



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

Camila Cafe da Silva Campos

**INVESTIGAÇÃO QUÍMICO-COMPUTACIONAL DE SOLUÇÕES A BASE DE  
FULERENO**

Brasília  
2021

Camila Cafe da Silva Campos

**INVESTIGAÇÃO QUÍMICO-COMPUTACIONAL DE SOLUÇÕES A BASE DE  
FULERENO**

Trabalho de conclusão de curso em Química Tecnológica, apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como parte das exigências para a obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica, sob a orientação do Prof. Dr. Davi Aleksandro Cardoso Ferreira.

Brasília  
2021

# INVESTIGAÇÃO QUÍMICO-COMPUTACIONAL DE SOLUÇÕES A BASE DE FULERENO

Camila Cafe da Silva Campos

Trabalho apresentado ao Curso de Graduação em Química Tecnológica da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica, sob a orientação do Prof. Dr. Daví Aleksandro Cardoso Ferreira.

---

Prof. Orientador

---

Membro da Banca

---

Membro da Banca

Data da Defesa: \_\_\_\_\_

Brasília  
2021

Minha imensa gratidão ao Deus da minha vida que me deu forças para perseverar. Que sempre esteve comigo. Ele é maravilhoso, conselheiro, Príncipe da Paz, Deus forte e Pai da Eternidade! Jesus tu és tudo para mim. Eu vivo porque tu vives. Eu tenho porque tu dás. Com a tua ajuda tenho forças para caminhar.

Ao meu orientador Prof. Dr. Daví Aleksandro Cardoso Ferreira. Aos meus irmãos Áquila Estevão, Calebe Josué, Suelber Matheus e irmã Talita da Silva que são motivo de orgulho para mim. Especialmente minha irmã Talita que sempre esteve comigo durante essa jornada, obrigada pela comunhão durante o curso.

A minha mãe Margaret Helier que me ensinou valores e princípios, bens valorosos onde se pode passar anos, distâncias, obstáculos e jamais irão se apagar.

## RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo Químico-Computacional do comportamento físico-químico de soluções a base de octanol e octano contendo  $C_{60}$  como soluto. Através de Dinâmica Molecular Clássica, foi possível verificar que soluções  $C_{60}$ /Octanol (em uma proporção de 1  $C_{60}$ :100 octanol) apresentam maior estabilidade que o óleo lubrificante BEHDD, inclusive em condições de cruzeiro (0.2 bar e 218.15 K).

**Palavras-chave:** Dinâmica Molecular, BEHDD, DEALO,  $C_{60}$ , Octanol, lubrificante de aviação.

## ABSTRACT

In this work we present a Chemical-Computational study of the physical-chemical behaviour of solutions based on octanol and octane containing C<sub>60</sub> as a solute. Through Classical Molecular Dynamics, it was possible to verify that C<sub>60</sub>/Octanol solutions (in a ratio of 1 C<sub>60</sub>: 100 octanol) have greater stability than BEHDD lubricating oil, even in cruising conditions (0.2 bar and 218.15 K).

**Keywords:** Molecular Dynamics, BEHDD, DEALO, C<sub>60</sub>, Octanol, aviation lubricant.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Descrição esquemática de modulação aditivada de um óleo em função de uma propriedade desejada.....	2
Figura 2. Fórmula estrutural do óleo base decanodioato de bis(2-etilhexil) para lubrificantes diésteres.....	11
Figura 3. Configuração do buckminsterfulereno.....	13
Figura 4. Faixa de tempo para observação de alguns fenômenos moleculares. ....	18
Figura 5. Representação das caixas periódicas para os sistemas estudados. A caixa da esquerda, representa o sistema constituído de fulereno e moléculas de solvente, seguindo o modelo coarse grained. A caixa da direita configura o sistema constituído exclusivamente de BEHDD. ....	19
Figura 6. Evolução temporal da viscosidade do BEHDD (superior em preto) e OctOH (inferior em verde). ....	22
Figura 7. Evolução temporal da viscosidade do OctOH contendo diferentes proporções molares de C <sub>60</sub> . ....	23
Figura 8. Evolução temporal da viscosidade do OctOH, contendo C <sub>60</sub> na proporção molar de 1:100, em condição padrão e em condição de cruzeiro. No gráfico da esquerda, em comparação ao BEHDD. No gráfico da direita, em comparação ao sistema constituído de octano (OctH, 600 moléculas) C <sub>60</sub> (1 molécula).....	24

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Composição base dos lubrificantes, adaptado .....	6
Quadro 2. Funções gerais inerentes aos lubrificantes . .....	9

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais propriedades físico-químicas do BEHDD e OctOH.....	20
Tabela 2. Valores médios calculados para a densidade e viscosidade do BEHDD e OctOH. ....	20
Tabela 3. Evolução temporal da viscosidade dos sistemas descritos no gráfico da Figura 7. Onde Oscilação= $(\Delta\eta/\bar{\eta})\times 100$ , é a média da viscosidade. ....	23
Tabela 4. Propriedades médias relativas às condições padrão dos sistemas BEHDD, C <sub>60</sub> /OctOH 1:100 e C <sub>60</sub> /OctH 1:100. ....	24
Tabela 5. Propriedades médias relativas às condições de cruzeiro (0.2 bar e 218.15 K) dos sistemas BEHDD, C <sub>60</sub> /OctOH 1:100 e C <sub>60</sub> /OctH 1:100. ....	25

## LISTA DE ABREVIATURAS

CNTs - Nanotubos de Carbono

BEHDD - Decanodioato de Bis(2-etilhexil)

