



Universidade Federal do Rio de Janeiro Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

USO DE DINÂMICA MOLECULAR NO ESTUDO DE SOLIDIFICAÇÃO EM SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Caio Rodrigues Soares

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

Advisors: Prof. Amaro Gomes Barreto Júnior,

D.Sc.

Prof. Frederico Wanderley Tavares,

D.Sc.

Rio de Janeiro Abril, 2020

USO DE DINÂMICA MOLECULAR NO ESTUDO DE SOLIDIFICAÇÃO EM SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Caio Rodrigues Soares

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS (EPQB) DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS.

Examinada por:	
_	Prof. Amaro Gomes Barreto Júnior, D.Sc. – EPQB/UFRJ
-	Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc. – EPQB/UFRJ
_	Prof. Bruno Araujo Cautiero Horta, D.Sc. – IQ/UFRJ
_	Prof. Papa Matar Ndiaye, D.Sc. – EPQB/UFRJ
_	Prof. Juliana Braga Rodrigues Loureiro, D.Sc. – POLI/UFRJ

Rodrigues Soares, Caio

Uso de Dinâmica Molecular no Estudo de Solidificação em Soluções Eletrolíticas/Caio Rodrigues Soares. – Rio de Janeiro: EQ/UFRJ, 2020.

XIV, 75 p.: il.; 29,7cm.

Advisors: Prof. Amaro Gomes Barreto Júnior, D.Sc.

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Dissertação de Mestrado (mestrado) – UFRJ/EQ/Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2020.

Bibliografia: p. 73 – 75.

- 1. Dinâmica Molecular. 2. Decompisoção espinodal.
- 3. Nucleação Clássica. 4. Parâmetro Steinhardt.
- 5. Mecanismo de Transição de Fases. I. Gomes Barreto Júnior, D.Sc., Prof. Amaro & Wanderley Tavares, D.Sc., Prof. Frederico II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, EQ, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

Agradecimentos

Agradeço à Deus, pela vida, força e amparo nos momentos de dificuldade.

A minha namorada Ana Paula, por todo amor, carinho, compreensão e apoio em tantos momentos difíceis desta caminhada. Obrigado por permanecer ao meu lado. Obrigado pelo presente de cada dia, pelo seu sorriso e por saber me fazer feliz.

Aos meus orientadores, Amaro Gomes Barreto Júnior e Frederico Tavares pela oportunidade e confiança neste projeto. Gostaria de agradecer pelo tempo dedicado, além de estarem sempre dispostos a ajudar e ensinar.

Ao professor Bruno Horta e ao doutorando Yan Marques pela dedicação e apoio nos momentos cruciais do desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais Marcílio Diniz Soares e Maria da Glória Rodrigues, à minha queria irmã Thais Rodrigues Soares, maiores incentivadores do meu desenvolvimento e apoio na realização dos meus sonhos.

À toda equipe do Dr. Samuel Adecasis que foram e são meus alicerces e com amor incondicional, me dão forças pra seguir em frente.

Ao Aldimir Adecasis e Maria de Jesus Gomes in memorian pelo carinho e apoio.

Aos meus queridos avós Ozias Rodrigues in memorian e Maria Clara Gomes Rodrigues in memorian, que mesmo longe foram exemplos de moral, respeito e amor, me fazendo acreditar que tudo valeria a pena.

Aos meus avós Heny Soares in memorian e Ruth Diniz Soares pelos momentos de alegria e felicidade que sempre estarão vivos em meu coração.

A todos do Laboratório Atoms cujo apoio e amizade estiveram presentes em todos os momentos, em especial aos meus amigos Vítor Sermoud, Iuri Segtovich e Gerson Francisco da Silva Junior pelo apoio e amizade sincera.

Ao Núcleo Interdisciplinar de Dinâmica de Fluidos - NIDF, pelo apoio financeiro.



...

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

USO DE DINÂMICA MOLECULAR NO ESTUDO DE SOLIDIFICAÇÃO EM SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Caio Rodrigues Soares

Abril/2020

Advisors: Prof. Amaro Gomes Barreto Júnior, D.Sc.

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Programa: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Simulações de dinâmica molecular foram usadas para investigar os mecanismos de separação de fases para uma solução eletrolítica supersaturada. Desenvolvemos uma metodologia de baixo custo computacional para identificação temporal dos primeiros clusters iônicos formados. Através de discretização da caixa de simulação, obtemos um perfil de densidade nos instantes que antecedem a formação dos sólidos cristalinos e após a formação nos núcleos. Foi analisado o processo de crescimento dos clusters formados, até o fim da simulação. Cálculo do parâmetro de Steinhardt mostrou simetria de um sólido em toda a extensão dos clusters, na identificação da natureza do cluster formado, dando indícios de que a teoria da nucleação clássica explica o mecanismo de separação de fases. Mostramos que a metodologia desenvolvida foi eficaz para identificação dos mecanismos de separação de fases no processe de nucleação. Em concentrações mais baixar, não houve formação de clusters estáveis. Em concentrações intermediárias, as análises indicam uma transição de fases em uma etapa, o sólido cristalino formado a partir da solução eletrolítica supersaturada. Em sistemas de alta concentração, indicam uma transição de fases em duas etapas, inicialmente há a formação de um líquido denso e o sólido cristalino formouse no interior do líquido denso. A mudança de mecanismo de separação de fases devido a crescente supersaturação ressalta a importância de uma determinação precisa da força motriz para a separação de fases e os limites de concentração para cada mecanismo.

Abstract of Master's thesis presented to EPQB/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

Caio Rodrigues Soares

April/2020

Advisors: Prof. Amaro Gomes Barreto Júnior, D.Sc.

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Graduate Program: Engineering of Chemical and Biochemical Processes

Molecular dynamics simulations were used to investigate phase separation mechanisms for an oversaturated electrolyte solution. We developed a low computational cost methodology for temporal identification of the first ionic clusters formed. Through discretization of the simulation box, we obtain a density profile in the moments preceding the formation of crystalline solids and after formation in the nuclei. The growth process of the clusters formed was analyzed until the end of the simulation. Calculation of the Steinhardt parameter showed symmetry of a solid throughout the extent of clusters, in identifying the nature of the cluster formed, giving indications that the classical nucleation theory explains the mechanism of phase separation. We showed that the methodology developed was effective for identifying phase separation mechanisms in nucleation process. At lower concentrations, there was no formation of stable clusters. In intermediate concentrations, the analyses indicate a transition of phases in one stage, the crystalline solid formed from the supersaturated electrolyte solution. In high concentration systems, indicate a transition of phases in two stages, initially there is the formation of a dense liquid and the crystalline solid formed inside the dense liquid. The change in phase separation mechanism due to increasing oversaturation underscores the importance of precise determination of the driving force for phase separation and concentration limits for each mechanism.

Conteúdo

Lı	sta c	e Figuras	X
Li	sta d	e Tabelas x	iv
1	Mo	ivação	1
	1.1	Apresentação	1
	1.2	Objetivos	3
		1.2.1 Objetivo Geral	3
		1.2.2 Objetivos Específico	3
2	Inti	odução	5
	2.1	Incrustação	5
	2.2	Nucleação	6
		2.2.1 Mecanismo de Separação de Fases	7
		2.2.2 Teoria da nucleação clássica	9
		2.2.3 Decomposição espinodal	12
	2.3	Parâmetro de Ordem Steinhardt	14
3	Me	odologia	18
	3.1	Identificação de Cluster	19
	3.2	Identificação do Primeiro Cluster Estável	21
	3.3	Identificação do Mecanismo de Separação de Fases	22
	3.4	Identificação de Cristais	24
4	Res	ultados e Discussões	25
	4.1	Sistema de 15 mol.kg $^{-1}$ a 300K (S1)	25
		4.1.1 Formação de Clusters	25
		4.1.2 Estabilidade dos Clusters	27
		4.1.3 Mecanismo de Transição de Fases	28
	4.2	Sistema de 18 mol.kg $^{-1}$ a 300K (S2)	28
		4.2.1 Formação dos Clusters	28
		4.2.2 Estabilidade dos Clusters	30

		4.2.3	Mecanismo e Cristalização	32
	4.3	Sistem	na de 20 mol.kg $^{-1}$ a 300K (S3)	38
		4.3.1	Formação dos Clusters	38
		4.3.2	Estabilidade dos Clusters	40
		4.3.3	Mecanismo de Transição de Fases	42
	4.4	Sistem	na de 15 mol.kg $^{-1}$ a 350K (S4)	45
		4.4.1	Formação dos Clusters	45
		4.4.2	Estabilidade dos Clusters	47
		4.4.3	Mecanismo de Transição de Fases	49
	4.5	Sistem	na de 18 mol.kg $^{-1}$ a 350K (S5)	53
		4.5.1	Formação dos Clusters	53
		4.5.2	Estabilidade dos Clusters	54
		4.5.3	Mecanismo de Transição de Fases	56
	4.6	Sistem	na de 20 mol.kg $^{-1}$ a 350K (S6)	59
		4.6.1	Formação dos Clusters	59
		4.6.2	Estabilidade dos Clusters	61
		4.6.3	Mecanismo de Transição de Fases	63
	4.7	Consid	derações Finais	66
	4.8	Conclu	usão	69
	4.9	Sugest	tões para Trabalhos Futuros	70
5	Cor	ıclusõe	es e Sugestões para Trabalhos Futuros	71
	5.1	Concl	usão	71
	5.2	Sugest	tões para Trabalhos Futuros	72
Bi	bliog	grafia		73
	-			

Lista de Figuras

Fenômenos envolvidos na incrustação de calcita em um duto	6
Diagrama de fases e diagrama de energia livre de uma solução binária,	
a pressão fixa	8
Barreira energética para formação de cluster estável de acordo com a	
teoria da nucleação clássica	10
Esquema do mecanismo de Separação de fases da Teoria de Nucleação	
Clássica	11
Perfil de densidade do mecanismo de separação de fases da Teoria de	
Nucleação Clássica	12
Perfil de Densidade do mecanismo de Separação de fases regido pela	
Decomposição Espinodal	13
Perfil de densidade do mecanismo de separação de fases da Decom-	
posição Espinodal	14
Simetria iônica das fases líquida e sólida	15
Formas cristalinas FCC, HCP e Icosaédrica	16
Fluxograma do algoritmo DBSCAN - Density-based spatial clustering	
of applications with noise	20
Esquema de vizinhos utilizado no DBSCAN	21
Esquema da Estratégia utilizada por LANARO and PATEY (2016)	
e JIANG <i>et al.</i> (2019)	22
Esquema da Estratégia Otimizada	22
Fluxograma da Análise do Perfil de Densidade	23
Discretização do eixo X para análise de densidade	23
Início, meio e fim da simulação contendo 15 mol.Kg ⁻¹ a temperatura	
de 300 K	26
Comportamento dos clusters de vida finita	27
Comportamento dos clusters de vida finita	27
Comportamento dos clusters de vida finita	27 28
	Diagrama de fases e diagrama de energia livre de uma solução binária, a pressão fixa

4.5	Quantidade de ions pertencentes as fases bulk e cluster do sistema	
	contendo 18 mol. Kg $^{-1}$ a temperatura de 300 K 	30
4.6	Quantidade de íons contidos em cada Cluster da simulação contendo	
	18 mol. Kg $^{-1}$ a temperatura de 300 K	31
4.7	Formação do primeiro cluster estável da simulação contendo 15	
	$\mathrm{mol.Kg^{-1}}$ a temperatura de 300 K	31
4.8	Evolução do parâmetro de ordem de Steinhardt para o primeiro clus-	
	ter estável da simulação contendo 15 mol. Kg $^{-1}$ a temperatura de 300 $$	
	K	32
4.9	Orientação dos perfis de densidade analisados da simulação contendo	
	$15~\mathrm{mol.Kg^{-1}}$ a temperatura de 300 K e pressão de 1 atm	33
4.10	Perfil no Eixo 'X' de densidade analisados da simulação contendo 15	
	$\mathrm{mol.Kg^{-1}}$ a temperatura de 300 K	33
4.11	Crescimento dos clusters iônicos no eixo 'X' da simulação contendo	
	15 mol.Kg^{-1} a temperatura de 300 K e pressão de $1 \text{ atm.} \dots \dots$	34
4.12	Perfil no Eixo 'Z' de densidade analisados da simulação contendo 15	
	$\mathrm{mol.Kg^{-1}}$ a temperatura de 300 K	35
4.13	Crescimento dos clusters iônicos no eixo 'Z' da simulação contendo	
	15 mol. Kg $^{-1}$ a temperatura de 300 K e pressão de 1 atm	36
4.14	Comparação do perfil de densidade da simulação contendo 15	
	$\mathrm{mol.Kg^{-1}}$ a temperatura de 300 K, com mecanismo de separação de	
	fases	37
4.15	Análise de nucleação da simulação contendo 15 mol. Kg $^{-1}$ a tempera-	
	tura de 300 K, com mecanismo de separação de fases	38
4.16	Início, meio e fim da simulação contendo 20 mol. Kg $^{-1}$ a temperatura	
	de 300 K	39
4.17	Quantidade de íons pertencentes as fases bulk e cluster do sistema	
	contendo 20 mol. Kg $^{-1}$ a temperatura de 300 K	40
4.18	Quantidade de íons contidos em cada Cluster da simulação contendo	
	20 mol.Kg^{-1} a temperatura de $300 \text{ K.} \dots \dots \dots \dots \dots$	41
4.19	Formação do primeiro cluster estável da simulação contendo 20	
	$\mathrm{mol.Kg^{-1}}$ a temperatura de 300 K	41
4.20	Evolução do parâmetro de ordem de Steinhardt para o primeiro clus-	
	ter estável da simulação contendo 20 mol. Kg $^{-1}$ a temperatura de 300 $$	
	K	42
4.21	Perfil de densidade no eixo 'X' a ser analisado $\ .\ .\ .\ .\ .\ .$	43
4.22	Perfil no eixo 'X' de densidade analisados da simulação contendo 20	
	$\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 300 K	43

4.23	Crescimento dos clusters iônicos no eixo 'X' da simulação contendo	
	20 mol.Kg^{-1} a temperatura de 300 K e pressão de 1 atm $\dots \dots$	44
4.24	Comparação do perfil de densidade da simulação contendo 20	
	$\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 300 K, com mecanismo de separação de	
	fases	44
4.25	Análise de nucleação da simulação contendo 18 mol. Kg $^{-1}$ a tempera-	
	tura de 300 K, com mecanismo de separação de fases	45
4.26	Início, meio e fim da simulação contendo 15 mol. K g $^{-1}$ a temperatura	
	de 350 K	46
4.27	Quantidade de íons pertencentes as fases bulk e cluster do sistema	
	contendo 15 mol. Kg $^{-1}$ a temperatura de 350 K	47
4.28	Quantidade de íons contidos em cada Cluster da simulação contendo	
	15 mol.Kg^{-1} a temperatura de $350 \text{ K.} \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	48
4.29	Formação do primeiro cluster estável da simulação contendo 15	
	$\mathrm{mol.Kg^{-1}}$ a temperatura de 350 K	48
4.30	Evolução do parâmetro de ordem de Steinhardt para o primeiro clus-	
	ter estável da simulação contendo 15 mol. Kg $^{-1}$ a temperatura de 350	
	K	49
4.31	Orientação dos perfis de densidade analisados da simulação contendo	
	15 mol.Kg^{-1} a temperatura de 300 K	50
4.32	Crescimento dos clusters iônicos no eixo 'X' da simulação contendo	
	$15~\mathrm{mol.Kg^{-1}}$ a temperatura de $350~\mathrm{K}$ e pressão de 1 atm	50
4.33	Crescimento dos clusters iônicos no eixo 'X' da simulação contendo	
	15 mol.Kg^{-1} a temperatura de 300 K e pressão de 1 atm	51
4.34	Comparação do perfil de densidade da simulação contendo 15	
	$\mathrm{mol.Kg^{-1}}$ a temperatura de 350 K, com mecanismo de separação de	
	fases	52
4.35	Análise de nucleação da simulação contendo 15 mol. Kg $^{-1}$ a tempera-	
	tura de 350 K, com mecanismo de separação de fases	52
4.36	Início, meio e fim da simulação contendo 18 mol.Kg ⁻¹ a temperatura	
	de 350 K	53
4.37	Quantidade de íons pertencentes as fases bulk e cluster do sistema	
	contendo 18 mol. Kg^{-1} a temperatura de 350 K	54
4.38	Quantidade de íons contidos em cada Cluster da simulação contendo	
	18 mol.Kg^{-1} a temperatura de 350 K	55
4.39	Formação do primeiro cluster estável da simulação contendo 18	
	$\mathrm{mol.Kg^{-1}}$ a temperatura de 350 K	55

4.40	ter estável da simulação contendo 18 mol.Kg ⁻¹ a temperatura de 350	
	K	56
4.41	Orientação dos perfis de densidade analisados da simulação contendo $18~{\rm mol.Kg^{-1}}$ a temperatura de $350~{\rm K.}$	57
4 42	Perfil no Eixo 'X' de densidade analisados da simulação contendo 18	٠.
1.12	$\mathrm{mol.Kg^{-1}}$ a temperatura de 350 K	57
4.43	Crescimento dos clusters iônicos no eixo 'Z' da simulação contendo	٠,
1.10	18 mol.Kg^{-1} a temperatura de 350 K e pressão de $1 \text{ atm.} \dots \dots$	58
4.44	Comparação do perfil de densidade da simulação contendo 18	00
	$\mathrm{mol.Kg^{-1}}$ a temperatura de 350 K, com mecanismo de separação de	
	fases.	59
4.45	Análise de nucleação da simulação contendo 15 mol.Kg ⁻¹ a tempera-	
	tura de 350 K, com mecanismo de separação de fases	59
4.46	Início, meio e fim da simulação contendo 20 mol.Kg ⁻¹ a temperatura	
	de 350 K	60
4.47	Quantidade de íons pertencentes as fases bulk e cluster do sistema	
	contendo 20 mol. Kg $^{-1}$ a temperatura de 30 K	61
4.48	Quantidade de íons contidos em cada Cluster da simulação contendo	
	$20~\mathrm{mol.Kg^{-1}}$ a temperatura de $350~\mathrm{K.}$	62
4.49	Formação do primeiro cluster estável da simulação contendo 20	
	$\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 350 K	62
4.50	Evolução do parâmetro de ordem de Steinhardt para o primeiro clus-	
	ter estável da simulação contendo 20 mol. Kg $^{-1}$ a temperatura de 350 $$	
	K	63
4.51	Orientação dos perfis de densidade analisados da simulação contendo	
	20 mol.Kg^{-1} a temperatura de $350 \text{ K.} \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	64
4.52	Perfil no Eixo 'X' de densidade analisados da simulação contendo 20	
	$\mathrm{mol.Kg^{-1}}$ a temperatura de 350 K	64
4.53	Crescimento dos clusters iônicos no eixo 'X' da simulação contendo	
	20 mol.Kg^{-1} a temperatura de 350 K e pressão de $1 \text{ atm.} \dots$	65
4.54	Comparação do perfil de densidade da simulação contendo 20	
	$\mathrm{mol.Kg^{-1}}$ a temperatura de 350 K, com mecanismo de separação de	
	fases.	65
4.55	Análise de nucleação da simulação contendo 20 mol.Kg ⁻¹ a tempera-	
	tura de 350 K, com mecanismo de separação de fases	66
4.56	Resumo dos resultados obtidos	67

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros de Joung-Cheatham para Na^+ e Cl^-	18
3.2	Resumo das simulações realizadas, $(P = 1 atm)$	19

Capítulo 1

Motivação

1.1 Apresentação

A corrida atual para extração e exploração de petróleo, resulta em investigações de áreas não exploradas, como no ártico e em locais de águas super profundas, como o pré-sal.

