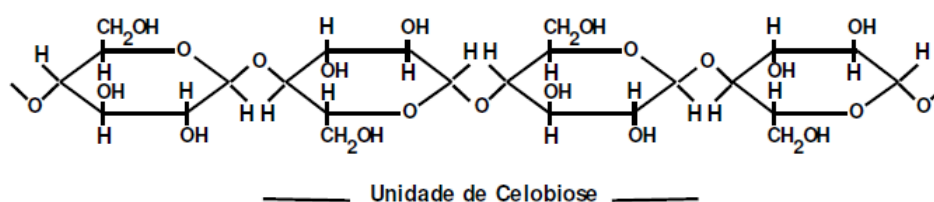


Figura 2.2: Estrutura química da celulose: moléculas de glicose se ligam através dos carbonos 1 e 4, formando a celobiose, a unidade básica da celulose [4].

As ligações de hidrogênio intramoleculares entre as hidroxilas conferem resistência à celulose. Já as interações intermoleculares entre hidroxilas (figura 2.3 [5]) são responsáveis pela formação das fibrilas ou microfibrilas elementares, que são embaladas em unidades maiores chamadas de celulose microfibrilada, estruturas altamente ordenadas que se associam formando as fibras de celulose (Silva, 2010, [71]). Cerca de 36 moléculas de celulose individuais são reunidos por biomassa em unidades de microfibrilas. Um esquema da estrutura de organização vegetal é descrito na figura 2.4 [3].

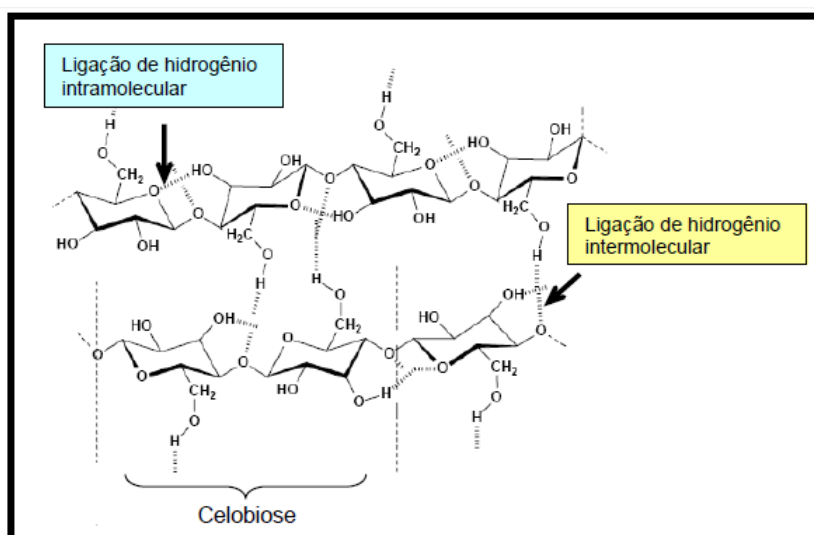


Figura 2.3: Estrutura química da celulose [5].

As fibrilas apresentam desde regiões com elevado grau de cristalinidade, até regiões com menor grau de ordenação, chamadas de regiões amorfas, como esquematizado na figura 2.5 [72]. Na região cristalina, as fibras têm maior resistência à tração, ao alongamento e à solvatação (absorção de solvente) que na região amorfa, onde a fibra possui sua maior flexibilidade [73].

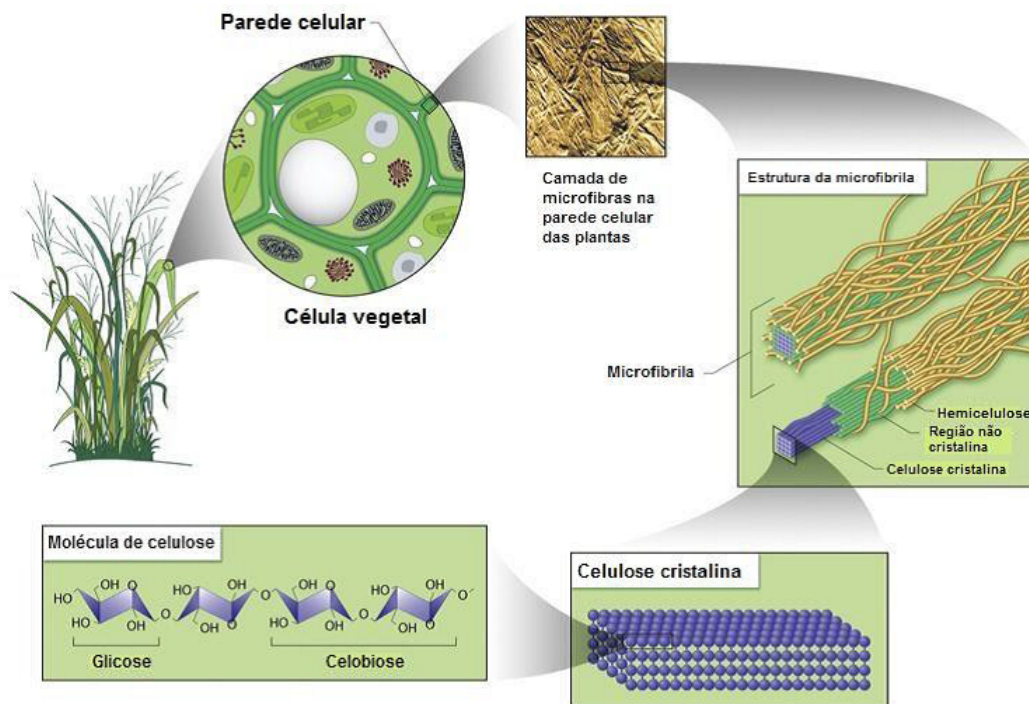


Figura 2.4: Representação de um material lignocelulósico e seus componentes (adaptado de [3]).

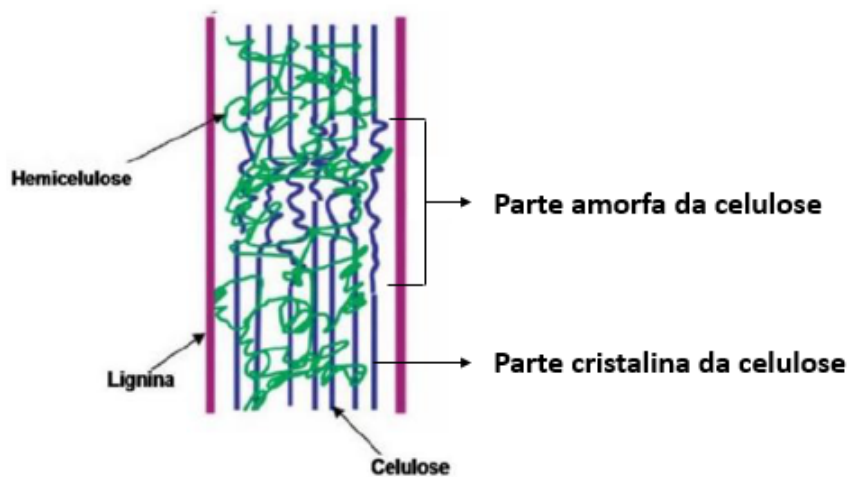


Figura 2.5: Representação de um material lignocelulósico e seus componentes, mostrando as partes cristalina e amorfa da celulose (adaptado de [3]).

Na produção do etanol, um processo importante é a lavagem da celulose. Este processo é importante para retirar os açúcares. Além de ser usada para remover os açúcares, a

água é igualmente um instrumento para avaliar a estrutura da matriz [39] através de um processo de termoporometria. Este método experimental consiste em mergulhar a celulose em água à temperatura ambiente e congelá-la. Após a remoção do banho, a água é aquecida lentamente. Observa-se, neste processo, que o descongelamento ocorre em uma temperatura diferente da temperatura de *bulk*. Neste sentido, o processo de medida da estrutura de matriz trata-se de compreender do que depende esta variação da temperatura de descongelamento. Seria dependente do tipo de parede? Dependente do diâmetro da mesma? Na próxima seção, apresenta-se um modelo que tenta explorar estas questões.

## 2.2 O Modelo de Nanoporo

O modelo apresenta três tipos de partículas: as partículas que compõem as paredes do canal paralelepípedo ou nanoporos, as partículas que representam a água confinada e camada intermediária entre as partículas confinadas e *bulk*, e as partículas que representam a água *bulk*. Os sítios no estado sólido são usados para modelar a geometria do poro (parede do canal) e permanecem em seu estado fixo, os sítios do material confinado e intermediário, entre confinado e o *bulk*, podem estar em dois estados, fluido e cristal e podem modificar o seu estado de acordo com uma estatística de Monte Carlo, segundo o algoritmo de Metropolis e os sítios que compõe o *bulk* podendo assumir um de dois estados, fluido ou cristal.

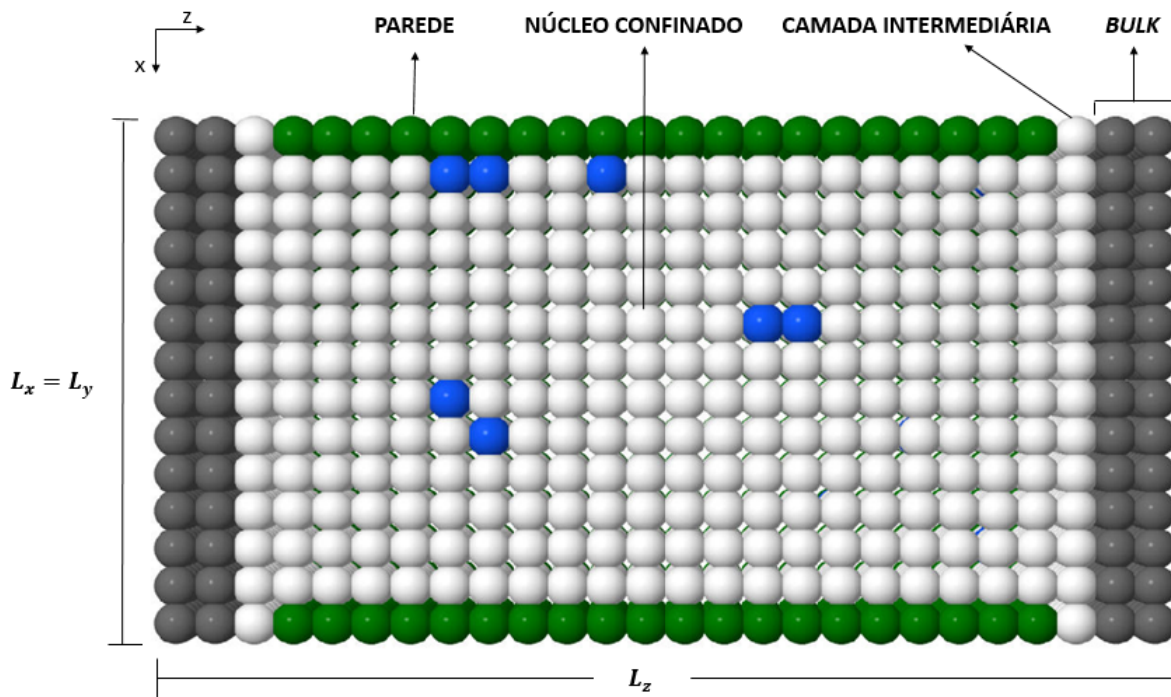
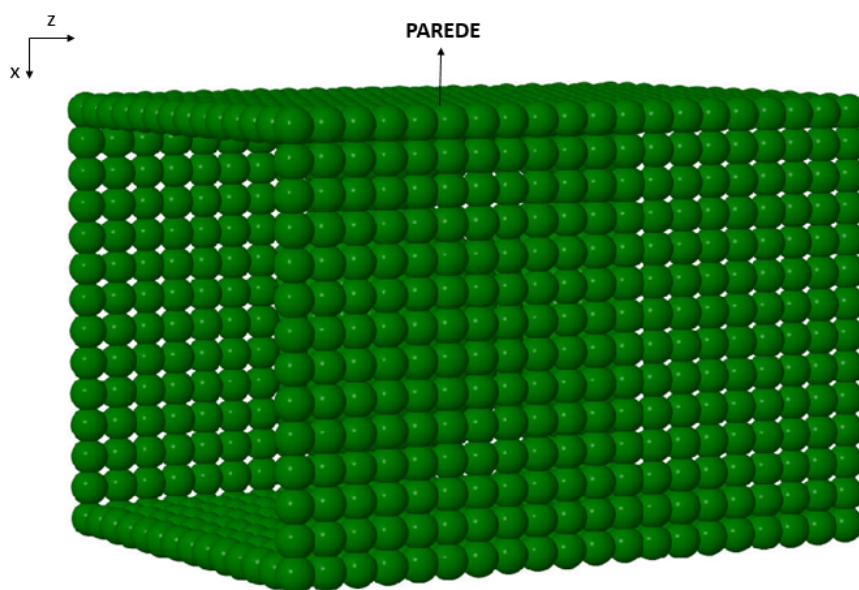


Figura 2.6: Representação esquemática da seção transversal do plano  $xy$  da estrutura do sistema. Os círculos verdes representam a parede do nanoporo (sólido), os círculos brancos e azuis retratam o meio confinado e camada intermediária, entre *bulk* e núcleo confinado, e podem estar no estado fluido (azul) ou cristal (branco), e os círculos cinzas representam o *bulk*, que pode estar no estado fluido (roxo, não aparece na figura) ou cristal (cinza).



(a)

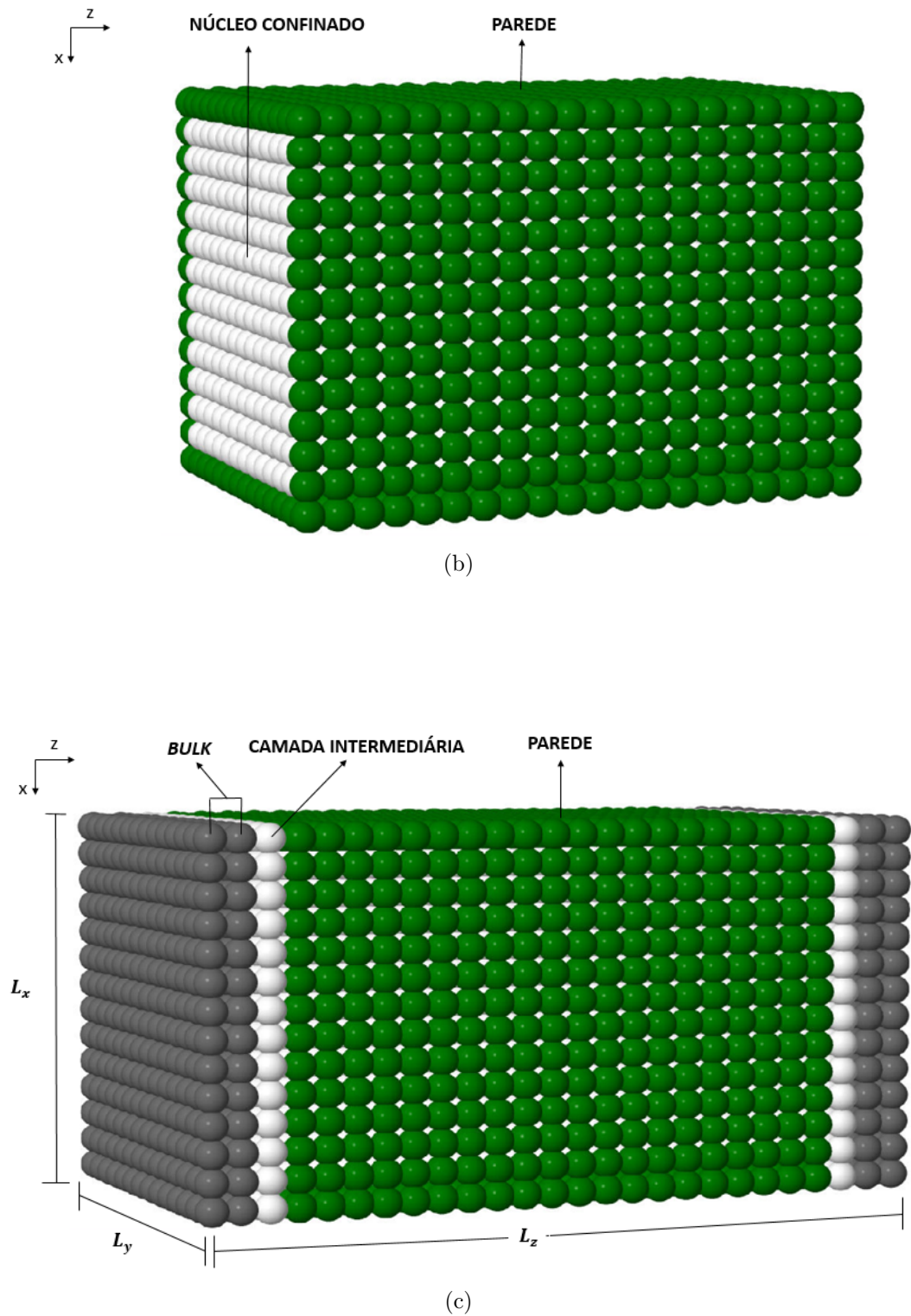


Figura 2.7: Esquema mostrando uma perspectiva tridimensional de um nanoporo, (a) paredes, (b) paredes mais núcleo confinado e (c) paredes, núcleo confinado (não mostrado), camada intermediária e *bulk*.

A figura 2.6 mostra a seção transversal do plano  $xy$  da estrutura do sistema. A figura 2.7(a) apresenta uma matriz de nanoporo formada por sítios no estado sólido (paredes do nanoporo). A figura 2.7(b) exhibe as paredes superiores e inferiores e o núcleo confinado que pode ter seus sítios no estado fluido ou no estado cristal. A figura 2.7(c) ilustra as paredes superiores e inferiores e igualmente mostra as duas camadas intermediárias, entre partículas confinadas e *bulk*, e as camadas de *bulk*, onde os sítios assumem o estado fluido ou cristal.

Em resumo o sistema tem:

- Uma parede (sítios no estado sólido) com uma configuração fixa.
- Um núcleo confinado cujas partículas podem estar em um de dois estados: líquido ou cristal.
- Uma camada intermediária, entre as partículas confinadas e o *bulk*, em cada extremidade na direção  $z$ , podendo os sítios estarem em um de dois estados: líquido ou cristal.
- Duas camadas de *bulk* em cada extremidade do nanoporo, na direção  $z$ , cujas partículas podem estar em um de dois estados: líquido ou cristal.

Neste modelo, supõe-se que o estado dos sítios pertencentes ao *bulk* é fixo pela temperatura de transição,  $T_0$ . Neste sentido, o estado do *bulk* é definido unicamente por  $T_0$ . Para  $T > T_0$ , o *bulk* está no estado líquido e para  $T < T_0$  está no estado cristal. O *bulk* interage com a camada intermediária, portanto influencia o estado da mesma. No entanto, esta não muda o estado do *bulk*. Efetivamente, o *bulk* funciona como um campo local na camada intermediária. A transição do *bulk* em  $T_0$  não apresenta histerese.

A parede, conforme descrito anteriormente, é fixa e não tem seu estado alterado. Ela interage com o núcleo confinado e com a camada intermediária, entre sistema confinado e *bulk*, através de um potencial de curto alcance (primeiros vizinhos).

Em um sistema *bulk* usual, a mudança de fases fluido-cristal ocorre quando um fragmento de cristal de um determinado tamanho crítico se forma e a energia volumétrica das interações cristal-cristal deste fragmento é menor que a interface cristal-líquido. Em um sistema confinado, a interação com a parede desequilibra esta competição entre volume e superfície, e naturalmente ocorre uma alteração na temperatura de transição. No caso específico da água, o confinamento tem um efeito adicional. As ligações de hidrogênio são direcionais e a parede inviabiliza a formação de ligações água-água. Em alguns casos, a parede forma ligações com a água, com isto eliminando ainda mais a formação destas ligações.

Neste trabalho, serão representados estes dois efeitos: confinamento que rompe ligações de hidrogênio água-água e formação de ligações de hidrogênio com a parede, rompendo ainda mais as ligações de hidrogênio água-água através de dois tipos de interação água-parede: interação nula e interação que favorece a formação da fase fluida. No primeiro caso são representados sistemas onde água e parede não formam ligações de hidrogênio, as paredes serão denominadas neste caso de hidrofóbicas. No segundo caso, como são representados sistemas que fazem ligações de hidrogênio, as paredes serão denominadas hidrofílicas.



Neste estudo não serão analisados sistemas que formam novas fases cristalinas bidimensionais nas paredes [74]. Estas fases não são esperadas na matriz celulósica justamente por esta apresentar uma estrutura desordenada [75] e não rígida. Como a matriz de celulose é desordenada, o caso da parede favorecer a formação de um ordenamento não será explorado neste modelo.

Será analisada qual a mudança da temperatura de transição para dois casos:

- paredes hidrofóbicas representadas pela interação parede-água nula,  $\omega_c=0$ .
- paredes hidrofílicas representadas pela uma interação parede-água não nula,  $\omega_c>0$ , favorecendo a formação de uma camada de água na parede.

A seguir, será descrito como será construído a transição fluido-cristal para o sistema confinado e camada intermediária.

Para descrever a probabilidade de uma determinada configuração  $\Psi_j$  das partículas confinadas e da camada intermediária, usa-se [64],

$$P(\Psi_j) = Q^{-1} \exp \left\{ - \left[ \sum_i \beta (-N_{ii}\phi_{ii} - N_{is}\phi_{is} + N_i F_i) + \sum_{i \neq k} \left( -\frac{1}{2} \beta N_{ik} \phi_{ik} \right) \right] \right\} \quad (2.1)$$

Na equação (2.1),  $\beta = 1/k_B T$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura na qual se encontra o sistema. Os índices  $i$  e  $k$  podem assumir os “valores”  $c$  (cristal) ou  $f$  (fluido), o índice  $s$  indica o estado sólido. Neste sentido, fluido ou cristal são dois estados de uma variável. O número de interações  $ik$  é dado por  $N_{ik}$  e o número de sítios do tipo  $i$  é dado por  $N_i$ .  $Q$  representa a função de partição e  $-\phi_{ik}$  é a energia potencial das interações de primeiros vizinhos entre os sítios  $i$ -ésimo e  $k$ -ésimo.  $F_c$  e  $F_f$  são, respectivamente, as energias internas dos sítios cristal e fluido.

$\phi$  tem como função no modelo incorporar, de maneira efetiva, o efeito das ligações de hidrogênio. Em um sistema mais realístico, os estados de fluido e de cristal teriam número de ligações e volumes distintos. Por simplicidade, este efeito, neste modelo, é incorporado à variável  $\phi$ . A seguir, mostra-se como esta variável se relaciona com o calor latente.

Quando se considera apenas as interações de primeiros vizinhos, pode-se representar o número de sítios  $N_i$  por,

$$6N_i = 2N_{ii} + N_{ik} + N_{is} \quad (2.2)$$

onde  $k \neq i$ , e sendo,

- $N_i$ : número de sítios no estado  $i$ .
- $N_{ii}$ : número de vizinhos do sítio  $i$  no mesmo estado que o sítio  $i$ .
- $N_{ik}$ : número de vizinhos do sítio  $i$  em um estado  $k$  diferente de  $i$ .
- $N_{is}$ : número de vizinhos do sítio  $i$  que são parede (sólido).

Levando a equação (2.2) na equação (2.1), obtém-se,

$$P(\Psi_j) = Q^{-1} \exp \left\{ -\beta \sum_i N_i (F_i - 3\phi_{ii}) - \beta \omega_{cf} N_{cf} - \beta \omega_{cs} N_{cs} - \beta \omega_{fs} N_{fs} \right\} \quad (2.3)$$

sendo definidos os seguintes parâmetros:

$$\omega_{cf} = [-\phi_{cf} + (\phi_{cc} + \phi_{ff})/2].$$

$$\omega_{cs} = [-\phi_{cs} + \phi_{cc}/2].$$

$$\omega_{fs} = [-\phi_{fs} + \phi_{ff}/2].$$

onde  $\phi_{cc}$ ,  $\phi_{cf}$ ,  $\phi_{ff}$ ,  $\phi_{cs}$  e  $\phi_{fs}$  são as energias de interação entre dois vizinhos nos estados cristal-cristal, cristal-fluido, fluido-fluido, cristal-sólido (parede) e fluido-sólido (parede), respectivamente. Neste sentido,  $\omega_{cf}$ ,  $\omega_{cs}$  e  $\omega_{cc}$  estão relacionados ao custo energético da mudança de um sítio do estado fluido a cristal e vice-versa.

O primeiro termo da exponencial da equação 2.3 representa a energia interna e interação entre partículas de uma única espécie  $i$ . Neste sentido, é um potencial químico da espécie  $i$  dado por  $\mu_i = F_i - 3\phi_{ii}$ . Em princípio, o sistema teria dois potenciais químicos independentes  $\mu_f = F_f - 3\phi_{ff}$  e  $\mu_c = F_c - 3\phi_{cc}$ , o que seria um tanto artificial quando se pensa em um modelo para um único material: água.

Como o número de sítios é fixo, esta inconsistência é removida tomando-se  $N_c + N_f = M$  fixo. Neste caso a probabilidade de uma dada configuração pode ser dada por:

$$P(\Psi_j) = Q^{-1} \exp \{ \beta N_c \Delta\mu - \beta M \mu_f - \beta \omega_{cf} N_{cf} - \beta \omega_{cs} N_{cs} - \beta \omega_{fs} N_{fs} \} \quad (2.4)$$

onde,  $\Delta\mu = \mu_f - \mu_c$  é a diferença entre os potenciais químicos.

Considerando uma configuração  $\Psi_l$  na qual um sítio no estado fluido da configuração  $\Psi_j$  se torna cristal, a nova probabilidade é dada por,

$$P(\Psi_l) = Q^{-1} \exp \{ \beta (N_c + 1) \Delta\mu - \beta M \mu_f - \beta \omega_{cf} N'_{cf} - \beta \omega_{cs} N'_{cs} - \beta \omega_{fs} N'_{fs} \} \quad (2.5)$$

onde,  $N'_{cf}$ ,  $N'_{cs}$  e  $N'_{fs}$  são os novos valores de número de vizinhos nos estados cristal-fluido, cristal-sólido e fluido-sólido para o sistema, respectivamente.

De acordo com a condição de balanço detalhado, as probabilidades de transição  $p(\Psi_j \rightarrow \Psi_l)$  e  $p(\Psi_l \rightarrow \Psi_j)$  devem satisfazer a seguinte condição.

$$P(\Psi_j) p(\Psi_j \rightarrow \Psi_l) = P(\Psi_l) p(\Psi_l \rightarrow \Psi_j) \quad (2.6)$$

logo,

$$\frac{p(\Psi_j \rightarrow \Psi_l)}{p(\Psi_l \rightarrow \Psi_j)} = \frac{P(\Psi_l)}{P(\Psi_j)} \quad (2.7)$$

O que resulta em,

$$\frac{p(\Psi_j \rightarrow \Psi_l)}{p(\Psi_l \rightarrow \Psi_j)} = \exp\{\beta\Delta\mu - \beta\omega_{cf}\Delta N_{cf} - \beta\omega_{cs}\Delta N_{cs} - \beta\omega_{fs}\Delta N_{fs}\} \quad (2.8)$$

onde as mudanças nos números de ligações são dadas por:  $\Delta N_{cf} = N'_{cf} - N_{cf}$ ,  $\Delta N_{cs} = N'_{cs} - N_{cs}$  e  $\Delta N_{fs} = N'_{fs} - N_{fs}$

Tendo em vista que ao transformar um sítio de cristal para fluido fora da camada de contato com a parede tem-se  $\Delta N_{cf} = \Delta N_{cs} = 0$  e que se isto ocorrer na camada de contato com a parede obtém-se  $\Delta N_{cf} = -\Delta N_{cs}$ . Se  $\omega_c \equiv \beta[-\phi_{cs} + \phi_{fs} + (\phi_{cc} - \phi_{ff})/2]$  então a razão entre as probabilidades de transição define a forma,

$$\frac{p(\Psi_j \rightarrow \Psi_l)}{p(\Psi_l \rightarrow \Psi_j)} = \exp\{\beta\Delta\mu - \beta\omega_{cf}\Delta N_{cf} - \beta\omega_c\Delta N_{cs}\} \quad (2.9)$$

O último termo da equação 2.9 representa a interação entre parede e partículas confinadas e parede e partículas da camada intermediária, entre *bulk* e partículas confinadas, ilustrada na figura 2.6. Para o caso  $\omega_c = 0$ , tem-se o caso hidrofóbico que não favorece nem a fase fluida nem a fase cristal. Para o caso  $\omega_c > 0$ , ao mudar um sítio de fluido a cristal ocorre um aumento na energia, portanto  $\omega_c > 0$  favorece uma fase líquida na parede e dizemos que a parede é hidrofóbica.