DEALOs - Óleos Diésteres Aero-Lubrificantes

PAO - Óleo  $\alpha$ -Poliolefinas

DLC - Carbono Tipo Diamante

OctH – Octanol

OctOH - Octano

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.2. Evolução dos lubrificantes.....	1
2. OBJETIVOS .....	4
2.1. Objetivos Gerais.....	4
2.2. Objetivos específicos .....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1. História dos Lubrificantes .....	5
3.1.2. Lubrificantes: Tipos e Função .....	5
3.1.3. Lubrificantes Modernos: Composição .....	9
3.1.4. Óleo de Lubrificação para Aviação .....	10
3.2. Fullerenos .....	11
3.2.1. Aspectos Gerais .....	11
3.2.2. Aplicação em lubrificantes e Aplicação como Lubrificantes.....	14
3.3. Ferramentas da Química Computacional.....	15
3.3.1. Mecânica Molecular .....	15
3.3.2. Dinâmica Molecular Clássica .....	16
4. DETALHES COMPUTACIONAIS .....	18
4.1. Minimização de Energia e Dinâmica Molecular.....	18
4.2. Modelos e Campos de Força .....	19
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
6. CONCLUSÃO.....	26
REFERÊNCIAS.....	27

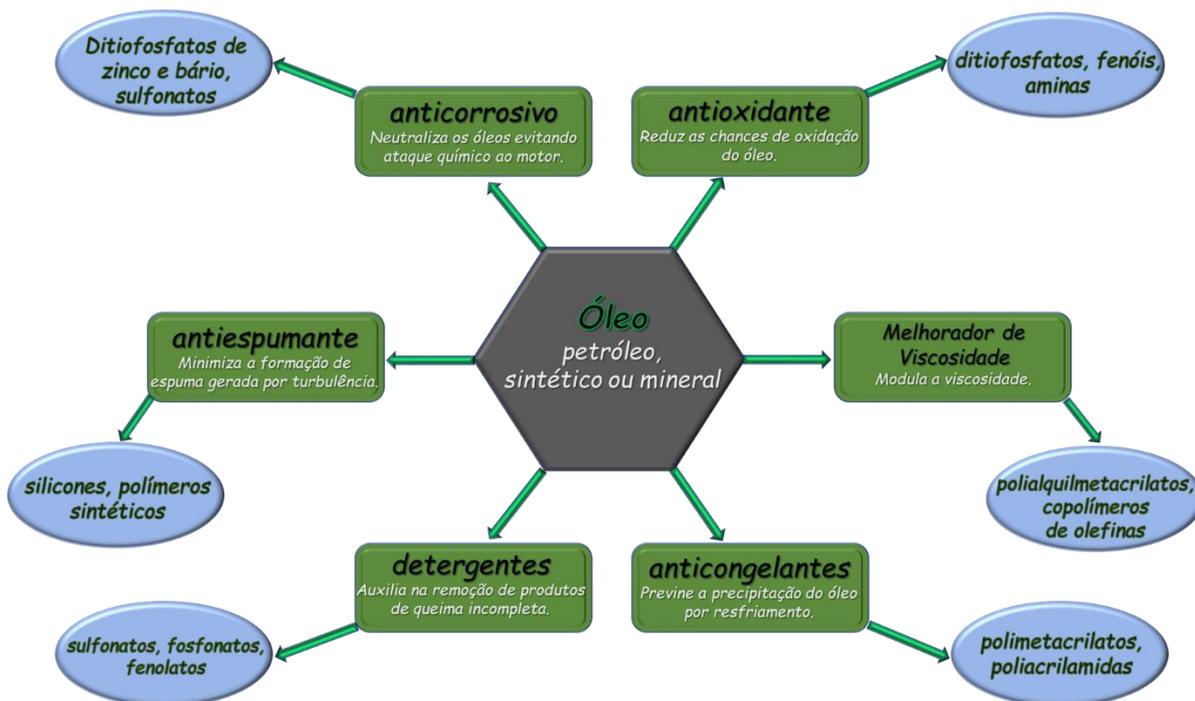
## 1. INTRODUÇÃO

### 1.2. Evolução dos lubrificantes

Quando um dispositivo mecânico é idealizado, o desempenho objetivado para tal mecanismo é sempre o maior possível. No entanto, a dissipação de energia é inevitável, visto que o atrito está sempre presente em sistemas reais. Assim, em uma tentativa de reduzir os efeitos do atrito, os óleos lubrificantes e graxas são aplicados (APETRO, 2012).

Os primeiros lubrificantes eram extraídos de gorduras animais; porém, em função da aplicabilidade, os óleos lubrificantes passaram por diversas evoluções ao longo da história. Tal evolução tornou-se mais evidente em 1966 com a introdução do termo “tribologia” (do grego *tribos* = atrito), ramo da Física e Ciência de Materiais que se dedica ao estudo do atrito entre superfícies e suas consequências práticas (APETRO, 2012).

Os lubrificantes atuais apresentam várias propriedades e são produzidos para serem aplicados em várias unidades mecânicas e operações. Também são compostos de uma vasta variedade de óleos de base e aditivos essenciais (LIMA, 2016). Diversos aditivos químicos são introduzidos em óleos com a finalidade de modular as propriedades de um dado lubrificante em função da sua futura aplicação (PETRONAS LUBRIFICANTS, 2008). Tais aditivos podem ser orgânicos, inorgânicos, organometálicos ou minerais; e apesar de representarem cerca de 1% da massa do lubrificante, a presença dos aditivos é determinante para o controle do perfil físico-químico do lubrificante almejado (BORDIGNON, 2018). Em função dos efeitos que os aditivos exercem – sobre as propriedades físico-químicas de um óleo lubrificante – são divididos entre moduladores físicos (por alterar viscosidade, capacidade espumante, ponto de congelamento e de ebulição do óleo base) e moduladores químicos (controlam corrosão, desgaste direto por atrito, etc.) (LIMA, 2016). Na Figura 1 são apresentados alguns tipos de aditivos comumente adicionados aos óleos de base para a produção de lubrificantes.