O pré-sal é a denominação de petróleo existente abaixo de um enorme e espesso lençol de sal. A produção diária de petróleo no pré-sal em 2010 era de aproximadamente 41 mil barris. Em 2016 houve um crescimento de quase 24 vezes, passando de 1 milhão de barris diários produzidos (PETROBRAS, 2017).

De acordo com a Agência Nacional de Petróleo, a grande parte dos reservatórios de alta profundidade na costa brasileira, é composta de reservatórios carbonáticos, em condições extremas de pressão, temperatura e salinidade, ocasionando depósito de sais inorgânicos em tubulações, dificultando ou até interrompendo o escoamento no processo de produção. Além disso, reduz a eficiência em caldeiras e trocadores de calor, favorecendo o superaquecimento devido a efeito de isolamento térmico indesejado. (ALABI, 2015).

Limpeza mecânica, troca da linha de produção e dissolução do precipitado são opções muito dispendiosas, para contornar a redução de fluxo nas tubulações causadas por incrustações inorgânicas.

O uso de inibidores químicos é o modo mais usual na prevenção ou minimização de incrustações inorgânicas, aumentando a solubilidade dos sais, por meio da complexação do cátion, tornando-o pouco disponível às interações eletrostáticas com o ânion.

O modo mais usual e prático de se prevenir ou minimizar as incrustações inorgânicas consiste na utilização de inibidores químicos de incrustação inorgânica, os chamados anti-incrustantes. ALABI et al. (2015).

O carbonato de cálcio é um dos sais mais comuns encontrados em poços de

produção de campos de óleo e instalações de superfície, (ZHANG, 1998). Esse sal se destaca como o maior causador de incrustação salina em sistemas de aquecimento de água, torres de resfriamento e placas de dessalinização, ARAI. and DUARTE (2010).

A forma intrincada desses biominerais é alcançada pela deposição inicial de nanopartículas na forma cristalina amorfa, que então se reorganizam espontaneamente para formar cristais na forma de calcita. Nos últimos anos, esses processos têm estimulado um interesse devido ao seu potencial para formar produtos industriais com formas específicas de partículas. No entanto, os mecanismos de cristalização do carbonato de cálcio ainda são mal definidos.

O entendimento dos mecanismos de deposição de sais inorgânicos, tendo como exemplo o carbonato de cálcio, é crucial para a redução dos custos de produção de petróleo em poços de alta profundidade. Segundo alguns autores RODRIGUEZ-BLANCO J.D. (2011), os primeiros estudos sugerem mecanismo via cristalização em dois estágios de carbonato de cálcio amorfo na faixa de temperaturas e pressão ambiente.

O processo de incrustação divide em 4 principais etapas: nucleação, como primeira etapa, crescimento e aglomeração, por último, a deposição ou incrustação, RODRIGUEZ-BLANCO J.D. (2011) e NETO (2018).

Atualmente, a literatura apresenta pelo menos dois mecanismos que explicam a nucleação, um é a teoria da nucleação clássica e outro a decomposição espinodal.

A teoria da nucleação clássica é um processo de formação de um núcleo por uma etapa, em que os íons dissolvidos se ligam formando um núcleo, sendo limitado por um raio crítico de formação. Se houver a formação de núcleo com raio menor do que o raio critico, este será quebrado pelo movimento Browniano do fluido, a formação de núcleo acima do raio crítico, resultará em um núcleo estável.

A nucleação via decomposição espinodal se desenvolve em duas etapas:

- 1. Separação líquido líquido em que há a formação de duas fases líquidas, sendo uma fase rica em sais e outra pobre em sais.
- Cristalização na fase densa ocorre um processo de desidratação rápida desta fase na qual se cristaliza na forma sólida.

Neste trabalho, emprega-se método de dinâmica molecular em grande escala no processo de solidificação. Pretende-se melhorar o entendimento do mecanismo de separação de fases. As simulações se desenvolveram a partir de soluções supersaturadas, para esse estudo inicial empregamos solução eletrolítica supersaturada de NaCl. Pretende-se identificar o mecanismo de separação de fases em diferentes temperaturas e concentrações. Pretende-se também desenvolver e melhorando metodologias

existentes na literatura, tendo foco no processo inicial aparecimento dos primeiros cristais.

- O texto desta dissertação foi dividido em 7 capítulos:
- O Capítulo 1 apresenta o tema, mostrando fatores essenciais que levaram ao desenvolvimento deste trabalho. Enfatiza a importância do estudo dos mecanismos que regem a separação de fases no processo de incrustação e a necessidade de desenvolver metodologias eficazes de identificação destes mecanismos.
- O Capítulo 2 cita os fundamentos teóricos necessários para a realização deste trabalho, abordando principalmente, conceitos de dinâmica molecular. Como também apresentar as características de cada mecanismos e suas principais diferenças na separação de fases e na formação de núcleos sólidos.
- O Capítulo 3 detalha os métodos computacionais, a metodologia de pósprocessamento desenvolvida ao longo do estudo.
- O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos no decorrer do trabalho. Além disso, apresenta a discussão dos fenômenos observados.
- O Capítulo 5 aponta as conclusões resultantes das análises dos resultados obtidos no estudo realizado e sugestões para trabalhos futuro.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é utilizar técnicas de dinâmica molecular para compreender o processo de formação de sólidos a partir de soluções eletrolíticas supersaturadas. Identificar os mecanismos de separação de fases na formação dos primeiros cristais de NaCl em solução aquosa em diferentes condições de supersaturação.

1.2.2 Objetivos Específico

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- 1. Investigar a formação de partículas de NaCl a partir de dinâmica molecular de força bruta em diferentes concentrações.
- 2. Testar um procedimento de reconhecimento de clusters.
- Testar processo de identificação dos perfis de densidade no processo de separação de fases.
- 4. Verificar a formação de estruturas cristalinas a partir da interpretação dos valores do parâmetro de ordem de Steinhardt.

5.	Reconhecer NaCl.	o mecanismo	presente	no processo de	formação o	las partículas d	le

Capítulo 2

Introdução

2.1 Incrustação

O fenômeno da incrustação no setor de produção de petróleo, está presente em tanques, tubulações e equipamentos, nos quais ocorre a deposição e adesão de sais. Podendo ocorrer a formação em tubulações de produção, em equipamentos submersos como nas ICV's (inflow control valve ou interval control valve), válvulas utilizadas no processo de completação, HAMID et al. (2013), GOMES (2011), KUEHN (2014).

Incrustações em ICV's são vitais para otimização do processo produtivo. Estágios avançados de incrustação nas ICV's podem levar a obstrução total das válvulas, ocasionando o abandono do poço, HAMID *et al.* (2013), GOMES (2011), NETO (2018) e KUEHN (2014).

As incrustações podem ocorrer também em equipamentos de superfície como vasos separadores, tanques, bombas, ocasionando paradas para manutenção não programadas, HAMID *et al.* (2013) e NETO (2018).

Produtos químicos à base de ácidos é, normalmente, utilizado para remediação de problema. Em alguns casos, a remoção mecânica pode deixar o processo ainda mais dispendioso, HAMID *et al.* (2013) e NETO (2018).

Ocorrendo em múltiplas etapas, conforme Figura 2.1, a incrustação é iniciada pela aglomeração de íons dissolvidos na solução supersaturada, formando pequenos clusters iônicos. Estes clusters podem se dissolver após alguns instantes, chamados de clusters de vida finita, ou crescer, se tornando estáveis e podendo atuar como centros de cristalização, NETO (2018), MACADAM and PARSONS (2004), HAMID et al. (2013) e M.GIULIETTI et al. (2011).

O processo de crescimento é regido pela difusão dos íons em solução para a nova fase formada, na qual estes íons formarão uma estrutura de rede cristalina. A estrutura cristalina formada e a distribuição de tamanhos dos sólidos formados

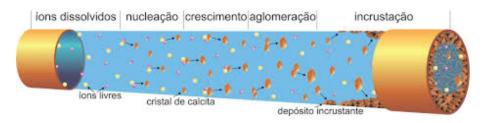


Figura 2.1: Fenômenos envolvidos na incrustação de calcita em um duto. Fonte: (Cosmo, 2013)

estão, infimamente, ligadas ao processo iniciais da separação de fases da solução.

Carbonato de cálcio e sulfato de bário são os principais sais associados a incrustações, além da precipitação de compostos de ferro e manganês sob a forma de hidróxido ou oxido hidratado, MACADAM and PARSONS (2018) e GASTMANS et al. (2004). Dentre estes, destaca-se o carbonato de cálcio, sendo o principal causador de incrustações, KUEHN (2014) e SOSSO et al. (2016).

Em 2011, Rodrigues Blanco realizou estudo sobre a formação de cristais de carbonato de cálcio a partir de uma estrutura amorfa, com análise de DRX in-situ e ex-situ, em conjunto com microscopia eletrônica de alta resolução e espectroscopia com infravermelha. Este é o primeiro estudo completo da cinética do mecanismo de cristalização em dois estágios do carbonato de cálcio, indo da forma amorfa para calcita. Foram misturadas soluções termicamente equilibradas de Na_2CO_3 e $CaCl_2$. Então, observou-se sólidos precipitados imediatamente após a mistura. A mistura foi filtrada e, então, foi iniciado a observação do mecanismo, RODRIGUEZ-BLANCO J.D. (2011).

Uma descrição do processo inicial da nucleação precisa ser realizada, em medidas empíricas entraves são encontrados pelo o tamanho do núcleo crítico, tipicamente na faixa de 100 - 1000 átomos, o que dificulta para a maioria dos métodos experimentais atuais. Técnicas de microscopia conseguem a detecção da presença de clusters nesta escala, contudo esbarram na identificação estrutural na formação e na variável temporal devido ao curto tempo de formação, HAMID et al. (2013).

2.2 Nucleação

A nucleação de cristais em líquidos tem inúmeras consequências práticas na ciência e tecnologia.

Presente nas indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias a nucleação é vital em vários processos. Produtos finos como, material explosivo, corantes e cerca de 90% dos produtos farmacêuticos requerem nucleação controlada em seu processo de fabricação. Para garantir a biodisponibilidade e estabilidade dos medicamentos, em particular direciona uma atenção na forma cristalina desejada, o que torna a

nucleação um fator decisivo na distribuição de tamanho e na estrutura cristalina dos sólidos a partir solução, NETO (2018), AASTUEN et al. (1986), ASHBY and JONES (2013), ERDEMIR et al. (2008), SOSSO et al. (2016) e KASHCHIEV and VAN ROSMALEN (2013).

A nucleação ocorre a partir de uma solução supersaturada. De acordo com os princípios da termodinâmica, uma transição de fases primeira ordem, desencadeando a formação de um cristal, ASHBY and JONES (2013).

Para tal processo, inicialmente ocorre a formação de clusters iônicos, com custo de energia livre para criar uma interface entre o líquido e sólido, se o ganho de energia livre do cluster superar o custo de energia interfacial, este cluster se tornará estável. Se o ganho de energia não for suficiente para superar o custo de energia interfacial, este cluster se dissolverá, denominado de cluster de vida finita, ERDEMIR et al. (2008) e SOSSO et al. (2016).

Apesar de ter observações em tempo real para os estágios iniciais do processo de cristalização, devido ao desenvolvimento da microscopia eletrônica de transmissão a temperaturas muito baixas, o entendimento dos mecanismos que regem o processo de nucleação ainda está longe de estar completo.

Detalhes atomísticos do processo são desconhecidos devido a escala de comprimento ser muito pequena, cerca de nanômetros. O uso de simulações computacionais, em que a evolução temporal do sistema deve ser analisada.

2.2.1 Mecanismo de Separação de Fases

A nucleação pode se desenvolver por meio de dois mecanismos de separação de fases: a) processo um uma etapa, nucleação clássica, onde ocorre a nucleação a partir da solução eletrolítica supersaturada, b) processo em duas etapas, decomposição espinodal, onde há a formação de um líquido denso que origina a nucleação, FAVVAS and MITROPOULOS (2008), VEKILOV (2010) e AVARO (2017).

No diagrama de fases e no diagrama de energia livre podemos identificar facilmente regiões em que estes dois mecanismos de separação são identificados, conforme a Figura 2.2.

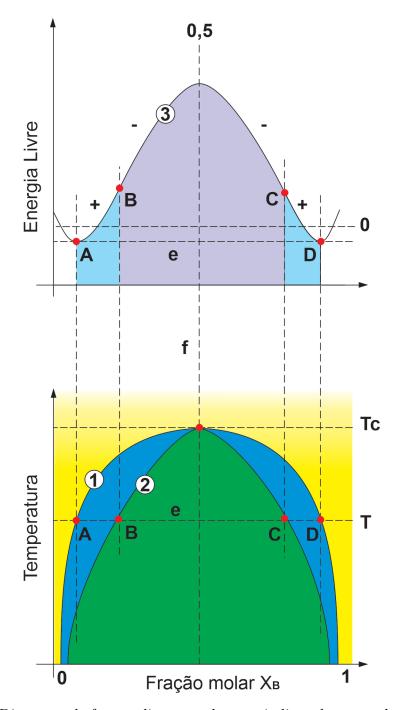


Figura 2.2: Diagrama de fases e diagrama de energia livre de uma solução binária a pressão fixa. No Diagrama de fases, gráfico Temperatura versus Fração molar X_B , a região em amarelo representa a fase de total miscibilidade, em que o sistema apresenta apenas uma fase. A região azul é a região de meta estabilidade, delimitada pela curva bimodal, representada pela linha 1. A região verde, é a região espinodal, fase instável, delimitada pela curva espinodal, representada pela linha 2. No diagrama de Energia Livre versus Fração molar X_B , as mudanças na energia livre da mistura G, na temperatura T, em relação ao X_B são mostradas pela linha 3. A região azul, entre o segmentos ab e cd, correspondem a segunda derivada positiva de G, $\delta^2 G$ / X_B^2 > 0, enquanto segmento bd a segunda derivada negativa, $\delta^2 G$ / X_B^2 < 0. Os pontos B e C correspondem a segunda derivada igual a zero, $\delta^2 G$ / X_B^2 = 0.

O diagrama de fases gráfico inferior da Figura 2.2, de temperatura versus fração molar de um dos componentes da mistura binária, por exemplo fração molar do componente, X_B . Para o exemplo foi utilizado o modelo para soluções regulares, FAVVAS and MITROPOULOS (2008).

A linha (1) é o limite de fases. Acima dela, temos a região marcada em amarelo, em que o sistema é totalmente missívies, T_C é a temperatura crítica da mistura. Acima desta temperatura, para qualquer fração molar, o sistema é constituído de apenas uma fase. Entre a linha (1) e a linha (2) temos uma região marcada em azul, em que representa a região de metaestabilidade, em que o sistema é estável para pequenas flutuações, mas instável para grandes flutuações. A linha 2 delimita a região instável, marcada em verde, em que o sistema é instável para qualquer flutuação, região é chamada de espinodal, VEKILOV (2010), AVARO (2017) e FAVVAS and MITROPOULOS (2008).

As regiões *azul* e *verde* constituem o intervalo de miscibilidade. Neste intervalo o sistema passa de uma fase para um sistema bifásico.

Para uma determinada temperatura T, a linha e corta o limite de fases, demostrados nos pontos A e D e o limite espinodal, nos pontos B e C. A linha (3) mostra a mudança da energia livre da mistura, na determinada temperatura T, em relação a fração molar X_B .

A região de metaestabilidade está relacionada com o mecanismo de separação de fases regido pela teoria da nucleação clássica e a região de instabilidade com o mecanismo da decomposição espinodal.

2.2.2 Teoria da nucleação clássica

A teoria da nucleação clássica surgiu há quase um século, baseada nas ideias do próprio Gibbs para descrição da condensação de vapores supersaturados na fase líquida. Os principais conceitos da condensação de vapores supersaturados podem ser aplicados a nucleação a partir de solução eletrolítica supersaturada, ASHBY and JONES (2013), FAVVAS and MITROPOULOS (2008) e B.F.USHER (1985).

Na teoria da nucleação clássica, os clusters iônicos são tratados a nível macroscópico independentemente do tamanho, ou seja, clusters homogêneos de uma fase cristalina circundado por moléculas do líquido. Esse postulado, aparentemente trivial, é conhecido como aproximação de capilaridade, onde confere os principais pontos fortes e fracos da teoria, VEKILOV (2010).

De acordo com a aproximação de capilaridade, a termodinâmica da nucleação é dada pela relação entre a energia interfacial e a diferença entre a energia livre do líquido e a energia livre do núcleo cristalino formado. Então, a energia livre de formação de um núcleo cristalino esférico ΔG_N , de raio r, pode ser escrito como a

soma dos termos superficial e volumétrico, de acordo com a Equação 2.1.

$$\Delta G_N = 4\pi \gamma_S - \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta \mu_\nu \tag{2.1}$$

O primeiro termo da Equação 2.1, se refere ao termo superficial, o segundo, se refere ao termo de volume. Na equação γ_S é a energia livre interfacial, $\Delta \mu_{\nu}$ é a diferença entre a energia livre por unidade de volume da nova fase (núcleo).

A formação de clusters iônicos ocorre na solução eletrolítica supersaturada devido a flutuações espontâneas e infrequentes, que eventualmente levam o sistema a superar a barreira de energia livre para a nucleação, desencadeando o crescimento do núcleo formado, de acordo com a Figura 2.3.