Para este modelo simples, onde não existem vacâncias, somente estados ocupados por fluido ou cristal, é possível associar a diferença de potencial químico diretamente ao calor latente, ou seja,

$$\Delta\mu = \frac{L(T_0 - T)}{T_0} \quad (2.10)$$

Esta aproximação, aparentemente artificial, pois incorpora um termo de temperatura na energia do sistema, possibilita incluir graus de liberdade internos independentes da temperatura da energia gasta na transição.

Como o calor latente além de levar em conta os graus de liberdade das ligações de hidrogênio (direcionamento interno das moléculas), também inclui interações intermoleculares do tipo van der Waals, as diferenças de energia,  $\phi_{cc} - \phi_{cf}$  e  $\phi_{ff} - \phi_{cf}$  devem escalar com  $L$ . Por simplicidade, iremos assumir que  $\phi_{cf} = \phi_{ff}$ , o que implica que as ligações de van der Waals entre fluido e cristal e fluido e fluido são iguais. Neste caso, obtém-se  $\omega_{cf} = -\phi_{cf} + (\phi_{cc} + \phi_{ff})/2 = (\phi_{cc} - \phi_{ff})/2$ . Como cada sítio tem seis vizinhos, a esta energia pode-se associar  $L/6$ , ou seja,

$$\omega_{cf} = (\phi_{cc} - \phi_{ff})/2 = L/6 \quad (2.11)$$

Incluindo-se 2.10 e 2.11 na equação 2.9 obtém-se,

$$\frac{p(\Psi_j \rightarrow \Psi_l)}{p(\Psi_l \rightarrow \Psi_j)} = \exp\left\{\beta L \left(1 - \frac{T}{T_0} - \frac{1}{6}\Delta N_{cf} - \frac{\omega_c\Delta N_{cs}}{L}\right)\right\} \quad (2.12)$$

A equação 3.32 será usada para a transição cristal-fluido no algoritmo de Metropolis aplicado para as partículas confinadas e da camada intermediária. As partículas *bulk* estarão ou no estado fluido ou no estado cristal dependendo de o sistema estar a  $T > T_0$  ou  $T < T_0$ , respectivamente.

## 2.3 Resumo

Neste capítulo, foi apresentado, um modelo de rede que representa efetivamente o confinamento de água em um nanoporo. O objetivo do modelo é o de testar os efeitos de confinamento que levam a uma restrição no número de interações e os efeitos deste confinamento ser através de uma parede hidrofóbica ou hidrofílica. O sistema é um poro, com paredes rígidas, confinando partículas que podem estar em dois estados: fluido ou cristal. A interação parede-partículas confinadas e parede-partículas da camada intermediária, entre *bulk* e partículas confinadas, pode ser hidrofóbica (sem interação) ou hidrofílica (a interação favorece a fase fluida). O sistema está em contato com um reservatório (*bulk*) que está no estado cristal, para  $T < T_0$ , e fluido, para  $T > T_0$ . O objetivo é o de testar a mudança de temperatura de transição para as partículas confinadas em função do confinamento e da interação parede-fluido.

# Capítulo 3

## METODOLOGIA

Neste capítulo, apresenta-se uma breve revisão dos conceitos do método de Monte Carlo (MC) [76, 77] e do algoritmo de Metropolis [76].

### 3.1 A equação mestra

Suponha um sistema em contato com um reservatório de temperatura cuja configuração de ocupação é definida como  $\mu$ . É permitido que o sistema mude a configuração de ocupação, passando a um outro estado,  $\nu$ , com uma certa probabilidade. Seja a taxa de transição de um estado  $\mu$  para um estado  $\nu$  dada por,

$$R(\mu \rightarrow \nu) \quad (3.1)$$

A probabilidade do sistema estar no estado  $\mu$  num certo instante de tempo, ou seja, a taxa com que o sistema sai do estado  $\mu$  e vai para o estado  $\nu$  é

$$\sum_{\nu} w_{\mu}(t)R(\mu \rightarrow \nu), \quad (3.2)$$

De maneira similar, a probabilidade do sistema ir para  $\mu$  é,

$$\sum_{\mu} w_{\nu}(t)R(\nu \rightarrow \mu), \quad (3.3)$$

Esta probabilidade deve obedecer a seguinte restrição,

$$\sum_{\mu} w_{\mu}(t) = 1 \quad (3.4)$$

A variação temporal da probabilidade de se encontrar o sistema no estado  $\mu$  é dada pela diferença entre a razão com que esse sistema vai para  $\mu$  vindo de  $\nu$  menos a razão com que ele sai de  $\mu$  e vai para  $\nu$ , ou seja,

$$\frac{dw_{\mu}}{dt} = \sum_{\nu} w_{\nu}(t)R(\nu \rightarrow \mu) - \sum_{\nu} w_{\mu}(t)R(\mu \rightarrow \nu) \quad (3.5)$$

equação esta conhecida como a equação mestra [76]. Esta descreve a evolução temporal de uma distribuição de probabilidades.

O equilíbrio térmico é atingido quando o sistema evolui de forma que a probabilidade de estar no estado  $\mu$  não varia com o tempo, ou seja,

$$\frac{dw_\mu}{dt} = 0 \quad (3.6)$$

Em geral, para sistemas que atingem o equilíbrio termodinâmico, para limites de tempos muito grandes, esta equação é sempre satisfeita. Define-se, a partir de  $w_\mu$ , a probabilidade de ocupação no equilíbrio.

$$p_\mu = \lim_{t \rightarrow \infty} w_\mu(t) \quad (3.7)$$

Nestes casos é possível substituir a média temporal pela média configuracional, e o valor médio de uma quantidade pode ser dado por [78, 76]:

$$\langle A \rangle = \sum_{\mu} p_\mu A_\mu \quad (3.8)$$

## 3.2 Método de Monte Carlo

O objetivo das simulações de MC de equilíbrio é gerar um subconjunto de configurações ou amostras, escolhidas aleatoriamente de um espaço de configurações, seguindo a distribuição de Boltzmann. Isto é feito de forma a garantir que na determinação das quantidades de interesse, todos os estados do sistema sejam ponderados com sua correta probabilidade, para tanto exige-se que este seja um processo do tipo markoviano, que atenda às condições de ergodicidade e balanço detalhado [76].

### 3.2.1 A distribuição de Boltzmann

Dado um sistema em contato com um banho térmico, ou seja, em contanto com um reservatório térmico à temperatura  $T$ , a probabilidade de ocupação no equilíbrio com energia interna  $E_\mu$ , ou seja, a distribuição de probabilidades para  $\mu$ , chamada Distribuição de Boltzmann ou Distribuição Canônica é dada por [77, 78],

$$p_\mu = \frac{e^{(-E_\mu/k_B T)}}{\sum_{\mu} e^{(-E_\mu/k_B T)}}, \quad (3.9)$$

onde  $E_\mu$  é a energia do estado  $\mu$  e  $k_B$  é a constante de Boltzmann, cujo valor é  $1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ . O denominador é uma constante de normalização, também conhecida como função de partição,

$$Z = \sum_{\mu} e^{-\beta E_\mu}, \quad (3.10)$$

onde  $\beta = 1/k_B T$ .

### 3.2.2 Método de amostragem

O método de Monte Carlo permite o cálculo do valor esperado dos observáveis termodinâmicos, o que em Mecânica Estatística é obtido usando a equação (3.8), somando sobre todos os estados possíveis do sistema. Computacionalmente torna-se algo inviável de ser realizado devido ao tempo que se levaria somando todas as contribuições. De maneira que não seja afetado significativamente o valor da medida  $A$ , é necessário, então, encontrar uma forma de não contabilizar todos os estados. Tomando apenas os estados de maior relevância no sistema, ou seja, utilizando apenas as configurações mais prováveis, encontra-se uma aproximação para o valor médio da variável de interesse. Esta é a finalidade do método de MC, encontrar esses estados mais prováveis ao sistema, tornando o cálculo do observável acessível computacionalmente.

Com a finalidade de determinar as configurações mais prováveis, selecionam-se vários estados ao acaso, escolhe-se alguns de muitos estados possíveis. A probabilidade de aceitar um destes estados é  $\eta_\mu$ , e esse processo de sorteio e aceite é repetido até que se complete o conjunto de estados selecionados com  $N$  elementos. A probabilidade de se encontrar o sistema numa configuração  $\mu_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) é dada pela regra de Bayes:

$$\Gamma_{\mu_i} = \frac{\eta_{\mu_i}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_i}}}{\sum_{\mu_i} \eta_{\mu_i}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_i}}} \quad (3.11)$$

que obedece à condição,

$$\sum_{\mu_i} \Gamma_{\mu_i} = 1 \quad (3.12)$$

Neste caso, a média de um observável  $A$  neste conjunto de estados é dada por,

$$A_N = \sum_{\mu_i} \Gamma_{\mu_i} A_{\mu_i} \quad (3.13)$$

Neste sentido, a média, sobre todo o espaço de configuração do sistema, das medidas de  $A$  é substituída pelo valor estimado de  $A$ , dado pela equação (3.13) [76]. Esta equação mostra que a média é uma soma tomada sobre os  $N$  estados selecionados com uma probabilidade de se encontrar os sistema numa das configurações  $\mu_i$ . Para o caso do ensemble canônico,

$$A_N = \frac{\sum_{i=1}^N A_{\mu_i} \eta_{\mu_i}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_i}}}{\sum_{i=1}^N \eta_{\mu_i}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_i}}} \quad (3.14)$$

Quanto mais estados forem selecionados, mais preciso será o valor estimado de  $A$ . É necessário, portanto, saber exatamente como deve ser estruturada a probabilidade de aceitar um estado  $\eta_\mu$ , para que não seja aceito um estado que não contribua significativamente para os valores de  $A$  e haja a refutação de outro mais importante.

Os estados que devem fazer parte do conjunto de  $N$  estados, ou seja, os estados que são, realmente, relevantes ao sistema (sendo assim, relevantes no cálculo do observável  $A$ ) devem ser selecionados de maneira a obterem-se valores extremos da probabilidade  $\Gamma_{\mu_i}$ .

Assim, obtém-se da equação 3.11, um valor extremo de  $\Gamma_{\mu_i}$  que ocorre quando,

$$\eta_{\mu_i} = \frac{e^{(-E_{\mu}/k_B T)}}{Z} \quad (3.15)$$

com  $Z$  dada pela equação (3.10). Substituindo-se a equação 3.15 na equação (3.14) obtém-se,

$$A_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A_{\mu_i} \quad (3.16)$$

Esta equação representa, pelo método de Monte Carlo, o valor de uma grandeza  $A$  no equilíbrio térmico. No entanto, ampliar o número de estados torna a equação mais longa. Torna-se fundamental, elencar os estados que contribuem de forma significativa para a média.

### 3.2.3 Processo markoviano

A simulação de MC deve gerar de forma aleatória um conjunto de estados seguindo a distribuição de Boltzmann. Esta tarefa não é tão simples. Não se pode simplesmente selecionar estados aleatoriamente e aceitá-los ou rejeitá-los com probabilidade proporcional a  $e^{-\beta E_{\mu}}$ , pois isto resultaria em uma estatística não física. Assim, quase todos os projetos de Monte Carlo fazem uso de um processo markoviano como mecanismo gerador para o conjunto de estados em questão [76].

Um processo markoviano é um mecanismo onde dado um sistema no estado  $\mu$  gera-se, de forma randômica, um novo estado desse sistema,  $\nu$ . A probabilidade com que é gerado o estado  $\nu$ , dado  $\mu$ , é chamada de probabilidade de transição  $P(\mu \rightarrow \nu)$ .

Num processo de Markov, todas as probabilidades de transição devem satisfazer duas condições:

1. não devem variar ao longo do tempo;
2. devem depender apenas das propriedades dos estados correntes  $\mu$  e  $\nu$ , e não de qualquer outro estado que o sistema tenha passado.

Isso significa que a probabilidade do processo markoviano gerar o estado  $\nu$ , sendo alimentado pelo estado  $\mu$ , é a mesma toda vez que é alimentado o estado  $\mu$ , independente de qualquer outra coisa que tenha acontecido [76].

Outra restrição que as probabilidades de transição  $P(\mu \rightarrow \nu)$  devem satisfazer é,

$$\sum_{\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = 1, \quad (3.17)$$

desde que, quando iniciado um sistema no estado  $\mu$ , o processo Markoviano deve gerar algum estado  $\nu$ . Ainda deve ser cumprida a exigência de que a probabilidade de transição  $P(\mu \rightarrow \mu)$  seja não nula, sendo esta a probabilidade do sistema permanecer no estado atual.



Utiliza-se do processo de Markov repetidamente em uma simulação de MC, gerando o que se chama de “cadeia markoviana de estados”,  $\mu_i$  [76], as quais devem satisfazer a alguma distribuição de probabilidades, que para nosso caso, é dada pela distribuição do *ensemble* canônico, equação 3.9. Em uma cadeia de Markov, o próximo estado depende do atual, não dependendo da história anterior.

É necessário identificar quais são as probabilidades de transição  $P(\mu \rightarrow \nu)$  e quais as condições devem ser satisfeitas a fim de que a cadeia markoviana, formada pelo conjunto de estados  $\mu_i$ , satisfaça a distribuição de probabilidades dada pela equação 3.9. Além do processo markoviano, há duas outras condições que são escolhidas de modo que quando executadas por um tempo suficiente, a partir de qualquer estado inicial do sistema, produzirão uma sucessão de estados com probabilidade dada pela distribuição de Boltzmann. Estas condições são a ergodicidade e o balanço detalhado.

### 3.2.4 Ergodicidade

A condição de ergodicidade diz que, para uma série de processos markovianos, após um número finito deles, deve ser possível alcançar qualquer estado do sistema a partir de qualquer outro estado, se executado por tempo suficiente [76].

### 3.2.5 Balanço detalhado

Considera-se um sistema em equilíbrio. A condição inicial para isto é que as taxas com que o sistema faz transições a partir de ou para algum estado  $\mu$  devem ser iguais [76],

$$\sum_{\nu} p_{\mu} P(\mu \rightarrow \nu) = \sum_{\nu} p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu). \quad (3.18)$$

Utilizando-se da regra da soma, a equação (3.17), torna-se,

$$p_{\mu} = \sum_{\nu} p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu). \quad (3.19)$$

Contudo, não é suficiente apenas satisfazer esta equação para garantir que a distribuição de probabilidades tenderá a  $p_{\mu}$ , a partir de qualquer estado do sistema, executado o processo por tempo suficiente.

Seja  $\mathbf{P}$  uma matriz cujos elementos são as probabilidades de transição  $P(\mu \rightarrow \nu)$ . Esta matriz é conhecida como matriz markoviana ou matriz estocástica do processo markoviano. A probabilidade com que o sistema está no estado  $\mu$ , no tempo  $t$ , será denotada por  $w_{\mu}(t)$  [76].

Assim, a probabilidade  $w_{\nu}(t+1)$  de estar no estado  $\nu$  no tempo  $t+1$  é dada por,

$$w_{\nu}(t+1) = \sum_{\mu} P(\mu \rightarrow \nu) w_{\mu}(t), \quad (3.20)$$

em notação matricial,

$$\mathbf{w}(t+1) = \mathbf{P} \cdot \mathbf{w}(t). \quad (3.21)$$

onde  $\mathbf{w}(t)$  é o vetor cujos elementos são os pesos  $w_\mu(t)$  [76].

Para alcançar um estado de equilíbrio simples  $\mathbf{w}(\infty)$  com  $t \rightarrow \infty$ , logo este estado deve satisfazer,

$$\mathbf{w}(\infty) = \mathbf{P} \cdot \mathbf{w}(\infty). \quad (3.22)$$

Atingindo-se um estado de equilíbrio dinâmico, a distribuição de probabilidades rotaciona em torno de diferentes valores. Esta rotação é conhecida como “ciclo limite” [76]. Para  $\mathbf{w}(\infty)$ ,

$$\mathbf{w}(\infty) = \mathbf{P}^n \cdot \mathbf{w}(\infty), \quad (3.23)$$

onde  $n$  é o comprimento do ciclo limite.

Para contornar a existência de ciclos limites, devido à qual não há garantia de que após uma operação  $\mathbf{P}$  sobre uma probabilidade  $\mathbf{w}(\infty)$  voltará à probabilidade desejada. Apenas após  $n$  operações de  $\mathbf{P}$  sobre  $\mathbf{w}(\infty)$  é que se retornará à distribuição de probabilidades que se está trabalhando. Ou seja, com a presença de ciclos limites não há garantia de que o estado atual gerado terá alguma coisa como a desejada distribuição de probabilidades. Aplica-se a condição de balanço detalhado para as probabilidades de transição, a fim de que não haja o risco de  $n$  assumir valores tais que  $n \neq 1$  [76],

$$p_\mu P(\mu \rightarrow \nu) = p_\nu P(\nu \rightarrow \mu). \quad (3.24)$$

A condição de balanço detalhado, então, diz que a taxa com que o sistema deve ir de  $\mu$  para  $\nu$  deve ser a mesma com que vai de  $\nu$  para  $\mu$ .

O que desejamos é que a distribuição de equilíbrio seja a distribuição de Boltzmann, assim os valores de  $p_\mu$  devem ser iguais as probabilidades de Boltzmann, Equação 3.9. Logo, através da condição de balanço detalhado, as probabilidades de transição devem satisfazer,

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_\mu}{g_\nu} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} \quad (3.25)$$

Esta equação e a equação 3.17 são as restrições na escolha de probabilidades de transição. Se satisfeita esta, bem como a condição de ergodicidade, então a distribuição de estados de equilíbrio no nosso processo markoviano será a distribuição de Boltzmann [76].

### 3.3 Algoritmo de Metropolis

O questionamento de como devem ser as relações entre as taxas de transição entre dois estados  $\mu$  e  $\nu$  é respondido pela equação 3.25, mas quanto a determinação de quais devem ser essas taxas é o algoritmo em específico que deve satisfazer, dentro do método de Monte Carlo. Entre inúmeros algoritmos de MC, há um bem famoso e amplamente usado, o algoritmo de Metropolis. O objetivo deste é encontrar os valores das variáveis macroscópicas de um sistema físico em equilíbrio a uma dada temperatura  $T$  [77].

Seja um conjunto de “probabilidades de seleção”  $g(\mu \rightarrow \nu)$ , para cada possível transição de um estado para outro  $\mu \rightarrow \nu$ , e um conjunto de “probabilidades de aceitação”  $A(\mu \rightarrow \nu)$  de modo que satisfaça a relação [76],

$$P(\mu \rightarrow \nu) = g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu), \quad (3.26)$$

e seja estabelecida a seguinte restrição [76],

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu)A(\nu \rightarrow \mu)}. \quad (3.27)$$

A restrição acima deve satisfazer a condição de balanço detalhado, equação (3.24). Além disso, as probabilidades de seleção,  $g(\mu \rightarrow \nu)$ , devem ser escolhidas de modo que a condição de ergodicidade seja cumprida [76].

O algoritmo executa repetidas escolhas de um novo estado  $\nu$  e então aceita ou rejeita este estado de uma maneira aleatória respeitando a probabilidade de aceitação. Se o estado é aceito, há mudança do sistema para o novo estado  $\nu$ . Caso contrário, o sistema permanece no mesmo estado. E assim o processo é repetido algumas vezes.

Para as próximas considerações, será feito uso do modelo de Ising, que possui dinâmica de *single-spin-flip* [76], onde considera-se apenas aqueles estados que diferem do presente por um único *flip* de *spin*.

No algoritmo de Metropolis, as probabilidades de seleção  $g(\mu \rightarrow \nu)$ , para cada um dos possíveis estados  $\nu$ , são escolhidas de forma que sejam todas iguais. As probabilidades de seleção de todos os outros estados são definidas como sendo zero [76]. Supõe-se que no sistema em que se está simulando há  $N$  *spins*. Com dinâmica *single-spin-flip*, há  $N$  diferentes *spins* que se pode inverter, por isso  $N$  possíveis estados  $\nu$  que se pode alcançar a partir de um dado estado  $\mu$ . Há assim,  $N$  probabilidades de seleção  $g(\mu \rightarrow \nu)$  que são não-nulas e cada uma delas toma o seguinte valor,

$$g(\mu \rightarrow \nu) = \frac{1}{N} \quad (3.28)$$

Assim, a condição de balanço detalhado, equação (3.24), toma a seguinte forma com estas probabilidades de seleção,

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu)A(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{A(\mu \rightarrow \nu)}{A(\nu \rightarrow \mu)} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}. \quad (3.29)$$

Quando dada uma restrição tal como a equação (3.29), o mecanismo utilizado para maximizar a taxa de aceitação é renormalizar as taxas de forma que a maior entre as duas assuma o maior valor possível, ou seja, que a maior taxa assuma o valor 1. E então ajustar o outro para satisfazer a restrição [76]. Esse mecanismo melhora a eficiência do algoritmo, otimizando as taxas de transição para que a cadeia de estados Markoviana seja gerada no menor tempo possível. Suponha que dos dois estados  $\mu$  e  $\nu$  que estejam sendo considerados,  $\mu$  tenha a menor energia,  $E_\mu < E_\nu$ . Então, a maior das duas taxas de aceitação é  $A(\nu \rightarrow \mu)$ , de modo que define-se igual a 1. E para satisfazer a equação (3.26),  $A(\mu \rightarrow \nu)$  deve então apresentar o valor  $e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}$ . Assim, o algoritmo deve apresentar a condição que segue [76],

$$A(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}, & E_\nu - E_\mu > 0 \\ 1, & \text{outros casos.} \end{cases} \quad (3.30)$$

A equação (3.30) mostra quais devem ser as taxas de transição entre os estados para que se tenha um conjunto com estados mais relevantes para o caso em questão, gerados por um processo markoviano e que satisfaçam a distribuição de probabilidades de Boltzmann, equação (3.9). Quando o sistema estiver em equilíbrio, é que os estados devem ser selecionados.

Realmente a equação (3.30) retrata um processo termodinâmico, onde o sistema físico será mais estável quanto menor for sua energia. Nesta equação, sempre aceita-se transições para estados cuja energia é menor do que a do anterior. Se a variação de energia entre os estados inicial e final for positiva, ainda assim haverá uma probabilidade de aceitar essa transição dada por  $A(\mu \rightarrow \nu) = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}$ . Essa probabilidade, não nula, simula as flutuações térmicas, sendo maior quanto maior for a temperatura do sistema. Note que isto é esperado, pois com o aumento da temperatura, as partículas ficam mais agitadas e tendem a não passar para o estado de menor energia.

Então, procede-se com o sorteio das transições pelo algoritmo de Metropolis como segue, dito que no instante  $t$  o sistema esteja no estado  $\mu$  [77],

1. Seleciona-se um estado  $\nu$  aleatoriamente;
2. Calcula-se a variação de energia  $\Delta E$  dessa possível mudança de estado;
3. Se  $\Delta E \leq 0$ , então aceita-se a mudança de estado. Caso contrário,  $\Delta E > 0$ , sorteia-se um número *rand*, com distribuição entre 0 e 1;
  - Se  $rand \leq e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}$ , aceita-se a transição;
  - Se  $rand > e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}$ , rejeita-se a transição, não ocorre mudanças no sistema.
4. Atualiza-se a energia;
5. Calculam-se as variáveis macroscópicas;
6. Escolhe-se um estado aleatório novamente e repete-se o processo acima;
7. Efetuam-se médias das macrovariáveis que foram guardadas.

### 3.4 Algoritmo de Metropolis para o confinamento

No sistema confinado em contato com o *bulk* descrito no capítulo anterior é realizada uma simulação de Monte Carlo. Definindo-se uma variável de ocupação 1 se o sistema for cristal e 0 se for fluido, foi realizado seguinte processo de Monte Carlo. As partículas confinadas e da camada intermediária, entre as confinadas e as que pertencem ao *bulk*, passarão do estado de fluido para cristal com uma probabilidade igual a 1 se  $\Delta E(\text{fluido} \rightarrow \text{cristal}) < 0$  e com uma probabilidade de  $e^{-\beta\Delta E(\text{fluido} \rightarrow \text{cristal})}$ , caso o sorteio de um número aleatório, com distribuição entre 0 e 1, seja menor que  $e^{-\beta\Delta E(\text{fluido} \rightarrow \text{cristal})}$ , onde da equação 3.32,

$$\Delta E = L \left\{ \frac{T}{T_0} - 1 + \frac{1}{6} \Delta N_{cf}(fluido \rightarrow cristal) + W_c \Delta N_{cs}(fluido \rightarrow cristal) \right\} \quad (3.31)$$

onde  $dfrac{\omega_c L}{T_0} = W_c$  é a interação parede-fluido em unidades de calor latente. A escolha de  $W_c$  em unidades adimensionais permite avaliar a competição entre calor latente e interação parede-fluido.

Se o sítio escolhido estiver no estado de cristal, a probabilidade de transição será 1 se  $\Delta E(cristal \rightarrow fluido) < 0$  e com uma probabilidade de  $e^{-\beta \Delta E(cristal \rightarrow fluido)}$ , caso o sorteio de um número aleatório, com distribuição entre 0 e 1, seja menor que  $e^{-\beta \Delta E(cristal \rightarrow fluido)}$ , onde,

$$\Delta E = L \left\{ \frac{T}{T_0} - 1 + \frac{1}{6} \Delta N_{cf}(cristal \rightarrow fluido) + W_c \Delta N_{cs}(cristal \rightarrow fluido) \right\} \quad (3.32)$$

### 3.5 Detalhes da Simulação

Definindo-se uma variável de ocupação, onde esta recebe o valor 1 se uma partícula do sistema for cristal e 0 se for fluido, descreve-se os seguintes detalhes computacionais. A evolução do sistema foi estudada usando dinâmica de Monte Carlo. As partículas foram simuladas dentro de uma caixa paralelepípedica. Um número variado de partículas, desde  $L_x = L_y = 14$  até  $L_x = L_y = 120$  sítios mantendo-se  $L_z = 26$  sítios, para o caso das simulações em que se pretendida observar o efeito da variação do diâmetro do nanoporo na temperatura de transição da água confinada, foi utilizado. Outro caso, em que o interesse era o de perceber o efeito da variação do comprimento do canal na temperatura de transição da água confinada, foi feito mantendo-se fixo  $L_x = L_y = 14$  sítios e variando  $L_z$ , desde de  $L_z = 14$  sítios até  $L_z = 34$  sítios. As simulações foram realizadas para um sistema em contato com um banho térmico, ou seja, um sistema em contato com um reservatório térmico, à temperatura  $T$ . As partículas pertencentes ao *bulk* variaram seu estado de acordo com a temperatura  $T$  em relação a  $T_0$ , temperatura de transição de equilíbrio do *bulk*. Os sítios foram mantidos no estado de cristal, quando  $T < T_0$ , ou no estado de fluido quando  $T > T_0$ . A inicialização das simulações ocorreu com as partículas confinadas mais as partículas da camada intermediária, entre confinadas e *bulk*, no estado de cristal onde  $T$  tem um valor inicial abaixo de  $T_0$ , logo o *bulk* também inicia-se no estado de cristal. Para a primeira etapa das simulações, onde o calor latente foi  $L=6.006$  kJ/mol, a temperatura variou de 10 K a 300 K na rota de aquecimento, e de 300 K a 10 K na rota de resfriamento. Para a segunda e terceira etapas das simulações, a temperatura variou de 80 K a 300 K na rota de aquecimento, e de 300 K a 80 K na rota de resfriamento. A equilibração contou com  $10^4$  passos de Monte Carlo. O número de passos de decorrelação entre uma medida e outra foi  $10^3$ . O número de medidas tomadas foram  $10^2$ . A fim de verificar em qual momento o sistema equilibrava, foram analisadas medidas da densidade em função do número de passos de Monte Carlo, e o que constatou-se foi que o sistema equilibrava já no primeiro passo de Monte Carlo.