**Figura 1.** Descrição esquemática de modulação aditivada de um óleo em função de uma propriedade desejada (APROMAC, 2007), (LIMA, 2016).

Como é possível observar, que um mesmo aditivo pode proporcionar vários efeitos. Desta forma, antes de se fazer a escolha de um aditivo faz-se necessário conhecer bem o óleo base para que haja sinergia de propriedades (PAULI; ULIANA, 1997).

Apesar do vasto espectro de aditivos presentes no mercado, muitos deles apresentam relativa toxicidade associada; esta preocupação está proporcionando uma verdadeira corrida por novos materiais que proporcionem capacidade lubrificante competitiva aos óleos de base (JUSTE, 2012).

Dentre os candidatos, estão os nanomateriais. O grande potencial dos nanomateriais se deve às dimensões e arranjos que estes apresentam. Com isso, cada nanomaterial pode contribuir de maneira singular para a modulação das características tribológicas de um sistema onde ele se apresente. Com sua forma geométrica característica exerce diminuições consideráveis nos parâmetros tribológicos de sistemas sob várias configurações. Neste ponto, destacam-se o fulereno C<sub>60</sub>, os nanotubos de carbono (CNTs) e grafenos (JUSTE, 2012). Outra

característica atraente apresentada por esses compostos de carbono, é a sua natureza verde (WEI et al., 2014).

Este trabalho se propõe a apresentar resultados obtidos sobre a modulação da viscosidade de potenciais lubrificantes exibindo uma breve revisão bibliográfica acerca da história dos lubrificantes, tribologia e óleos de base. Em seguida, serão expostas algumas características gerais dos lubrificantes modernos, fulerenos e modelos da Química Computacional.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivos Gerais**

Estudar propriedades físico-químicas de soluções constituídas de fulereno (como soluto), octanol ou octano.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Calcular a viscosidade de soluções contendo fulereno a fim de se comparar com as propriedades apresentadas pelo decanodioato de bis(2-ethylhexil) (BEHDD);
- Buscar uma relação entre quantidade de fulerenos e a estabilidade mecânica da solução;

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. História dos Lubrificantes**

A história dos materiais lubrificantes se inicia desde de tempos remotos com aplicação de gorduras nas barras de rolamento para arrastar blocos de pedra; aplicação de sebo em dobradiças e em rodas de carroças; o uso óleo de baleia como impermeabilizante de embarcações, etc (SILVA, 2011).

Na Revolução Industrial, século XVIII, com o surgimento das máquinas – têxteis e a vapor – a presença de óleos lubrificantes em ambientes fabris era inevitável, dado que esses materiais proporcionavam um bom desempenho de maquinários pela redução de atrito entre seus componentes. Com isso, não é exagero dizer que o estilo de vida europeu teve os lubrificantes como um grande destaque (SILVA, 2011).

Com o surgimento da indústria de petróleo, os lubrificantes de origem vegetal e animal foram substituídos gradativamente por derivados de petróleo; compostos cuja produção é economicamente mais viável, além de apresentar maior estabilidade termomecânica (SILVA, 2011).

Com o tempo, o advento de novas máquinas e tecnologias forçou cientistas e engenheiros químicos a desenvolver lubrificantes mais eficazes. Como resultado, os lubrificantes passaram a ser divididos, em função do óleo de base e da natureza dos aditivos, e assim começaram a apresentar características mais nobres e direcionadas. Atualmente, muitos lubrificantes são sintetizados ou produtos de semissíntese, proporcionando inclusive características híbridas para tais óleos lubrificantes. Portanto, os lubrificantes tornaram-se um produto decisivo para a competitividade da indústria de manufatura, auxiliando na melhoria do funcionamento dos equipamentos e na redução dos custos de manutenção (LUCHETI, 2017).

##### **3.1.2. Lubrificantes: Tipos e Função**

Os lubrificantes são classificados de acordo com seu estado físico à temperatura ambiente, incluindo: líquido, pastoso, sólido e gasoso. Também podem

ser identificados a partir dos ingredientes básicos, que podem ser de origem animal, vegetal, mineral ou sintética, (SOUSA, 2019) como apresentado no Quadro 1.

**Quadro 1.** Composição base dos lubrificantes, adaptado (SOUSA, 2019).

<b>Origem</b>	<b>Lubrificantes</b>
<b>Animal</b>	Sebo bovino, mocotó, sebo de baleia, banha de porco, lanolina
<b>Vegetal</b>	Mamona, colza, palma, oliva
<b>Mineral</b>	Óleos, graxas a base de petróleo ou sólidos
<b>Sintéticos</b>	Óleos ou graxas desenvolvidos em laboratório

Inicialmente, os lubrificantes líquidos eram os mais comumente usados, pois agiam como dissipadores de calor e, portanto, apresentavam maior permeabilidade (JUNIOR; SANTANNA, 2017). Eles são subdivididos em: óleos minerais puros, óleos graxos, óleos compostos, óleos aditivados e óleos sintéticos.

Os óleos minerais puros não contêm aditivos e são provenientes da destilação e refino do petróleo (PAULI; ULIANA, 1997). Assim, os hidrocarbonetos que podem ser predominantemente são parafínicos, naftênicos ou misto (PETRONAS LUBRICANTS, 2008).