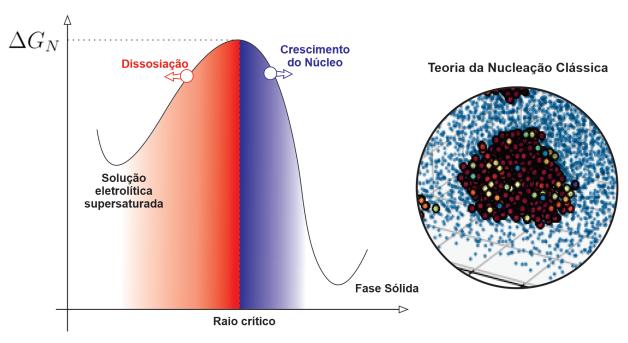


Figura 2.3: Barreira energética para formação de cluster estável de acordo com a teoria da nucleação clássica.

Esta barreira energética está relacionada com uma metaestabilidade, região azul da Figura 2.2, em que a separação de fases se desenvolve apenas se houver flutuações que possam superar esta barreira energética. Então, como demonstrado na Figura 2.4, podemos estabelecer as etapas da separação de fases regido pela teoria da nucleação clássica, sendo as Etapas (1), (2) e (3) da Figura 2.4, onde ocorre flutuações insuficiente energeticamente para formação de um núcleo estável.

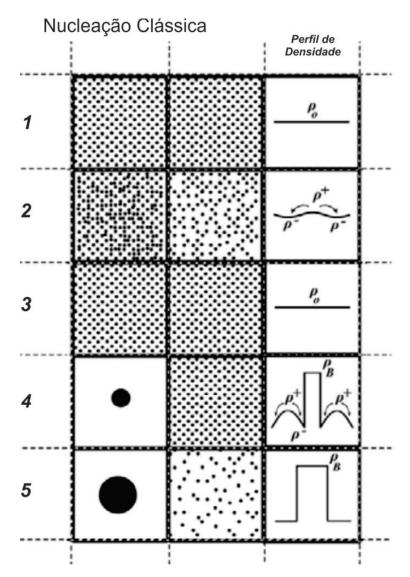


Figura 2.4: Esquema do mecanismo de Separação de fases da Teoria de Nucleação Clássica, MITROPOULOS (2008).

Na Etapa (4), demostra a formação de um núcleo estável resultante de flutuações suficientemente grandes energeticamente que supere a barreira de ativação, juntamente com seu perfil de densidade. Com a formação do núcleo estável, os íons próximos a ele são atraídos tornando-se parte do processo de crescimento. Este crescimento é simétrico e homogêneo, formando núcleos esféricos, ligeiramente uniformes.

No processo de crescimento, obtemos um perfil de densidade característico para o mecanismo regido pela teoria da nucleação clássica, como podemos observar na Figura 2.5. Temos três regiões importantes para análise, na região A, temos uma região de alta densidade, similar à densidade do sólido puro; na região B, temos um perfil com densidade baixa, similar à densidade do solvente puro, devido a absorção dos íons próximos ao núcleo. Com o distanciamento do núcleo, a densidade aumenta até atingirmos a densidade do bulk, na região C.

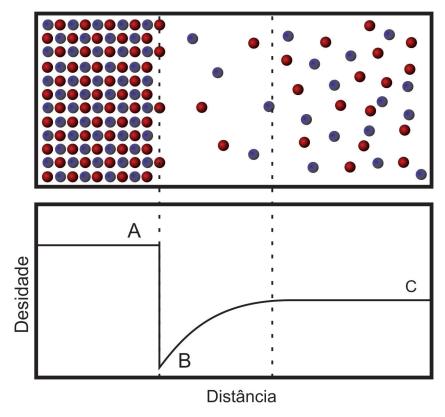


Figura 2.5: Perfil de densidade do mecanismo de separação de fases da Teoria de Nucleação Clássica.

2.2.3 Decomposição espinodal

No início da década de 40, Bradley observou, através de difusão de raio-X, o surgimento de aglomerados em uma liga metálica homogenia de Cu-Fe-Ni, regida através de uma difusão negativa. Modelos baseado apenas na lei de Fick produz uma solução inaceitável em que o coeficiente de difusão fica negativa, isto é, a difusão de íons ocorre de uma região menos concentrada para uma região mais concentrada, ADHIKARI et al. (2019), AVARO (2017), GRANT (2007) e LANGER et al. (1975).

Para descrever o sistema como uma transição de fases e difusão, Cahn e Hilliard basearam-se na equação de van der Waals para desenvolver um modelo de decomposição espinodal através da lei de difusão de Fick, POSADA et al. (2017) e VOORN (1956). O modelo de Cahn e Hilliard adiciona uma correção à função de energia livre para explicar a não homogeneidade espacial do sistema. Enquanto a composição em um sistema homogêneo é escalar, esta torna-se um campo para um sistema não homogêneo. A equação de Cahn-Hilliard foi proposta para modelar a separação de fases que ocorre em ligas metálicas binárias, de acordo com a Equação 2.2.3, VEKILOV (2010), CAHN (1965) e SCHWARTZ et al. (1975).

$$\frac{\delta\phi}{\delta t} = \nabla \left(M(\phi) \nabla \left(\frac{\delta\psi}{\delta\phi} - \varepsilon^2 \nabla^2 \phi \right) \right)$$

(2.2)

Em que, $\phi(x,t)$ é a concentração de um componente da mistura ou parâmetro de ordem de um campo de fase, $M(\phi)$ é a mobilidade da mistura em função da concentração, $\psi(\phi)$ é a função densidade de energia livre considerando-se uma mistura homogênea e ε é um parâmetro relativo à interface entre os componentes.

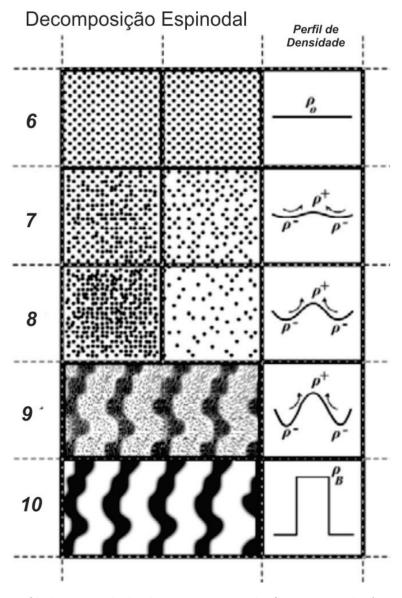


Figura 2.6: Perfil de Densidade do mecanismo de Separação de fases regido pela Decomposição Espinodal.

Na decomposição espinodal as flutuações infinitesimais causam uma diferença de concentração local que desencadeia toda a separação de fases, sendo este um processo irreversível. O processo é regido pela difusão reversa, os íons se difundem das áreas menos concentradas para as mais concentradas, demonstrado na Figura

2.6, nas Etapas "7 - 8".

A medida que a difusão ocorre, o perfil de densidade fica com comportamento senoidal, Figura 2.6, na Etapa "9" e na Figura 2.7 "A" atinge a densidade similar à densidade do solvente puro e "B" atinge a densidade similar à densidade do soluto puro. A separação de fases de desenvolve até que atinja no final o perfil de densidade similar ao da separação de fases pela teoria da nucleação clássica, "10" da Figura 2.6.

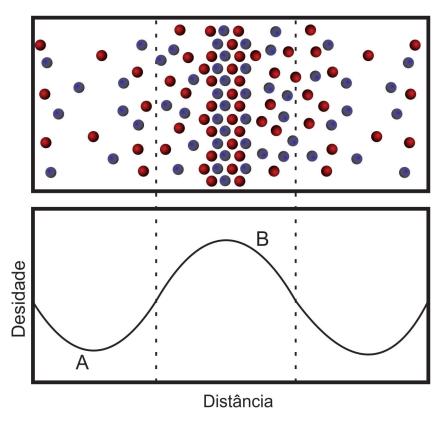


Figura 2.7: Perfil de densidade do mecanismo de separação de fases da Decomposição Espinodal.

Então uma metodologia para identificação de diferentes estruturas, como o núcleo formado e um líquido denso, se faz necessária, AVARO (2017) e FAVVAS and MITROPOULOS (2008).

Para realizar esta análise podemos calcular a simetria ou a quebra de simetria do cluster em análise, para isso iremos avaliaremos a quebra de simetria usando o parâmetro de Steinhardt. RADHAKRISHNAN and TROUT (2005)

2.3 Parâmetro de Ordem Steinhardt

Pode-se distinguir um sólido cristalino de um líquido isotrópico, devido a diferença de simetria da estrutura iônica em relação a um íon de referência, usando

o parâmetro de Steinhardt. RADHAKRISHNAN and TROUT (2005) e STEINHARDT et al. (1983).

Na Figura 2.8, pode-se observar em A a estrutura do sólido e em B a do líquido. Nota-se que a quantidade de vizinhos é a mesma contudo, a simetria iônica está presente apenas no sólido. SCHWARTZ et al. (1975) STEINHARDT et al. (1983)

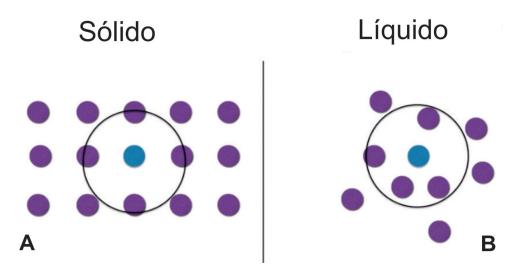


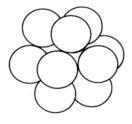
Figura 2.8: Simetria iônica das fases líquida e sólida.

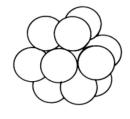
Para identificar a presença de sólido cristalino e líquido, o parâmetro de ordem de Steinhardt é uma ótima alternativa, pois utiliza a quebra de duas simetrias estruturais, translacionais e rotacionais. Essas duas simetrias não são independentes, pois um giro de um cristal perfeito em relação a outro, quebra não apenas as correlações de simetria rotacionais mas, também, as correlações translacionais, STEINHARDT et al. (1983), LANARO and PATEY (2016) e JIANG et al. (2019).

A quebra de invariância translacional é medida pela fase das modulações periódicas da densidade e a quebra da simetria rotacional é definida pelos eixos cristalográficos.

A importância das simetrias orientacionais locais em três dimensões foi enfatizada há mais de trinta anos, Por exemplo, na estrutura FCC, a função de distribuição radial em sólido, indica que cada átomo tem cerca de 12 partículas em sua primeira camada de coordenação.

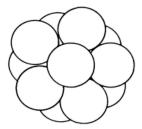
Os clusters formados em líquido denso são mostrados na Figura 2.9, sendo A e B correspondentes aos núcleos de cristais FCC e HCP. Como observado por Frank, o arranjo icosaédrico mostrado em C, tem uma energia significativamente menor, pelo menos para potenciais entre pares de Lennard-Jones. A capacidade experimentalmente observar metais líquidos bem abaixo da temperatura de fusão de equilíbrio foi devido à prevalência ao arranjo icosaedros, STEINHARDT et al. (1983).





Cluster de simetria FCC

Cluster de simetria HCP



Cluster de simetria Icosaédrica

Figura 2.9: Formas cristalinas FCC, HCP e Icosaédrica.

Para determinar a amplitude da ordem orientacional, o modelo utiliza um conjunto de harmônicos esféricos para cada interação de vizinhos próximos em relação a um íon de referência, cujo ponto médio está em \vec{r} .

$$Q_{lm} \equiv Y_l^m(\theta(\vec{r}_i), \phi(\vec{r}_i)) \tag{2.3}$$

Em que, Y_l^m é um harmônico, r_i a posição de vetor do vizinho i em relação ao íon central. Os ângulos polar e azimutal são, respectivamente, representados por $\theta(r_i)$ e $\phi(r_i)$, em relação a um frame de referência. Contudo, nos sistemas, simulados estes ângulos não são relevantes, devido a simulação se tratar de íons que formam um sal simétrico.

Como o Q_l , para um dado l, pode ter valores drasticamente diferentes para um sistema de coordenadas, é importante considerar combinação rotacional invariante, dando origem a Equação 2.4.

$$Q_{l} = \left[\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{l} |q_{lm}|^{2} \right]^{\frac{1}{2}}$$
(2.4)

Então tem-se que adicionar um termo para computar todos os vizinhos próximos (N_B) . Assim obtém-se o parâmetro médio:

$$Q_{lm} = \frac{1}{N} \sum_{r_i = r_l}^{r_N} Y_l^m(\theta(r_i), \phi(r_i))$$
 (2.5)

Lanaro e Patey realizaram um estudo para encontrar qual Q_l melhor distingue um sólido cristalino de um líquido isotrópico numa solução eletrolítica. Examinou as distribuições Q_l para l=2, 4, 6, 8 e 10, utilizando um cristal esférico contendo 2000 íons para representar a fase sólida, e uma solução supersaturada em $X_{NaCl} = 0, 20$, para representar a fase líquida, ambos os sistemas a 300K, LANARO and PATEY (2016) e JIANG et al. (2019).

Em estudos recentes Jiang utilizou em sua metodologia Q_l com l=8, para identificação de núcleos de NaCl. Ambos os estudos, utilização do parâmetro de Steinhardt com l=8, foram satisfatórias. Sendo possível também estabelecer limites para formação de sólido cristalino $Q_8>0,325$, líquido denso, $0,325< Q_8<0,4$ e $Q_8<0,4$ para solução eletrolítica, LANARO and PATEY (2016) e JIANG et al. (2019).

Capítulo 3

Metodologia

Para modelar a solução eletrolítica supersaturada, foi utilizado modelo SPC/E para água e para os íons Na^+ e Cl^- , foi utilizado os parâmetros de Joung-Cheatham, LANARO and PATEY (2016) e JIANG *et al.* (2019), de acordo com a Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros de Joung-Cheatham para Na^+ e Cl^- .

	$\sigma(nm)$	$\varepsilon \text{ (KJ mol}^{-1}\text{)}$
Na^+	0,2160	1,4754533
Cl^-	0,4830	0,0534924

Para as interações não ligadas foi utilizado campo de força de Lennard-Jones e um termo eletrostático, como demostrado na Equação 3.1.

$$u(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{6} \right] + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$
(3.1)

Em que ε_0 é a permissividade no vácuo, q_i e q_j são as cargas parciais das espécies i e j, σ_{ij} e ϵ_{ij} são os parâmetros de tamanho e energia de Lennard-Jones, respectivamente. Foi utilizado a regra de combinação de Lorenz-Berthelot para o cálculo de σ_{ij} e ϵ_{ij} de acordo com as Equações 3.2 e 3.3.

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}\right) \tag{3.2}$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \tag{3.3}$$

As simulações foram realizadas no pacote de software GROMACS, na versão 5.0.4. Todos os sistemas foram simulados em duas etapas: a primeira no ensemble canônico (NVT), numa temperatura de 400k, com duração de 10 ns. A segunda etapa no ensemble isotérmico isobárico (NPT), nas temperaturas de 300K e 350K, durante 350 ns. A temperatura e pressão foram controlados utilizando termostato

de Nose-Hover e barostato Parrinello-Rahman. Foi estabelecido um raio de corte de 0.9 nm aos potenciais de pares não ligados. As interações eletrostáticas de longo alcance foram calculadas usando o método Particle Mesh Ewald (PME), LANARO and PATEY (2016) e JIANG et al. (2019).

Tabela 3.2: Resumo das simulações realizadas, (P = 1 atm).

Simulação	Água	Íons $(Na^+ e Cl^-)$	Temperatura (K)	Concentração (mol/Kg)
01	43.200	8.000	300	8,0
02	38.400	12.800	300	12,0
03	37.400	13.800	300	15,0
04	32.600	18.600	300	18,0
05	28.400	22.800	300	20,0
06	43.200	8.000	350	8,0
07	38.400	12.800	350	12,0
08	37.400	13.800	350	15,0
09	32.600	18.600	350	18,0
10	28.400	22.800	350	20,0

Foram simulados dez sistemas com concentrações variando de 8 mol/Kg até 20 mol/Kg em duas temperaturas, 300K e 350K, conforme Tabela 3.2. As coordenadas atômicas de cada sistema foram armazenadas em intervalos de 0.1 ns.

3.1 Identificação de Cluster

Para identificação de clusters iônicos foi utilizado o algoritmo DBSCAN, LANARO and PATEY (2016) e JIANG et al. (2019), implementado na biblioteca Python Scikit-Learn dbs (2019). O DBSCAN é um método de localização de regiões de alta densidade. Estes são identificados por meio de dois parâmetros, distância d e números de vizinhos n.

Para identificar a formação de clusters iônicos, o algoritmo seleciona aleatoriamente um íon a ser analisado e então faz uma busca ao redor desde íons numa distância d. Se o algoritmo encontrar número de vizinhos menor que n, "A" conforme a Figura 3.1, é identificado como Bulk, Se encontrar número de vizinhos maior ou igual a n, o íon é identificado como cluster "B". Então o algoritmo parte para analisar os vizinhos do primeiro íon analisado. Da mesma forma da primeira análise, se o algoritmo identificar o número de vizinhos maior ou igual a n, numa distância d, identifica este vizinho como cluster "C"; se não encontrar, identifica como fronteira "D".

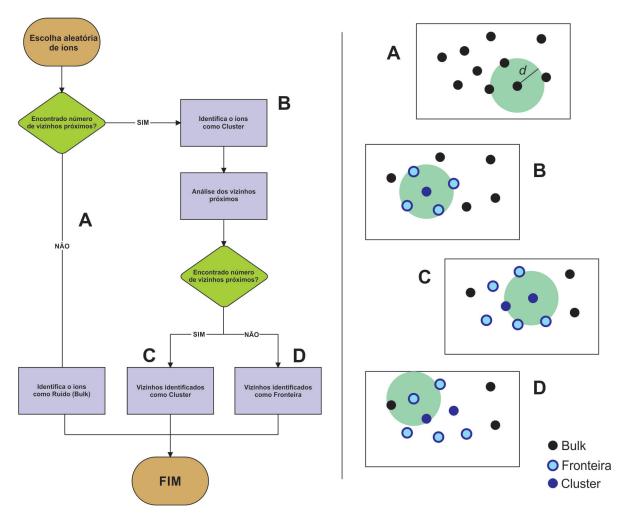


Figura 3.1: Fluxograma do algoritmo DBSCAN - Density-based spatial clustering of applications with noise. Neste exemplo o número de vizinhos é $4\ (n=4)$ e d é a distância de busca.