# Capítulo 4

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos para a variação da temperatura de transição cristal-líquido de um sistema confinado por paredes de dois tipos hidrofóbicas e hidrofílicas. A mudança da temperatura de transição será avaliada para vários graus de confinamento e valores de hidrofobicidade. A temperatura de transição e a sua variação com a mudança de confinamento será avaliada para três valores característicos de calor latente.

Duas definições de densidade foram usadas:

$$\rho_{total} = \frac{N_f}{M} \quad (4.1)$$

onde,  $N_f$  é o número de sítios no estado fluido pertencentes ao núcleo confinado, incluindo a camada de contato, e  $M$  é o número total de sítios confinados disponível, conforme ilustra a figura 4.1(a). E,

$$\rho_{central} = \frac{N_f^c}{M^c} \quad (4.2)$$

onde,  $N_f^c$  é o número de sítios no estado fluido pertencentes ao núcleo confinado, não incluindo a camada de contato, e  $M^c$  é o número total de sítios confinados disponíveis, não incluindo a camada de contato, conforme ilustra a figura 4.1(b)

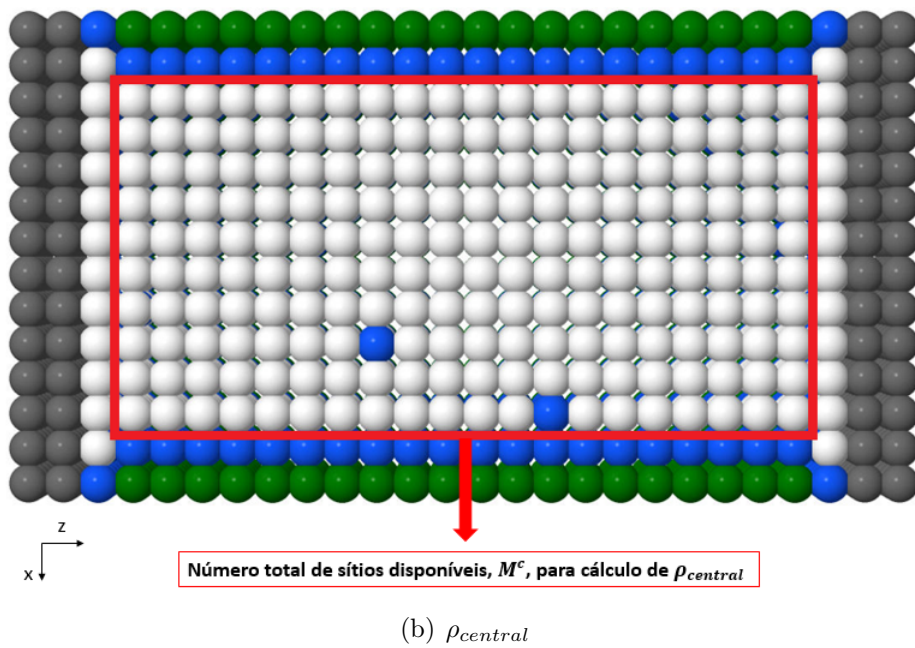
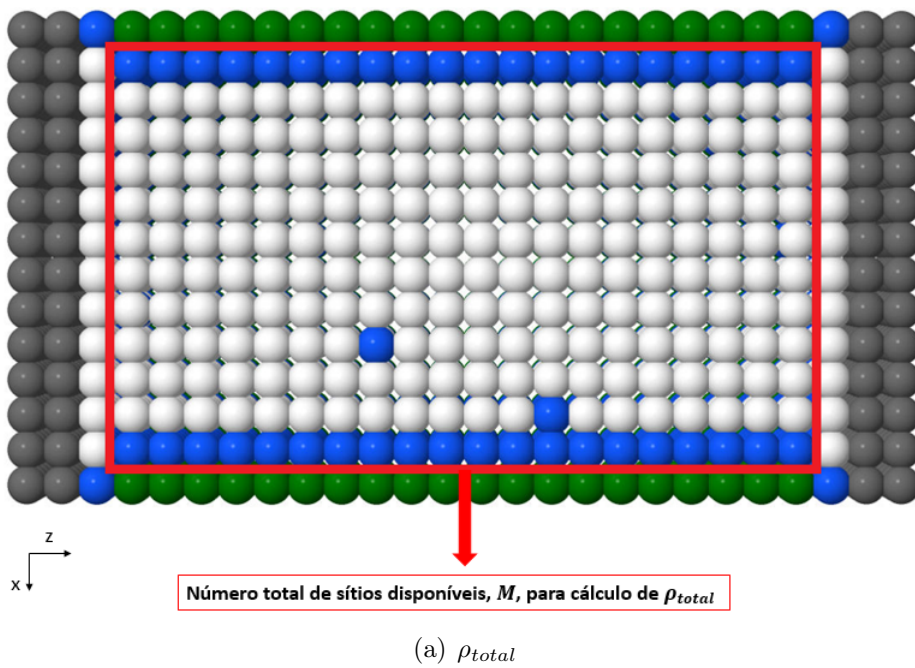


Figura 4.1: Esquema mostrando o número de sítios disponíveis usado no cálculo de: (a) densidade total de água no estado líquido,  $\rho_{total}$  e (b) densidade central de água no estado líquido,  $\rho_{central}$ .



## 4.1 Transição Fluido-Cristal para Calor Latente de 6.006 kJ/mol

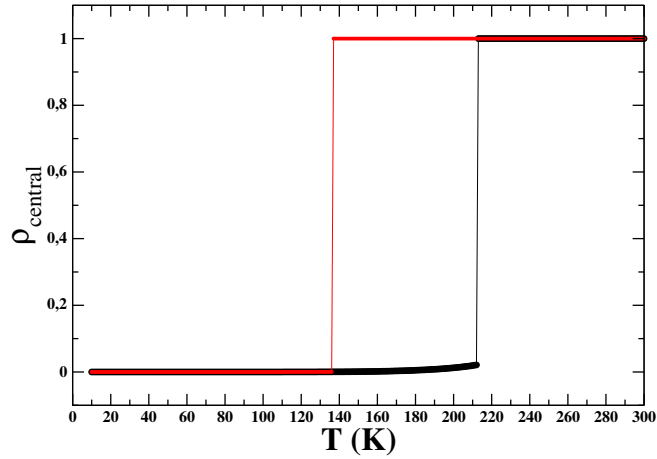
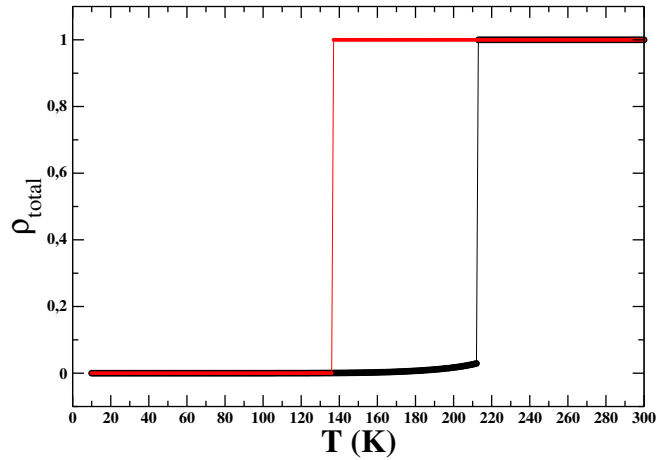
(a)  $\rho_{central}$ (b)  $\rho_{total}$ 

Figura 4.2: Diagrama de fases da água confinada em nanoporos paralelepípedicos,  $\rho$ , em função da temperatura da água confinada,  $T$  (K), para interação parede-camada de líquido pré-fundido nula,  $W_c = 0$ , e tamanho do canal igual 14x14x26. A curva em preto refere-se a rota de aquecimento, enquanto que a curva em vermelho remete a rota de resfriamento.

Em todas as simulações deste capítulo, a temperatura de transição do *bulk* é  $T_0 = 273.15$  K  $\cong 0^\circ\text{C}$ . Estudou-se em um primeiro momento o sistema do núcleo confinado em contato com um banho térmico, ilustrado nas figuras 2.6 e 2.7, observando a densidade do núcleo confinado para uma variação de temperatura.

Nesta primeira série de simulações, selecionou-se o calor latente de 6.006 kJ/mol, por este ser o calor latente da transição cristal-fluido da água [79].

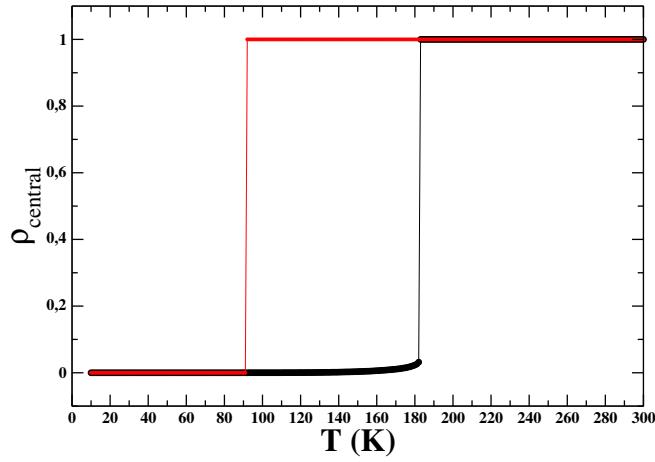
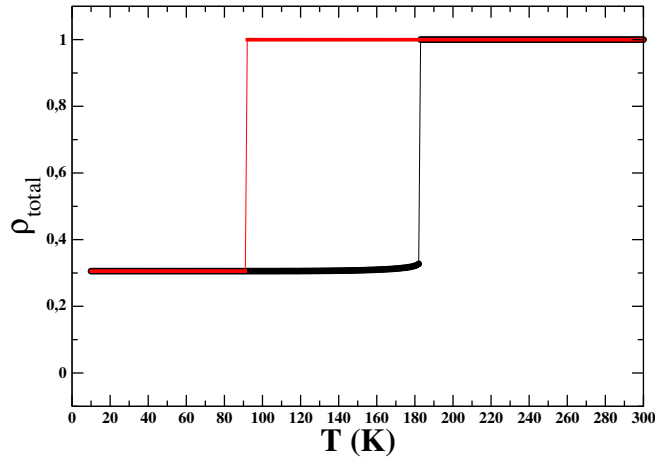
(a)  $\rho_{\text{central}}$ (b)  $\rho_{\text{total}}$ 

Figura 4.3: Diagrama de fases da água confinada em nanoporos paralelepípedicos,  $\rho$ , em função da temperatura da água confinada,  $T$  (K), para interação parede-camada de líquido pré-fundido diferente de zero,  $W_c = 3$ , e tamanho do canal igual  $14 \times 14 \times 26$ . A curva em preto refere-se a rota de aquecimento, enquanto que a curva em vermelho remete a rota de resfriamento.

A figura 4.2(a) ilustra o diagrama de fases da densidade total versus temperatura para um sistema confinado com  $L_x = L_y = L_z = 14$  e  $L_z = 26$ , e interação parede-fluido nula,  $W_c = 0$ , ou seja, sistema hidrofóbico. Neste sistema,  $\rho_{\text{total}} = 0$  representa a fase de cristal e  $\rho_{\text{total}} = 1$ , a fase de líquido. Duas estratégias de simulações são feitas. Uma iniciando a uma temperatura muito baixa e aumentando a temperatura (linha preta), rota de aquecimento, e iniciando em uma temperatura mais alta e baixando a temperatura (linha vermelha), rota de resfriamento.

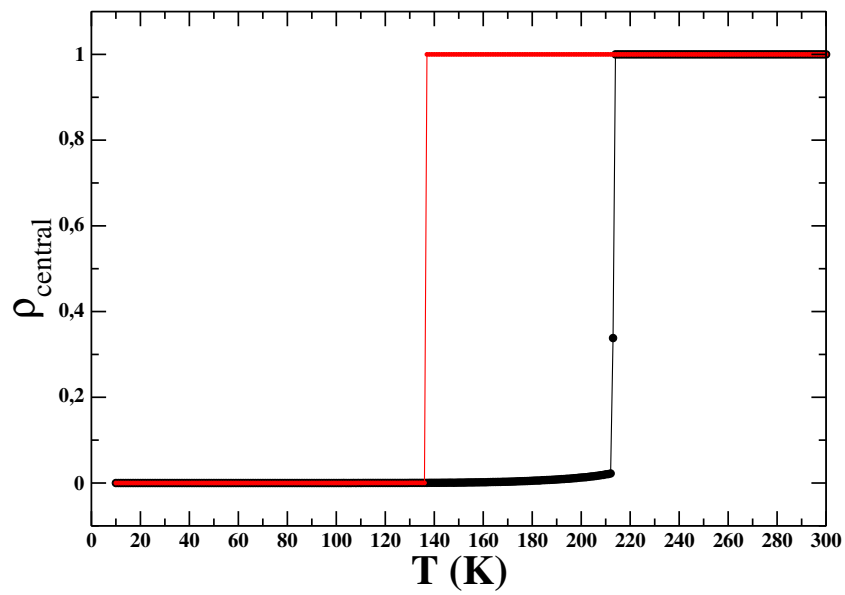
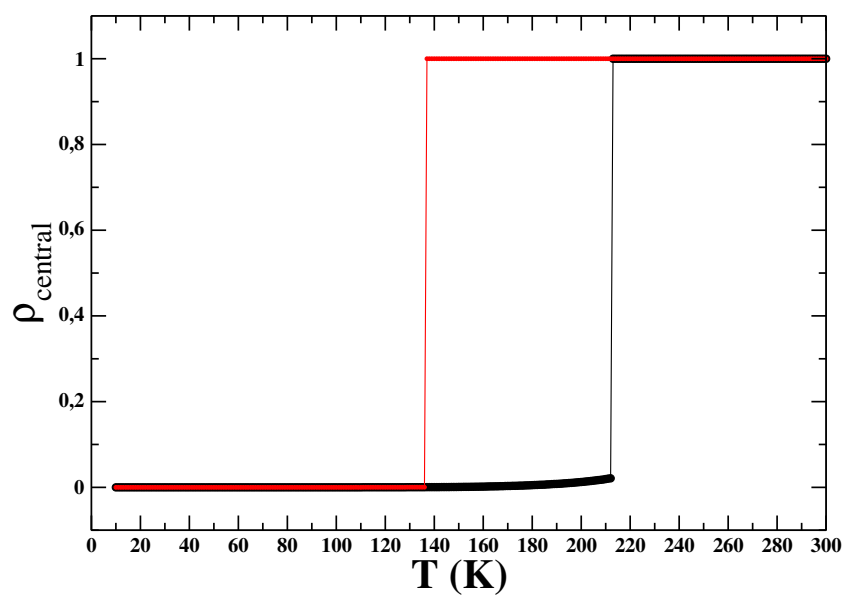
Em todos os casos estudados (diversos valores de  $L_x$  e  $L_z$ ), ocorre a formação de uma histerese. A temperatura de transição entre  $\rho_{\text{total}} = 0$  e  $\rho_{\text{total}} = 1$ , na rota de resfriamento, não depende do tamanho do sistema, somente de  $W_c$ .

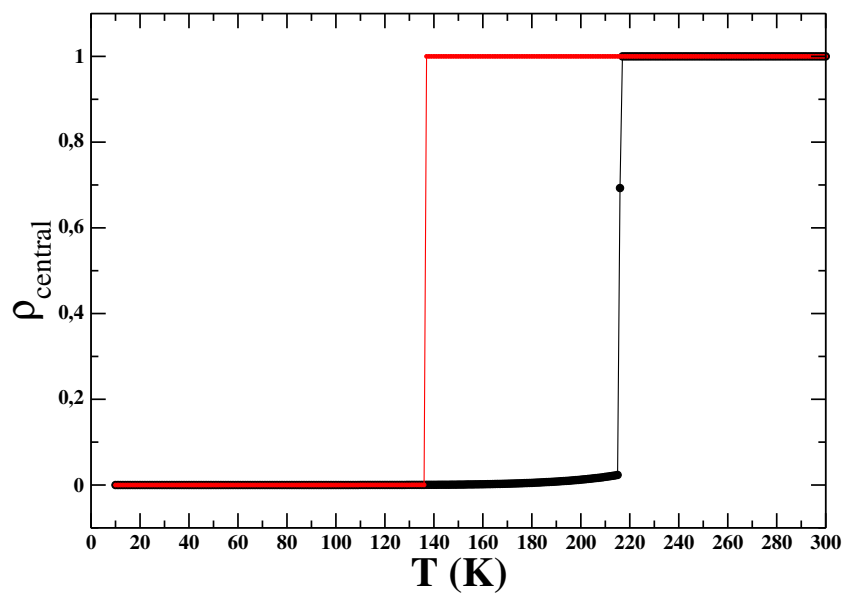
A figura 4.2(b) ilustra as rotas de aquecimento e resfriamento para  $L_x = L_y = L_z = 14$  e  $L_z = 26$ , e  $W_c = 0$ . Neste caso, a densidade é calculada somente sobre os sítios centrais. Os sítios em contato com a parede e da camada intermediária não são contabilizados. Observa-se que não existe uma diferença significativa entre  $\rho_{total}$  e  $\rho_{central}$ , o que indica que a parede não é molhada pelo fluido, ou seja, uma camada de líquido em contato com a parede não se forma quando o sistema confinado congela [54]. Este resultado implica que paredes hidrofóbicas,  $W_c = 0$ , neste modelo, não sofrem molhabilidade. Para um sistema hidrofílico,  $W_c = 3$ , ilustrado na figura 4.3, este não é o caso.

Destes diagramas de fases, o que se pode observar é que para  $W_c = 0$ , como esperado, não há diferença alguma nas curvas  $\rho \times T$  para  $\rho_{central}$  e  $\rho_{total}$ . Já quando a interação parede-camada de água pré-fundida é diferente de zero, no caso  $W_c = 3$  (figura 4.3), nota-se uma clara distinção entre as curvas de histerese para os dois tipos de densidade. Enquanto  $\rho_{central}$  inicia sua curva de aquecimento em zero, para  $\rho_{total}$ , a temperaturas baixas, a densidade tem sempre valor não nulo, exatamente 0.3056. Isto se deve ao fato de  $\rho_{total}$  associar a formação de uma camada de filme líquido entre as paredes do canal e o núcleo congelado no interior do canal. Foram analisados outros valores de  $W_c$ , 1.35, 2.10, 4.05, 5.25, 6.60, 8.10 e 9.75, e para todos estes,  $\rho_{central}$  e  $\rho_{total}$  se comportam de maneira semelhante a  $W_c = 3$ .

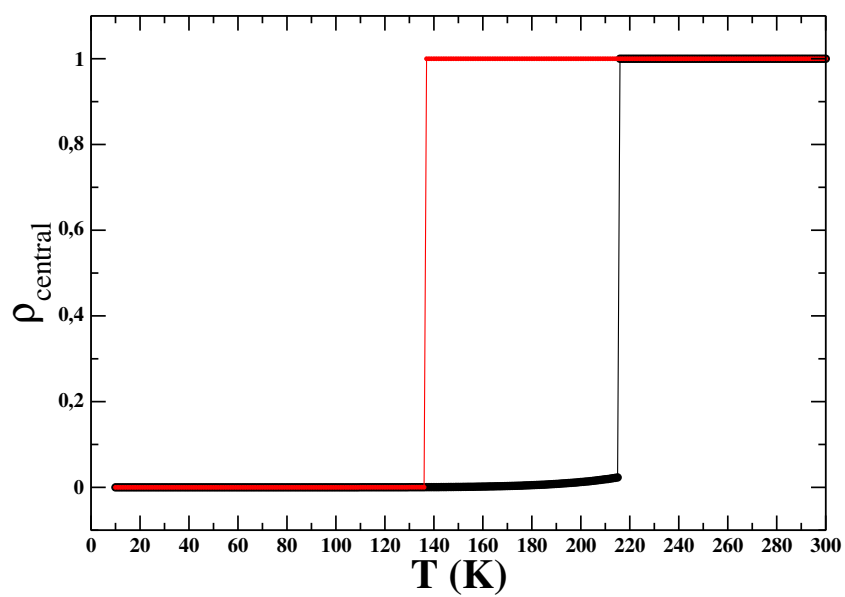
Tendo em vista que a temperatura de transição na rota de resfriamento independe do tamanho da rede, ou seja, é um limite de estabilidade do *bulk*, definiremos como temperatura de transição a temperatura de transição da rota de aquecimento. Cabe ressaltar que esta definição, embora arbitrária, é coerente com o objetivo deste trabalho, que é de explorar a dependência da variação e não do valor absoluto da temperatura de transição com  $L_x = L_y$  e  $L_z$ .

Para compreender o efeito do confinamento com a parede, vários valores de  $L_x$  e  $L_z$  são estudados para  $W_c = 0$  e  $W_c = 3$ . Como observa-se que não há nenhuma diferença para os resultados em que  $W_c = 1.35, 2.10, 3.00, 4.05, 5.25, 6.60, 8.10$  e  $9.75$ , será mostrado aqui somente a análise para  $W_c = 3$ . A figura 4.4 ilustra a densidade central versus temperatura para  $L_z = 26$  e variando  $L_x = L_y = 10, 14, 18, 22, 26, 30, 50, 70, 90$  e  $120$  e  $W_c = 0.0$ , mostrando um pequeno aumento da temperatura de transição com o aumento do raio do poro para paredes hidrofóbicas.

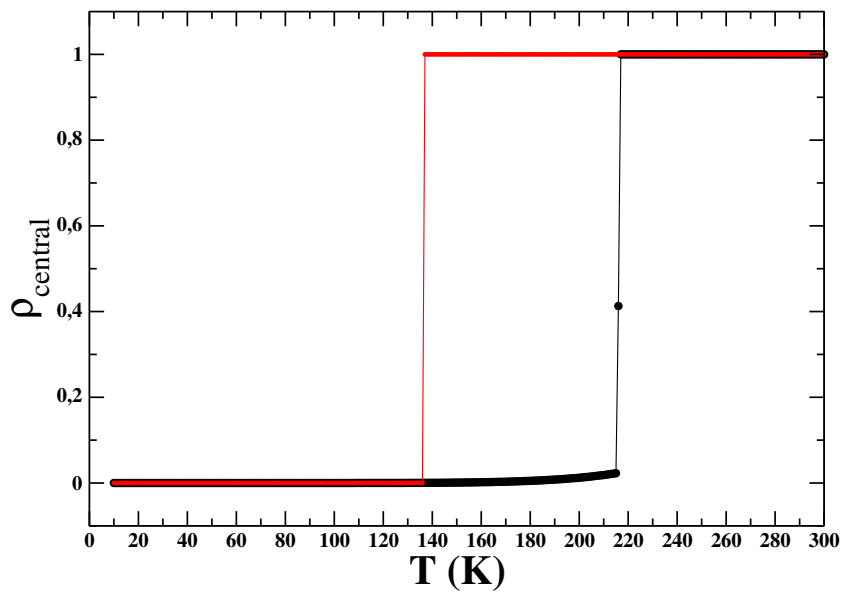
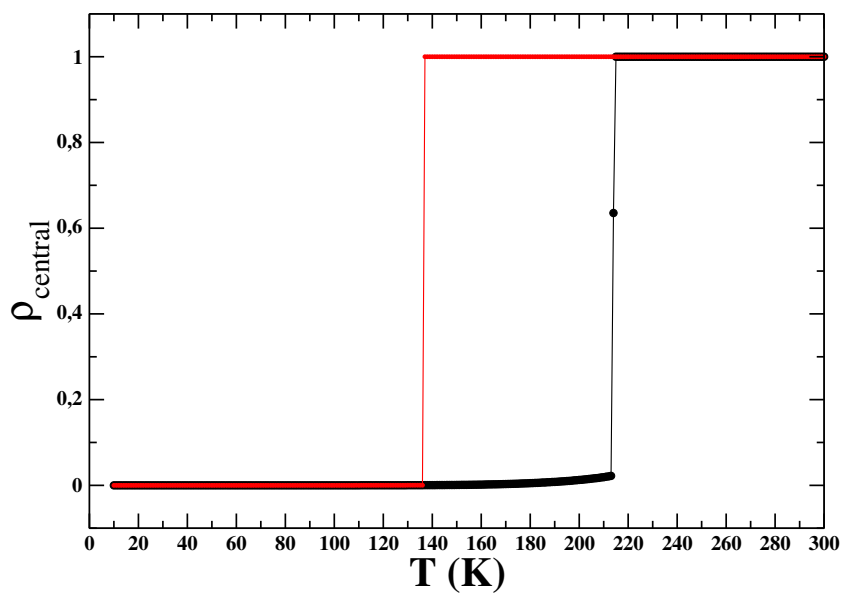
(a)  $10 \times 10 \times 26$ (b)  $14 \times 14 \times 26$

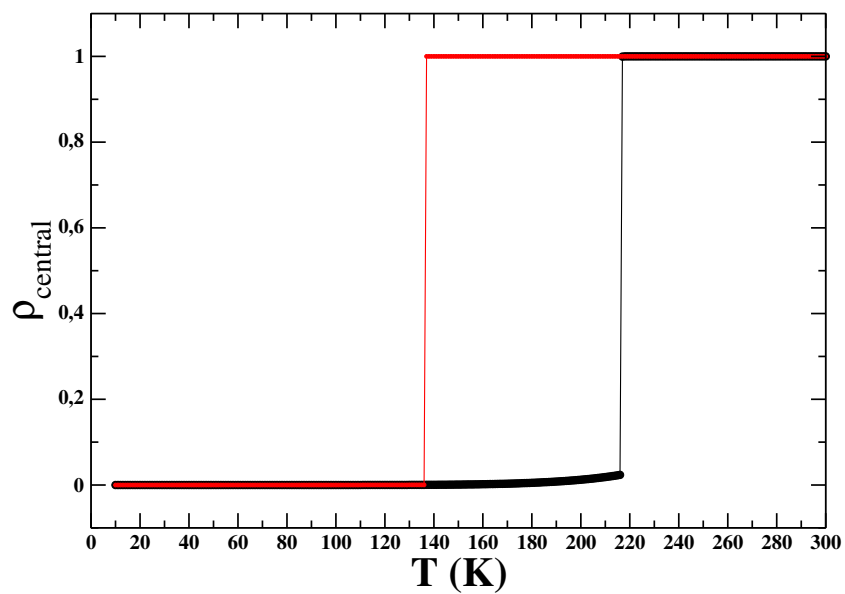


(c) 18x18x26

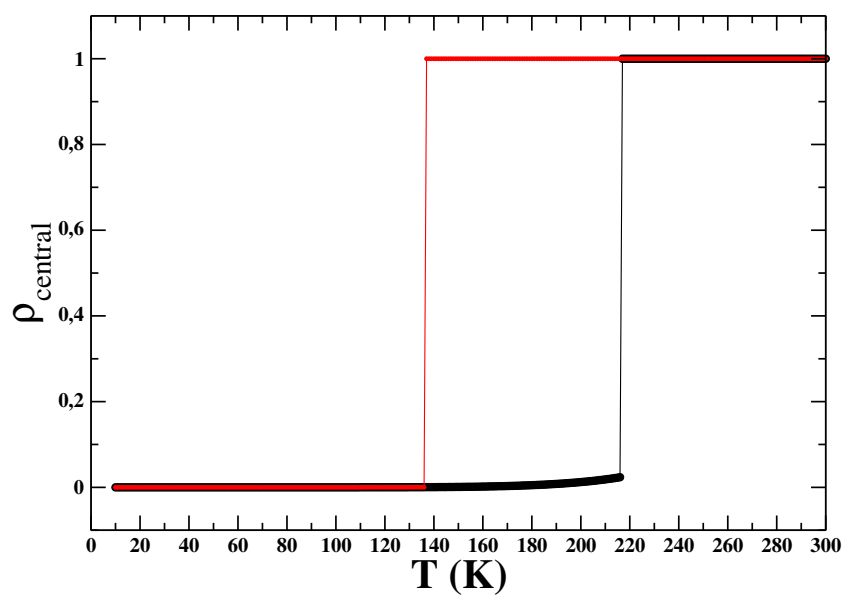


(d) 22x22x26

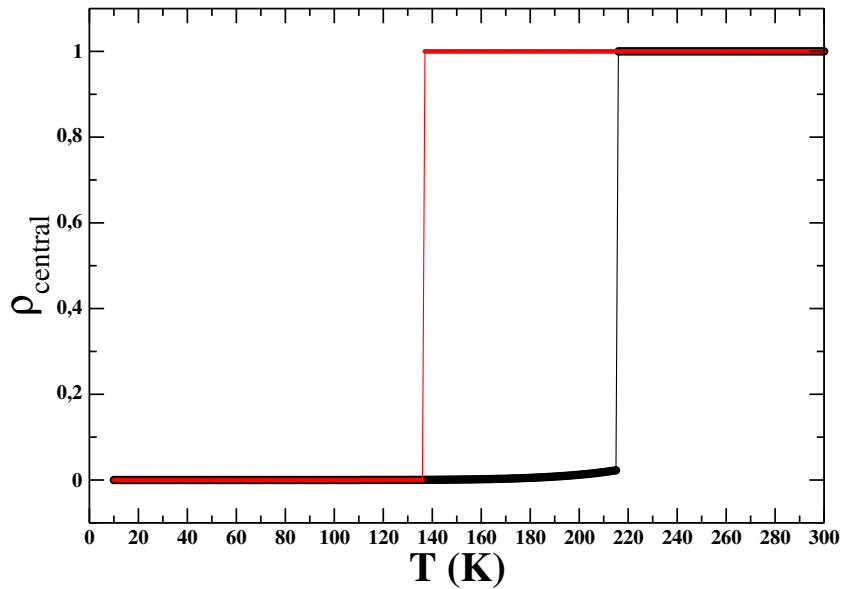
(e)  $26 \times 26 \times 26$ (f)  $30 \times 30 \times 26$