Os óleos graxos são de origem animal ou vegetal e foram os primeiros a serem utilizados para fins de lubrificação, sendo logo depois sucedidos pelos óleos minerais. Seu uso se tornou limitado visto que os mesmos apresentam instabilidade química, especialmente a altas temperaturas, levando a formação de ácidos e vernizes (PAULI; ULIANA, 1997).

Os óleos compostos possuem óleos minerais e graxos em sua formulação, sendo os óleos graxos presentes em menor quantidade, variando conforme a finalidade do óleo. A adição de óleos graxos tem por finalidade proporcionar aos óleos minerais propriedades de emulsibilidade, oleosidade e extrema pressão (PAULI; ULIANA, 1997).

Os óleos aditivados são óleos minerais puros, aos quais são acrescentadas substâncias denominadas de aditivos. Tais componentes químicos são adicionados para melhorar as propriedades físico-químicas do lubrificante (PAULI; ULIANA, 1997).

Os óleos sintéticos são obtidos por meio da síntese química (PETRONAS LUBRICANTS, 2008). Se destacam dentre os disponíveis no mercado por serem considerados os melhores lubrificantes, conseqüentemente apresentam maior valor agregado. Dessa forma, são aplicados somente quando os óleos convencionais não podem ser utilizados. Os mais utilizados são os polímeros, os diésteres, dentre outros (PAULI; ULIANA, 1997).

Os lubrificantes pastosos, chamados de graxas, normalmente são empregados quando os óleos lubrificantes não desempenham suas funções de forma eficaz, mediante sua tendência de escorrer, mesmo se tratando de óleos muito viscosos. O uso de graxas está voltado para casos em que se pretende formar um selo protetor, a fim de se evitar a entrada de contaminantes. Habitualmente as graxas “amolecem” no tempo de serviço, mas quando em repouso recuperam sua consistência (CARRETEIRO; MOURA, 1975).

As graxas podem ser definidas como uma combinação *quasi-sólida* de produtos de petróleo e de um sabão ou até mesmo uma mistura de sabões. Para uma definição mais ampla é um produto homogêneo gerado pela combinação de um fluido com um espessante, em que tal produto pode variar desde o estado semifluido até o sólido. Os espessantes mais aplicados são sabões metálicos, podendo ser sabão de cálcio, de sódio ou de hidróxido de lítio (CARRETEIRO; MOURA, 1975).

Diferentemente dos fluidos que seguem as leis de Newton para o escoamento, a graxa não possui viscosidade por ser uma substância fibrosa, desta forma apresenta um comportamento distinto conforme a posição das fibras durante o escoamento. As graxas são subdivididas em: graxas de sabão metálico, graxas sintéticas, graxas a base de argila, graxas betuminosas e graxas para processo (CARRETEIRO; MOURA, 1975).

As graxas de sabão metálico apresentam em suas composições óleos minerais puros e sabões metálicos, em que os sabões metálicos são fabricados a partir da mistura de um óleo graxo e um metal (cálcio, sódio, lítio, etc.). Essas graxas podem ser aditivadas assim como os óleos (CARRETEIRO; MOURA, 1975).

Nas graxas sintéticas tanto o óleo mineral quanto o sabão clássico, podem ser substituídos por óleos e sabões sintéticos. Como óleos sintéticos contribuem para seu alto custo, esse tipo de graxa tem aplicação limitada em casos onde não é possível o uso de outros lubrificantes (PAULI; ULIANA, 1997).

As graxas betuminosas são formadas por asfalto e óleos minerais puros, algumas exibem alta viscosidade sendo necessário seu aquecimento antes do uso e outras são diluídas em solventes, que evaporam depois da aplicação (PAULI; ULIANA, 1997).

As graxas para processo são voltadas para atender a processos industriais como a estampagem e moldagem, algumas inclui compostos sólidos como aditivos (PAULI; ULIANA, 1997).

As graxas à base de argila são compostas de óleos minerais puros e argilas de granulação extremamente fina, e apresentam alto custo (PAULI; ULIANA, 1997).

As vantagens de se usar os óleos lubrificantes em relação às graxas está no fato dos óleos lubrificantes dissiparem melhor o calor, apresentarem melhor capacidade de lubrificação em altas velocidades e resistirem com maior eficácia a oxidação (CARRETEIRO; MOURA, 1975).

Os lubrificantes sólidos servem normalmente como aditivos de lubrificantes líquidos ou pastosos. Expõem resistência a elevadas pressões e temperaturas. Os mais usuais são a grafite, o molibdênio, o talco e a mica (PAULI; ULIANA, 1997).

Os lubrificantes gasosos são geralmente o ar, nitrogênio e gases halogênios. Seu uso é limitado, pois é necessário vedação e elevadas pressões (PAULI; ULIANA, 1997).

As substâncias utilizadas para lubrificação têm como princípio se interpor entre as superfícies sujeitas a atritos, com formação de camadas que reduzem ou eliminam o contato entre as partes (SOUSA, 2019). Suas principais funções estão listadas no Quadro 2.