Conforme LANARO and PATEY (2016) e JIANG et al. (2019), o valor de d devem ser encolhidos com atenção, pois um valor alto de d irá identificar como cluster íons que não estão conectados entre si e um valor pequeno não irá identificar corretamente clusters formados. Em todas as simulações foi utilizado uma distância d de 0,3 nm, que é aproximadamente, o comprimento da ligação de NaCl e 6 vizinhos n, conforme Figura 3.2

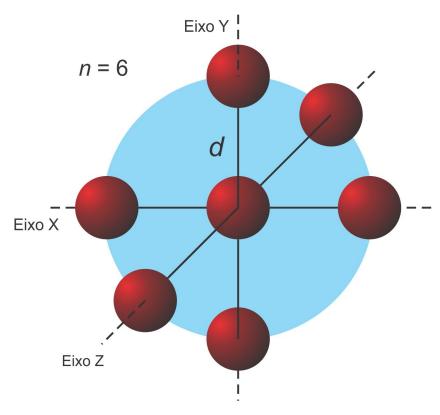


Figura 3.2: Esquema de vizinhos utilizado no DBSCAN.

3.2 Identificação do Primeiro Cluster Estável

Naturalmente, os clusters mudam continuamente (dividem, crescem, se dissolvem) à medida que a simulação avança no tempo. Para determinarmos o momento da formação de primeiro cluster estável utilizamos um algoritmo em Python baseado na estratégia utilizada por LANARO and PATEY (2016), que utiliza um fator de semelhança entre o conjunto formado por clusters em *frames* consecutivos, de acordo com a Equação 3.4.

$$G(A,B) = \frac{|A \cap B|}{|A \cup B|} \tag{3.4}$$

Foi identificado alto custo computacional ao submeter este algoritmo em todos os clusters formados, conforme Figura 3.3. No primeiro *frame* há a formação de clusters. Em "A"é escaneado todos os clusters formados, cerca de 300 cluster por *frame*, e comparados com todos os clusters formados do *frame* seguinte "B", ação repedida com o *frame* seguinte "C". Tendo em vista a formação de grande quantidade de clusters, sendo eles estáveis ou de vida finita, torna o algoritmo bastante custoso, pois grande parte do custo é destinado a escaneamento de clusters de vida finita. Então, foi desenvolvido um algoritmo otimizando a seleção inicial dos clusters a serem escaneados, LANARO and PATEY (2016) e JIANG *et al.* (2019).

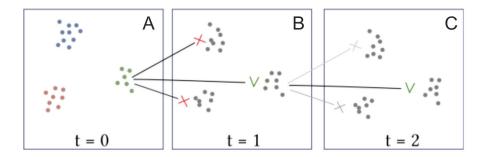


Figura 3.3: Esquema da Estratégia utilizada por LANARO and PATEY (2016) e JIANG $et\ al.\ (2019)$

Para determinação com menor custo computacional foi adaptado uma estratégia mostrada na Figura 3.4, em que inicialmente identificam-se os clusters estáveis formados no último frame da simulação, de forma que se inicia a busca decrescentemente na variável tempo, invertendo o sentido cronológico. Assim há uma diminuição na busca de 300 cluster em média, para cerca de 5 clusters por frame, dados

mostrados posteriormente na seção de resultados. A busca termina quando não há a detecção do cluster no *frame* anterior, então é determinado o tempo em que este cluster foi formado.

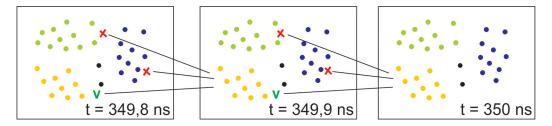


Figura 3.4: Esquema da Estratégia Otimizada.

3.3 Identificação do Mecanismo de Separação de Fases

Para a identificação do mecanismo de separação de fases, foi utilizado uma análise de densidade em todos os sistemas simulados. Este perfil de densidade foi comparado ao perfil de densidade das Figuras 2.5 e 2.6, em que mostra uma diferença no perfil de densidade na formação do núcleo a partir dos mecanismos da Teoria da Nucleação Clássica e Decomposição Espinodal.

Então, para cada sistema analisado, foram discretizado eixos para análise de densidade de acordo com a Figura 3.5. Inicialmente, é feita uma análise de densidade em um eixo cartesiano "B", se não for identificado a homogeneidade da formação de cluster, esta análise é feita em mais eixos.

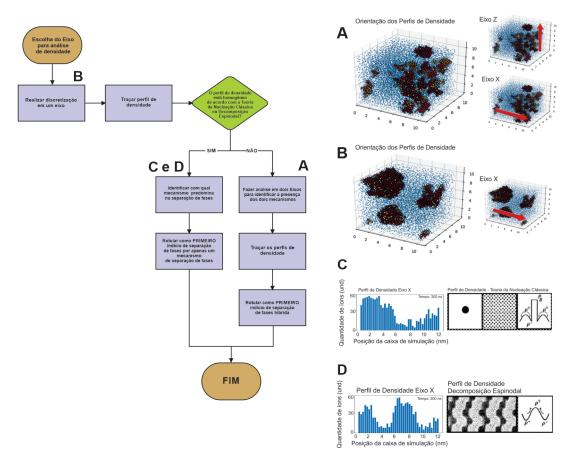


Figura 3.5: Fluxograma da Análise do Perfil de Densidade.

A área transversal do volume discretizado é um fator importante. Se utilizarmos um valor superestimado, o perfil gera resultados inconclusivos se o mesmo abranger dois clusters muito próximos. Se subestimarmos esta área, não encontramos uma diferenciação entre o perfil no cluster e no bulk. Em todas as discretizações foi utilizado uma área $2nm \ X \ 2nm$, como demostrado na Figura 3.6.

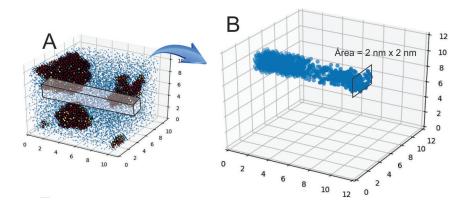


Figura 3.6: Discretização do eixo X para análise de densidade.

Desta forma é traçado um perfil de densidade do volume discretizado e comparado aos perfis de densidade dos mecanismos de separação de fases.

3.4 Identificação de Cristais

O objetivo desta etapa é identificar, para cada sistema, íons que fazem parte de uma estrutura local semelhante a um sólido cristalino. Então, seguimos a abordagem geral dos parâmetros de ordem de orientação de ligação de STEINHARDT *et al.* (1983), de acordo com a Equação 2.4.

Como mostrado na Figura 2.8, podemos identificar a presença de um sólido cristalino através da análise de ordenação, ou seja, a simetria da estrutura formada pelos íons, onde em "A" temos uma estrutura organizada semelhante a de um sólido cristalino e em "B" a estrutura de um líquido denso, que apesar de terem as mesmas quantidades de vizinhos – fator identificado pelo BDSCAN – a organização/simetria é um diferencial, então podemos utilizar desta característica na identificação das duas fases formadas.

De acordo com JIANG *et al.* (2019) e utilizando de uma metodologia similar, temos três limites que para identificação de estruturas, como mostrado na Figura ??:

- (1) $q_8 > 0, 4$ Líquido
- (2) $0,325 < q_8 < 0,4$ Líquido Denso
- (3) $q_8 < 0,325$ Sólido

No último frame das simulações foi calculado o centro de massa de todos os clusters estáveis. A partir do centro de massa foi calculado o parâmetro de ordem com aumento progressivo do raio para cada cluster. Para cada parâmetro de ordem calculado menor que 0,325, o algoritmo recalcula o parâmetro de ordem num raio maior, até atingir valores acima que 0,4. Estão este raio foi comparado aos extremos do cluster para verificação se o cluster é constituído em sua totalidade por sólido cristalino ou o sólido cristalino formado é circundado por líquido denso.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados da formação dos primeiros cristais de uma solução eletrolítica supersaturada. Foram estudadas cinco diferentes composições nas temperaturas 300 K e 350 K e pressão de 1 atm, como descrito na metodologia.

Os resultados apresentados contemplam as composições acima de 15 mol. $\rm Kg^{-1}$, visto que não houve formação de clusters nas composições de 8 mol. $\rm Kg^{-1}$ e 12 mol. $\rm Kg^{-1}$ nas temperaturas analisadas.

4.1 Sistema de 15 mol.kg^{-1} a 300 K (S1)

4.1.1 Formação de Clusters

No sistema cuja concentração foi de 15 mol.Kg^{-1} e temperatura de 300 K, o número de cluster formado variou entre 20 e 30 clusters, com uma média de 8 íons para cada clusters, de acordo com a Figura 4.1.

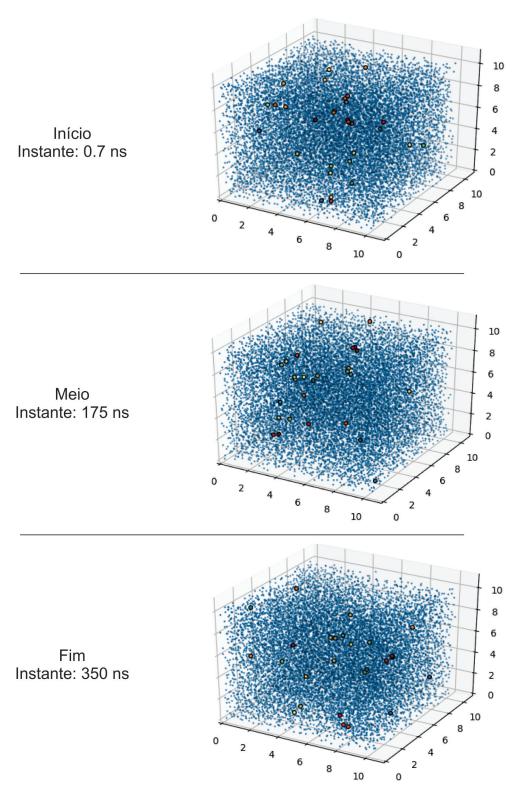


Figura 4.1: Início, meio e fim da simulação contendo 15 mol. Kg $^{-1}$ a temperatura de 300 K.

A Figura 4.1, evidencia três momentos da simulação, sendo 'A' referente a caixa de simulação cuja concentração foi de 15 $\mathrm{mol.Kg^{-1}}$ e temperatura de 300 K, no instante 0,7 ns, 'B' no instante 175 ns e 'C' no instante 350 ns.

4.1.2 Estabilidade dos Clusters

Os clusters formados não alcançaram a estabilidade, sendo eles classificados como cluster de vida finita, visto que se formam e se dissipam. Este comportamento pode ser observado na Figura 4.2.

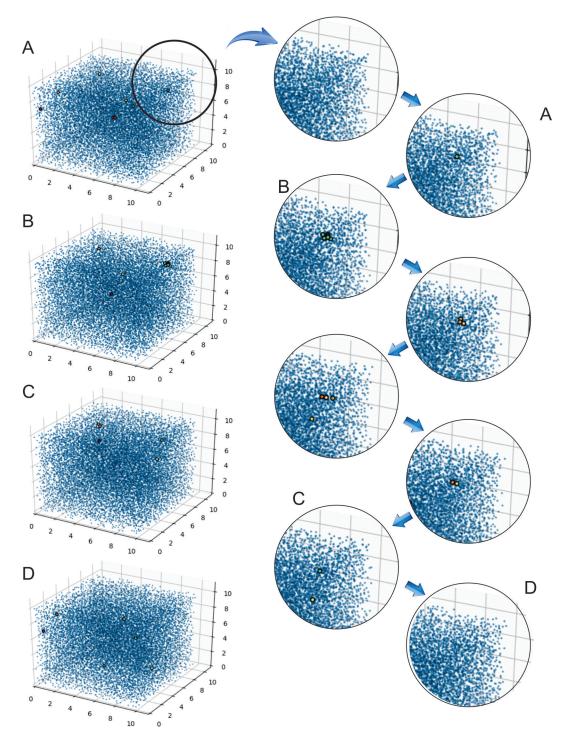


Figura 4.2: Comportamento dos clusters de vida finita.

Podemos observar na Figura 4.2, o comportamento encontrado nos clusters de vida finita. No instante 'A' há a formação do cluster, então este pode ou não crescer

nos instantes seguintes 'B', contudo se dissolve 'C', até se desfazer completamente instantes após sua formação 'D'.

4.1.3 Mecanismo de Transição de Fases

Devido a não formação de clusters estáveis, não houve a transição de fases significativa na solução eletrolítica supersaturada para os clusters formados, conforme podemos observar na Figura 4.3.

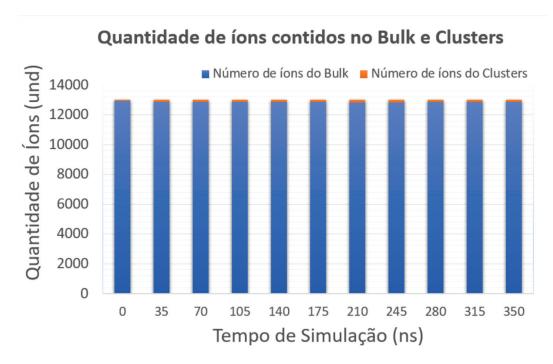


Figura 4.3: Quantidade de íons pertencentes as fases bulk e cluster do sistema contendo 15 mol.Kg^{-1} a temperatura de 300 K.

Podemos observar, na Figura 4.3, a quantidade dos íons pertencentes a fase bulk é representada através da barra de azul, e dos íons pertencentes aos clusters pela barra laranja. De acordo com a Figura 4.3, não ocorreu formação de núcleos estáveis. A parcela laranja, referente à formação de clusters permanece constante em todo o período de simulação, representando apenas 0.6% do total de íons do sistema.

4.2 Sistema de 18 mol.kg $^{-1}$ a 300K (S2).

4.2.1 Formação dos Clusters

No sistema contendo 18 mol.Kg⁻¹ e temperatura de 300 K, houve a formação de 167 clusters, como mostrado na Figura 4.4.

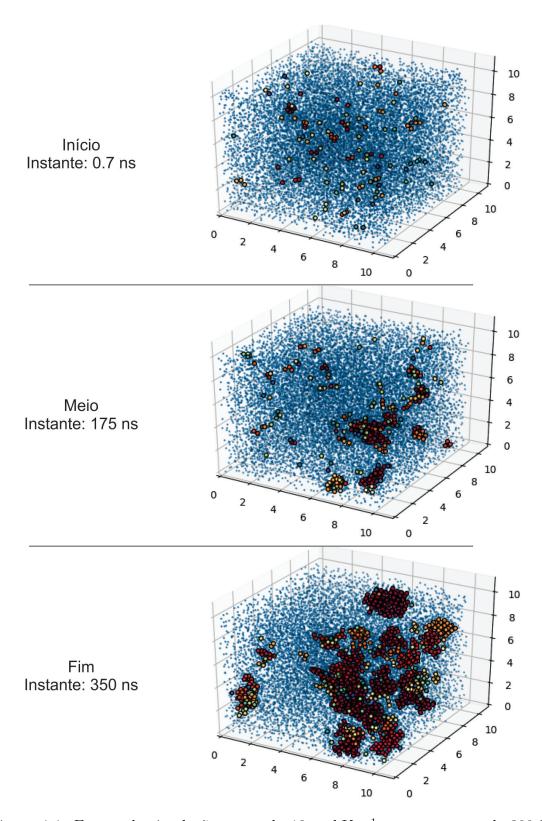


Figura 4.4: Etapas da simulação contendo 18 mol.Kg⁻¹ a temperatura de 300 K, "A", sendo a etapa inicial, "B"etapa intermediária e "C"etapa final

Dos 14.800 íons presentes na simulação 12.550 íons permaneceram no bulk e 2.250 íons formaram os clusters, mostrando que 15% participam da formação dos clusters, (Figura 4.5).

Quantidade de íons contidos no Bulk e Clusters

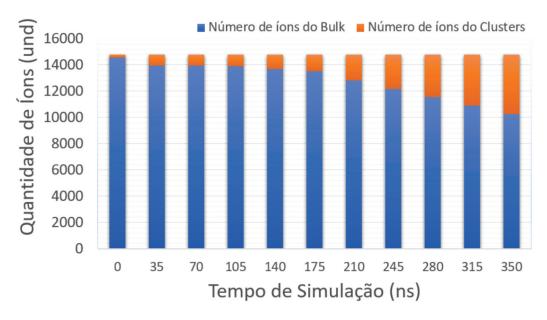


Figura 4.5: Quantidade de íons pertencentes as fases bulk e cluster do sistema contendo 18 mol.Kg^{-1} a temperatura de 300 K.

Na Figura 4.5, notamos que houve um aumento crescente em todo o período de simulação da parcela laranja, referente à quantidade de íons pertencentes a formação de clusters, representando ao final da simulação 31% do total de íons do sistema.

4.2.2 Estabilidade dos Clusters

Os clusters formados se dividiram entre cluster de vida finita e clusters estáveis. Os clusters de vida finita representaram cerca de 94% do total de clusters formados, pois formaram-se apenas 10 clusters estáveis.

Dos 2250 íons pertencentes aos clusters, 1460 íons formaram 07 clusters estáveis e 790 íons formaram 157 clusters de vida finita. Apesar dos clusters estáveis representarem 6% dos clusters formados, estes são constituídos de 65% dos íons pertencentes a formação de clusters.

Na Figura 4.6 temos que 62.5% dos clusters formados tem menos que 30 íons e cerca de 28% na faixa de 30 a 200 íons.

Quantidade de íons contidos em cada Cluster

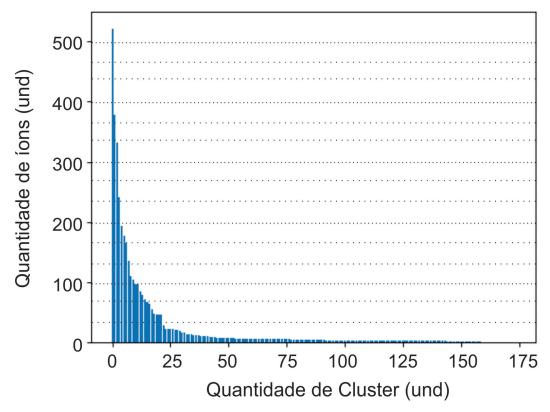


Figura 4.6: Quantidade de íons contidos em cada Cluster da simulação contendo 18 $\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 300 K.

Aos 110 ns de simulação houve a formação do primeiro cluster estável, contendo 33 íons, demostrado na Figura 4.8.

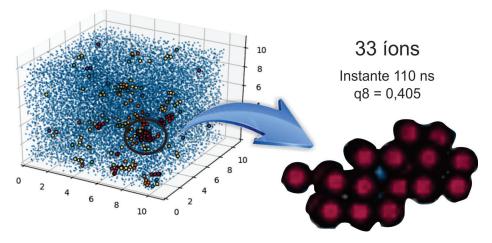


Figura 4.7: Formação do primeiro cluster estável da simulação contendo 15 mol.Kg⁻¹ a temperatura de 300 K.