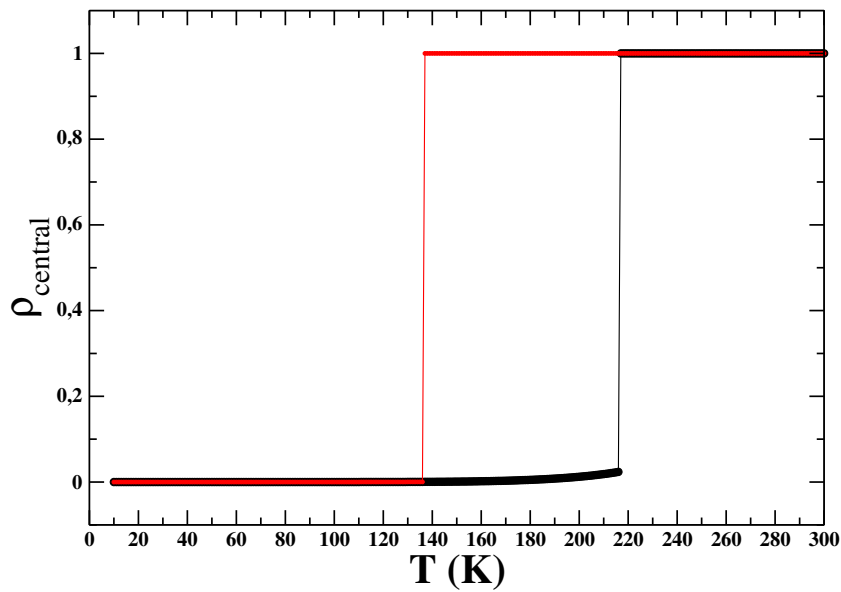
(g) 50x50x26



(h) 70x70x26



(i) 90x90x26



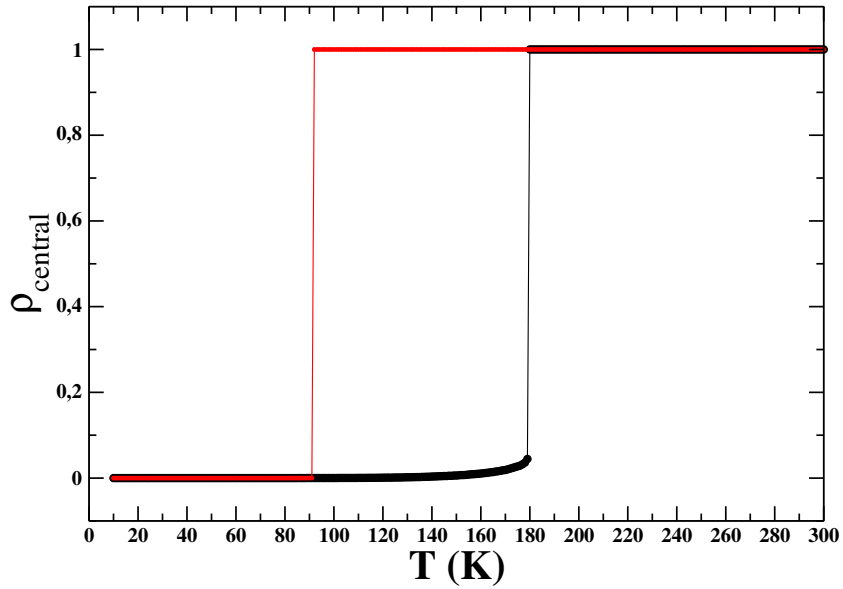
(j) 120x120x26

Figura 4.4:  $\rho_{central}$  versus temperatura para  $W_c = 0$ ,  $L_z = 26$  e (a)  $L_x = L_y = 10$ , (b)  $L_x = L_y = 14$ , (c)  $L_x = L_y = 18$ , (d)  $L_x = L_y = 22$ , (e)  $L_x = L_y = 26$ , (f)  $L_x = L_y = 30$ , (g)  $L_x = L_y = 50$ , (h)  $L_x = L_y = 70$ , (i)  $L_x = L_y = 90$  e (j)  $L_x = L_y = 120$ . A curva em preto refere-se a rota de aquecimento, enquanto que a curva em vermelho remete a rota de resfriamento.

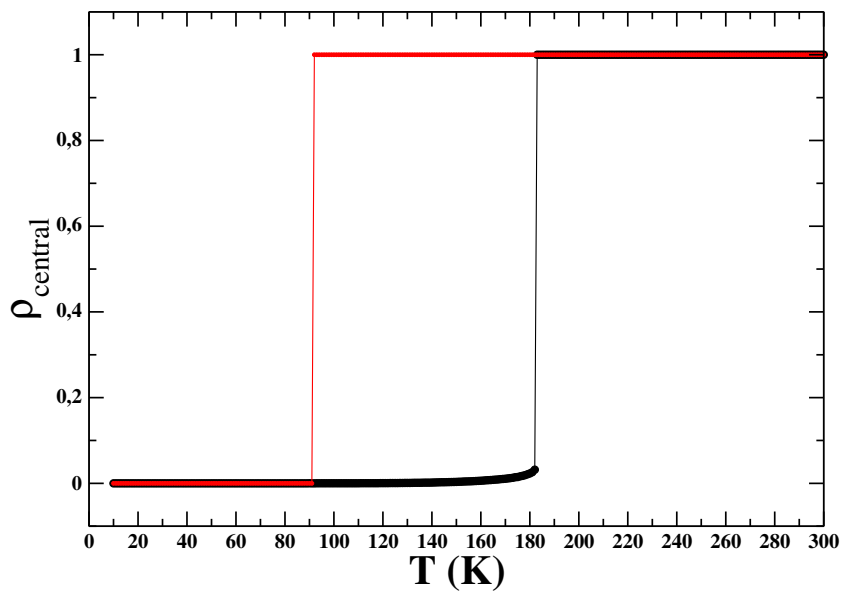
A figura (4.5) mostra os diagramas de fases da água confinada em nanoporos para-



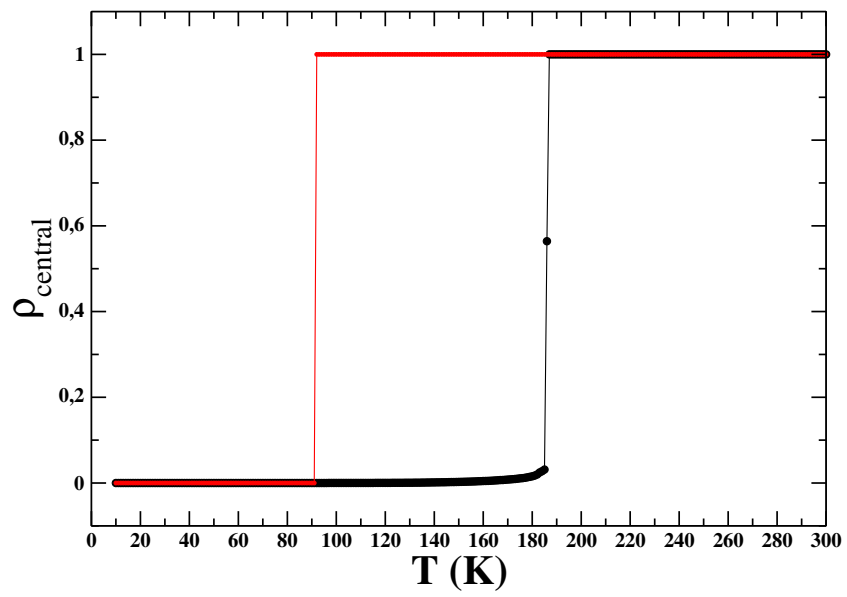
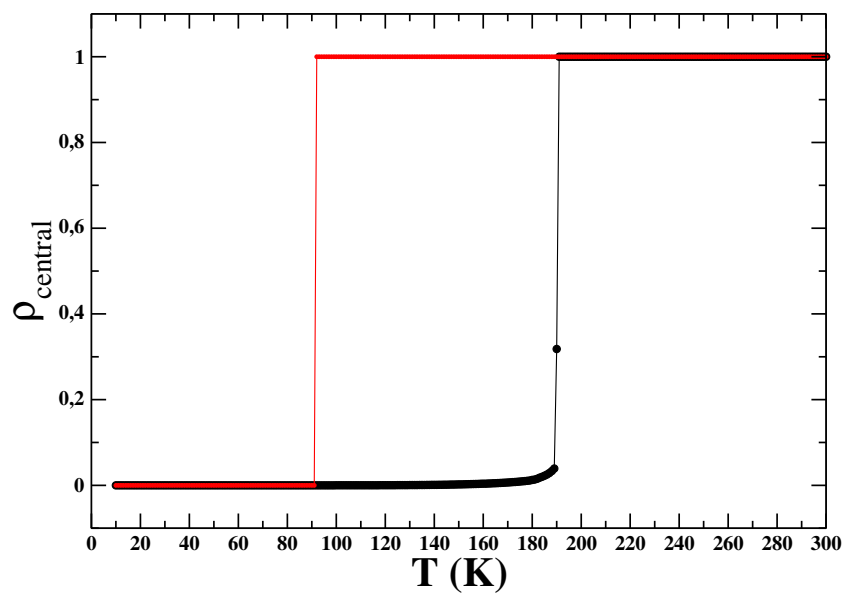
lelepipédicos,  $\rho_{central}$ , em função da temperatura da água confinada nos nanoporos, para  $W_c = 3$ ,  $L_z = 26$  e variando  $L_x = L_y =$ , 10, 14, 18, 22, 26, 30, 50, 70, 90 e 120.

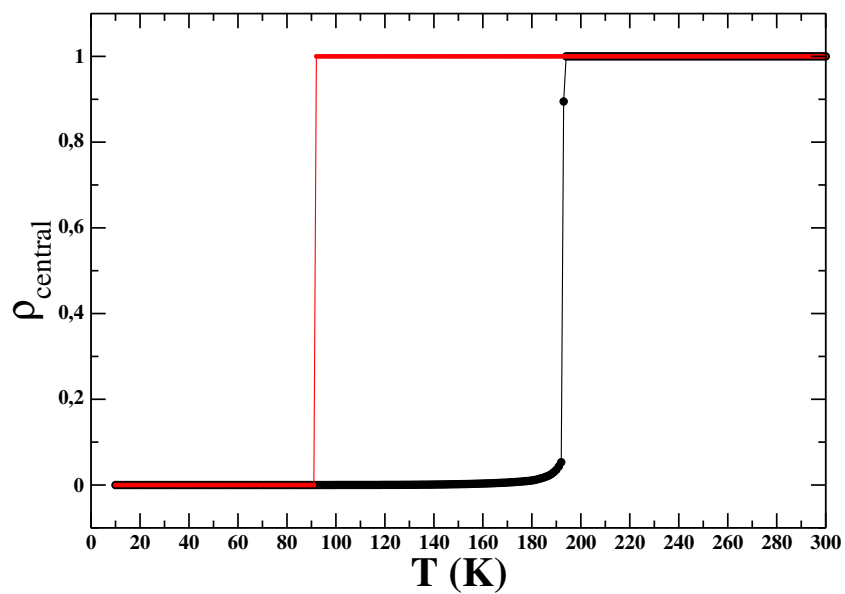


(a) 10x10x26

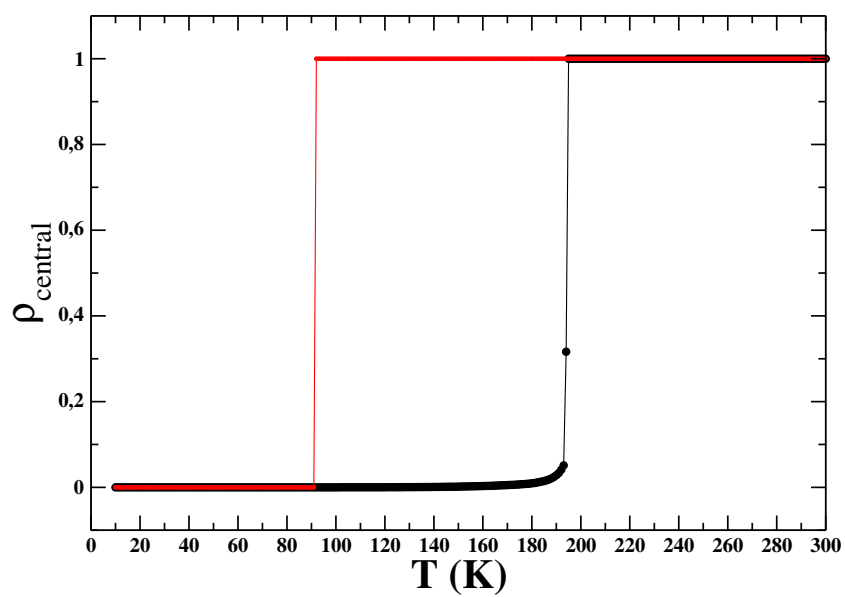


(b) 14x14x26

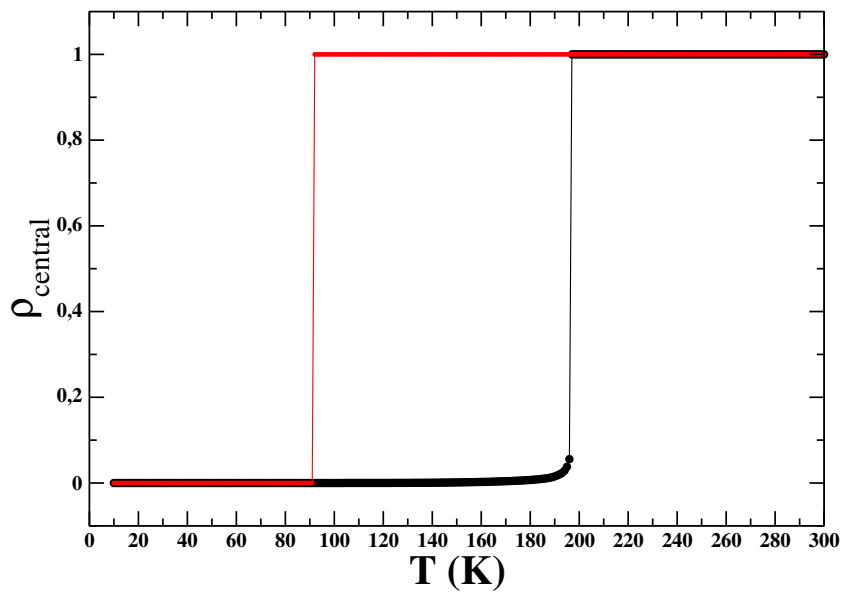
(c)  $18 \times 18 \times 26$ (d)  $22 \times 22 \times 26$



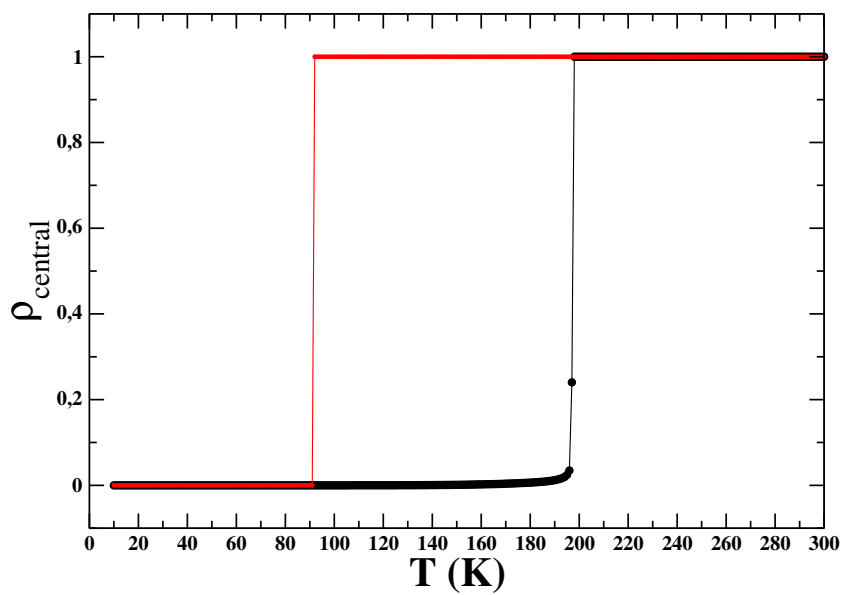
(e) 26x26x26



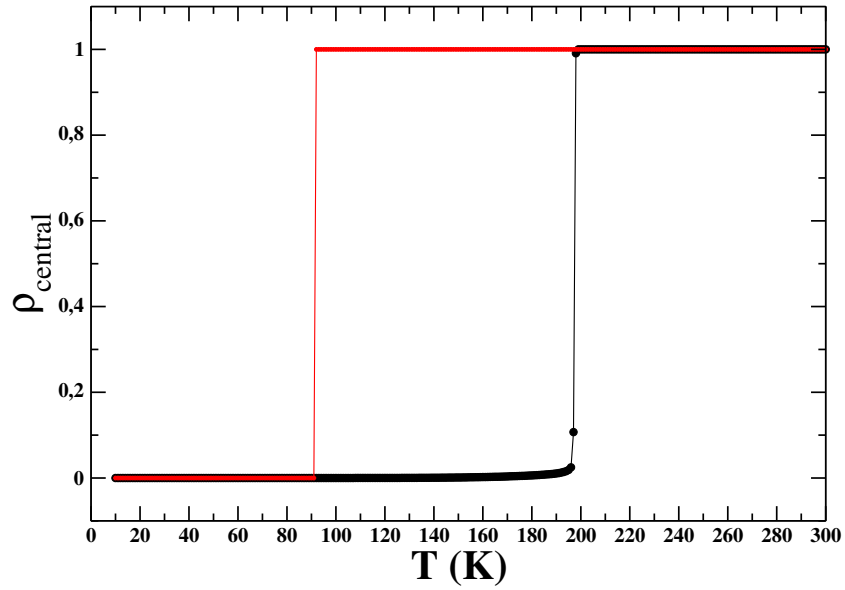
(f) 30x30x26



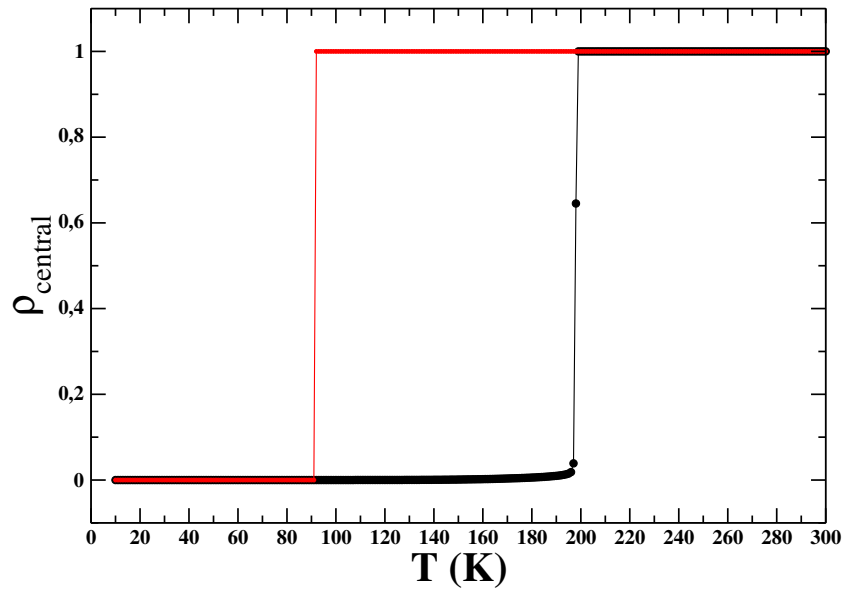
(g) 50x50x26



(h) 70x70x26



(i) 90x90x26



(j) 120x120x26

Figura 4.5:  $\rho_{central}$  versus temperatura para  $W_c = 3$ ,  $L_z = 26$  e (a)  $L_x = L_y = 10$ , (b)  $L_x = L_y = 14$ , (c)  $L_x = L_y = 18$ , (d)  $L_x = L_y = 22$ , (e)  $L_x = L_y = 26$ , (f)  $L_x = L_y = 30$ , (g)  $L_x = L_y = 50$ , (h)  $L_x = L_y = 70$ , (i)  $L_x = L_y = 90$  e (j)  $L_x = L_y = 120$ . A curva em preto refere-se a rota de aquecimento, enquanto que a curva em vermelho remete a rota de resfriamento.

A temperatura de transição, como no caso de  $W_c = 0$ , aumenta com o aumento de

$L_x$ , aproximando-se do resultado *bulk*. Como o sistema é hidrofílico, as temperaturas de transição cristal-fluido são mais baixas do que no caso hidrofóbico,  $W_c = 0$ .

A figura 4.6 ilustra para  $W_c = 3$  e  $L_z = 26$  o aumento da temperatura de transição,  $T_T$ , com o aumento de  $L_x = L_y$ . Observa-se a saturação da curva para tamanhos muito grandes, onde o resultado vai para  $T_T = 197.5$  K.

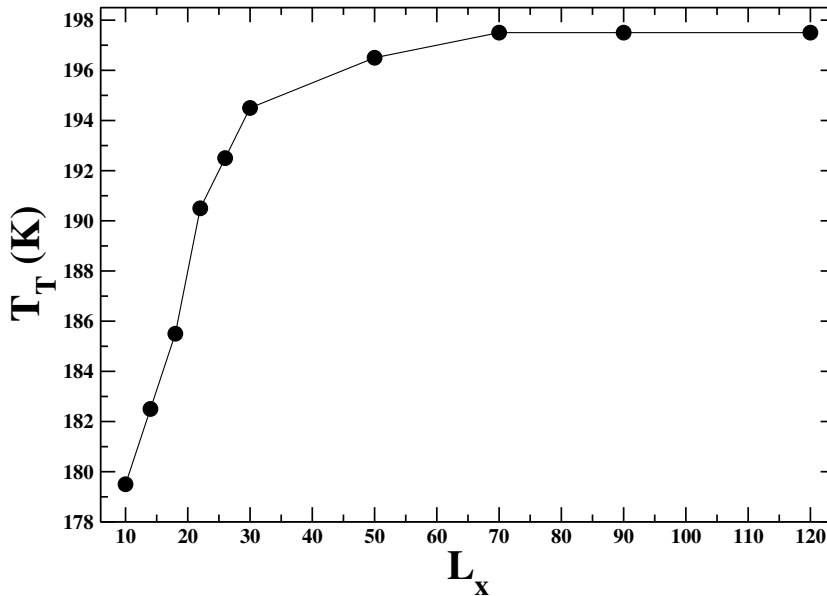
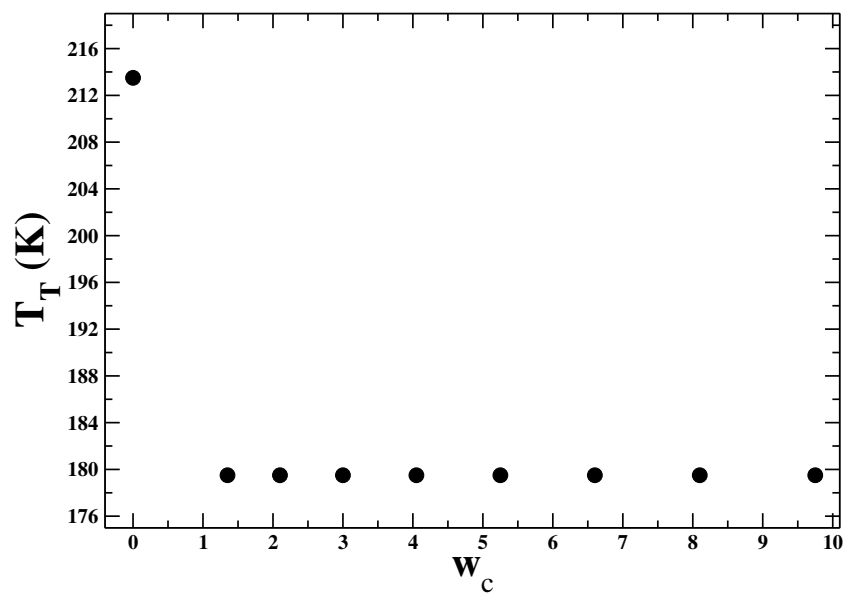


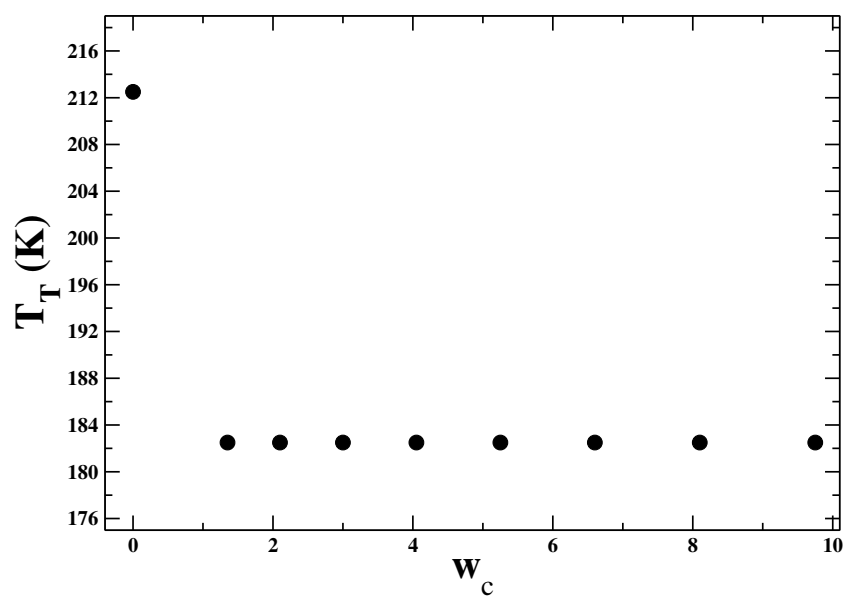
Figura 4.6: Temperatura de transição da água confinada,  $T_T$ (K), em função do diâmetro do canal paralelepípedo,  $L_x$ , para  $W_c = 3$ ,  $L=6.006$  KJ/mol.