**Quadro 2.** Funções gerais inerentes aos lubrificantes (PAULI; ULIANA, 1997).

<b>Função</b>	<b>Atribuições</b>
<b>Controle do atrito</b>	Converte o atrito sólido em atrito fluido, evitando a perda de energia.
<b>Controle do desgaste</b>	Diminui a interação entre as superfícies.
<b>Controle da temperatura</b>	Absorve a energia térmica em movimento produzida pela junção das superfícies.
<b>Controle da corrosão</b>	Evita a ação de ácidos.
<b>Transmissão de força</b>	Atua como meio hidráulico, permitindo com que a força seja transmitida com um mínimo de perda.
<b>Amortecimento de choques</b>	Transfere energia mecânica para energia fluida.
<b>Remoção de contaminante</b>	Evita a geração de borras, lacas e vernizes.
<b>Vedação</b>	Impede a saída de lubrificantes e a entrada de partículas estranhas, outros fluidos ou gases.

É importante salientar que a falta de lubrificação nos equipamentos maquinários pode propiciar uma série de problemas nos mesmos, como: aumento do atrito, aumento do desgaste, aquecimento, dilatação de componentes, desalinhamento, ruídos, grimpagem e ruptura das peças (PAULI; ULIANA, 1997).

### **3.1.3. Lubrificantes Modernos: Composição**

Os lubrificantes modernos são compostos por óleos base de origem mineral, obtidos nas refinarias por meio de destilação de petróleo bruto, ou sintéticos gerados por síntese química a partir de moléculas de hidrocarbonetos, em que se adiciona componentes químicos chamados de aditivos, para conferir propriedades capazes de ampliar as suas capacidades de resposta. É relevante enfatizar que nem todo material petrolífero é adequado para a fabricação de óleos base; para sua escolha deve-se considerar as aplicações a que se destinam os lubrificantes finais (APETRO, 2012).

Os lubrificantes de origem sintética proporcionam melhor desempenho comparado aos lubrificantes minerais em várias aplicações, especialmente em equipamentos que empenham em condições severas, como por exemplo na indústria de papel, de vidro, de automóvel e metalurgia. Ademais, os lubrificantes sintéticos podem ser divididos em dois tipos: os que não apresentam óleo de base de origem mineral em sua composição, ditos totalmente sintéticos e os que apresentam em sua

composição uma porcentagem de óleo de base de origem mineral e outra porcentagem de óleo base de origem sintética, assim chamados de semissintéticos (APETRO, 2012).

#### **3.1.4. Óleo de Lubrificação para Aviação**

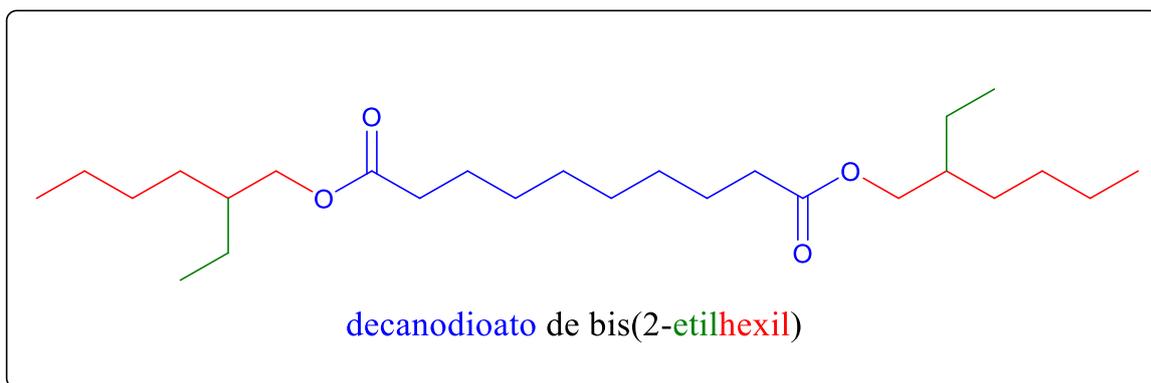
Na indústria aeronáutica são utilizados óleos lubrificantes que manifestam a capacidade de resfriamento do motor, redução da abrasão por fricção e eliminação de agentes corrosivos. Em oposição aos óleos minerais, os óleos lubrificantes sintéticos são fabricados com intuito de se poder adequar a diversos ambientes mecânicos, tendo como base a alteração da estrutura molecular e função para seu uso real. Dentre os diferentes tipos de óleos lubrificantes sintéticos já desenvolvidos pode-se incluir os poliésteres, ésteres e hidrocarbonetos sintéticos. Os lubrificantes baseados em hidrocarbonetos sintéticos, em altas temperaturas, podem não expressar uma viscosidade baixa e um menor índice de acidez. Os óleos a base de ésteres são sintetizados a partir da reação de esterificação de ácidos orgânicos com álcoois especiais (YAO et al., 2020).

As características físico-químicas dos óleos lubrificantes ésteres resultam da sua estrutura molecular e composição química; sua viscosidade e o índice de viscosidade são consequência das conformações moleculares assumidas a cada condição termodinâmica. Em particular, é observado que cadeias de carbono mais longas proporcionam valores maiores de viscosidade, índice de viscosidade e ponto de fluidez. No entanto, quando há presença de cadeias laterais, existe uma redução considerável no ponto de fluidez, além do aumento da viscosidade e do índice de viscosidade. Tanto a decomposição térmica quanto as características antioxidantes deste tipo de lubrificante são afetadas também pela sua estrutura molecular (YAO et al., 2020).

Esses lubrificantes exibem notável resistência a oxidação térmica e ao desgaste, como também fluidez a temperaturas menores, biodegradabilidade, baixas volatilidade e toxicidade. Além da capacidade lubrificante, esses ésteres podem desempenhar papéis importantes como de trocador de calor e de antiferrugem/

isolante, perante condições operacionais adversas típicas para aplicações aeroespaciais e outros ambientes industriais extremos (YAO et al., 2020).