Na Figura 4.8, temos a o acompanhamento do primeiro cluster estável. No instante 109,8 ns este íon é constituído por 30 íons, o parâmetro de ordem de Steinhardt

0,451, no instante de 109,9 ns constituído por 32 íons e o parâmetro de ordem de Steinhardt 0,423, fator de estabilidade de 0,685. No instante 110 ns, constituído de 33 íons atingiu a estabilidade com fator de 0,686, onde o parâmetro de ordem de Steinhardt foi de 0,405, sendo o primeiro cluster estável formado, por atingir em três instantes consecutivos fator de estabilidade maior que 0,682.

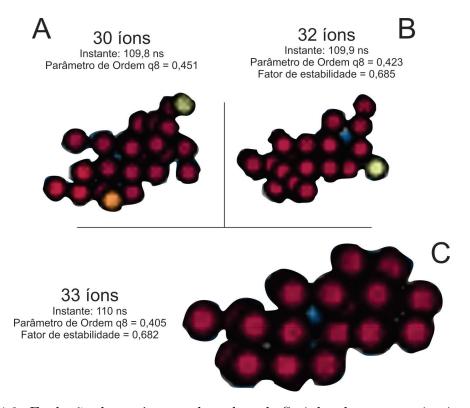


Figura 4.8: Evolução do parâmetro de ordem de Steinhardt para o primeiro cluster estável da simulação contendo $15~{\rm mol.Kg^{-1}}$ a temperatura de $300~{\rm K}$.

4.2.3 Mecanismo e Cristalização

Para avaliação do mecanismo de transição de fases foram avaliados os perfis de densidade em dois eixos dar ordenadas x e z, devido a não uniformidade da formação de clusters. Estes perfis foram descritos para identificar possíveis diferenças no mecanismo na formação dos clusters, como demostrado na Figura 4.9. Além disso, foi avaliado também o modo de crescimento temporal dos clusters estáveis, de acordo com a Figura 4.11 e 4.13

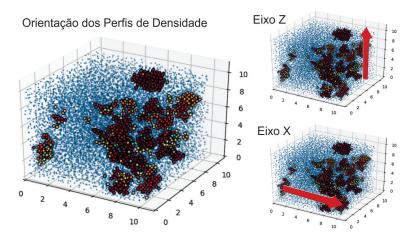


Figura 4.9: Orientação dos perfis de densidade analisados da simulação contendo 15 $\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 300 K e pressão de 1 atm.

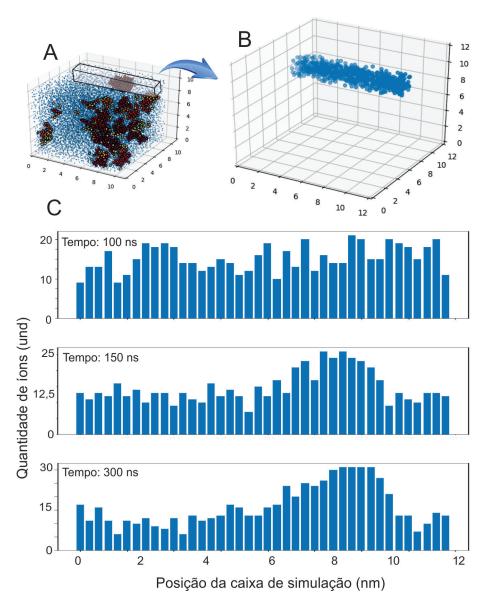


Figura 4.10: Perfil no Eixo 'X' de densidade analisados da simulação contendo 15 $\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 300 K.

Análise do no eixo X

Na avaliação no eixo X, podem-se observar, de acordo com a Figura 4.10, que nos instantes iniciais, não há a formação de clusters, evidenciando a distribuição uniforme dos íons. No instante 110 ns, observa-se a ocorrência da formação de um cluster iônico, interpretado pelo aumento pontual de densidade de íons. Além disso, ocorre a queda na densidade ao entorno do cluster formado e a manutenção da densidade na região afastada ao cluster.

Identifica-se um cluster de crescimento simétrico de acordo com a Figura 4.11, com limite de fronteira bem definido até o final da simulação.

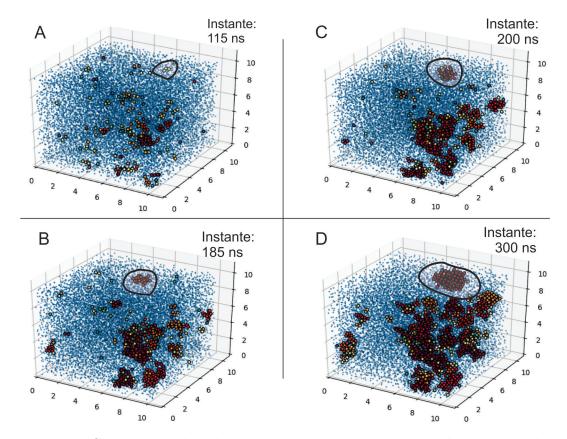


Figura 4.11: Crescimento dos clusters iônicos no eixo 'X' da simulação contendo 15 $\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 300 K e pressão de 1 atm.

A formação de um núcleo bem definido de alta densidade e uma área de baixa densidade ao redor do núcleo, seguido por um crescimento simétrico, nota-se uma similaridade com mecanismo de transição de fases pela teoria de nucleação clássica.

Análise do no eixo Z

Para avaliação da formação de cluster no eixo Z, o perfil de densidade foi analisado nos mesmo instantes que para o eixo X. De forma similar aos perfis encontrados no eixo X, nos instantes iniciais, há um perfil uniforme de densidade. No instante

de 120 ns, conforme a Figura 4.12, observa-se a formação de dois picos próximos, sem que haja a diminuição da densidade inicial.

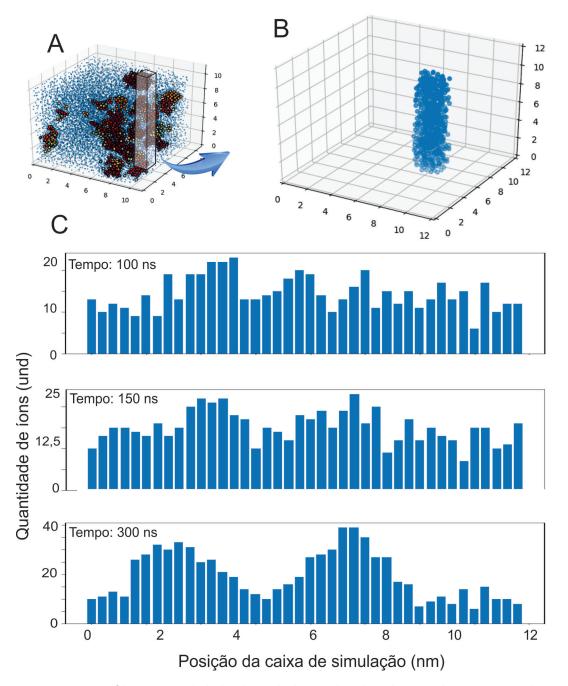


Figura 4.12: Perfil no Eixo 'Z' de densidade analisados da simulação contendo 15 $\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 300 K.

Durante a simulação houve o crescimento destes clusters iônicos e no instante 180 ns, foi observado a formação de uma conexão entre os clusters, surgindo clusters interligados, com limite de fronteira não definido e amorfos.

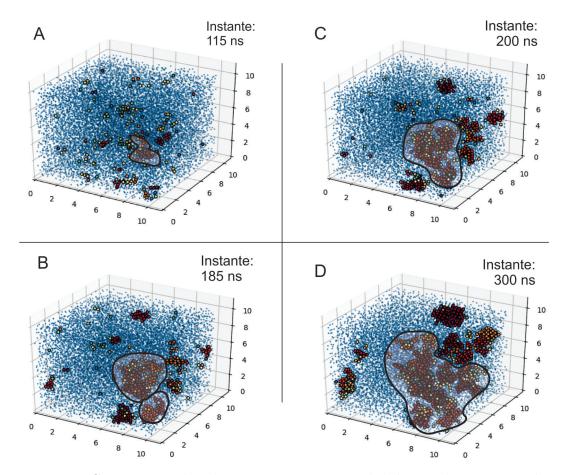


Figura 4.13: Crescimento dos clusters iônicos no eixo 'Z' da simulação contendo 15 $\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 300 K e pressão de 1 atm.

A variação de densidade no eixo Z é suave. Tem-se uma densidade alta pontual, ao longo do eixo, que diminui suavemente até um ponto mínimo, então volta a subir, assumindo um comportamento senoidal, similar ao perfil de densidade do mecanismo de transição de fases para decomposição espinodal, onde existe a formação de um "líquido denso".

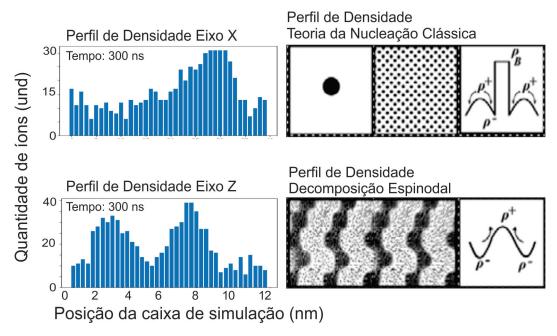
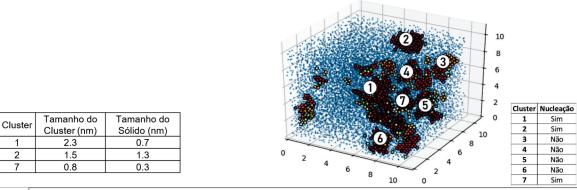


Figura 4.14: Comparação do perfil de densidade da simulação contendo 15 mol.Kg⁻¹ a temperatura de 300 K, com mecanismo de separação de fases.

Através das análises dos perfis de densidade e do crescimento dos clusters iônicos para ambos os eixos, X e Z, conclui-se que o sistema apresenta um comportamento híbrido, no qual ocorreu transição de fases para nucleação clássica e decomposição espinodal, de acordo com a Figura 4.14, pois houve a formação de clusters alongados e sem forma definida, característico pelo mecanismo de decomposição espinodal, juntamente com clusters que tiveram um crescimento pontual, com formato circular e limite de fronteira bem definido, característico do mecanismo de nucleação clássica.



		Comprimento de Raio para Cálculo do Parâmetro de Ordem q8														
Cluster	0.05 nm	0.1 nm	0.15 nm	0.2 nm	0.25 nm	0.3 nm	0.35 nm	0.4 nm	0.45 nm	0.5 nm	0.55 nm	0.6 nm	0.65 nm	0.7 nm	0.75 nm	0.8 nm
1	0.316	0.318	0.318	0.318	0.319	0.32	0.328	0.354	-	-	-	ī	-	1-	-	-
2	0.316	0.315	0.317	0.318	0.317	0.316	0.318	0.316	0.318	0.317	0.317	0.316	0.317	0.428	0.432	-
3	0.368	0.38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	0.398	-		-	-	ī	-	1	-	-	-	ī	-	-	-	-
5	0.401	-	1-	-	-	-		-	7-	-	-	ī	-	1-	-	-
6	0.379	-	1-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	1-	-	-
7	0.318	0.316	0.335	0.378	-	-	-	-	-	-	-	ī	-	1-	1=	-

Figura 4.15: Análise de nucleação da simulação contendo 15 mol. ${\rm Kg^{-1}}$ a temperatura de 300 K, com mecanismo de separação de fases.

Na Figura 4.15 com a cálculo do parâmetro de ordem de Steinhardt, houve a formação de três núcleos cristalinos nos clusters 1, 2 e 7, de aproximadamente 0,7 nm, 1,3 nm e 0,3 nm de diâmetro, respectivamente. Em comparação ao diâmetro dos clusters formados, os clusters 1 e 7 há a presença de sólido cristalino circundado por um líquido denso, evidenciando a formação de núcleo de duas etapas, primeiro a formação de um líquido denso e a formação de um sólido cristalino no interior deste liquido denso característico da decomposição espinodal. O cluster 2 é constituindo por um sólido cristalino, evidenciando a formação de núcleo por uma etapa característico da teoria da nucleação clássica.

4.3 Sistema de 20 mol.kg^{-1} a 300K (S3)

4.3.1 Formação dos Clusters

No sistema contendo $20~\rm mol.Kg^{-1}$ e temperatura de $300~\rm K$, houve a formação de $300~\rm clusters$, com média de $30~\rm fons$ para cada cluster. O maior cluster formado era constituído por $617~\rm fons$ ao final da simulação.

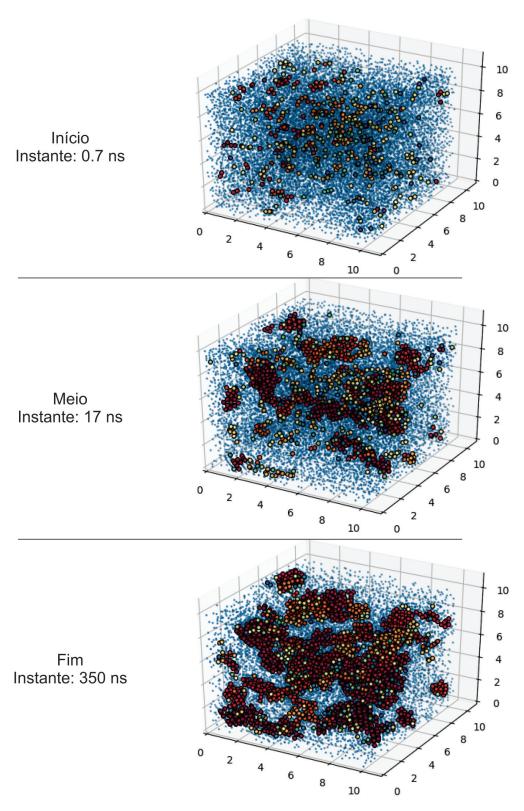


Figura 4.16: Início, meio e fim da simulação contendo 20 mol. Kg $^{-1}$ a temperatura de 300 K.

Dos 18000 íons presentes na simulação 9270 íons permaneceram no bulk e 8730 íons formaram os clusters, representando 48,5% de transição bulk para formação de cluster, como mostrado na Figura 4.17.

Quantidade de íons contidos no Bulk e Clusters

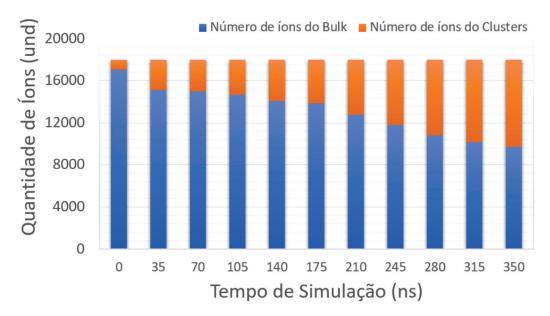


Figura 4.17: Quantidade de íons pertencentes as fases bulk e cluster do sistema contendo 20 mol.Kg^{-1} a temperatura de 300 K.

Na Figura 4.16, nota-se que ocorreu a transição dos íons da fase bulk para a formação de clusters durante toda a simulação. Nota-se que a parcela laranja, referente à formação de clusters, houve um aumento inicial nos primeiros 35 ns, seguido de um aumento crescente em todo o período de simulação, representante 46% do total de íons do sistema ao final da simulação.

4.3.2 Estabilidade dos Clusters

Os clusters formados se dividiram entre clusters de vida finita e clusters estáveis. Os clusters de vida finita representaram cerca de 94% do total de clusters formados, pois formaram-se apenas 19 clusters estáveis.

Dos 8730 íons pertencentes aos clusters, 2210 íons formaram os 19 clusters estáveis. Por outro lado, 6520 íons formaram 157 clusters de vida finita.

Os clusters estáveis representarem 6% dos clusters formados, estes são constituídos de 25% dos íons pertencentes a formação de clusters, de acordo com a Figura 4.18.

Quantidade de íons contidos em cada Cluster

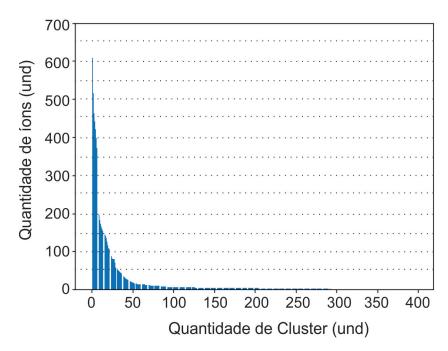


Figura 4.18: Quantidade de íons contidos em cada Cluster da simulação contendo 20 mol.Kg^{-1} a temperatura de 300 K.

Nota-se na Figura 4.19 que, no instante de 45,3 ns de simulação, houve a formação do primeiro cluster estável, contendo 44 íons.

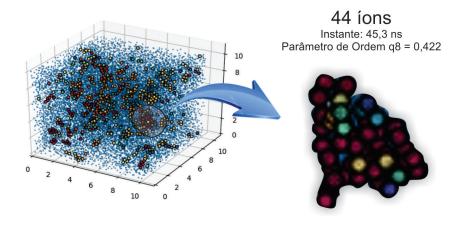


Figura 4.19: Formação do primeiro cluster estável da simulação contendo 20 $\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 300 K.

Na Figura 4.20, tem-se o acompanhamento do primeiro cluster estável. No instante 45,1 ns o cluster é constituído por 42 íons, o parâmetro de ordem de Steinhardt 0,477. No instante de 45,2 ns, constituído por 41 íons e o parâmetro de ordem de Steinhardt 0,440, fator de estabilidade de 0,678. No instante 45,3 ns, constituído de 44 íons, a estabilidade com fator de 0,686 e parâmetro de ordem de Steinhardt de

0,422, sendo o primeiro cluster estável formado.

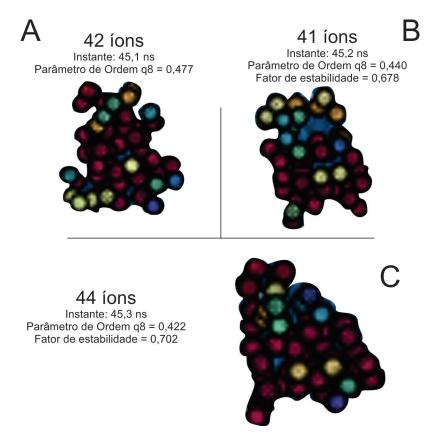


Figura 4.20: Evolução do parâmetro de ordem de Steinhardt para o primeiro cluster estável da simulação contendo 20 mol.Kg⁻¹ a temperatura de 300 K.