Outra informação importante que deve ser enfatizada é o fato de que todas as temperaturas de transição para os diferentes tamanhos do sistema, independentemente do valor de  $W_c$ , ocorrem abaixo da temperatura de transição do *bulk*,  $T_0 = 273.15$  K. A partir da figura (4.6) observa-se a variação na temperatura de transição conforme o aumento do diâmetro do canal, para  $W_c = 3$ , indo desde 179.5 em  $10 \times 10 \times 26$  até 197.5 em  $120 \times 120 \times 26$ , mas sempre abaixo de 273.15 K. Foram analisados outros valores de  $W_c$ , 1.35, 2.10, 4.05, 5.25, 6.60, 8.10 e 9.75, e para todos estes, a  $T_T$  se comportam de maneira semelhante a  $W_c = 3$ . A  $T_T$  não chegará a ser igual a  $T_0$ , mesmo para o caso onde não há influência da camada de líquido entre parede e núcleo (caso em que  $W_c = 0$ ), pois o efeito de confinamento ainda é grande e o calor latente utilizado é ainda relativamente baixo para este modelo. Portanto, é possível afirmar que o confinamento da água em nanotubos paralelepípedos causa um *shift* na temperatura de transição para temperaturas abaixo da temperatura de transição do *bulk*.

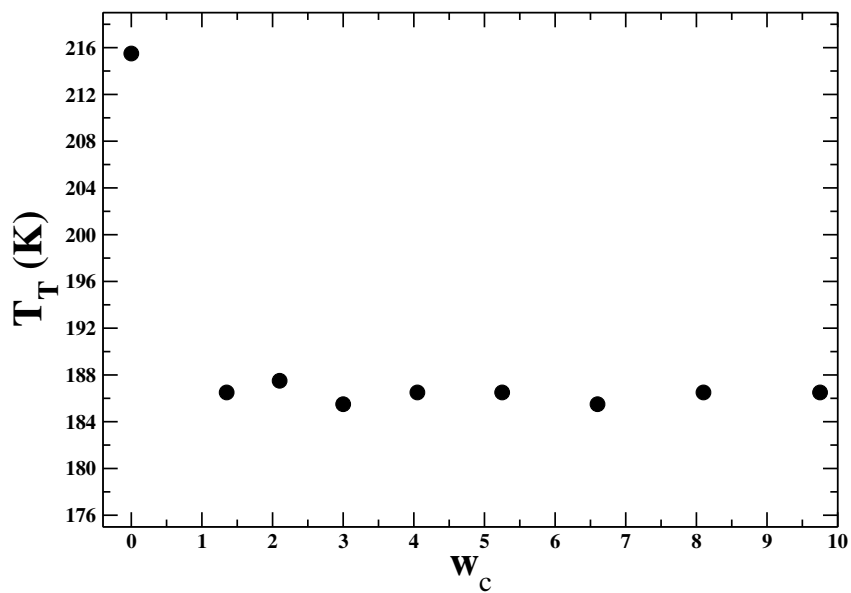
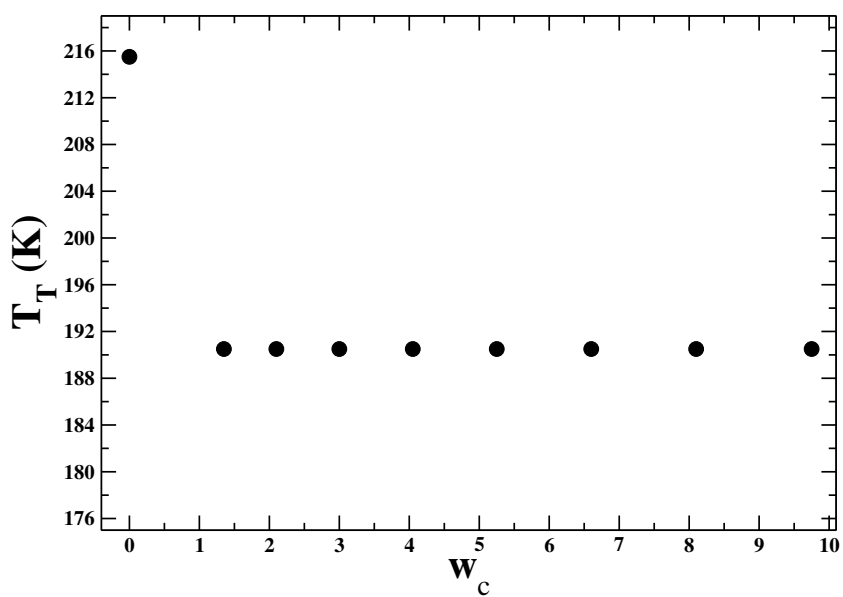
A figura (4.7) mostra o comportamento da  $T_T$  da água confinada em função da variação da magnitude da interação parede-camada de água pré-fundida,  $W_c$ , para diferentes diâmetros do nanoporo, indo de  $10 \times 10 \times 26$  até  $30 \times 30 \times 26$ .



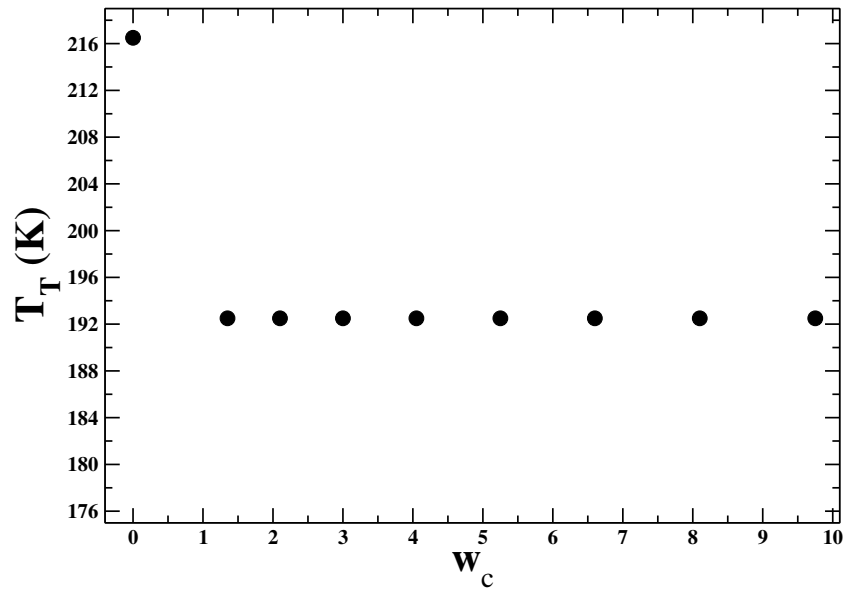
(a) 10x10x26



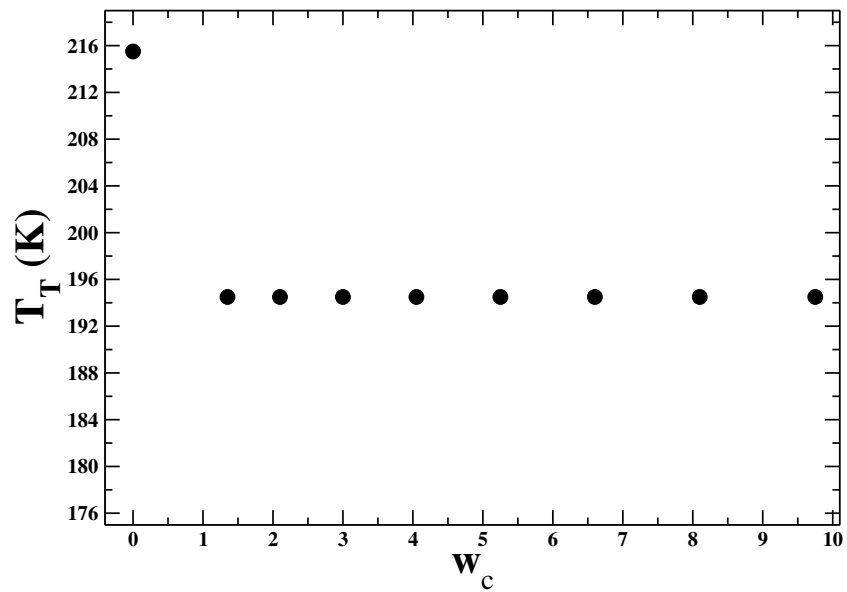
(b) 14x14x26

(c)  $18 \times 18 \times 26$ (d)  $22 \times 22 \times 26$





(e) 26x26x26



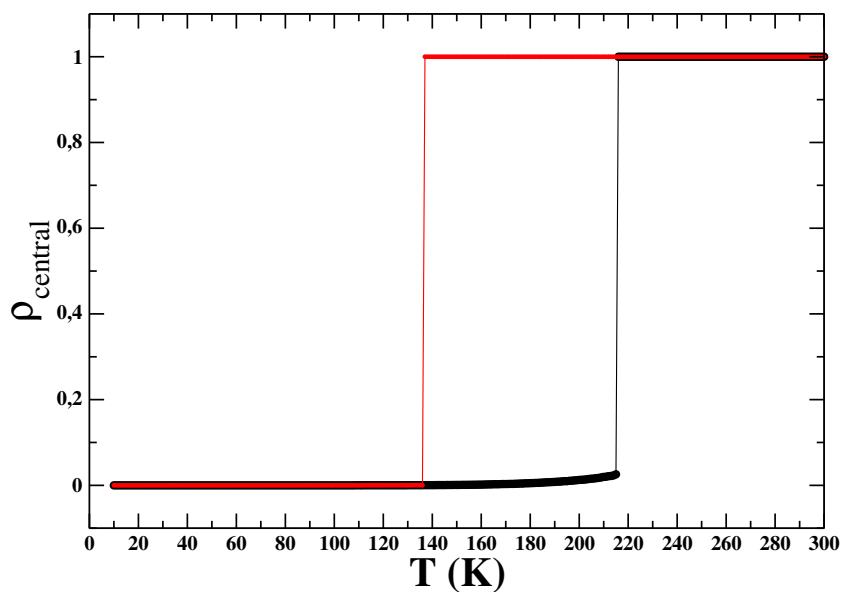
(f) 30x30x26

Figura 4.7: Temperatura de transição da água confinada,  $T_T(K)$ , em função da variação da magnitude da interação parede-camada de água pré-fundida,  $W_c$ , para diferentes diâmetros do nanoporo. Variação do diâmetro nas direções  $x$  e  $y$  enquanto  $z$  é fixo igual a 26 sítios.  $L_x \times L_y \times 26$  indica,  $L_x$  sítios na direção  $x$ ,  $L_y$  sítios na direção  $y$  e 26 sítios na direção  $z$ , exemplo: 10x10x26, 10 sítios em  $x$ , 10 sítios em  $y$  e 26 sítios em  $z$ .

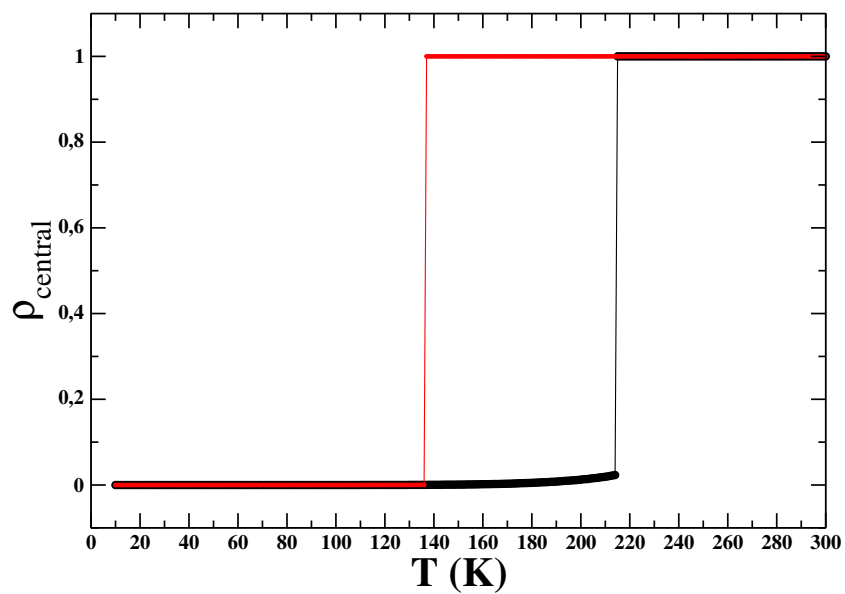
Os gráficos da figura 4.7 mostram que em geral há um comportamento semelhante

para todos os valores de  $W_c$ : aumentando-se o diâmetro do nanoporo, a  $T_T$  aumenta, tendendo a temperatura de transição de equilíbrio do *bulk*,  $T_0$ . Como dito antes, a  $T_T$  não chegará a ser igual a  $T_0$ , mesmo para o caso onde não há influência da camada de líquido entre parede e núcleo (caso em que  $W_c = 0$ ), pois o efeito de confinamento ainda é grande e o calor latente utilizado é ainda relativamente baixo para este modelo. Neste sentido, a figura 4.7 mostra que há dois comportamentos distintos,  $W_c = 0$ , parede hidrofóbica, e  $W_c = 3$ , parede hidrofílica.

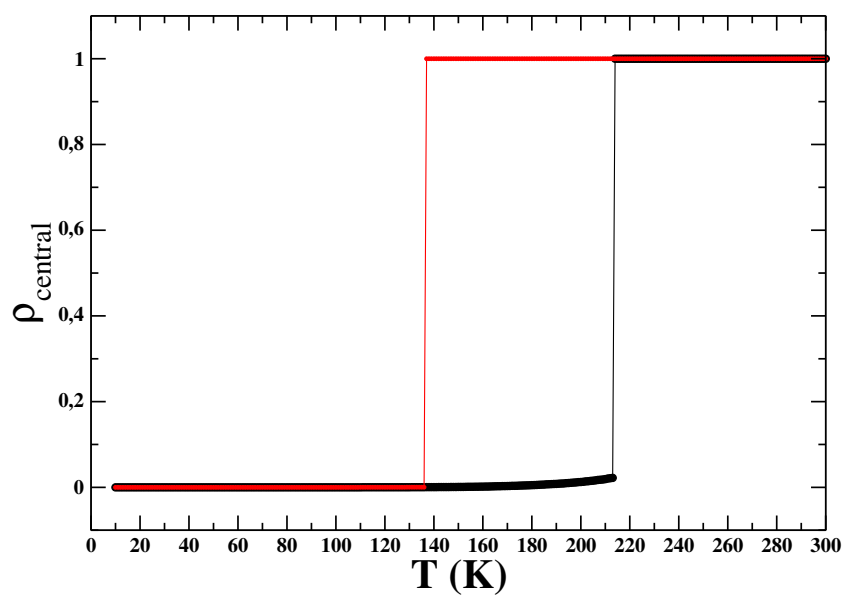
Também foi analisada qual a influência do comprimento do canal na temperatura de transição da água confinada, ou seja a influência no valor da temperatura de transição do aumento do valor de  $L_z$  a  $L_x = L_y$  fixo igual a 14 sítios.



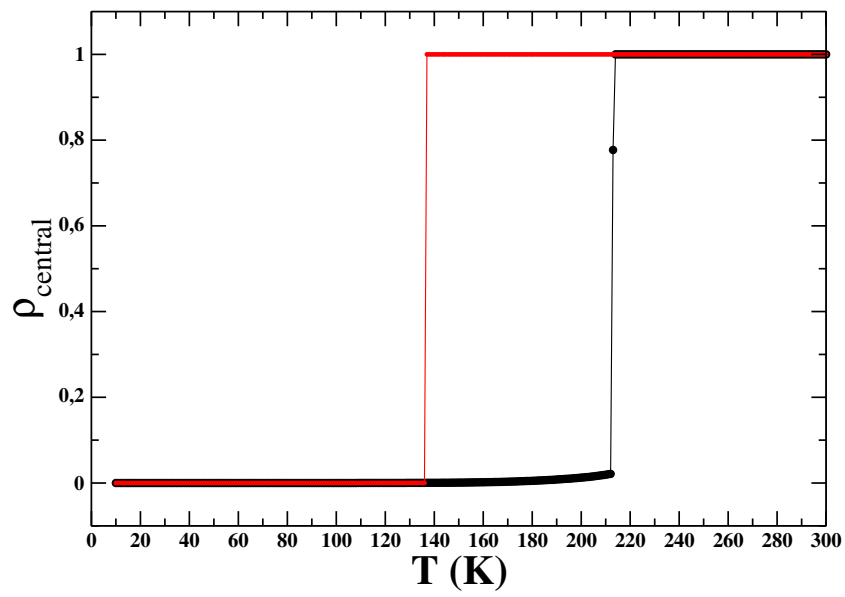
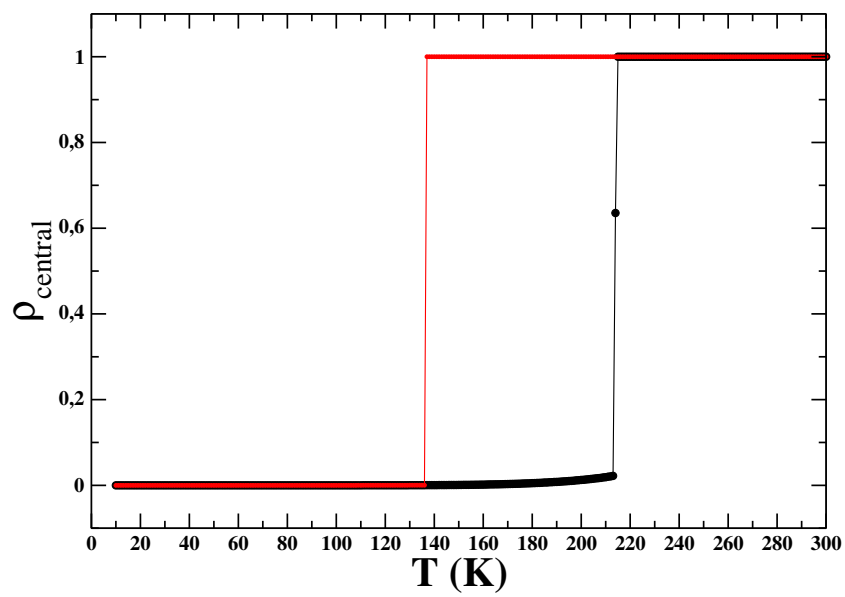
(a) 14x14x14

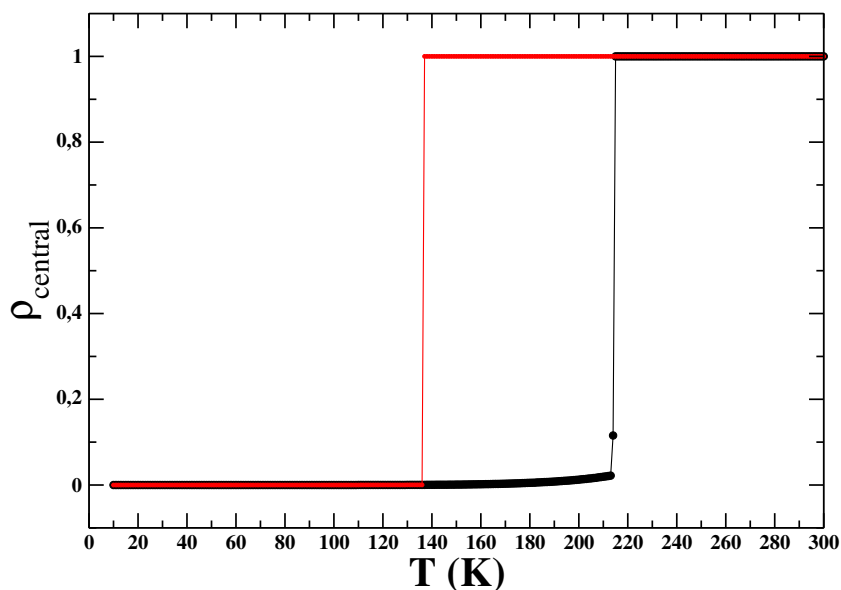


(b) 14x14x18



(c) 14x14x22

(d)  $14 \times 14 \times 26$ (e)  $14 \times 14 \times 30$



(f) 14x14x34

Figura 4.8:  $\rho_{central}$  versus temperatura para  $W_c = 0$ ,  $L_x = 14$  e (a)  $L_z = 14$ , (b)  $L_z = 18$ , (c)  $L_z = 22$ , (d)  $L_z = 26$ , (e)  $L_z = 30$ , (f)  $L_z = 34$ . A curva em preto refere-se a rota de aquecimento, enquanto que a curva em vermelho remete a rota de resfriamento.

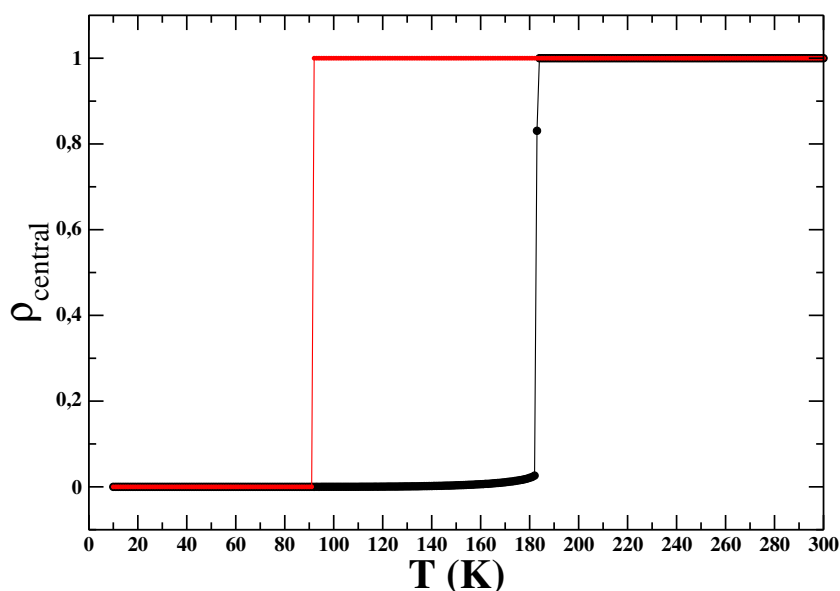


Figura 4.9:  $\rho_{central}$  versus temperatura para  $W_c = 3$ ,  $L_x = L_y = 14$  e  $L_z = 34$ . A curva em preto refere-se a rota de aquecimento, enquanto que a curva em vermelho remete a rota de resfriamento.

Os gráficos da figura 4.8 ilustram o valor de densidade versus temperatura para siste-

mas com diversos valores de  $L_z$ . Observa-se que para  $W_c = 0$  a temperatura de transição pouco é afetada pelo valor de  $L_z$ .

A figura 4.9 ilustra a densidade versus temperatura para  $L_x = L_y = 14$  e  $L_z = 34$  e  $W_c = 3$ . Comparando com o valor para  $L_x = L_y = 14$  e  $L_z = 26$ , ilustrado na figura 4.5(b), nota-se que também para o caso hidrofílico, o valor de  $L_z$  tem pouco efeito na temperatura de transição,  $T_T$ .

Foram analisados outros valores de  $W_c$ , 1.35, 2.10, 4.05, 5.25, 6.60, 8.10 e 9.75, e para todos estes, a  $T_T$  se comportam de maneira semelhante a  $W_c = 3$ . Assim, o que se observa é que ampliar o efeito do confinamento ao aumentar o tamanho do nanoporo, mantendo-se constante o diâmetro do canal, não tem influência alguma na  $T_T$ , como mostrado na figura (4.10). A razão do efeito não relevante para estas variações de  $L_z$  é que o aumento de  $L_z$  implica tanto em aproximar-se do limite termodinâmico, o que favorece uma transição em  $T_0$  quanto um aumento da interação com a parede, o que favorece uma transição abaixo de  $T_0$ . Há nestes caso, um cancelamento de efeito.

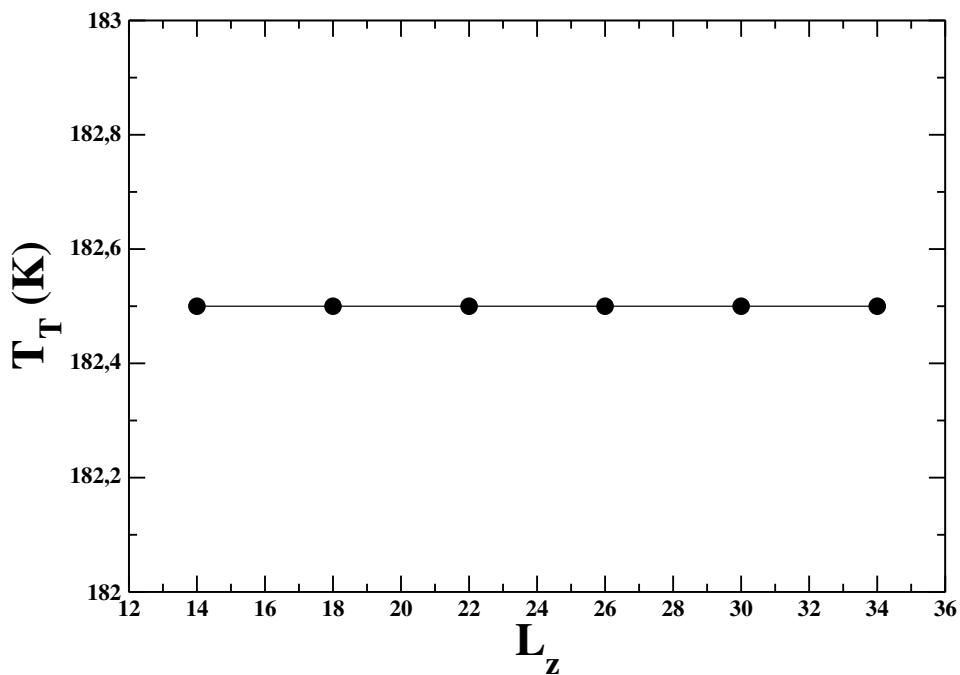
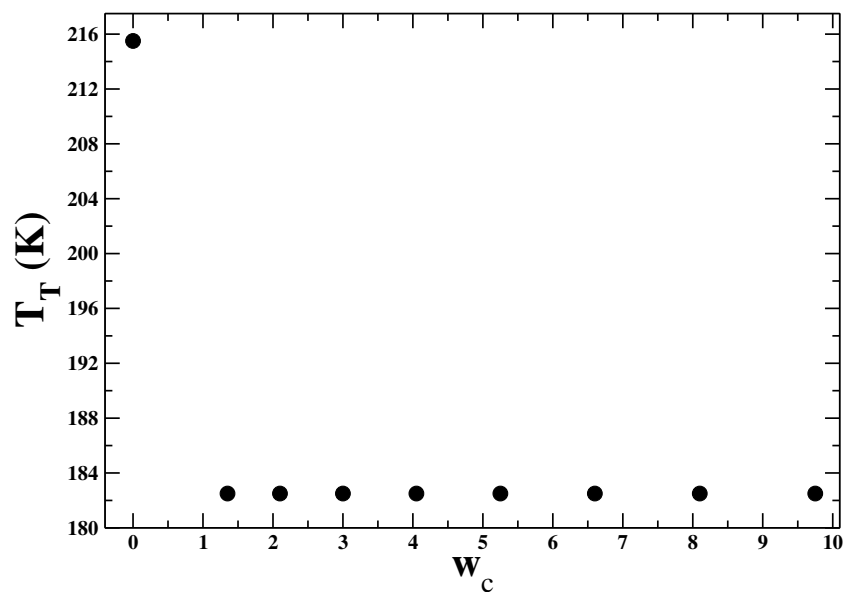
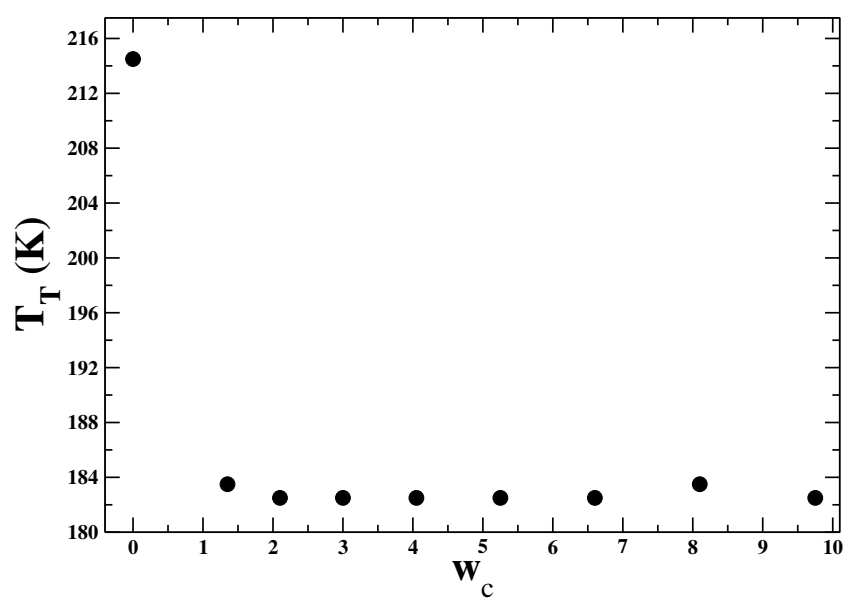


Figura 4.10: Temperatura de transição da água confinada dada em Kelvin,  $T_T$ (K), em função do comprimento do canal paralelepíptico,  $L_z$ , para magnitude da interação parede-camada de líquido pré-fundido não nula,  $W_c = 3$  e  $L = 6.006$  kJ/mol.