Dentre os ésteres lubrificantes de condição extrema, destacam-se os óleos diésteres aero-lubrificantes (ou do inglês diester aero-lubricating oil, DEALOs). Os DEALOs também contêm em sua formulação óleos de base e vários aditivos. Caracterizam-se por apresentar estabilidade oxidativa, boas propriedades de lubrificação, resistência ao desgaste e estabilidade sob pressões externas. Eventualmente, suas propriedades são afetadas pela temperatura, carga e velocidade do motor, tendo como resultado a perda das suas propriedades físico-químicas originais. Seu processo de degradação e produtos obtidos são variáveis de acordo com suas estruturas moleculares específicas (YAO et al., 2020). Alguns desses lubrificantes contêm como óleo base o decanodioato de bis(2-etilhexil), também chamado de BEHDD, Figura 2.



**Figura 2.** Fórmula estrutural do óleo base decanodioato de bis(2-etilhexil) para lubrificantes diésteres.

## 3.2. Fulerenos

### 3.2.1. Aspectos Gerais

Na década de 70, o químico britânico chamado Harold Kroto da Universidade de Sussex, em Brighton, Inglaterra, se dedicou ao estudo quantum-mecânico e síntese de certas cadeias carbônicas moleculares chamadas de polinas ( $\cdots\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}\cdots$ ). Com os avanços na identificação de moléculas no espaço através da radioastronomia, Kroto identificou a presença desse tipo de molécula no espaço. Essa

descoberta levou Kroto a buscar formas de reproduzir, em escala laboratorial, condições interestelares de síntese de *poliinas* e, assim, determinar quais delas seriam responsáveis pelos espectros (*a priori*) inconclusivos captados por ele (ROCHA-FILHO, 1996).

Em setembro de 1985, Kroto e seus colaboradores Richard Smalley e Robert Curl iniciaram experimentos de vaporização de carbono (ROCHA-FILHO, 1996), em que utilizaram uma placa de grafite, a qual foi submetida ao laser pulsado de alta frequência para obtenção de agregados de carbono (SANTOS, 2010).

No entanto, em quase todos os experimentos, foi detectado a presença de uma molécula contendo 60 átomos de carbono. Os pesquisadores passaram a se questionar sobre a possível estrutura dessa molécula e o motivo da alta estabilidade do material detectado. Kroto como admirador do arquiteto americano Richard Buckminster Fuller, inventor dos domos geodésicos (estrutura formada por faces hexagonais encurvadas pela combinação de pentágonos), propôs que a estrutura da molécula poderia ser análoga à dos domos. Dessa maneira, os pesquisadores decidiram nomear o  $C_{60}$  de buckminsterfulereno e em 1985 enviaram a revista *Nature* um artigo relatando a descoberta. Conseqüentemente, foi outorgado aos três químicos Harold W. Kroto, Robert F. Curl e Richard E. Smalley, o prêmio Nobel de Química de 1996 (ROCHA-FILHO, 1996).

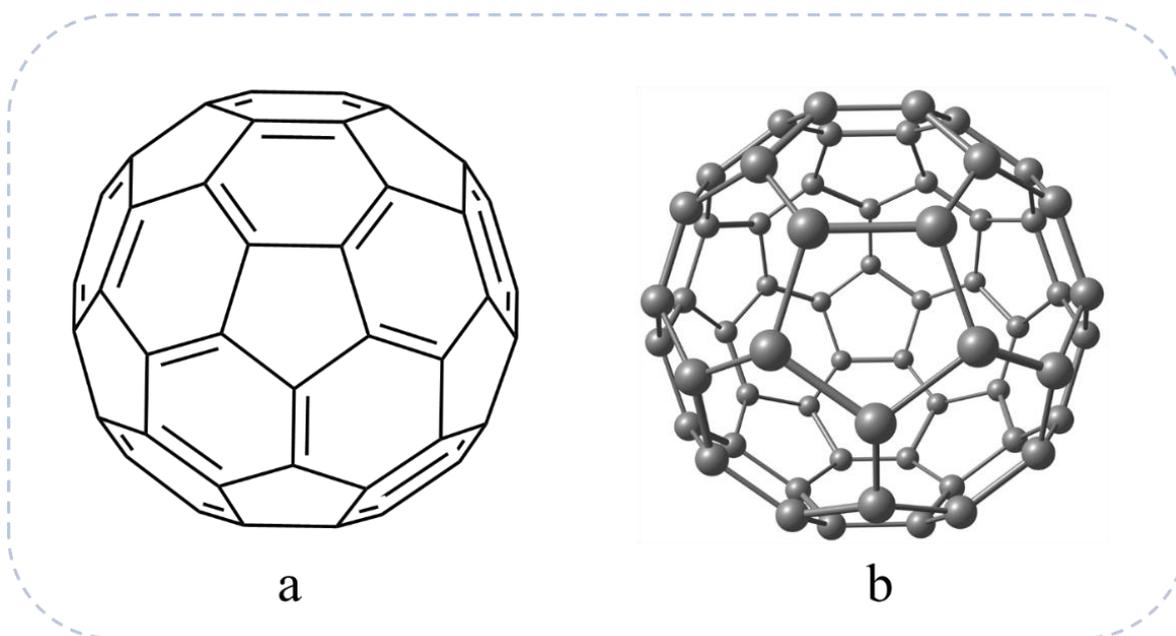
Vale destacar que a existência de gaiolas estáveis formadas apenas por átomos de carbono, conforme a Figura 3, já eram previstas desde 1966 por cálculos teóricos. Mas, só houve confirmação no ano de 1990 por um especialista em cromatografia chamado Roger Taylor, que obteve amostras puras de  $C_{60}$  e  $C_{70}$ . Nesse mesmo ano, Krätschmer desenvolveu um método para a síntese de  $C_{60}$  em quantidades mensuráveis, representando mais uma contribuição para o desenvolvimento desse campo (CORRÊA; REIS, 2017).