4.3.3 Mecanismo de Transição de Fases

Na avaliação do mecanismo foi utilizado perfis de densidade em apenas um eixo pela uniformidade da formação dos clusters, demostrado na Figura 4.21. Além disso, foi avaliado, também, o modo de crescimento temporal dos clusters estáveis, de acordo com a Figura 4.22.

Podemos observar, de acordo com a Figura 4.22, que nos instantes iniciais a distribuição de íons é uniforme. Aos 100 ns ocorre um aumento localizado da densidade, formaram-se três locais com densidade alta. No instante 100 ns, conforme a Figura 4.22, observa-se a formação dois picos próximos, sem limite bem definido, devido a suave diminuição da densidade ao entorno dos picos formados.

Orientação dos Perfis de Densidade

Figura 4.21: Perfil de densidade no eixo 'X' a ser analisado

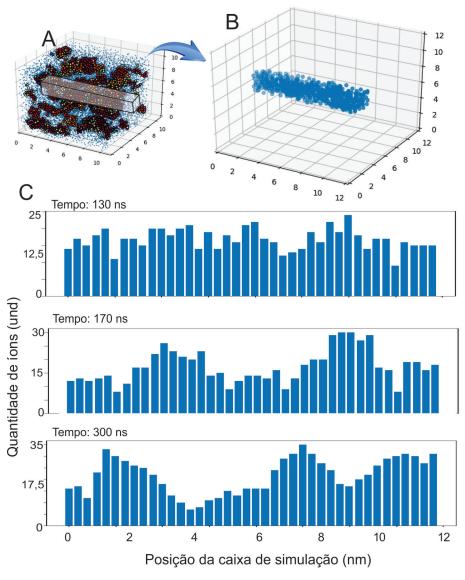


Figura 4.22: Perfil no eixo 'X' de densidade analisados da simulação contendo 20 $\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 300 K.

Durante a simulação, houve o crescimento destes clusters iônicos. Ente o inter-

valo de 136 ns e 180 ns, observa-se a formação de clusters interligados, alongados, com limite de fronteira não definido e amorfos. Esse comportamento foi observado até o fim da simulação.

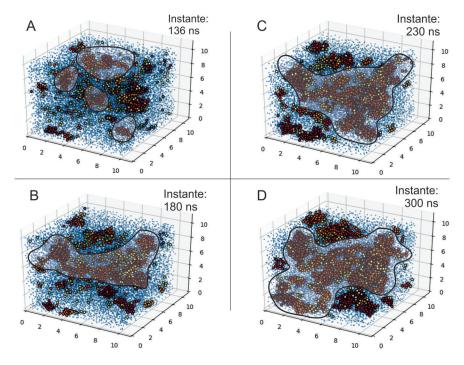


Figura 4.23: Crescimento dos clusters iônicos no eixo 'X' da simulação contendo 20 $\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 300 K e pressão de 1 atm

A variação de densidade analisada neste perfil é suave, onde temos uma densidade alta pontual. Esta densidade, ao longo do eixo analisado, diminui suavemente até um ponto mínimo, a partir do qual retorna a se elevar, assumindo um comportamento senoidal de densidade.

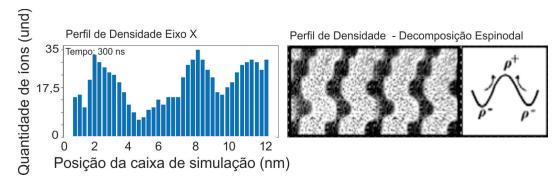
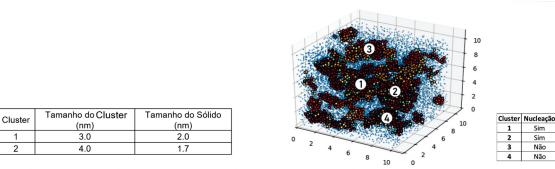


Figura 4.24: Comparação do perfil de densidade da simulação contendo 20 mol.Kg⁻¹ a temperatura de 300 K, com mecanismo de separação de fases.

Como pode ser observado na Figura 4.24, este comportamento senoidal de densidade é similar ao do mecanismo de transição de fases, explicado pela decomposição espinodal.



										-			
	Comprimento de Raio para Cálculo do Parâmetro de Ordem q8												
Cluster	0.05 nm	0.1 nm	0.3 nm	0.4 nm	0.6 nm	0.7 nm	0.9 nm	0.9 nm	1 nm	1 nm	1.1 nm	1.1 nm	1.2 nm
1	0.314	0.202	0.156	0.111	0.298	0.223	0.155	0.101	0.012	0.317	0.431	0.578	-
2	0.267	0.222	0.166	0.257	0.275	0.111	0.318	0.531	-	-	-	-	-
3	0.392	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	0.401	-	-		- 1	-	-	-	1	-	-	1	-

Figura 4.25: Análise de nucleação da simulação contendo 18 mol.Kg^{-1} a temperatura de 300 K, com mecanismo de separação de fases.

Na Figura 4.25 com a cálculo do parâmetro de ordem de Steinhardt, houve a formação de dois sólidos cristalinos nos clusters 1 e 2, de aproximadamente 2,0 nm e 1,7 nm de diâmetro, respectivamente. Em comparação ao diâmetro dos clusters formados, os sólidos cristalinos estão circundados por um líquido denso, evidenciando a formação de núcleo de duas etapas, primeiro a formação de um líquido denso e a formação de um sólido cristalino no interior deste liquido denso característico da decomposição espinodal.

4.4 Sistema de 15 mol.kg⁻¹ a 350K (S4)

4.4.1 Formação dos Clusters

No sistema contendo 15 mol.Kg⁻¹ e temperatura de 350 K, houve a formação de 120 clusters, com média de 47 íons para cada cluster. O maior cluster formado era constituído por 2950 íons ao final da simulação, de acordo com a Figura 4.26.

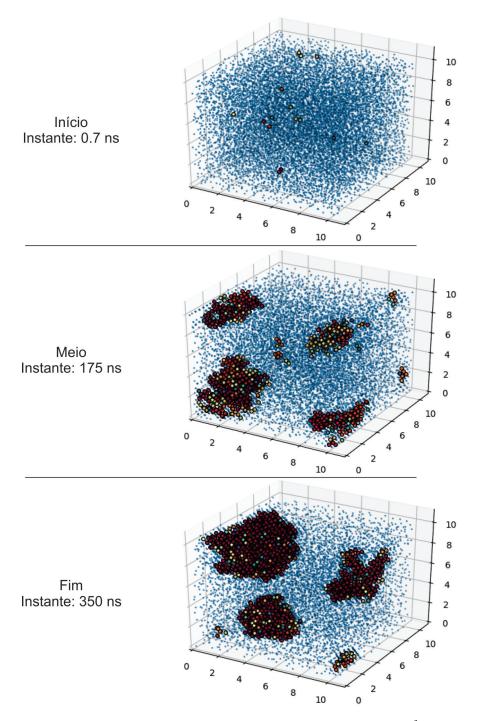


Figura 4.26: Início, meio e fim da simulação contendo 15 mol. Kg $^{-1}$ a temperatura de 350 K.

Dos 13.000 íons presentes na simulação 7280, íons permaneceram no bulk e 7520 íons formaram os clusters, representando 44 % de transição bulk para formação de cluster, como mostrado na Figura 4.27.

Quantidade de íons contidos no Bulk e Clusters

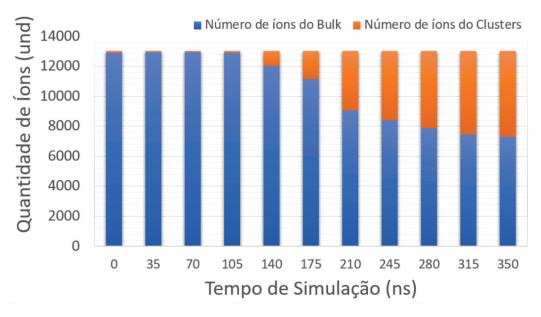


Figura 4.27: Quantidade de íons pertencentes as fases bulk e cluster do sistema contendo 15 mol.Kg^{-1} a temperatura de 350 K.

Na Figura 4.27, notamos que não ocorreu a formação de clusters, nos primeiros 100 ns de simulação. Após os primeiros 100 ns, iniciou-se a formação de clusters, atingindo 44% do total de íons do sistema pertencendo aos cluster, ao final da simulação.

4.4.2 Estabilidade dos Clusters

Os clusters formados se dividiram entre clusters de vida finita e clusters estáveis. Os clusters de vida finita representaram cerca de 98% do total de clusters formados, pois formou-se apenas 02 clusters estáveis

Dos 7520 íons pertencentes aos clusters, 3650 íons formaram os 02 clusters estáveis. Por outro lado, 3870 íons formaram 118 clusters de vida finita. Apesar dos clusters estáveis representarem 2 % dos clusters formados, estes são constituídos de 78,5 % dos íons pertencentes a formação de clusters.

Quantidade de íons contidos em cada Cluster

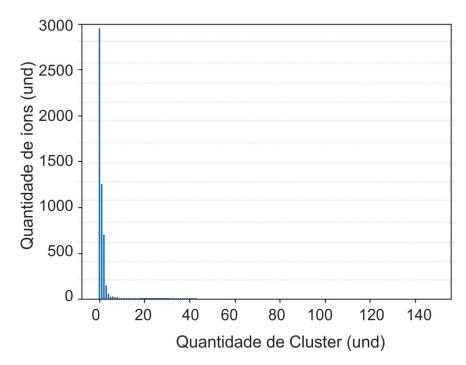


Figura 4.28: Quantidade de íons contidos em cada Cluster da simulação contendo 15 mol.Kg⁻¹ a temperatura de 350 K.

Na Figura 4.28, formaram-se clusters contendo grande parcela dos íons formadores de clusters.

Aos 91,9 ns de simulação houve a formação do primeiro cluster estável, como mostrado na Figura 4.29.

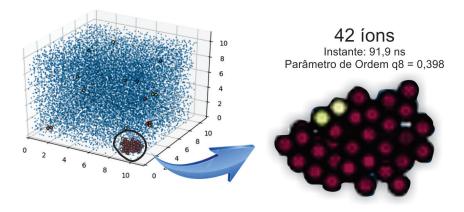


Figura 4.29: Formação do primeiro cluster estável da simulação contendo 15 $\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 350 K.

A Figura 4.20, mostra o acompanhamento do primeiro cluster estável antes de atingir a estabilidade em relação ao fator de estabilidade. No instante 91,7 ns este cluster é constituído por 35 íons, o parâmetro de ordem de Steinhardt 0,435. No instante de 91,8 ns ele é constituído por 38 íons e o parâmetro de ordem de Steinhardt

0,423, fator de estabilidade de 0,678. No instante 91,9 ns, ele é constituído de 42 íons atingiu a estabilidade com fator de 0,698, onde o parâmetro de ordem de Steinhardt foi de 0,405, sendo o primeiro cluster estável formado.

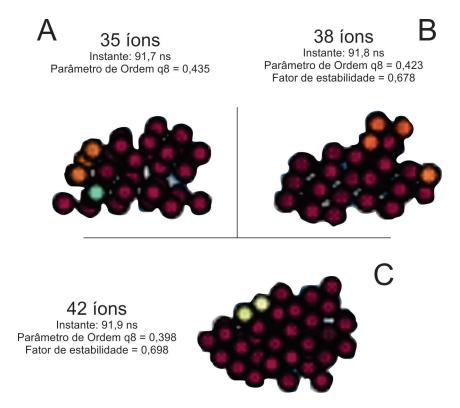


Figura 4.30: Evolução do parâmetro de ordem de Steinhardt para o primeiro cluster estável da simulação contendo $15~{\rm mol.Kg^{-1}}$ a temperatura de $350~{\rm K}$.

4.4.3 Mecanismo de Transição de Fases

Na avaliação do mecanismo foi utilizado perfis de densidade em apenas um eixo pela uniformidade da formação dos clusters, assim como no sistema de concentração de 20 mol.Kg⁻¹ e temperatura de 300 K, de acordo com a Figura 4.26.

Na avaliação no eixo X, pode-se observar, de acordo com a Figura 4.31, que nos instantes iniciais, não há a formação de clusters, evidenciando a distribuição uniforme dos íons.

No instante 100 ns, não foi observado formação de clusters. No instante 150 ns há formação de um clusters iônico bem definidos, com queda da densidade ao redor do cluster formado.

Orientação dos Perfis de Densidade

Figura 4.31: Orientação dos perfis de densidade analisados da simulação contendo 15 $\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 300 K.

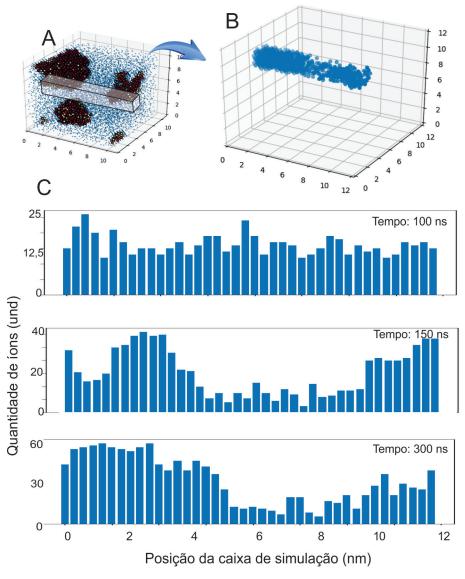


Figura 4.32: Crescimento dos clusters iônicos no eixo 'X' da simulação contendo 15 $\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 350 K e pressão de 1 atm.

Como nas simulações utiliza-se condição limite periódica de contorno, o cluster formado se localizou próximo da fronteira da caixa de simulação, na qual os íons no limite do volume da caixa são transportados para o outro lado da caixa, Então, o cluster formado deve ser contabilizado considerando essa condição de periodicidade. No instante 300 ns, o pico formado evidencia a formação de um cluster simétrico, com limite bem definido.

Observou-se que após a formação do cluster estável, este cresceu simetricamente, de acordo com a Figura 4.33, gerando um cluster de forma bem circular com fronteiras bem definidas, evidenciado pelo pico de densidade acentuado, ou seja, diminuindo a densidade iônica na região limitante do cluster.

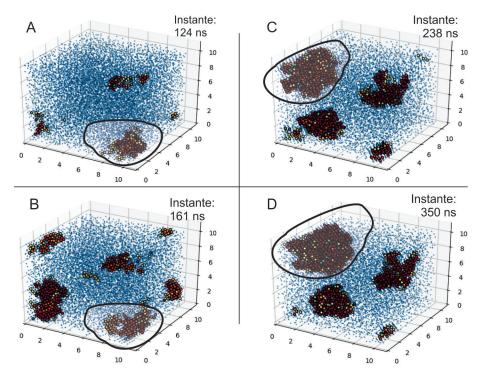


Figura 4.33: Crescimento dos clusters iônicos no eixo 'X' da simulação contendo 15 mol.Kg^{-1} a temperatura de 300 K e pressão de 1 atm.

Além disso, o perfil de baixa densidade no entorno do cluster formado, evidencia uma transição de fase descrita pela nucleação clássica.

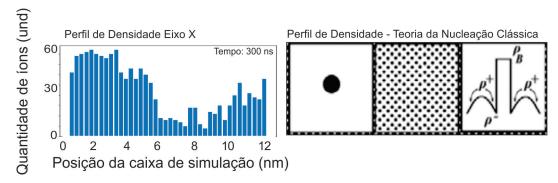
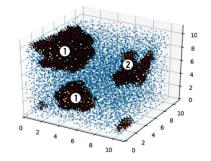


Figura 4.34: Comparação do perfil de densidade da simulação contendo 15 mol.Kg⁻¹ a temperatura de 350 K, com mecanismo de separação de fases.

Como podemos observar na Figura 4.34, este perfil de densidade é similar ao do mecanismo de transição de fases através da nucleação clássica.



Cluster	Nucleação					
1	Sim					
2	Sim					

Cluster	Tamanho do Cluster	Tamanho do Sólido
Cluster	(nm)	(nm)
1	2.6	2.6
2	2.0	1.9

	Comprimento de Raio para Cálculo do Parâmetro de Ordem q8									
Cluster	0.05 nm	0.25 nm	0.45 nm	0.65 nm	0.85 nm	1.05 nm	1.1 nm	1.2 nm	1.3 nm	1.4 nm
1	0.202	0.187	0.245	0.102	0.498	0.222	0.102	0.318	0.322	0.498
2	0.321	0.551	0.316	0.319	0.321	0.551	-			

Figura 4.35: Análise de nucleação da simulação contendo 15 mol. $\rm Kg^{-1}$ a temperatura de 350 K, com mecanismo de separação de fases.

A Figura 4.35 mostra, corroborando com a cálculo do parâmetro de ordem de Steinhardt, que houve a formação de dois sólidos cristalinos nos clusters 1 e 2, de aproximadamente 2,6 nm e 1,9 nm de diâmetro, respectivamente. Em comparação ao diâmetro dos clusters formados, os clusters são constituídos por um sólido cristalino, evidenciando a formação de núcleo por uma etapa característico da teoria da nucleação clássica.

4.5 Sistema de 18 mol.kg^{-1} a 350 K (S5)

4.5.1 Formação dos Clusters

No sistema contendo 18 mol.Kg⁻¹ e temperatura de 350 K, houve a formação de 200 clusters, com média de 47 íons para cada cluster, sendo o maior cluster formado constituído por 1814 íons ao final da simulação, de acordo com a Figura 4.36.

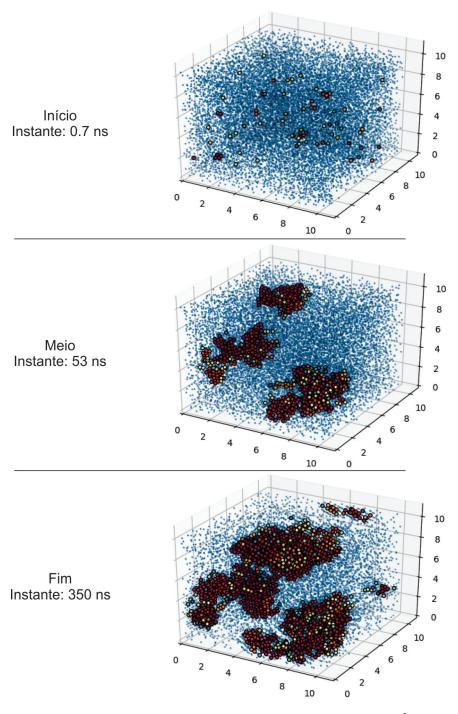


Figura 4.36: Início, meio e fim da simulação contendo 18 mol. Kg $^{-1}$ a temperatura de 350 K.

Dos 14800 íons presentes na simulação, 7083 íons permaneceram no bulk e 7717 íons formaram os clusters, representando 52 % de transição bulk para formação de cluster, como mostrado na Figura 4.37.