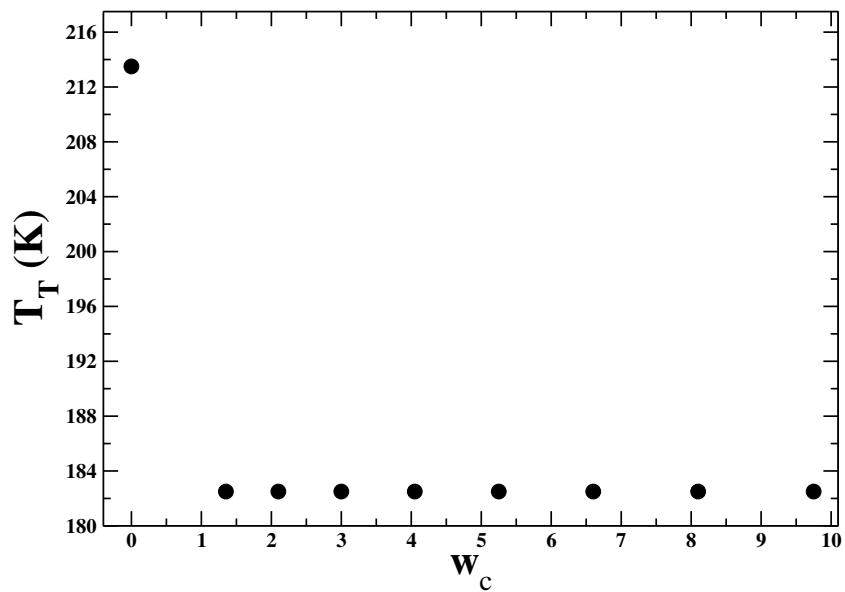
A figura (4.11) mostra o comportamento da  $T_T$  da água confinada em função da variação da magnitude da interação parede-camada de água pré-fundida,  $W_c$ , para diferentes extensões do nanoporo, indo de 14x14x14 até 14x14x34.



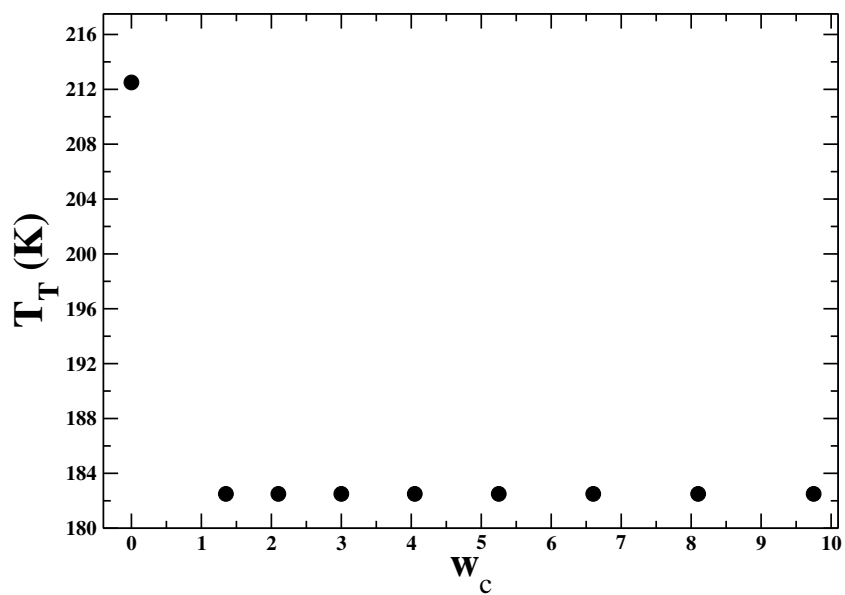
(a) 14x14x14



(b) 14x14x18

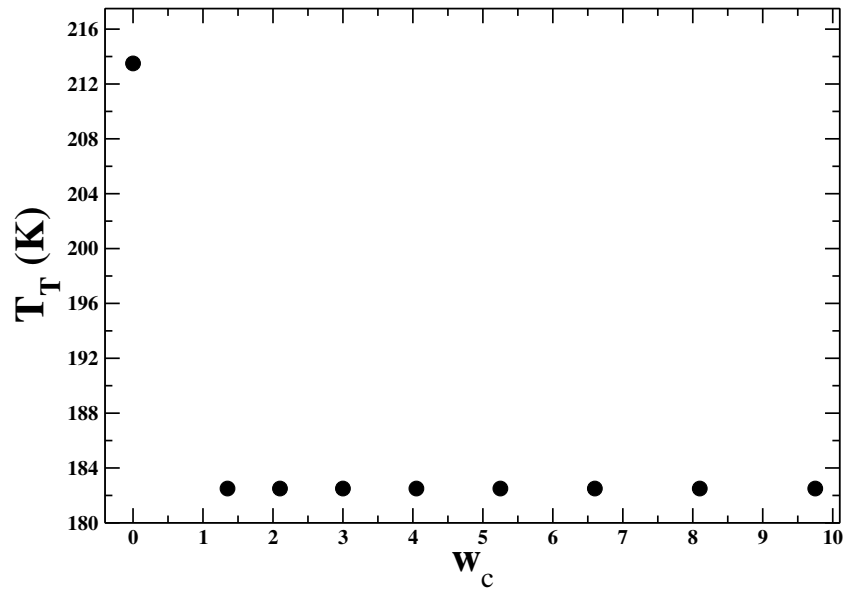


(c) 14x14x22

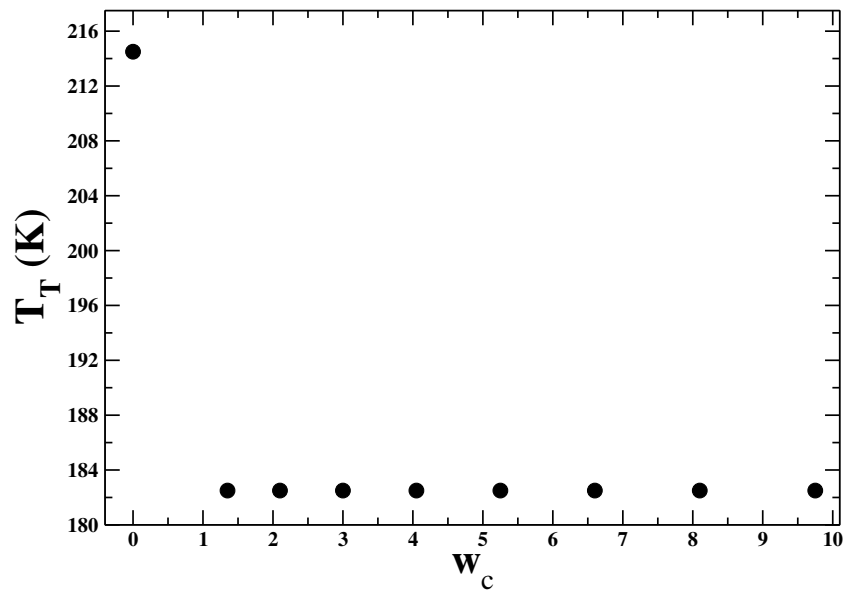


(d) 14x14x26





(e) 14x14x30



(f) 14x14x34

Figura 4.11: Temperatura de transição da água confinada dada em Kelvin,  $T_T$ (K), em função de magnitude da interação parede-camada de líquido pré-fundido,  $W_c$ , para diferentes tamanhos na direção  $z$ , enquanto  $x$  e  $y$  são fixos iguais a 14.  $14 \times 14 \times L_z$  indica, 14 sítios na direção  $x$ , 14 sítios na direção  $y$  e  $L_z$  sítios na direção  $z$ , exemplo:  $14 \times 14 \times 14$ , 14 sítios em  $x$ , 14 sítios em  $y$  e 14 sítios em  $z$ .

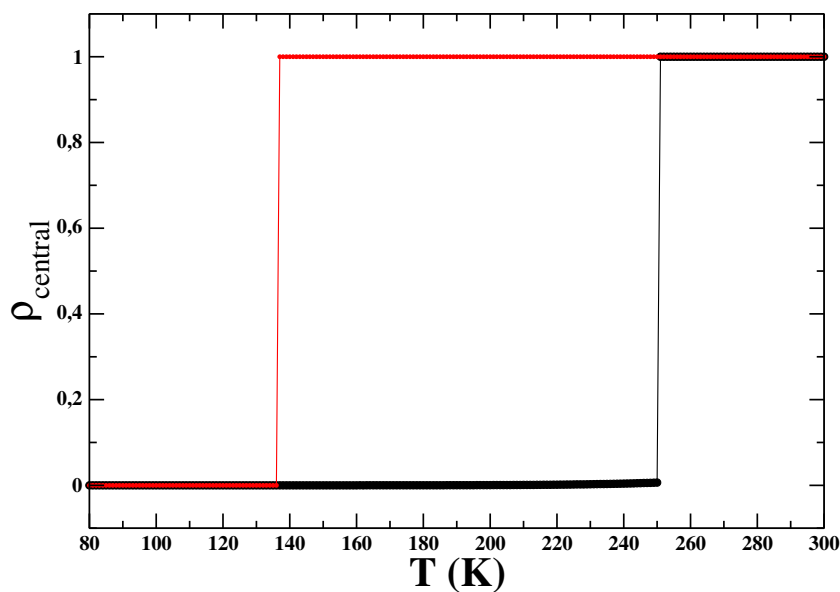
Os gráficos da figura 4.11 mostram que em geral um comportamento semelhante para

todos os valores de  $W_c$ , desde que diferentes de zero: aumentando-se o tamanho do nanoporo, a  $T_T$  não muda. Assim, o que se observa é que ampliar o efeito do confinamento ao aumentar o tamanho do nanoporo, para diferentes valores de  $W_c$ , mantendo-se constante o diâmetro do canal, não tem influência alguma na  $T_T$ .

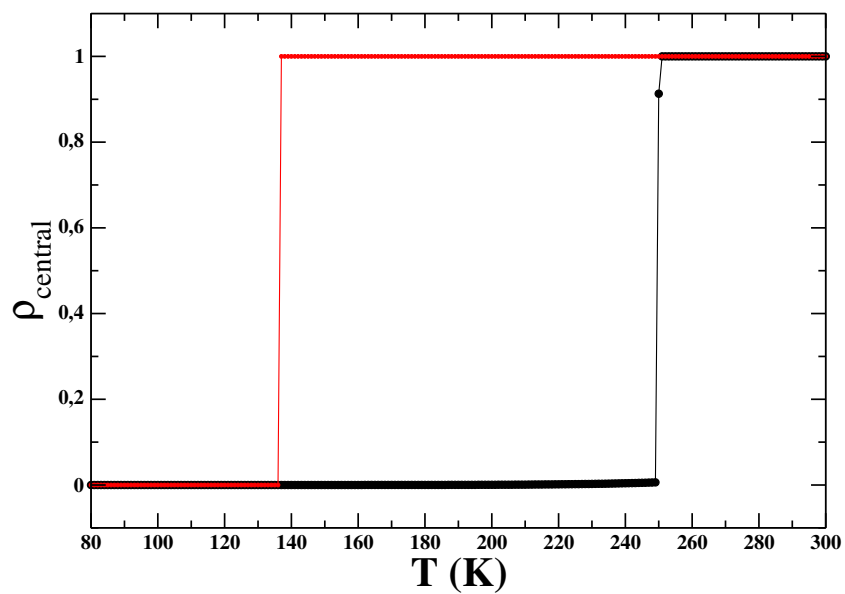
## 4.2 Transição Fluido-Cristal para Calor Latente de 10 kJ/mol

Nesta segunda parte do trabalho, realiza-se simulações de Monte Carlo para o sistema ilustrado nas figuras 2.6 e 2.7. Agora o calor latente usado está de acordo com o empregado em trabalhos anteriores [64], o qual é 10 kJ/mol. O uso de um calor latente mais elevado que o da água se justifica por se tratar de um modelo que está em uma caixa cúbica com menor número de graus de liberdade do que a água.

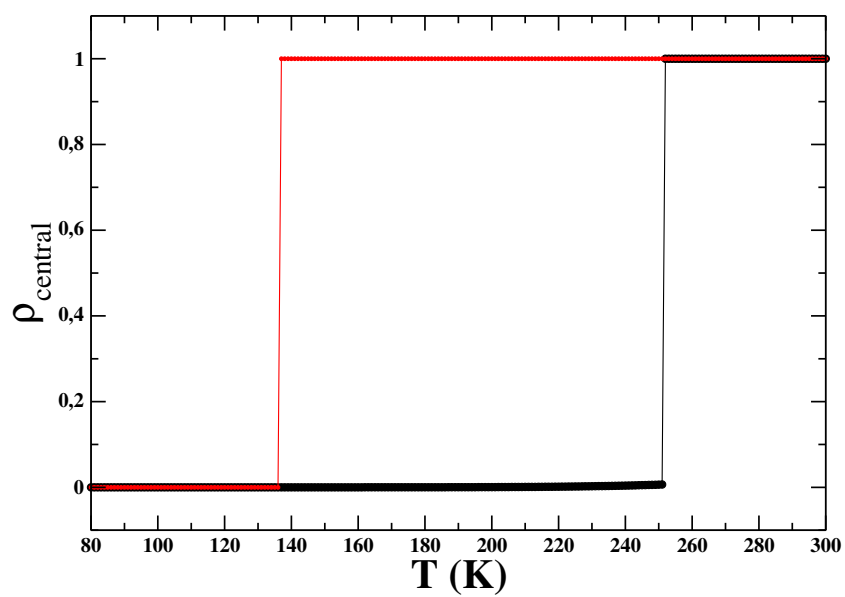
A figura 4.12 ilustra a densidade central versus temperatura para  $L_z = 26$  e variando  $L_x = L_y = 14, 26, 50, 70, 90$  e  $120$  e  $W_c = 0$ , mostrando um pequeno aumento da temperatura de transição com o aumento do raio do poro para paredes hidrofóbicas. A temperatura de transição é mais elevada do que o observado na seção anterior para calor latente menor.



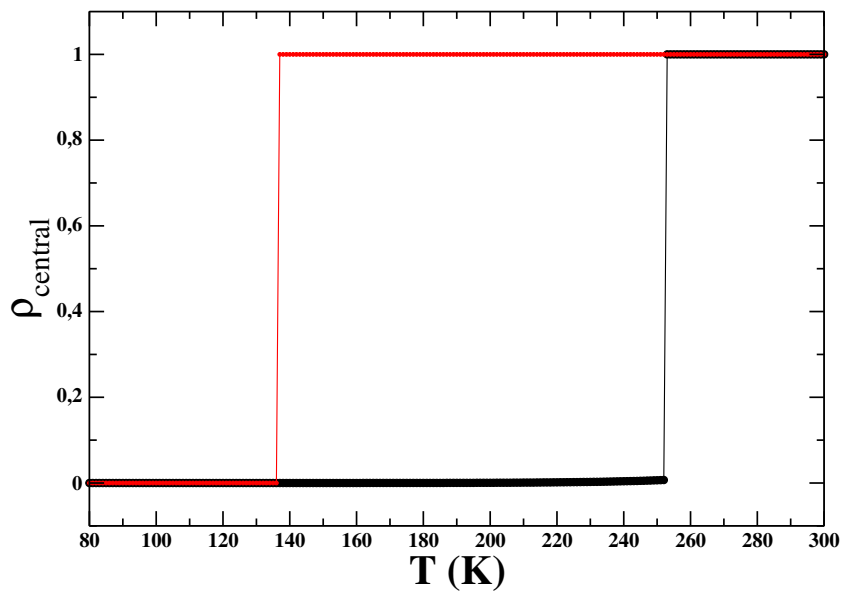
(a) 14x14x26



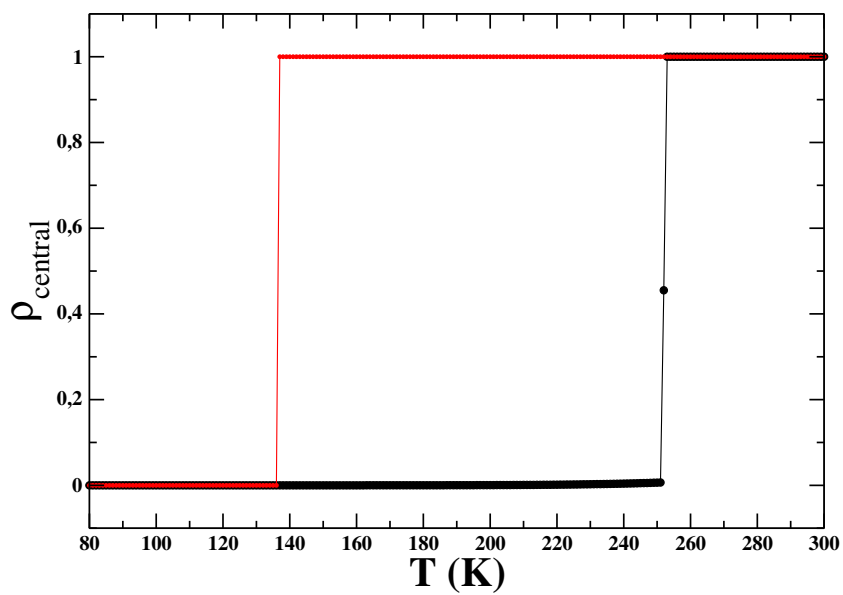
(b)  $26 \times 26 \times 26$



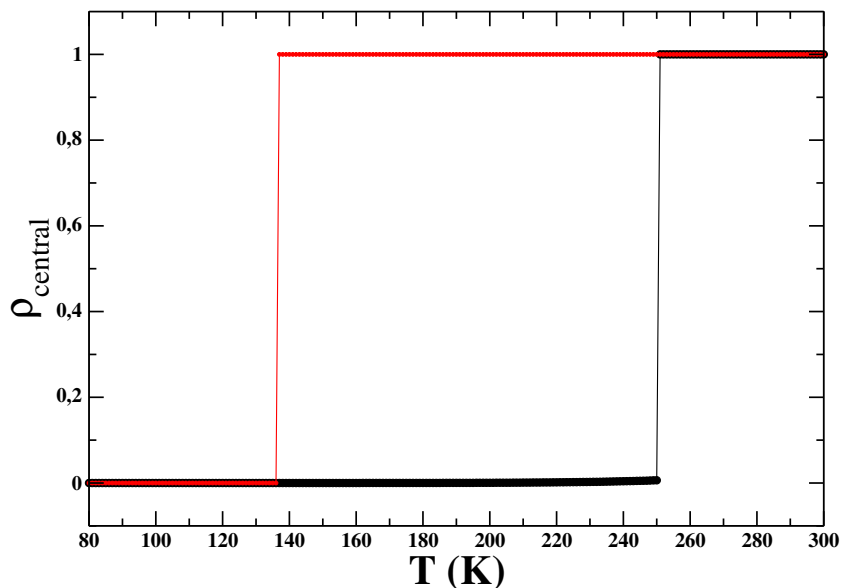
(c)  $50 \times 50 \times 26$



(d) 70x70x26



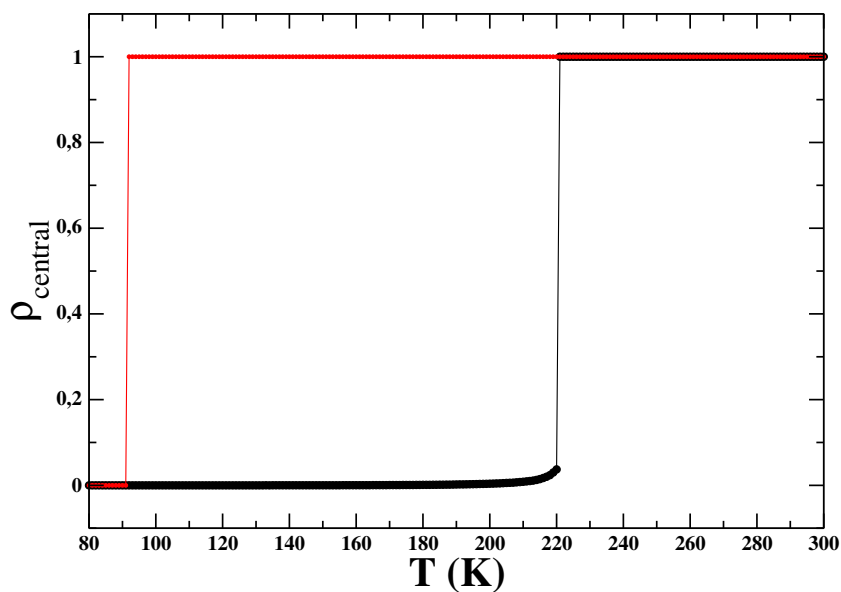
(e) 90x90x26



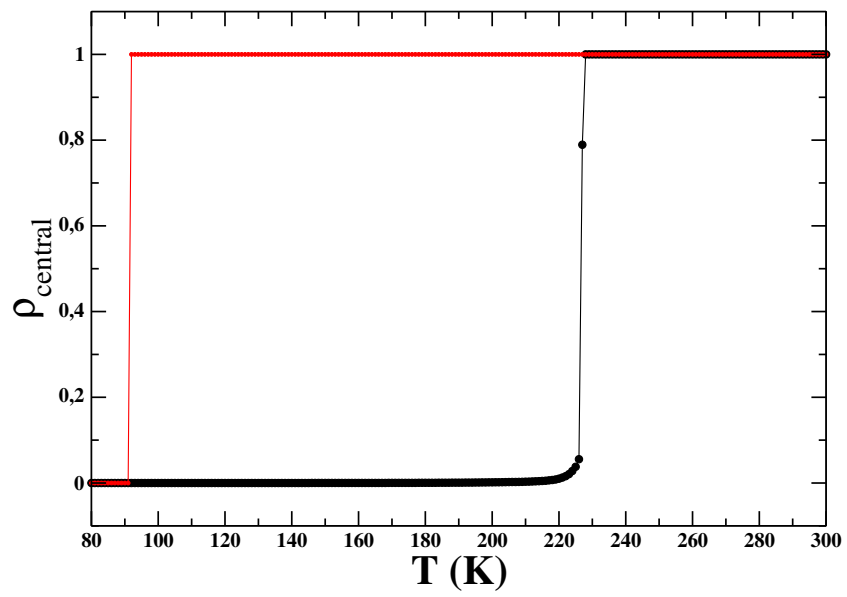
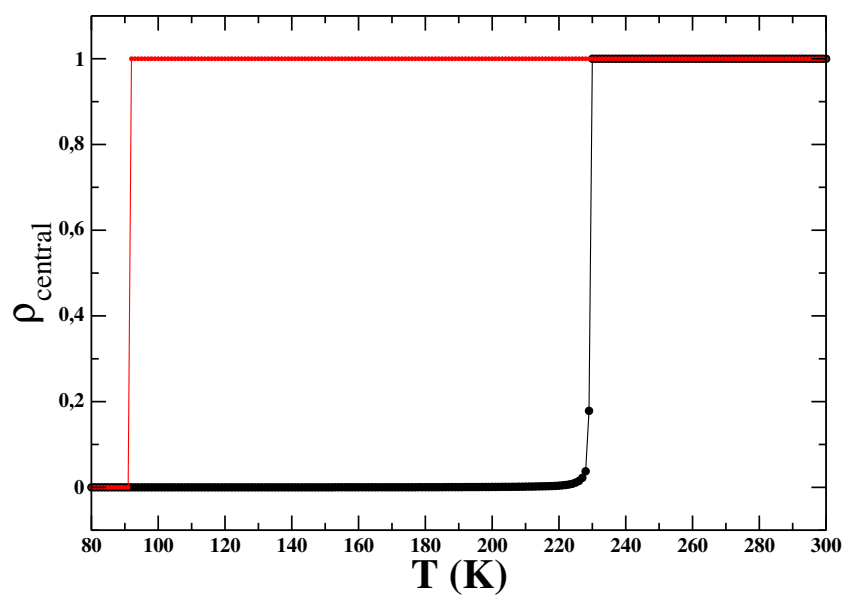
(f) 120x120x26

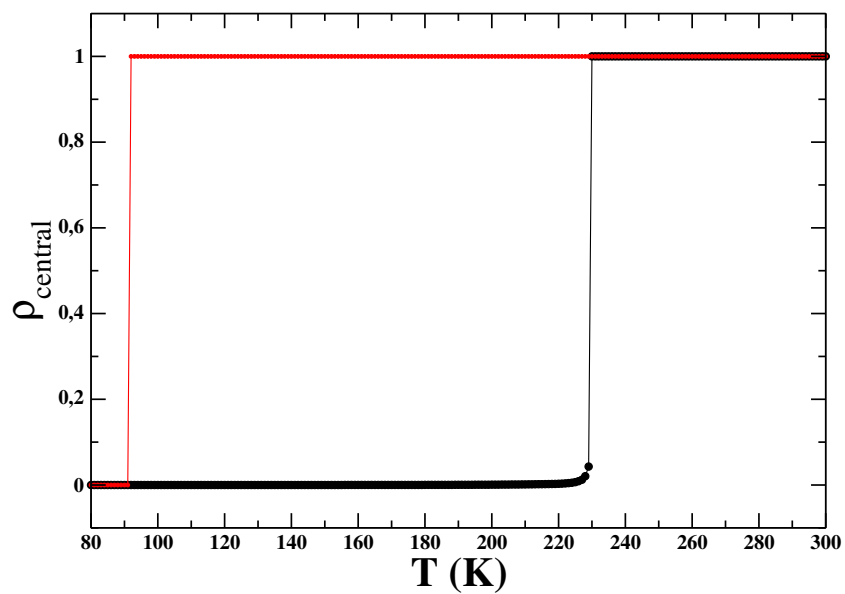
Figura 4.12:  $\rho_{central}$  versus temperatura para  $W_c = 0$ ,  $L_z = 26$  e e (a)  $L_x = L_y = 14$ , (b)  $L_x = L_y = 26$ , (c)  $L_x = L_y = 50$ , (d)  $L_x = L_y = 70$ , (e)  $L_x = L_y = 90$  e (f)  $L_x = L_y = 120$ . A curva em preto refere-se a rota de aquecimento, enquanto que a curva em vermelho remete a rota de resfriamento.

A figura (4.13) mostra os diagramas de fases da água confinada em nanoporos paralelepípedicos,  $\rho_{central}$ , em função da temperatura da água confinada nos nanoporos, para  $W_c = 3$ ,  $L_z = 26$  e variando  $L_x = L_y = 14, 26, 50, 70, 90$  e 120.