Conforme recomendações da IUPAC, o buckminsterfulereno  $C_{60}$  pode ser nomeado como  $(C_{60} - I_h)$  [5,6]. Entre os parênteses, o prefixo numérico se refere ao número de átomos de carbono e o  $I_h$  indica o símbolo da simetria de grupo, já os números dentro dos colchetes assinala o tamanho dos anéis no fulereno. A

nomenclatura mais usual é  $C_{60}$  ou fulereno [60], uma vez que não existe outros isômeros estáveis desse fulereno (PEREIRA, 2011).

Atualmente, sabe-se que os fulerenos são uma forma alotrópica do carbono (PEREIRA, 2012) que difere das demais formas por serem manifestações finitas de cadeias carbônicas (BHUSHAN et al., 1993), nanomoleculares e superaromáticas, além de ser pouco comum na natureza.

A estrutura dos fulerenos é geralmente esferiforme, pela condensação de anéis hexagonais e pentagonais, que conferem curvaturas ao sistema molecular; podem conter de 20 a 540 átomos de carbono (PEREIRA, 2012), seguindo Lei de Euler (ROCHA-FILHO, 1996), onde o número total de átomos de carbono na estrutura é igual a  $2n + 20$ , onde  $n$  é o número de hexágonos presentes na estrutura (GOODARZI et al., 2017).



**Figura 3.** Configuração do buckminsterfulereno.

### 3.2.2. Aplicação em Lubrificantes e Aplicação como Lubrificantes

O surgimento de técnicas para produção mássica de fulerenos, permitiu seu estudo em diversas áreas, incluindo a tribologia. Atualmente, sabe-se que essas moléculas oferecem um grande potencial para várias aplicações mecânicas e tribológicas; devido a sua alta estabilidade físico-química, geometria e capacidade limitada de estabelecer forças intermoleculares (BHUSHAN et al., 1993).

Estudos do presente século já têm mostrado uma boa lubrificação de contato quando há a adição de fulerenos ao óleo  $\alpha$ -poliolefinas (PAO). Um baixo coeficiente de atrito é atingido, em função da sinergia entre o PAO e os fulerenos, que permite a geração de um filme do tipo DLC com notáveis propriedades tribológicas (JUSTE, 2012). Além disso, é sabido que o uso de fulerenos como aditivos lubrificantes em óleo base de petróleo e graxa diéster permite a redução do atrito e o aumento da capacidade anti-desgaste, dessa forma é observado um melhor deslizamento entre os componentes mecânicos ao longo do deslocamento (WEI et al., 2014).

Experimentos tribológicos foram feitos por BHUSHAN et al. (1993), em que se produziu filmes sublimados de  $C_{60}$  e observou seu desempenho de atrito e desgaste em diversas condições operacionais, seus resultados indicaram que o  $C_{60}$  pode ser um lubrificante sólido promissor. Tais experimentos tiveram como base a ideia de que as moléculas de  $C_{60}$  são bastante estáveis e não necessitam de átomos adicionais para atender aos requisitos de lubrificância, em virtude de apresentarem uma baixa adesão à superfície de contato e baixa energia superficial. Assim, como as moléculas de  $C_{60}$  se compactam por interações dispersivas, em uma interface deslizante, os agregados de  $C_{60}$  são transportados para a superfície de acoplamento por compactação mecânica. Desse modo, o  $C_{60}$  pode ser utilizado como lubrificante de microesferas, sendo considerado um bom lubrificante sólido; ou como aditivo em sistemas de lubrificação fluida, já que dessa forma o  $C_{60}$  é capaz de reduzir em até 20% o coeficiente de atrito se aplicado em uma quantidade de 5% em massa como aditivo lubrificante, relativo ao óleo base puro (YUHONG et al., 2012).

No capítulo a seguir serão abordados os princípios básicos das técnicas computacionais aplicadas no presente trabalho.

### 3.3. Ferramentas da Química Computacional

#### 3.3.1. Mecânica Molecular

A mecânica molecular é um método de modelagem molecular (SANT'ANNA, 2009) baseado em princípios da mecânica clássica. Esta metodologia pode ser aplicada para a descrição de propriedades macroscópicas dos materiais – envolvidos em processos não dissociativos – tais como viscosidade, energia livre, entalpia, etc (BARROS, 2010). Todas essas propriedades podem ser estimadas a partir de propriedades extraídas de milhares de sistemas moleculares que, quando em conjunto, apresentam grande representatividade sobre tais propriedades; propriedades essas que, devido ao tamanho do sistema, muitas vezes inviabiliza a aplicação de modelos baseados na mecânica quântica. Para tal, é necessário implementar funções, constantes e observáveis físicas que sejam capazes de descrever o comportamento de um sistema. Estas formas implementadas de funções são chamadas de campo de força (SANT'ANNA, 2002).

Graças ao conjunto de constantes de força, experimentalmente obtidos, que muitas vezes estão presentes nos campos de força, os movimentos de estiramento, deformação angular, interação entre grupos não ligados e movimentos diedrais, interações eletrostáticas e outras forças intermoleculares podem ser descritas (SANT'ANNA, 2002). Além de todos esses parâmetros, na mecânica molecular a temperatura pode ser incluída como um termo perturbativo (MUNDIM, 2002).