Quantidade de íons contidos no Bulk e Clusters

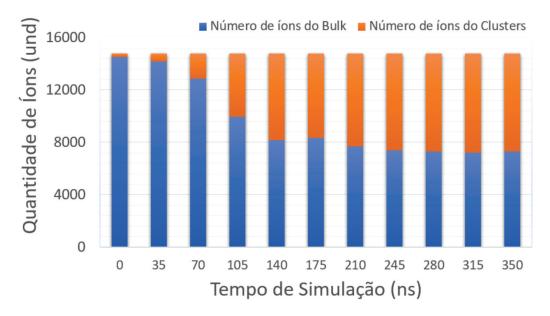


Figura 4.37: Quantidade de íons pertencentes as fases bulk e cluster do sistema contendo 18 mol.Kg^{-1} a temperatura de 350 K.

Pode-se notar na Figura 4.37, nos instantes entre 35 ns e 140 ns, houve a formação de clusters e se mantém praticamente constante até o fim da simulação.

4.5.2 Estabilidade dos Clusters

Os clusters formados o se dividiram entre clusters de vida finita e clusters estáveis. Os clusters de vida finita representaram cerca de 98% do total de clusters formados, pois formou-se apenas 04 clusters estáveis.

Dos 7717 íons pertencentes aos clusters, 3770 íons formaram os 04 clusters estáveis. Por outro lado, 3947 íons formaram 196 clusters de vida finita. Apesar dos clusters estáveis representarem 2~% dos clusters formados, estes são constituídos de 49 % dos íons pertencentes a formação de clusters.

Quantidade de íons contidos em cada Cluster

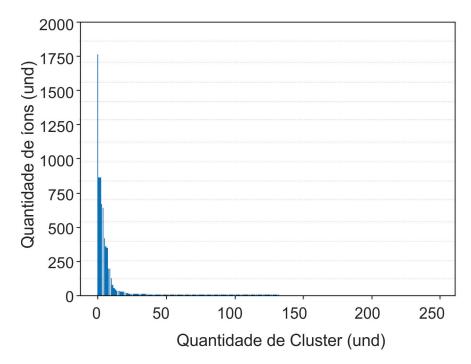


Figura 4.38: Quantidade de íons contidos em cada Cluster da simulação contendo 18 $\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 350 K.

Aos 15,5 ns de simulação houve a formação do primeiro cluster estável, contendo 31 íons, de acordo com a Figura 4.39

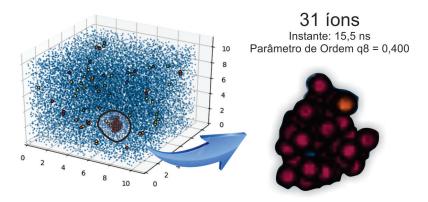


Figura 4.39: Formação do primeiro cluster estável da simulação contendo 18 $\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 350 K.

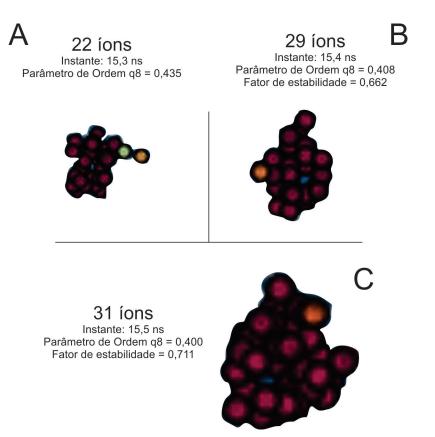


Figura 4.40: Evolução do parâmetro de ordem de Steinhardt para o primeiro cluster estável da simulação contendo 18 mol.Kg⁻¹ a temperatura de 350 K.

A Figura 4.40 mostra, o acompanhamento do primeiro cluster estável. No instante 15,3 ns este cluster é constituído por 22 íons, o parâmetro de ordem de Steinhardt 0,435. No instante de 109,9 ns ele é constituído por 29 íons e o parâmetro de ordem de Steinhardt 0,408, fator de estabilidade de 0,662. No instante 15,5 ns, constituído de 31 íons atingiu a estabilidade com fator de 0,711, onde o parâmetro de ordem de Steinhardt foi de 0,400, sendo o primeiro cluster estável formado.

4.5.3 Mecanismo de Transição de Fases

Para avaliação do mecanismo de transição de fases foram analisados os perfis de densidade em apenas um eixo devido a uniformidade de formação dos clusters. Este perfil foi descrito para identificar o mecanismo na formação dos clusters, como demostrado na Figura 4.41. Além disso, foi avaliado também o modo de crescimento temporal dos clusters estáveis, de acordo com a Figura 4.43.

Orientação dos Perfis de Densidade

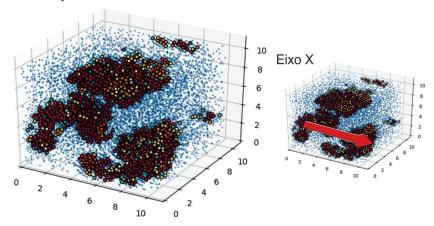


Figura 4.41: Orientação dos perfis de densidade analisados da simulação contendo 18 mol. ${\rm Kg^{-1}}$ a temperatura de 350 K.

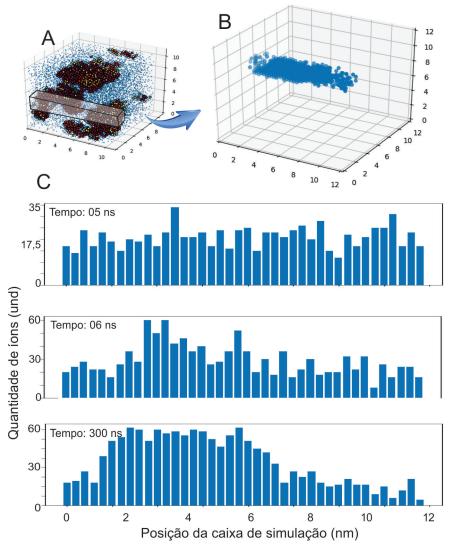


Figura 4.42: Perfil no Eixo 'X' de densidade analisados da simulação contendo 18 $\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 350 K.

Na avaliação no eixo X, pode-se observar, de acordo com a Figura 4.42, que no

instante 05 ns, não há a formação de clusters, evidenciando a distribuição uniforme dos íons.

No instante 06 ns observou-se a formação de um cluster iônico, interpretado pelo aumento pontual de densidade de íons. Além disso, nota-se queda na densidade ao entorno do cluster formado e a manutenção da densidade na região afastada ao cluster.

Seguido por um crescimento simétrico de acordo com a Figura 4.43, com limite de fronteira bem definido, ao final da simulação, temos uma região de alta densidade bem delimitada.

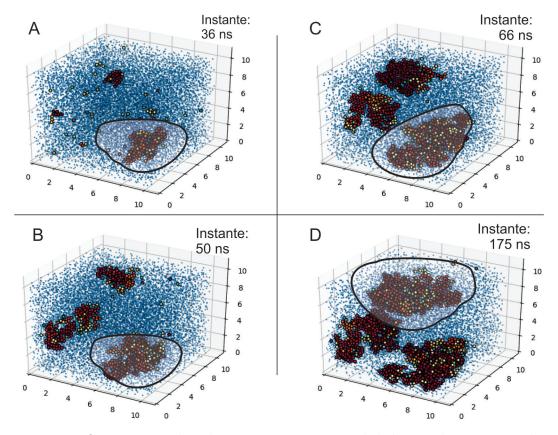


Figura 4.43: Crescimento dos clusters iônicos no eixo 'Z' da simulação contendo 18 $\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 350 K e pressão de 1 atm.

Na Figura 4.43, podemos observar a formação de um núcleo bem definido de alta densidade e uma área de baixa densidade ao redor do núcleo, com a densidade é mantida com o distanciamento do núcleo, até chegar à densidade do bulk.

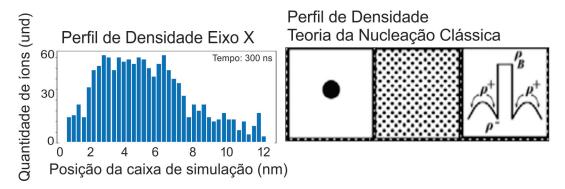
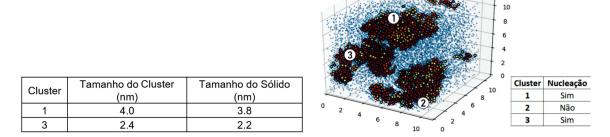


Figura 4.44: Comparação do perfil de densidade da simulação contendo 18 mol.Kg⁻¹ a temperatura de 350 K, com mecanismo de separação de fases.

Pode-se observar na Figura 4.44, este perfil de densidade é similar ao do mecanismo de transição de fases através da nucleação clássica.



	Com	priment	o de Raio	o para Cá	ilculo do	Parâme	tro de O	rdem q8	
Cluster	0.05 nm	0.3 nm	0.5 nm	0.8 nm	1 nm	1.3 nm	1.5 nm	1.8 nm	2 nm
1	0.0301	0.291	0.304	0.198	0.259	0.211	0.267	0.328	0.453
2	0.402	0.422	-	-	-	-	-	-	-
3	0.202	0.187	0.217	0.251	0.315	0.428	-	-	-

Figura 4.45: Análise de nucleação da simulação contendo 15 mol.Kg^{-1} a temperatura de 350 K, com mecanismo de separação de fases.

A Figura 4.45 mostra, corroborando com o parâmetro de ordem de Steinhardt, que houve a formação dois sólidos cristalinos, cluster 1 e 3 de aproximadamente de 3,8 nm e 2,2 nm de diâmetro. Em comparação ao diâmetro dos clusters formados, há indícios que são constituídos por um sólido cristalino, evidenciando a formação de núcleo por uma etapa característico da teoria da nucleação clássica.

4.6 Sistema de 20 mol.kg^{-1} a 350K (S6)

4.6.1 Formação dos Clusters

No sistema contendo $20~\rm mol.Kg^{-1}$, houve a formação de $280~\rm clusters$, com média de $30~\rm fons$ para cada cluster, sendo o maior cluster formado era constituído por $1115~\rm mol$

íons ao final da simulação, de acordo com a Figura 4.46.

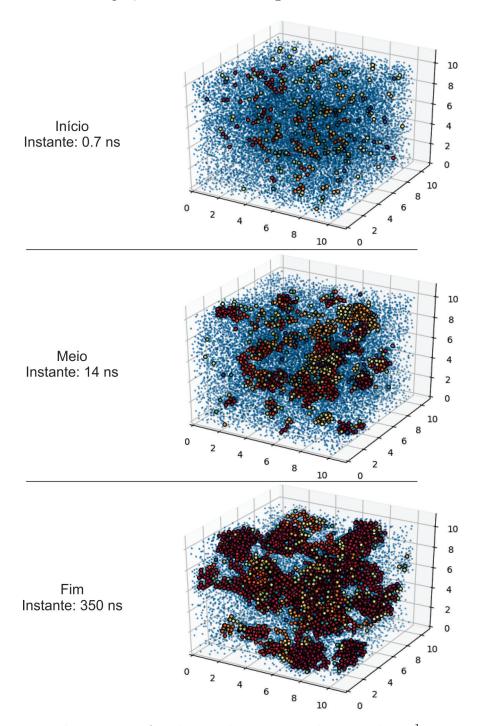


Figura 4.46: Início, meio e fim da simulação contendo 20 mol. Kg $^{-1}$ a temperatura de 350 K.

Dos 18.000 íons presentes na simulação, 7428 íons permaneceram no bulk e 10572 íons formaram os clusters, representando 59~% de transição bulk para formação de cluster, como mostrado na Figura 4.47.

Quantidade de íons contidos no Bulk e Clusters

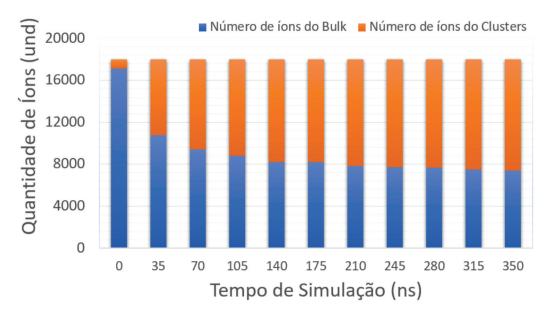


Figura 4.47: Quantidade de íons pertencentes as fases bulk e cluster do sistema contendo $20~{\rm mol.Kg^{-1}}$ a temperatura de $30~{\rm K}.$

Na Figura 4.47, nota-se que ocorreu a formação de clusters nos instantes iniciais, até o instante de 70 ns, na qual se manteve praticamente constante até o fim da simulação.

4.6.2 Estabilidade dos Clusters

Os clusters formados se dividiram entre clusters de vida finita e clusters estáveis. Os clusters de vida finita representaram cerca de 91% do total de clusters formados, pois formou-se apenas 27 clusters estáveis.

Dos 10572 íons pertencentes aos clusters, 3820 íons formaram os 27 clusters estáveis. Por outro lado, 6752 íons formaram 253 clusters de vida finita. Os clusters estáveis representarem 9% dos clusters formados, estes são constituídos de 36 % dos íons pertencentes a formação de clusters.

Quantidade de íons contidos em cada Cluster

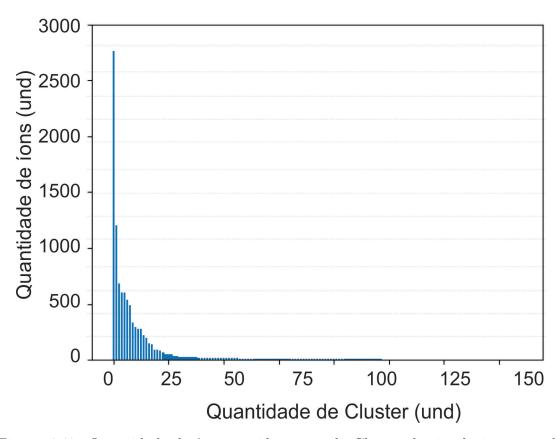


Figura 4.48: Quantidade de íons contidos em cada Cluster da simulação contendo 20 $\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 350 K.

Aos 3,6 ns de simulação houve a formação do primeiro cluster estável, contendo 39 íons, de acordo com a Figura 4.49.

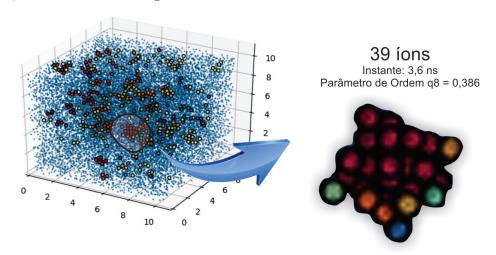


Figura 4.49: Formação do primeiro cluster estável da simulação contendo 20 $\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 350 K.

A Figura 4.50, mostra o acompanhamento do primeiro cluster estável. No instante 3,4 ns este cluster é constituído por 34 íons, o parâmetro de ordem de Stei-

nhardt 0,422. No instante de 3,5 ns, ele é constituído por 37 íons e o parâmetro de ordem de Steinhardt 0,411, fator de estabilidade de 0,670. No instante 3,6 ns, constituído de 39 íons atingiu a estabilidade com fator de 0,692, onde o parâmetro de ordem de Steinhardt foi de 0,386, sendo o primeiro cluster estável formado.

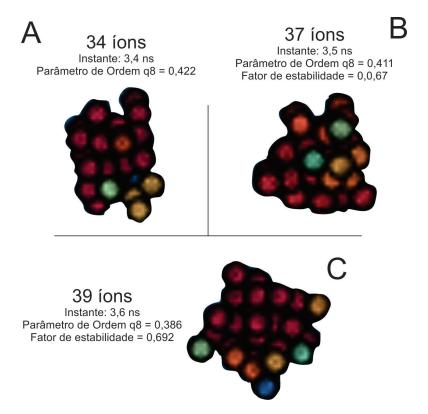


Figura 4.50: Evolução do parâmetro de ordem de Steinhardt para o primeiro cluster estável da simulação contendo 20 mol.Kg⁻¹ a temperatura de 350 K.

4.6.3 Mecanismo de Transição de Fases

Na avaliação do mecanismo foi utilizado perfil de densidade em um eixo pela uniformidade da formação dos clusters, conforme Figura 4.51. Além disso, foi avaliado também o modo de crescimento temporal dos clusters estáveis, de acordo com a Figura 4.53.

Orientação dos Perfis de Densidade

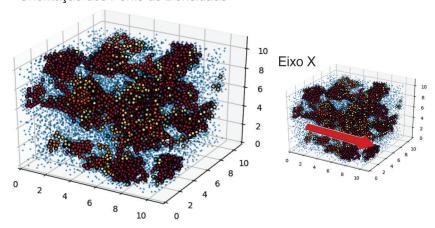


Figura 4.51: Orientação dos perfis de densidade analisados da simulação contendo 20 $\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 350 K.

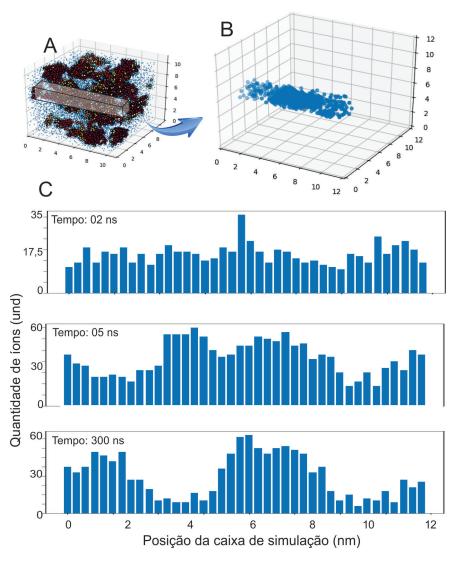


Figura 4.52: Perfil no Eixo 'X' de densidade analisados da simulação contendo 20 $\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 350 K.

Na avaliação no eixo X, pode-se observar, de acordo com a Figura 4.52, aos 02 ns a distribuição de íons é uniforme. Aos 05 ns podemos observar um aumento localizado da densidade iônica, com o decorrer da simulação, formou-se dois picos com densidade alta.