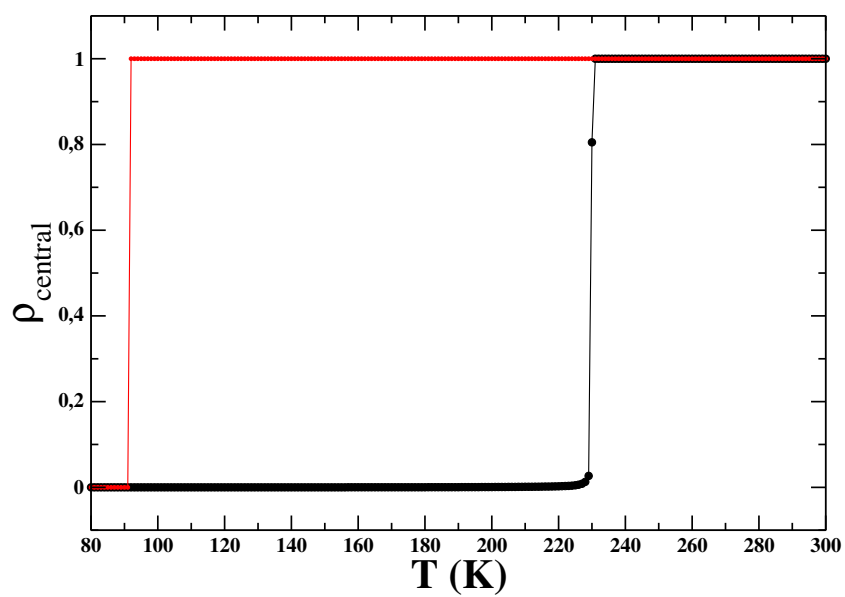


(a) 14x14x26

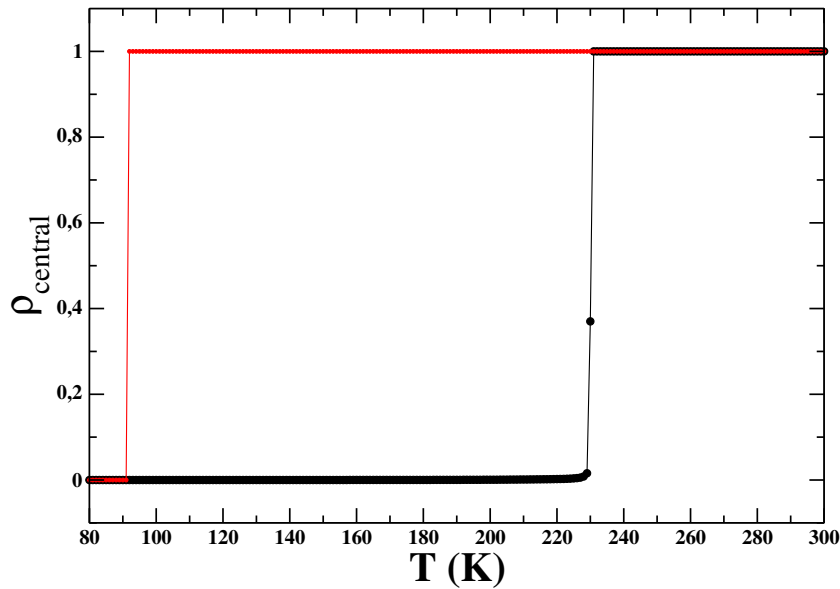
(b)  $26 \times 26 \times 26$ (c)  $50 \times 50 \times 26$



(d)  $70 \times 70 \times 26$



(e)  $90 \times 90 \times 26$



(f) 120x120x26

Figura 4.13:  $\rho_{central}$  versus temperatura para  $W_c = 3$ ,  $L_z = 26$  e (a)  $L_x = L_y = 14$ , (b)  $L_x = L_y = 26$ , (c)  $L_x = L_y = 50$ , (d)  $L_x = L_y = 70$ , (e)  $L_x = L_y = 90$  e (f)  $L_x = L_y = 120$ . A curva em preto refere-se a rota de aquecimento, enquanto que a curva em vermelho remete a rota de resfriamento.

Os gráficos da figura 4.13 mostram que a temperatura de transição,  $T_T$ , aumenta acentuadamente com o aumento de  $L_x$ , aproximando-se do resultado *bulk*. Como dito anteriormente, para o caso do sistema hidrofílico, as temperaturas de transição cristal-fluido são mais baixas do que para um sistema hidrofóbico,  $W_c = 0$ .

Foi analisado o comportamento da temperatura de transição em função do aumento de  $L_x = L_y$ , para  $W_c = 3$  e  $L_z = 26$  na figura 4.14. Para um tamanho bem grande, 120x120x26, o resultado vai para  $T_T = 230.5$  K. Mais uma vez, assim como ocorreu para  $L=6.006$  kJ/mol, observou-se que todas as temperaturas de transição para os diferentes tamanhos do sistema, independentemente do valor de  $W_c$ , ocorrem abaixo da temperatura de transição do *bulk*,  $T_0 = 273.15$  K. A  $T_T$  não chegará a ser igual a  $T_0$ , mesmo para o caso onde não há influência da camada de líquido entre parede e núcleo (caso em que  $W_c = 0$ ), pois o efeito de confinamento ainda é grande e o calor latente utilizado ainda continuo sendo relativamente baixo para este modelo. Portanto, é possível afirmar que o confinamento da água em nanotubos paralelepípedicos causa uma variação na temperatura de transição para temperaturas abaixo da temperatura de transição do sistema não confinado, assim como era para o caso de  $L=6.006$  kJ/mol. Esta temperatura é, no entanto, mais elevada do que no caso de  $L=6.006$  kJ/mol.



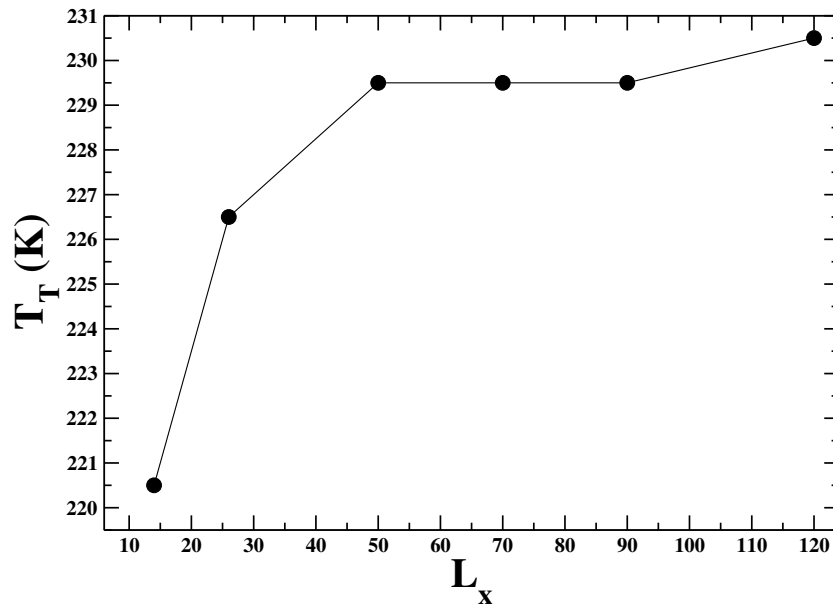
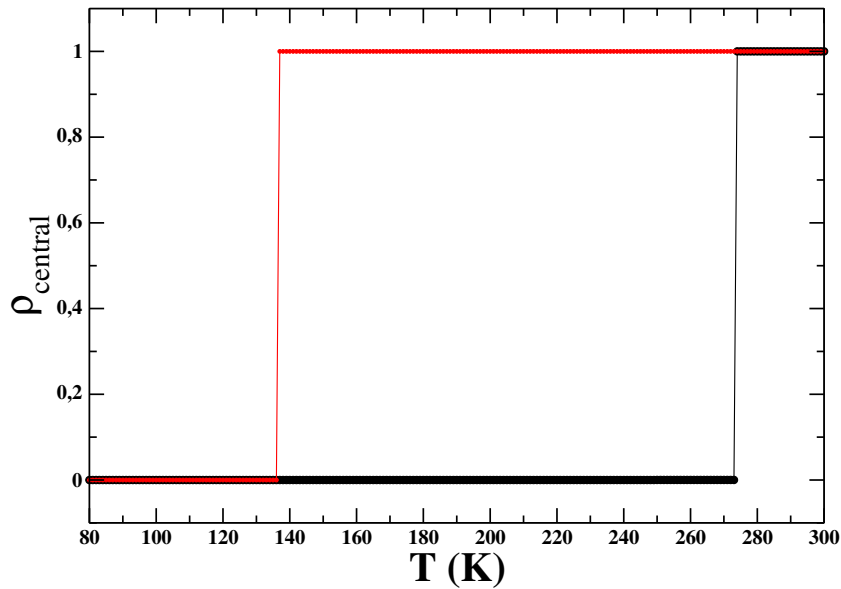


Figura 4.14: Temperatura de transição da água confinada,  $T_T$ (K), em função do diâmetro do canal paralelepípedo,  $L_x = L_y$ , para  $W_c = 3$ ,  $L = 10$  KJ/mol.

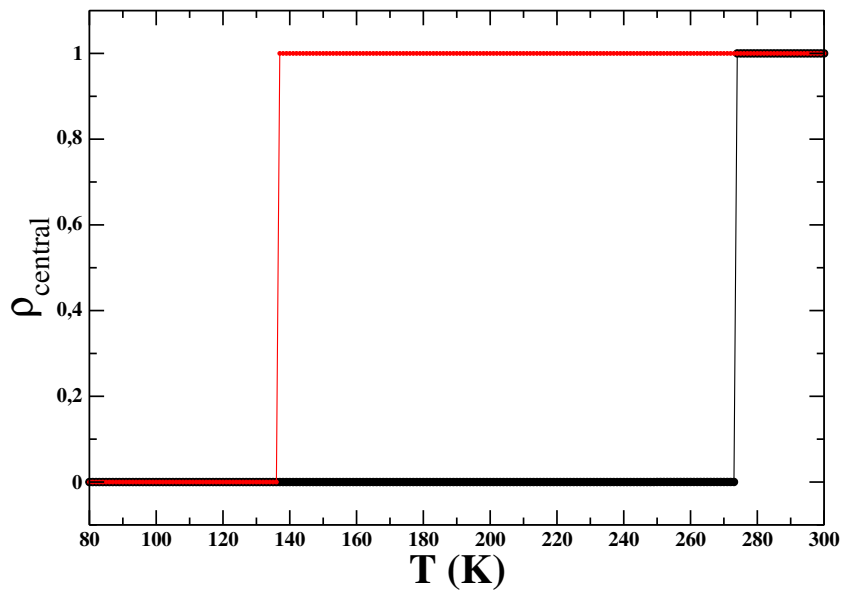
### 4.3 Transição Fluido-Cristal para Calor Latente de 20 kJ/mol

Simulações de Monte Carlo foram realizadas ainda para o sistema mostrado nas figuras 2.6 e 2.7, nesta terceira parte do trabalho, para um calor latente igual a 20 kJ/mol, empregado em estudos anteriores [64].

Investigou-se a densidade central versus temperatura para  $L_z = 26$  e variando  $L_x = L_y = 14, 26, 50, 70, 90$  e  $120$  e  $W_c = 0$ . Como, para os diferentes diâmetro do nanoporo, o comportamento da histerese foi semelhante, apresentam-se na figura 4.15 as curvas de histerese para os tamanhos de  $14 \times 14 \times 26$  e  $120 \times 120 \times 26$  como ilustração.



(a) 14x14x26



(b) 120x120x26

Figura 4.15:  $\rho_{central}$  versus temperatura para  $W_c = 0$ ,  $L_z = 26$  e (a)  $L_x = L_y = 14$  e (b)  $L_x = L_y = 120$ . A curva em preto refere-se a rota de aquecimento, enquanto que a curva em vermelho remete a rota de resfriamento.

Da figura 4.15, que ilustra o caso hidrofóbico,  $W_c = 0$ , o que se observa é que a histerese permanece imutável a medida que se aumenta o diâmetro do canal, mantendo-se o comprimento do canal fixo, com temperatura de transição fixa igual a 273.5 K,

como mostrado na figura 4.16. Assim, o que se conclui é que para o caso do sistema hidrofóbico,  $W_c = 0$ , e para valor de calor latente igual a 20 KJ/mol, a temperatura de transição atinge, aproximadamente, o valor da temperatura de transição de equilíbrio da água *bulk*,  $T_T = 273.5$  K, sendo  $T_0 = 273.15$  K, mesmo para sistema relativamente pequeno,  $14 \times 14 \times 26$ .

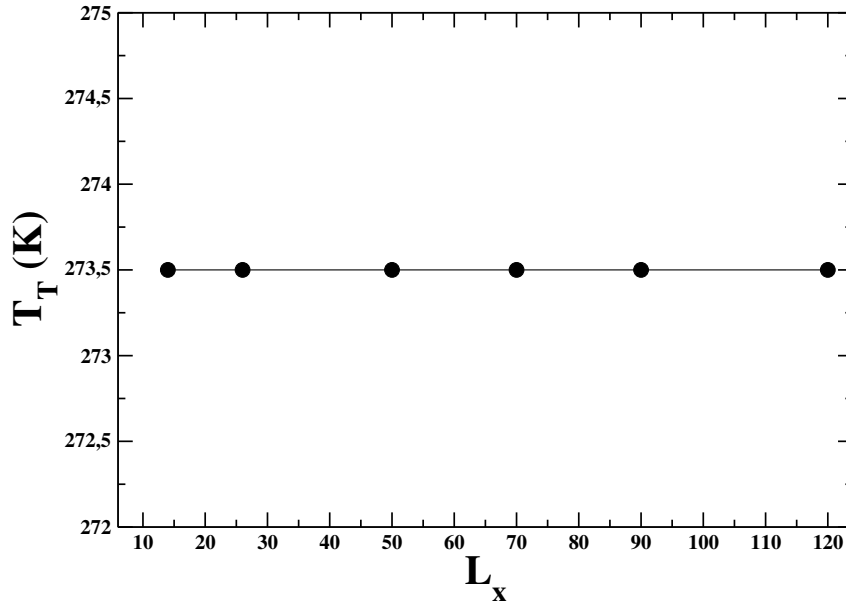
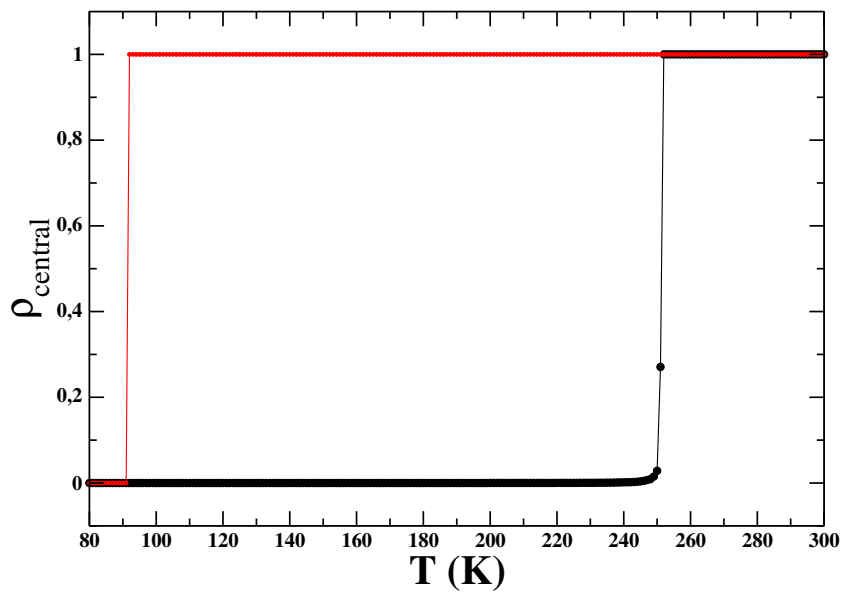
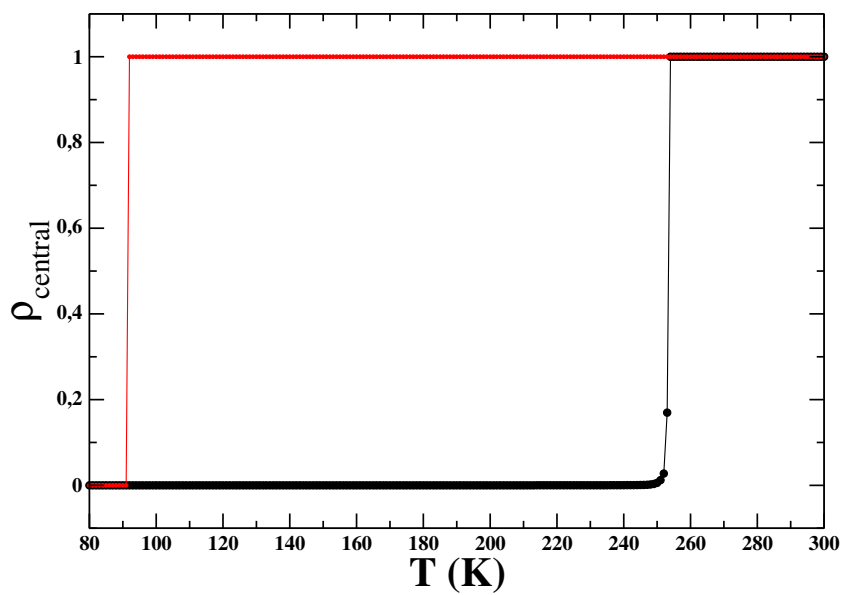
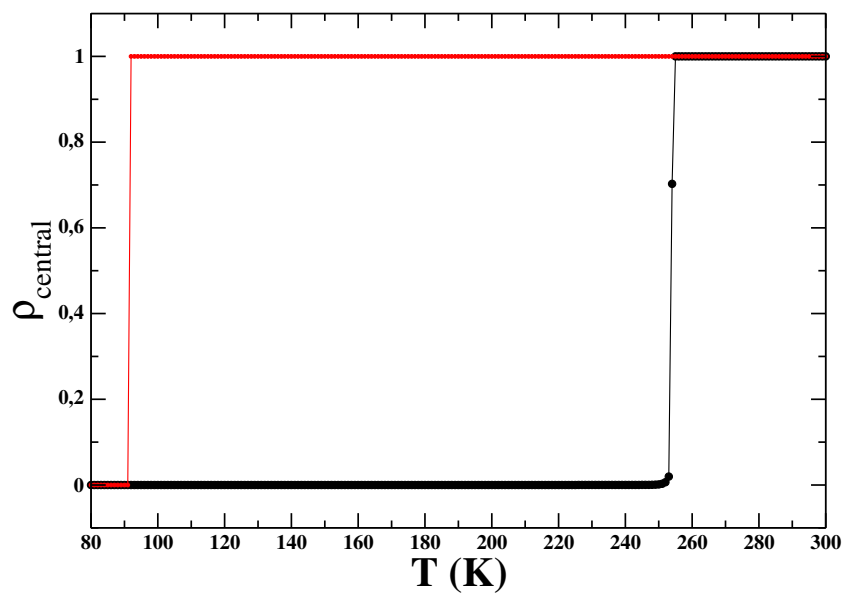


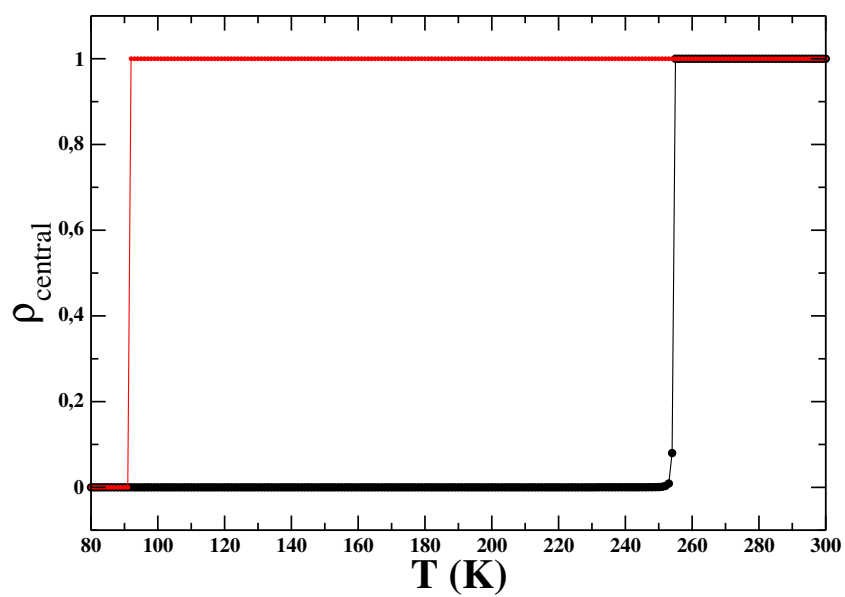
Figura 4.16: Temperatura de transição da água confinada,  $T_T$ (K), em função do diâmetro do canal paralelepípedo,  $L_x = L_y$ , para  $W_c = 0$ ,  $L_z = 26$  e  $L = 20$  kJ/mol.

A figura (4.16) mostra os diagramas de fases da água confinada em nanoporos paralelepípedos,  $\rho_{central}$ , em função da temperatura da água confinada nos nanoporos, para  $W_c = 0$ ,  $L_z = 26$  e variando  $L_x = L_y = 14, 26, 50, 70, 90$  e  $120$ , identificando que o sistema, para este calor latente e  $W_c = 0$ , atinge o valor de *bulk*. Este resultado implica que para um calor latente tão elevado, o sistema responde mais ao banho térmico, representado pelo reservatório, do que aos efeitos de confinamento.

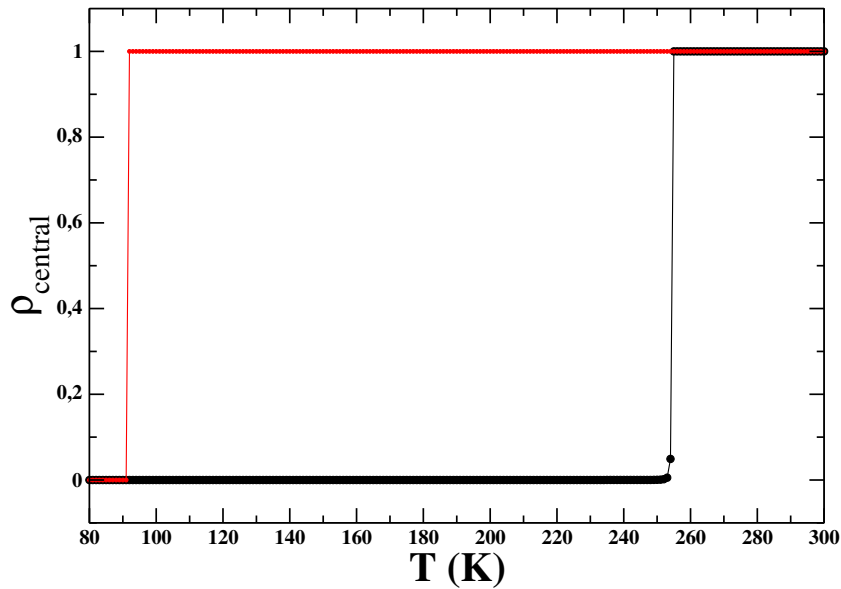
(a)  $14 \times 14 \times 26$ (b)  $26 \times 26 \times 26$



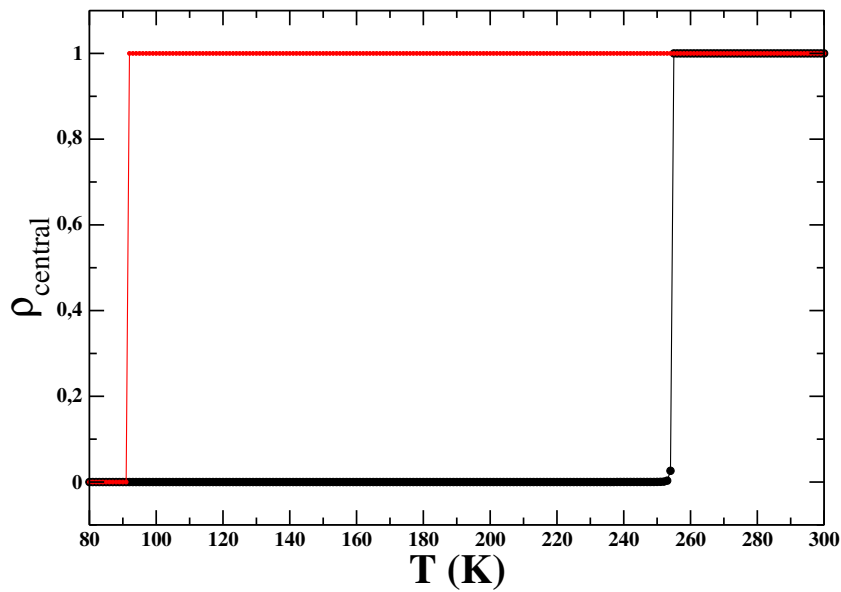
(c)  $50 \times 50 \times 26$



(d)  $70 \times 70 \times 26$



(e) 90x90x26



(f) 120x120x26

Figura 4.17:  $\rho_{central}$  versus temperatura para  $W_c = 3$ ,  $L_z = 26$  e (a)  $L_x = L_y = 14$ , (b)  $L_x = L_y = 26$ , (c)  $L_x = L_y = 50$ , (d)  $L_x = L_y = 70$ , (e)  $L_x = L_y = 90$  e (f)  $L_x = L_y = 120$ . A curva em preto refere-se a rota de aquecimento, enquanto que a curva em vermelho remete a rota de resfriamento.

A figura 4.17 ilustra a densidade versus temperatura para  $W_c = 3$ , caso hidrofílico,  $L_z = 26$  e  $L_x = L_y = 14, 26, 50, 70, 90$  e  $120$ . Neste caso, diferentemente do caso em

que  $W_c = 0$ , ocorre uma diminuição da temperatura de transição com relação a do *bulk*. Esta variação se aproxima do valor de *bulk* com o aumento do tamanho do sistema. Esta diferença entre  $W_c = 0$  e  $W_c = 3$ , se deve ao fato de que, para este calor latente elevado, o efeito da variação de temperatura com o tamanho ser provocado pela interação com a parede.

A figura 4.14 mostra o comportamento da temperatura de transição em função do aumento de  $L_x = L_y$ , para  $W_c = 3$  e  $L_z = 26$ . Para um tamanho bem grande, 120x120x26, o resultado vai para  $T_T = 254.5$  K. Mais uma vez, assim como ocorreu para  $L=6.006$  kJ/mol e  $L=10$  kJ/mol, observou-se que todas as temperaturas de transição para os diferentes tamanhos do sistema ocorrem abaixo da temperatura de transição do *bulk*,  $T_0 = 273.15$  K. A  $T_T$  não chega a ser igual a  $T_0$  pois o efeito de confinamento ainda é grande e o calor latente utilizado ainda continuo sendo relativamente baixo para este sistema hidrofílico do modelo. Portanto, é possível afirmar que o confinamento da água em nanotubos paralelepípedicos hidrofílicos, para o caso de  $L=20$  kJ/mol, causa um *shift* na temperatura de transição para temperaturas abaixo da temperatura de transição do *bulk*, assim como era para o caso de  $L=6.006$  kJ/mol e  $L=10$  kJ/mol.

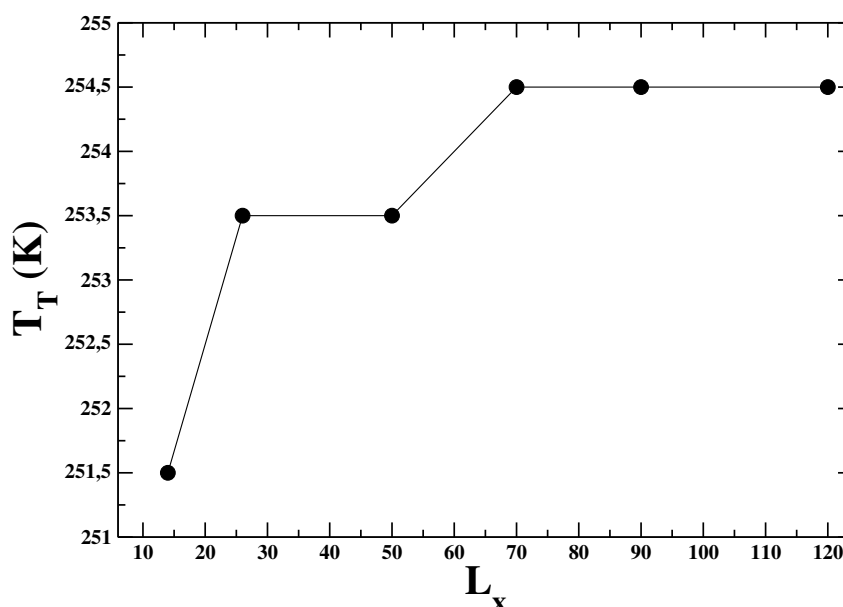


Figura 4.18: Temperatura de transição da água confinada,  $T_T$ (K), em função do diâmetro do canal paralelepípedico,  $L_x$ , para  $W_c = 3$ ,  $L=20$  kJ/mol.

As figuras 4.19 e 4.20 mostram as temperaturas de transição para os três valores de calor latente estudados, 6.006, 10 e 20 kJ/mol para  $W_c = 0$  e  $W_c = 3$ , respectivamente.

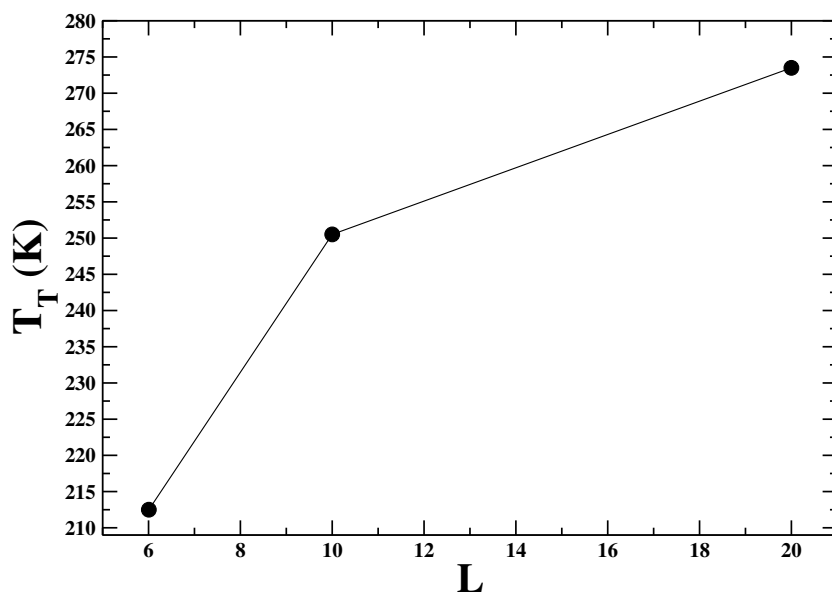


Figura 4.19: Temperatura de transição da água confinada,  $T_T$ (K), em função do calor latente, L, para  $W_c = 0$  e tamanho dos sistemas igual a 14x14x26.

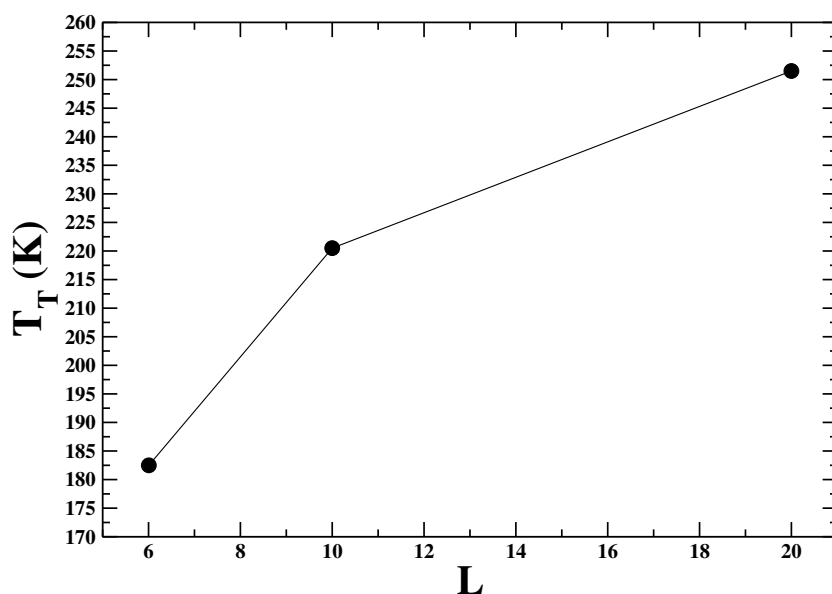


Figura 4.20: Temperatura de transição da água confinada,  $T_T$ (K), em função do calor latente, L, para  $W_c = 3$ , e tamanho dos sistemas igual a 14x14x26.

Para sistemas hidrofóbicos,  $W_c = 0$ , as temperaturas de transição variam desde 212.5 K, para  $L=6.006$  KJ/mol, até 273.5 K, para  $L=10$  kJ/mol, atingindo a temperatura de transição da água *bulk*,  $T_0 = 273,15$  K. Enquanto que para sistemas hidrofílicos,  $W_c = 3$ , para nenhum dos valores de calor latente trabalhados, e para nenhum tamanho do sistema, a temperatura de transição atinge o valor de *bulk*.



# Capítulo 5

## CONCLUSÕES

Dentre as diferenças no comportamento da água *bulk* (não confinada) para a água confinada está o valor da temperatura de transição da água e sua dependência com o tipo de confinamento (paredes hidrofóbicas ou hidrofílicas) e com o grau de confinamento (tamanho da matriz confinante).

O objetivo deste trabalho foi o de avaliar como a temperatura de transição da água confinada depende da natureza da parede confinante e do tamanho do confinamento, a partir da análise de três valores característicos de calor latente. Foi proposto um modelo de nanoporos de celulose para o confinamento, onde o diâmetro e comprimento do nanoporo foram variados, além disso, foi analisado como a natureza da parede do nanoporo, hidrofóbica ou hidrofílica, afeta a temperatura de transição da água confinada.

Em todas as simulações, a temperatura de transição da água *bulk* foi  $T_0 = 273.15 \text{ K} \cong 0^\circ\text{C}$ . Em uma primeira etapa, foi selecionado o calor latente de  $6.006 \text{ kJ/mol}$ , por ser este o calor latente da transição sólido-líquido da água [79]. Estudou-se em um primeiro momento o sistema do núcleo confinado em contato com um banho térmico, ilustrado nas figuras 2.6 e 2.7, observando a densidade do núcleo confinado para uma variação de temperatura. Em todos os casos estudados (diversos valores de  $L_x$  e  $L_z$ ), ocorre a formação de uma histerese. O limite de estabilidade entre  $\rho_{total} = 0$  e  $\rho_{total} = 1$ , na rota de resfriamento, não depende do tamanho do sistema, somente de  $W_c$ . A figura 4.2 (b), observa-se que paredes hidrofóbicas,  $W_c = 0$ , neste modelo, não sofrem molhabilidade, ou seja, não forma uma camada de líquido em contato com a parede. Já para um sistema hidrofílico,  $W_c = 3$ , ilustrado na figura 4.3, para todos os casos ocorre a formação desta camada de líquido na parede. Dos diagramas de fases calculados para  $\rho_{central}$  e  $\rho_{total}$ , o que se observou é que para  $W_c = 0$ , como esperado, não houve diferença alguma nas curvas  $\rho \times T$  para  $\rho_{central}$  e  $\rho_{total}$ . Já quando a interação parede-camada de água pré-fundida é diferente de zero, no caso  $W_c = 3$  (figura 4.3), notou-se uma clara distinção entre as curvas de histerese para os dois tipos de densidade. Isto se dá devido ao fato de  $\rho_{total}$  associar a formação de uma camada de filme líquido entre as paredes do canal e o núcleo congelado no interior do canal. Para os casos de  $W_c$ , 1.35, 2.10, 4.05, 5.25, 6.60, 8.10 e 9.75, o comportamento foi semelhante ao de  $W_c = 3$ . Tendo em vista o fato do limite de estabilidade da curva de resfriamento ser pouco afetado pela variação de  $L_x$  e  $L_y$ , foi usada, como temperatura de transição, o limite de estabilidade do aquecimento.

Para compreender o efeito do confinamento com a parede, vários valores de  $L_x$  e

$L_z$  foram estudados para  $W_c = 0$  e  $W_c = 3$ . Para comprimento do poro fixo, pode-se perceber um pequeno aumento da temperatura de transição com o aumento do raio do poro (aumento de  $L_x$ ) para paredes hidrofóbicas, caso em que  $W_c = 0$ , aproximando-se do resultado *bulk*. Já para o caso de  $W_c = 3$ , observou-se um aumento da temperatura de transição com o aumento de  $L_x$ , mas devido ao sistema ser hidrofílico, as temperaturas de transição cristal-fluido foram mais baixas do que no caso hidrofóbico.

Outra informação importante que deve ser enfatizada é o fato de que todas as temperaturas de transição para os diferentes tamanhos do sistema, independentemente do valor de  $W_c$ , ocorreram abaixo da temperatura de transição do *bulk*,  $T_0 = 273.15$  K. Para todos os valores de outros valores de  $W_c$  analisados (1.35, 2.10, 4.05, 5.25, 6.60, 8.10 e 9.75), a  $T_T$  se comportaram de maneira semelhante a  $W_c = 3$ . A  $T_T$  não chega a ser igual a  $T_0$ , mesmo para o caso onde não há influência da camada de líquido entre parede e núcleo (caso em que  $W_c = 0$ ), pois o efeito de confinamento ainda é grande e o calor latente utilizado é ainda relativamente baixo para este modelo. Logo, é possível afirmar que o confinamento da água em nanotubos paralelepípedicos, para o caso de  $L=6.006$  kJ/mol, causa um *shift* na temperatura de transição para temperaturas abaixo da temperatura de transição do *bulk*.

A análise da influência do comprimento do canal, mantendo-se fixo seu diâmetro ( $L_x = L_y = 14$  sítios nas direções  $x$  e  $y$ ), para  $W_c = 0$  e  $W_c = 3$  mostra que ampliar o efeito do confinamento ao aumentar o tamanho do nanoporo, mantendo-se constante o diâmetro do canal, pouco afeta a temperatura de transição para o caso de  $W_c = 0$  e que não tem influência alguma na  $T_T$  para o caso de  $W_c = 3$ . Outros valores de  $W_c$  foram analisados (1.35, 2.10, 4.05, 5.25, 6.60, 8.10 e 9.75) e para todos estes, a  $T_T$  se comportam de maneira semelhante a  $W_c = 3$ .

Resultados para simulações onde o calor latente usado é o de 10 kJ/mol, mostraram um pequeno aumento da temperatura de transição com o aumento do raio do nanoporo,  $L_x = L_y$ , mantendo-se o comprimento do nanoporo ( $L_z$ ) fixo, para o caso de paredes hidrofóbicas  $W_c = 0$ . A mesma análise feita para paredes hidrofílicas mostrou um aumento acentuado da temperatura de transição. Ambos resultados aproximaram-se do resultados *bulk*, sendo que para o caso do sistema hidrofílico, as temperaturas de transição cristal-fluido são mais baixas do que para um sistema hidrofóbico. Mais uma vez, assim como ocorreu para  $L=6.006$  KJ/mol, observou-se que todas as temperaturas de transição para os diferentes tamanhos do sistema, independentemente do valor de  $W_c$ , ocorrem abaixo da temperatura de transição do *bulk*,  $T_0 = 273.15$  K. Isto porque o efeito de confinamento ainda é grande e o calor latente utilizado ainda continuo sendo relativamente baixo para este modelo. Portanto, pode-se dizer que o confinamento da água em nanotubos paralelepípedicos, para o caso de  $L=10$  kJ/mol, causa uma variação na temperatura de transição para temperaturas abaixo da temperatura de transição do sistema não confinado, assim como era para o caso de  $L=6.006$  kJ/mol. Esta temperatura é, no entanto, mais elevada que no caso de  $L=6.006$  kJ/mol.

Para o caso em que  $L=20$  kJ/mol, o que se observou foi que a temperatura de transição não muda com o aumento do diâmetro do canal, mantendo-se fixo seu comprimento, com temperatura fixa igual a 273.5 K, caso em que o sistema é hidrofóbico. Assim, o que se conclui é que para o caso do sistema hidrofóbico,  $W_c = 0$ , a temperatura de transi-

ção atinge, aproximadamente, o valor da temperatura de transição de equilíbrio da água *bulk*,  $T_T = 273.5$  K, sendo  $T_0 = 273.15$  K, mesmo para sistema relativamente pequeno,  $14 \times 14 \times 26$ . Implicando assim, que para um calor latente tão elevado o sistema responde mais ao banho térmico do que aos efeitos de confinamento. Avaliado o sistema hidrofílico, para este valor de calor latente, o que pode-se atentar é que a temperatura de transição aumenta acentuadamente com o aumento de  $L_x$ , aproximando-se do resultado *bulk*. Neste caso, diferentemente do caso em que  $W_c = 0$ , ocorre uma diminuição da temperatura de transição com relação a do *bulk*, assim como ocorreu para  $L=6.006$  KJ/mol e  $L=10$  KJ/mol. A  $T_T$  não chega a ser igual a  $T_0$  pois o efeito de confinamento ainda é grande e o calor latente utilizado ainda continuo sendo relativamente baixo para este sistema hidrofílico do modelo. Portanto, é possível afirmar que o confinamento da água em nanotubos paralelepípedicos hidrofílicos, para o caso de  $L=20$  KJ/mol, causa um variação na temperatura de transição para temperaturas abaixo da temperatura de transição do *bulk*, assim como era para o caso de  $L=6.006$  KJ/mol e  $L=10$  KJ/mol, sendo esta temperatura maior que para estes dois outros valores de calor latente.

Assim, o que se pode concluir, deste estudos feito para diferentes valores de calor latente, é que para sistemas hidrofóbicos,  $W_c = 0$ , com formação de camada de água líquida na parede, as temperaturas de transição variam desde 212.5 K, para  $L=6.006$  KJ/mol, até 273.5 K, para  $L=10$  KJ/mol, atingindo a temperatura de transição da água *bulk*,  $T_0 = 273.15$  K. Enquanto que para sistemas hidrofílicos,  $W_c = 3$ , para nenhum dos valores de calor latente trabalhados, e para nenhum tamanho do sistema, a temperatura de transição atinge o valor de *bulk*.

Como pode-se compreender intuitivamente, há diminuição da temperatura de transição com o confinamento do sistema. A fase líquida é mais entrópica do que a fase sólida. Esta é a razão dela existir a temperaturas mais altas. Ao se introduzir qualquer forma de desordem no sistema, a fase líquida é favorecida. Este é o caso observado ao sistema ser confinado. A interação com a parede provoca uma desordem nas ligações de hidrogênio, o que leva a formação do líquido. Sendo a interação com a parede hidrofóbica,  $W_c=0$ , este efeito é um pouco atenuado, pois a parede, neste caso não distingue fases sólidas de líquidas, não adicionando desordem ao sistema. No caso de paredes hidrofílicas, foi organizada de forma tal a favorecer a fase líquida. Isto ocorre, pois paredes hidrofílicas fazem ligações de hidrogênio com a água rompendo as ligações água-água, o que favorece o estado líquido e a desordem, baixando assim, a temperatura de liquefação.

O uso de vários valores de calor latente teve como propósito tentar ajustar o calor latente apropriado ao modelo usado. Como a água na rede não é uma água verdadeira, o calor latente usado não poderia ser o da transição líquido-sólido da água. Além do ajuste, a variação do calor latente permitiu mostrar que calores latentes mais elevados favorecem temperaturas de transição mais próximas das do bulk. Isto se justifica pois a elevação do calor latente significa que mais energia se faz necessária para que haja uma transição.

Em resumo, este modelo simples foi capaz de dar uma visão geral dos mecanismos microscópicos que levam à água confinada a formar um filme nas paredes e a haver uma redução na temperatura de transição líquido-sólido devido ao confinamento.

# Referências Bibliográficas

- [1] Jmol: an open-source java viewer for chemicalstructures in 3d. janeiro 2016. <http://www.jmol.org/>.
- [2] Martins Chaplin. Water structure and behavior., Janeiro 2016.
- [3] US DOE. Biofuels primer placemat: From biomass to cellulosic ethanol and understanding biomass: Plant cell walls. US Department of Energy Office of Science, May 2007.
- [4] Dietrich Fengel and Gerd Wegener. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. *Walter de Gruyter*, 613:1960–82, 1984.
- [5] Sérgio Antônio Lemos de Moraes, Evandro Afonso do Nascimento, and Dárley Carrijo de Melo. Chemical analysis of pinus oocarpa wood part i: quantification of macromolecular components and volatile extractives. *Revista Árvore*, 29(3):461–470, 2005.
- [6] Denise de La Corte Bacci and Ermelinda Moutinho Pataca. Educação para a Água. *Estudos Avançados*, 22:211 – 226, 00 2008.
- [7] Chul Hee Cho, Surjit Singh, and G. Wilse Robinson. Liquid water and biological systems: the most important problem in science that hardly anyone wants to see solved. *Faraday Discuss.*, 103:19–27, 1996.
- [8] M. C. Bellissent-Funel and J. C. Dore. *Hydrogen Bond Networks*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht., 1994.
- [9] P. Ball. *Water: A biography*. Farrah Straus, New York., 1999.
- [10] P. G. Debenedetti. *Metastable liquids*. Princeton: Princeton University Press., 1996.
- [11] Patricia Ternes Dallagnollo. Análise do estado single file da água em swnts mediante um mmodel do tipo frenkel-kontorova. Dissertação de mestrado em física, Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.
- [12] Marcia Martins Szortyka. Estudo da difusão translacional em um modelo para Água. Dissertação de mestrado em física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
- [13] P. A. Netz, F. W. Starr, H. E. Stanley, and M. C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 115:344, 2001.

- [14] G. W. Robinson, S. B. Zhy, S. Singh, S., and M. W. Evans. *Water in biology, chemistry and physics experimental overviews and computational methodologies*. World Scientific, Singapore., 1996.
- [15] I. M. Kusalik, P. G.; Svishchev. The spatial structure in liquid water. *Science*, 265:1219–1221, 1994.
- [16] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma. The missing term in effective pair potentials. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(24):6269–6271, 1987.
- [17] Michael W. Mahoney and William L. Jorgensen. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. *The Journal of Chemical Physics*, 112(20):8910–8922, 2000.
- [18] G. S. Kell. *J. Chem. Eng. Data*, 20:97, 1975.
- [19] H. Thurn and J. Ruska. *J. Non-Cryst. Solids*, 22:331, 1976.
- [20] S. J. Kennedy and J. C. Wheeler. *J. Chem. Phys.*, 78:1523, 1983.
- [21] G. E. Sauer and L. B. Borst. *Science*, 158:1567, 1967.
- [22] T. Tsuchiya. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 60:227, 1991.
- [23] C. A. Angell, R. D. Bressel, M. Hemmatti, E. J. Sare, and J. C. Tucker. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2:1559, 2000.
- [24] R. Sharma, S. N. Chakraborty, and C. Chakravarty. *J. Chem. Phys.*, 125:204501, 2006.
- [25] K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder. *Phys. Rev. B*, 54:15808, 1996.
- [26] P. A. Netz, F. W. Starr, M. C. Barbosa, and H. E. Stanley. *Physica A*, 314:470, 2002.
- [27] P. Gallo, F. Sciortino, P. Tartaglia, and S.-H. Chen. *Phys. Rev. Lett.*, 76:2730, 1996.
- [28] S.-H. Chen, P. Gallo, F. Sciortino, and P. Tartaglia. *Phys. Rev. E*, 56:4231, 1997.
- [29] A. B. de Oliveira, G. Franzese, P. A. Netz, and M. C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 128:064901, 2008.
- [30] A. B. de Oliveira, P. A. Netz, and M. C. Barbosa. *Euro. Phys. J. B*, 64:481, 2008.
- [31] Ney M. Barraç, Jr., Evy Salcedo, and Marcia C. Barbosa. Thermodynamic, dynamic, and structural anomalies for shoulderlike potentials. *J. Chem. Phys.*, 131(9):094504, SEP 7 2009.
- [32] C Alba-Simionesco, B Coasne, G Dosseh, G Dudziak, K E Gubbins, R Radhakrishnan, and M Sliwinska-Bartkowiak. Effects of confinement on freezing and melting. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(6):R15, 2006.

- [33] I. Brovchenko and A. Oleinikova. *Interfacial and Confined Water*. Elsevier: Amsterdam, 2008.
- [34] Shaobin Wang and Yuelian Peng. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156(1):11 – 24, 2010.
- [35] Sandhya Babel and Tonni Agustiono Kurniawan. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 97(1–3):219 – 243, 2003.
- [36] § Paul Cherukuri, †, ‡ Sergei M. Bachilo, || Silvio H. Litovsky, †, , and ‡ R. Bruce Weisman\*. Near-infrared fluorescence microscopy of single-walled carbon nanotubes in phagocytic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 126(48):15638–15639, 2004. PMID: 15571374.
- [37] A. et al. Bianco. Biomedical applications of functionalised carbon nanotubes. *Chem. Comm.*, 10:571, 2005.
- [38] Zhe Wang, Kanae Ito, Juscelino B. Leão, Leland Harriger, Yun Liu, and Sow-Hsin Chen. Liquid–liquid phase transition and its phase diagram in deeply-cooled heavy water confined in a nanoporous silica matrix. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(11):2009–2014, 2015. PMID: 26266493.
- [39] Carlos Driemeier, Fernanda M Mendes, and Marcelo M Oliveira. Dynamic vapor sorption and thermoporometry to probe water in celluloses. *Cellulose*, 19(4):1051–1063, 2012.
- [40] LD Gelb, KE Gubbins, R Radhakrishnan, and M Sliwinska-Bartkowiak. Phase separation in confined systems. *Reports on Progress in Physics*, 62(4):1573, 2006.
- [41] Sylvain Deville, Eduardo Saiz, Ravi K Nalla, and Antoni P Tomsia. Freezing as a path to build complex composites. *Science*, 311(5760):515–518, 2006.
- [42] M Erko, GH Findenegg, N Cade, AG Michette, and O Paris. Confinement-induced structural changes of water studied by raman scattering. *Physical Review B*, 84(10):104205, 2011.
- [43] Kunimitsu Morishige and Keiji Kawano. Freezing and melting of water in a single cylindrical pore: The pore-size dependence of freezing and melting behavior. *The Journal of chemical physics*, 110(10):4867–4872, 1999.
- [44] P Gallo and M Rovere. Structural properties and liquid spinodal of water confined in a hydrophobic environment. *Physical Review E*, 76(6):061202, 2007.
- [45] Orest Pizio, Hector Dominguez, Laszlo Pusztai, and Stefan Sokołowski. A core-softened fluid model in disordered porous media. grand canonical monte carlo simulation and integral equations. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 388(12):2278–2288, 2009.

- [46] Kenichiro Koga, GT Gao, Hideki Tanaka, and Xiao Cheng Zeng. Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes. *Nature*, 412(6849):802–805, 2001.
- [47] Gerhard Hummer, Jayendran C Rasaiah, and Jerzy P Noworyta. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *Nature*, 414(6860):188–190, 2001.
- [48] Marie-Claire Bellissent-Funel, Rachida Sridi-Dorbez, and Louis Bosio. X-ray and neutron scattering studies of the structure of water at a hydrophobic surface. *The Journal of chemical physics*, 104(24):10023–10029, 1996.
- [49] J-M Zanotti, M-C Bellissent-Funel, and S-H Chen. Experimental evidence of a liquid-liquid transition in interfacial water. *EPL (Europhysics Letters)*, 71(1):91, 2005.
- [50] Kenichiro Koga and Hideki Tanaka. Phase diagram of water between hydrophobic surfaces. *The Journal of chemical physics*, 122(10):104711, 2005.
- [51] Niharendu Choudhury. Dynamics of water at the nanoscale hydrophobic confinement. *The Journal of chemical physics*, 132(6):064505, 2010.
- [52] Martin Meyer and H Eugene Stanley. Liquid-liquid phase transition in confined water: a monte carlo study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(44):9728–9730, 1999.
- [53] Pradeep Kumar, Sergey V Buldyrev, Francesco Sciortino, Emanuela Zaccarelli, and H Eugene Stanley. Static and dynamic anomalies in a repulsive spherical ramp liquid: Theory and simulation. *Physical Review E*, 72(2):021501, 2005.
- [54] Emily B. Moore, James T. Allen, and Valeria Molinero. Liquid-ice coexistence below the melting temperature for water confined in hydrophilic and hydrophobic nanopores. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(13):7507–7514, 2012.
- [55] Gerhard H Findenegg, Susanne Jähnert, Dilek Akcakayiran, and Andreas Schreiber. Freezing and melting of water confined in silica nanopores. *ChemPhysChem*, 9(18):2651–2659, 2008.
- [56] S James T Allenhert, F Vaca Chavez, GE Schaumann, A Schreiber, M SJaonhoff, and GH Findenegg. Melting and freezing of water in cylindrical silica nanopores. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(39):6039–6051, 2008.
- [57] Johnny Deschamps, Fabrice Audonnet, Nancy Brodie-Linder, Markus Schoeffel, and Christiane Alba-Simionesco. A thermodynamic limit of the melting/freezing processes of water under strongly hydrophobic nanoscopic confinement. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(7):1440–1443, 2010.
- [58] J. Jelassi, H. Castricum, M. Bellissent-Funel, J. Dore, J. Webber, and R. Sridi-Dorbez. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:2838, 2010.

- [59] Nicolas Giovambattista, Peter J Rossky, and Pablo G Debenedetti. Effect of temperature on the structure and phase behavior of water confined by hydrophobic, hydrophilic, and heterogeneous surfaces†. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(42):13723–13734, 2009.
- [60] Thomas G Lombardo, Nicolás Giovambattista, and Pablo G Debenedetti. Structural and mechanical properties of glassy water in nanoscale confinement. *Faraday discussions*, 141:359–376, 2009.
- [61] Nicolas Giovambattista, Peter J Rossky, and Pablo G Debenedetti. Effect of pressure on the phase behavior and structure of water confined between nanoscale hydrophobic and hydrophilic plates. *Physical Review E*, 73(4):041604, 2006.
- [62] Emily B Moore, James T Allen, and Valeria Molinero. Liquid-ice coexistence below the melting temperature for water confined in hydrophilic and hydrophobic nanopores. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(13):7507–7514, 2012.
- [63] Nicolas Giovambattista, Peter J Rossky, and Pablo G Debenedetti. Phase transitions induced by nanoconfinement in liquid water. *Physical review letters*, 102(5):050603, 2009.
- [64] D. Kondrashova and R. Valiullin. Freezing and melting transitions under mesoscale confinement: Application of the kossel–stranski crystal-growth model. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(8):4312–4323, 2015.
- [65] Eddy Walther Hansen, Michael Stöcker, and Ralf Schmidt. Low-temperature phase transition of water confined in mesopores probed by nmr. influence on pore size distribution. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(6):2195–2200, 1996.
- [66] Akira Endo, Takuji Yamamoto, Yuki Inagi, Koichi Iwakabe, and Takao Ohmori. Characterization of nonfreezable pore water in mesoporous silica by thermoporometry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(24):9034–9039, 2008.
- [67] Fernando A. Santos, José H. de Queiróz, Jorge L. Colodette, Sergio A. Fernandes, Valéria M. Guimarães, and Sebastião T. Rezende. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química Nova*, 35:1004 – 1010, 00 2012.
- [68] Neumara Luci Conceição Silva. Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose. Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação em tecnologia de processos químicos e bioquímicos para a obtenção do grau de mestre em ciências (m.sc.), Escola de Química- Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- [69] RH Atalla, JM Hackney, I Uhlin, and NS Thompson. Hemicelluloses as structure regulators in the aggregation of native cellulose. *International journal of biological macromolecules*, 15(2):109–112, 1993.



- [70] Shi-You Ding and Michael E Himmel. The maize primary cell wall microfibril: a new model derived from direct visualization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(3):597–606, 2006.
- [71] Youssef Habibi, Lucian A Lucia, and Orlando J Rojas. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical reviews*, 110(6):3479–3500, 2010.
- [72] REGINA ESTEVAM ALVES. Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais, da universidade de são paulo, para obtenção do título de mestre em ciência e engenharia de materiais., UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO- INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS- INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS- ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS, 2011.
- [73] Mariana Peñuela Vásquez, Juliana Nascimento C da Silva, Maurício Bezerra de Souza Jr, and Nei Pereira Jr. Enzymatic hydrolysis optimization to ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation. pages 141–153, 2007.
- [74] Anna J. Svagan, Mikael S. Hedenqvist, and Lars Berglund. Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. *Composites Science and Technology*, 69(3–4):500 – 506, 2009.
- [75] Robert J Moon, Ashlie Martini, John Nairn, John Simonsen, and Jeff Youngblood. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7):3941–3994, 2011.
- [76] M. E. J. Newman and G. T. Barkema. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. 1999.
- [77] C. Scherer. *Métodos Computacionais da Física*. 2<sup>a</sup> edition, 2010.
- [78] S. R. A. Salinas. *Introdução à Física Estatística*. 2<sup>a</sup> edition, 1999.
- [79] Mário José de Oliveira. *Termodinâmica*. 2005.