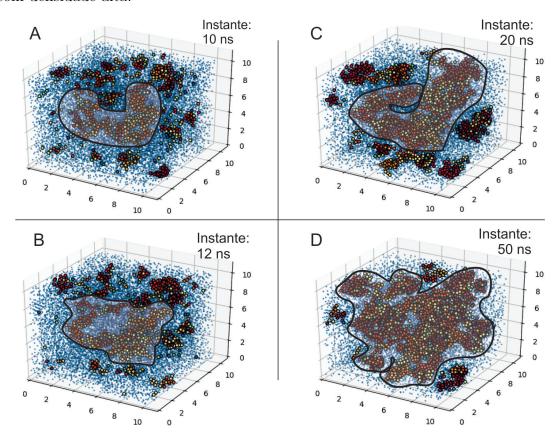


Figura 4.53: Crescimento dos clusters iônicos no eixo 'X' da simulação contendo 20 $\rm mol.Kg^{-1}$ a temperatura de 350 K e pressão de 1 atm.

Durante a simulação houve o crescimento destes clusters iônicos e no instante 50 ns, observou-se a formação de uma conexão entre os clusters, surgindo clusters interligados, com limite de fronteira não homogênea.

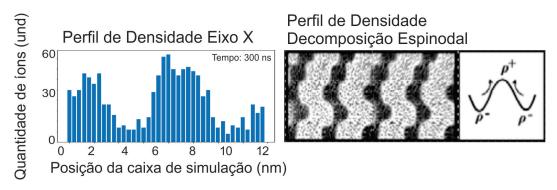
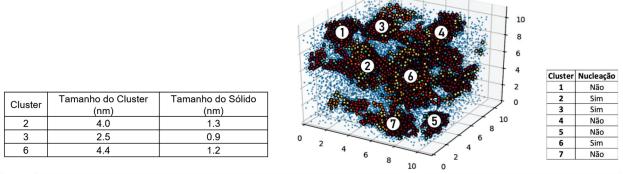


Figura 4.54: Comparação do perfil de densidade da simulação contendo 20 mol.Kg⁻¹ a temperatura de 350 K, com mecanismo de separação de fases.

A variação de densidade analisado neste perfil é suave, onde temos uma densidade

alta pontual, na qual ao longo do eixo analisado diminui suavemente até um ponto mínimo, então volta a subir, assumindo um comportamento senoidal de densidade, similar ao do mecanismo de transição de fases para decomposição , de acordo com a Figura 4.54, onde temos a formação de um "líquido denso", com densidade alta apenas no centro desde líquido denso.



				C	omprim	ento de	Raio pai	a Cálcul	o do Par	âmetro	de Ordei	m q8				
Cluster	0.05 nm	0.1 nm	0.15 nm	0.2 nm	0.25 nm	0.3 nm	0.35 nm	0.4 nm	0.45 nm	0.5 nm	0.55 nm	0.6 nm	0.65 nm	0.7 nm	0.75 nm	0.8 nm
1	0.401	0.427	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14		
2	0.3144	0.298	0.275	0.311	0.303	0.202	0.259	0.212	0.202	0.259	0.212	0.301	0.323	0.428	0.432	-
3	0.318	0.298	0.308	0.031	0.316	0.259	0.314	0.314	0.398	0.462	-	-	-	-	-	-
4	0.376	0.411	12	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-		-
5	0.401	-	1=	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1-	-
6	0.319	0.319	0.29	0.301	0.321	0.285	0.268	0.307	0.314	0.321	0.308	0.318	0.435	0.477	-	
7	0.435	-	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14	12	

Figura 4.55: Análise de nucleação da simulação contendo 20 mol.Kg⁻¹ a temperatura de 350 K, com mecanismo de separação de fases.

A Figura 4.55 mostra, corroborando com o parâmetro de ordem de Steinhardt, houve a formação de três sólidos cristalinos nos clusters 2, 3 e 6, de aproximadamente de 1,3 nm, 0,9 nm e 1,2 nm de diâmetro, respectivamente. Em comparação ao diâmetro dos clusters formados, evidencia a presença de sólido cristalino circundado por um líquido denso, evidenciando a formação de núcleo de duas etapas, primeiro a formação de um líquido denso e a formação de um sólido cristalino no interior deste liquido denso característico da decomposição espinodal.

4.7 Considerações Finais

Nas simulações realizadas, não houve formação de clusters nas concentrações de 8 mol.Kg⁻¹ e 12 mol.Kg⁻¹ para as temperaturas de 300 K e 350 K. Na simulação de concentração 15 mol.Kg⁻¹, houve a formação de cluster de vida finita para a temperatura de 300K, sendo ele formado e dissociado na solução supersaturada, não ocorrendo formação de cluster estável.

oncentração (mol/Kg)	Simulação Concentração Temperatura (mol/Kg) (K)	Transição de íons bulk-cluster	Crescimento	Perfil de densidade	Formação de cluster X sólido cristalino	Mecanismo de transição de fases
	300	Lenta	Pontual simétrico e Desordenado formando clusters interligados	Senoidal e Pico bem definido	Sólido cristalino no interior do líquido denso e Cluster sólido cristalino	Híbrido
- 1	300	Imediata	Desordenado formando clusters interligados	Senoidal	Sólido cristalino no interior do líquido denso	Decomposição Espinodal
	350	Lenta	Pontual simétrico	Pico bem definido	Cluster sólido cristalino	Nucleação Classica
	350	Lenta	Pontual simétrico	Pico bem definido	Cluster sólido cristalino	Nucleação Classica
l	350	Imediata	Desordenado formando clusters interligados	Senoidal	Sólido cristalino no interior do líquido denso	Decomposição Espinodal

Figura 4.56: Resumo dos resultados obtidos.

Nas simulações a 300 K e pressão 1 atm, não houve a formação de cluster estável

nos sistemas de concentrações de 8 mol. Kg $^{-1}$ e 12 mol. Kg $^{-1}$.

De acordo com os resultados demostrando neste capitulo e resumidos na Tabela 4.56, na simulação do sistema de concentração de 18 mol.Kg⁻¹, foi feita análise em duas regiões, uma região apresentou transição de fases explicada pela teoria da nucleação clássica, e outra região teve a transição de fases explicada pela Decomposição Espinodal, ou seja, apresentou comportamento híbrido.

No sistema de concentração de 20 mol.Kg⁻¹, a 350 K e 1 atm, apresentou formação de cluster nos instantes iniciais. Formaram-se clusters alongados e assimétricos, com crescimento não homogêneo. O perfil de densidade e o cálculo do parâmetro de ordem de Steinhardt corroboraram com as outras análises, sugerindo uma transição de fases por decomposição espinodal.

Nas simulações de temperatura 350 K e 1 atm, similar à de 300 K, não houve a formação de clusters estáveis nos sistemas de concentrações de 8 mol.Kg^{-1} e 12 mol.Kg^{-1} .

Nos sistemas de concentrações de 15 mol.Kg⁻¹ e 18 mol.Kg⁻¹, a 350 K e 1 atm, houve a formação de clusters esféricos uniformes com crescimento simétrico. Os perfis de densidade e os cálculos dos parâmetros de ordem de Steinhardt corroboraram com as outras análises, sugerindo uma transição de fases explicada pela Teoria da Nucleação Clássica.

No sistema de concentração 20 mol.Kg⁻¹, a 350 K e 1 atm, houve a formação de clusters alongados e assimétricos com crescimento não homogêneo. O perfil de densidade e o cálculo do parâmetro de ordem de Steinhardt corroboraram com as outras análises, sugerindo uma transição de fases por decomposição espinodal.

4.8 Conclusão

Simulações de dinâmica molecular de força bruta foi empregada para estudo e investigação de fatores que influenciam a nucleação de cristais de NaCl em soluções aquosas supersaturadas.

Na identificação da estabilidade dos clusters iônicos formados foi desenvolvida uma metodologia que obteve resultados coerentes com a literatura, porém com menor custo computacional, LANARO and PATEY (2016) e JIANG *et al.* (2019). A metodologia desenvolvida reduz a busca de 300 clusters em média, para cerca de 5 clusters por frame, fator determinante na redução no tempo computacional.

Para identificação do mecanismo de separação de fases foram desenvolvidas três metodologias: perfil de densidade, crescimento do cluster e cálculo do parâmetro de ordem de Steinhardt. Na análise do perfil de densidade foi discretizada uma ou duas secções transversais da caixa de simulação e feita análise em diferentes instantes. Em todas as simulações obtemos perfis de densidade capazes de explicar o mecanismo de separação de fases regidos pela teoria da nucleação clássica e/ou decomposição espinodal. A análise de crescimento corrobora a análise do perfil de densidade. A partir do parâmetro de ordem calculado com variações progressivas radias foi possível identificar a composição do cluster, sólido cristalino ou sólido cristalino circundado por líquido denso.

As análises do perfil de densidade, crescimento do cluster e cálculo do parâmetro de ordem de Steinhardt, foram convergentes e complementares na identificação dos mecanismos de separação de fases.

Os resultados das simulações realizadas, no tempo de simulação de 350 ns, indicam que a temperatura influencia na formação dos primeiros cristais e no mecanismo de separação de fases nos sistemas de concentrações de 15 mol.Kg⁻¹ e 18 mol.Kg⁻¹. O aumento da temperatura, no sistema de concentração de 15 mol.Kg⁻¹, induz a formação de clusters estáveis. Para o sistema de concentração de 18 mol.Kg⁻¹, o aumento da temperatura influencia no mecanismo de separação de fases, passando de um mecanismo híbrido para o mecanismo explicado pela Nucleação Clássica.

No sistema de concentração de 20mol.Kg⁻¹, não houve influência da temperatura.

O aumento da concentração a temperatura constante, influencia o mecanismo de separação de fases, em acordo com a literatura. Em sistemas com concentrações mais baixas, o mecanismo de separação de fases é explicado pela Teoria da Nucleação Clássica. Com aumento da concentração, o mecanismo de separação de fases passa a ser explicado pela Decomposição Espinodal. Nota-se ainda que em faixas de concentrações intermediarias os mecanismos de separação de fases estão presentes,

ou seja, a separação de fases ocorre pelos dois mecanismos.

4.9 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Realizar simulação com í
ons não simétricos como $CaCl_2$.
- Estudo de interface para os pacotes de química quântica, afim de simulação de sistema reacional, para estudo de formação de sólidos de $CaCO_3$.
- Realizar análise temporal do parâmetro de ordem para identificação do princípio da formação do núcleo cristalino nos processos de transição de fase regidos pela Decomposição Espinodal.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1 Conclusão

Simulações de dinâmica molecular de força bruta foi empregada para estudo e investigação de fatores que influenciam a nucleação de cristais de NaCl em soluções aquosas supersaturadas.

Na identificação da estabilidade dos clusters iônicos formados foi desenvolvida uma metodologia que obteve resultados coerentes com a literatura, porém com menor custo computacional, LANARO and PATEY (2016) e JIANG et al. (2019). A metodologia desenvolvida reduz a busca de 300 clusters em média, para cerca de 5 clusters por frame, fator determinante na redução no tempo computacional.

Para identificação do mecanismo de separação de fases foram desenvolvidas três metodologias: perfil de densidade, crescimento do cluster e cálculo do parâmetro de ordem de Steinhardt. Na análise do perfil de densidade foi discretizada uma ou duas secções transversais da caixa de simulação e feita análise em diferentes instantes. Em todas as simulações obtemos perfis de densidade capazes de explicar o mecanismo de separação de fases regidos pela teoria da nucleação clássica e/ou decomposição espinodal. A análise de crescimento corrobora a análise do perfil de densidade. A partir do parâmetro de ordem calculado com variações progressivas radias foi possível identificar a composição do cluster, sólido cristalino ou sólido cristalino circundado por líquido denso.

As análises do perfil de densidade, crescimento do cluster e cálculo do parâmetro de ordem de Steinhardt, foram convergentes e complementares na identificação dos mecanismos de separação de fases.

Os resultados das simulações realizadas, no tempo de simulação de 350 ns, indicam que a temperatura influencia na formação dos primeiros cristais e no mecanismo de separação de fases nos sistemas de concentrações de 15 mol.Kg⁻¹ e 18 mol.Kg⁻¹. O aumento da temperatura, no sistema de concentração de 15 mol.Kg⁻¹, induz a formação de clusters estáveis. Para o sistema de concentração de 18 mol.Kg⁻¹, o aumento da temperatura influencia no mecanismo de separação de fases, passando de um mecanismo híbrido para o mecanismo explicado pela Nucleação Clássica.

No sistema de concentração de 20mol.Kg⁻¹, não houve influência da temperatura.

O aumento da concentração a temperatura constante, influencia o mecanismo de separação de fases, em acordo com a literatura. Em sistemas com concentrações mais baixas, o mecanismo de separação de fases é explicado pela Teoria da Nucleação Clássica. Com aumento da concentração, o mecanismo de separação de fases passa a ser explicado pela Decomposição Espinodal. Nota-se ainda que em faixas de concentrações intermediarias os mecanismos de separação de fases estão presentes, ou seja, a separação de fases ocorre pelos dois mecanismos.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Realizar simulação com íons não simétricos como CaCl₂.
- Estudo de interface para os pacotes de química quântica, afim de simulação de sistema reacional, para estudo de formação de sólidos de $CaCO_3$.
- Realizar análise temporal do parâmetro de ordem para identificação do princípio da formação do núcleo cristalino nos processos de transição de fase regidos pela Decomposição Espinodal.

Bibliografia

- LANARO, G., PATEY, G. N. "The Birth of NaCl Crystals: Insights from Molecular Simulations", *The Journal Of Physical Chemistry B*, 2016.
- JIANG, H., DEBENEDETTI, P. G., PANAGIOTOPOULOS, A. Z. "Nucleation in aqueous NaCl solutions shifts from 1-step to 2-step mechanism on crossing the spinodal", *The Journal Of Chemical Physics*, , n. 150, pp. 124502, 2019.
- ALABI, A., CHIESA, M., GARLISIA, C., et al. "Advances in Anti-scale Magnetic Water Treatment", *The Royal Society of Chemistry*, v. 00, pp. 1–3, 2015.
- ARAI., A., DUARTE, L. R. "Estudo da Formação de Incrustações Carbonáticas", *Projeto Final de Graduação*, 2010.
- RODRIGUEZ-BLANCO J.D., SHAW S., B. L. "The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite", , n. 3, pp. 265–271, 2011.
- NETO, J. R. T. "Estudo da formação de carbonato de cálcio sob a influência de campos magnéticos", *Dissertação de Mestrado*, 2018.
- HAMID, S., DE JESUS, O., JACINTO, C., et al. "A practical method of predicting chemical scale formation in well completions", Society of Petroleum Engineers, 2013.
- GOMES, J. S. O universo da indústria petrolífera Da pesquisa à refinação. Fundação Calouste-Gulbenkian, 2011.
- KUEHN, A. L. T. O. "Técnicas de perfuração com gerenciamento de pressão aplicáveis aos reservatórios carbonáticos do pré-sal bra-sileiro", *Projeto Final de Graduação*, 2014.

- MACADAM, J., PARSONS, S. A. "Calcium carbonate scale formation and control", *Environmental Science and Bio/Technology*, n. 3, pp. 159–169, 2004.
- M.GIULIETTI, M.M.SECKLER, S.DERENZO, et al. "Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 18, 2011.
- MACADAM, J., PARSONS, S. A. "Predição de incrustação de $CaCO_3$: uma revisão bibliométrica dos mecanismos de precipitação", Brazilian Journal of Production Engineering, v. 4, n. 2, pp. 160–168, 2018.
- GASTMANS, D., STRADIOTO, M. R., PEDE, M. A. Z., et al. "Caracterização de incrustações em equipamentos de bombeamento e tubulações instalados em poços tubulares profundos estudo de caso". In: XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, pp. 1–13, 2004.
- SOSSO, G. C., CHEN, J., COX, S. J., et al. "Crystal Nucleation in Liquids: Open Questions and Future Challenges in Molecular Dynamics Simulations", *American Chemical Society*, v. 116, pp. 70787116, 2016.
- AASTUEN, D. J. W., CLARK, N. A., COTTER, L. K. "Nucleation and Growth of Colloidal Crystals", *The American Physical Society*, v. 57, n. 14, pp. 1733–1737, 1986.
- ASHBY, M. F., JONES, D. R. H. Engineering Materials 2: An Introduction to Microstructures and Processing. Elsevier Ltd., 2013.
- ERDEMIR, D., LEE, A. Y., MYERSON, A. S. "Nucleation of Crystals from Solution: Classical and Two-Step Models", *American Chemical Society*, v. 42, n. 5, pp. 621–629, 2008.
- KASHCHIEV, D., VAN ROSMALEN, G. M. "Review: Nucleation in solutions revisited", *Overview Crystal Research and Technology*, v. 38, n. 7, pp. 555–574, 2013.
- FAVVAS, E. P., MITROPOULOS, A. C. "What is spinodal decomposition?" *Engineering Science and Technology Review*, pp. 25–27, 2008.

- VEKILOV, P. G. "Nucleation", American Chemical Society, v. 10, n. 5, pp. 5007–5019, 2010.
- AVARO, J. "Calcium carbonate prenucleation clusters: towards unification of classical and non-classical nucleation theory", 2017.
- B.F.USHER. "The contribution of kinetic nucleation theories to studies of Volmer-Weber thin film growth", *Applications of Surface Science*, v. 22-23, n. 2, pp. 506-511, 1985.
- ADHIKARI, S., PRABHU, V. M., MUTHUKUMAR, M. "Lower Critical Solution Temperature Behavior in Polyelectrolyte Complex Coacervates", v. 52, n. 18, pp. 6998–7004, 2019.
- GRANT, C. "Spinodal decomposition for the cahn-hilliard equation", v. 18, pp. 453–490, 2007.
- LANGER, J. S., BARON, M., MILLER, H. D. "New computational method in the theory of spinodal decomposition", v. 11, n. 4, pp. 1417–1429, 1975.
- POSADA, E., N. SALAS, D. C., MUNOZ, M., et al. "Predicting the suitability of aqueous solutions of deep eutectic solvents for preparation of co-continuous porous carbons via spinodal decomposition processes", *Carbon*, pp. 536–547, 2017.
- VOORN, M. J. "COMPLEX COACERVATION Ill. Thermodynamic calculations on three-component systems", pp. 427 446, 1956.
- CAHN, J. W. "Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems", *Chemical Physics*, v. 42, n. 1, pp. 93–99, 1965.
- SCHWARTZ, A. J., HUANG, J. S., et al. "Spinodal decomposition in a binary liquid mixture near the critical point", *Chemical Physics*, v. 62, n. 5, pp. 1847–1852, 1975.
- RADHAKRISHNAN, R., TROUT, B. L. Handbook of Materials Modeling. S. Yip, 2005.
- STEINHARDT, P. J., NELSON, D. R., RONCHETTI, M. "Bond-orientational order in liquids and glasses", *American Physical Society*, v. 28, n. 2, pp. 784–805, 1983.
- "Scikit-learn Machine Learning in Python". 2019. Available at: https://scikit-learn.org/dev/index.html.