Para a descrição das propriedades macroscópicas, é necessário modelar cada um dos termos anteriormente descritos de modo que a energia total possa ser descrita como a soma de todas estas contribuições, tal que

$$E = E_{\text{est}} + E_{\text{ang}} + E_{\text{died}} + E_{\text{dfp}} + E_{\text{vdw}} + E_{\text{eletro}} + E_{\text{cruz}} \quad (1)$$

Na qual os termos componentes da esquerda para direita são: energia de estiramento ( $E_{\text{est}}$ ), energia de deformação angular ( $E_{\text{ang}}$ ), energia de torção ( $E_{\text{died}}$ ), energia de deformação fora do plano ( $E_{\text{dfp}}$ ), interações do tipo van der Waals ( $E_{\text{vdw}}$ ), potencial eletrostático ( $E_{\text{eletro}}$ ) e os termos cruzados ( $E_{\text{cruz}}$ ) (GEORG, 2002).

É de salientar que nesse método as moléculas são representadas como um conjunto de átomos, os quais são representados como massas ligadas por molas (forças elásticas) ou potenciais harmônicos. Mesmo falhando na descrição de propriedades que necessitam da participação explícita de elétrons, como em processos dissociativos, é extremamente útil em sistemas moleculares grandes (MUNDIM, 2002).

A aceitação do resultado obtido pela mecânica molecular irá depender de dois fatores: o primeiro se refere a adequação da expressão matemática do campo de força para uma dada situação e o segundo ao ajustamento da parametrização para os tipos de átomos envolvidos. Para tanto, há uma quantidade relativamente expressiva de campos de força, a exemplo tem-se o *MM3*, *DREIDING*, *UFF*, *GROMOS87*, *GROMOS96*, *AMBER*, *CHARMM*, e *OPLS* (PESSÔA et al., 2018). Dessa forma, a escolha do campo de força dependerá da natureza do problema a ser investigado através da simulação computacional.

### **3.3.2. Dinâmica Molecular Clássica**

A dinâmica molecular clássica é um método clássico de simulação que consiste no cálculo computacional do movimento dos átomos em uma molécula ou de átomos individuais ou moléculas em sólidos, líquidos e gases, segundo as leis de movimento de Newton, observando a evolução temporal do sistema em simulação (trajetória). A principal divergência entre a mecânica molecular e a dinâmica, está na investigação dos arranjos espaciais (formas) favoráveis em termos de energia de uma molécula (conformação), nesse caso, a mecânica molecular é utilizada para computar as energias de conformações específicas, já a dinâmica molecular é aplicada de forma a explorar o espaço conformacional (SANT'ANNA, 2002).

Nesse sentido, considera-se que os átomos apresentem movimento contínuo, as ligações químicas vibrações, os ângulos de ligação variações e a molécula em si rotação (MUNDIM, 2002). A dinâmica molecular também utiliza os campos de força da mecânica molecular para calcular as forças que agem sobre os átomos, fundamentais para simular os seus movimentos. Como em outros modelos, esses campos de força necessitam estar parametrizados para então caracterizar as

propriedades do sistema estudado, posto que os resultados serão mais precisos quanto melhor for a parametrização (SANT'ANNA, 2002).

Através da dinâmica molecular ainda é possível descrever e representar as propriedades de equilíbrio das moléculas, como grandezas termodinâmicas (pressão, temperatura, volume, etc.), estrutura e energia livre, uma vez que descreve as interações entre os átomos do sistema molecular com base em teorias clássicas associadas a funções semiempíricas (GARGANO, 2009).

Matematicamente, os cálculos de dinâmica molecular baseiam-se na segunda lei de Newton, em que ao se definir o campo de força, é possível calcular as forças *intra* e *interatômicas* que agem sobre cada átomo; integrando as equações de movimento 2 e 3, a fim de se ter a posição e a rapidez de cada partícula segundo o tempo.

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v} \quad (2)$$

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{a} \quad (3)$$

onde,

$\vec{a}$  = vetor aceleração do átomo

$\vec{r}$  = vetor distância percorrida pela partícula

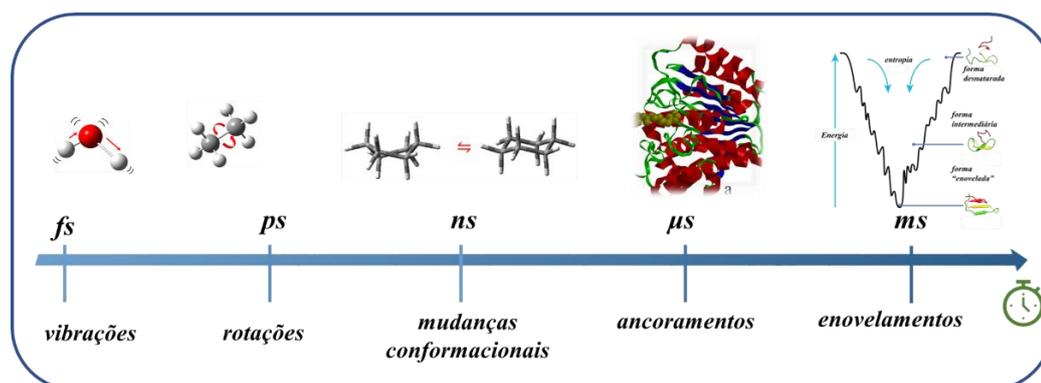
$\vec{v}$  = vetor velocidade da partícula

t = tempo

Um dos recursos mais empregados em dinâmica molecular para integrar as equações de movimento é o algoritmo de *Verlet*, atingido por meio da expansão em série de Taylor (CARVALHO, 2012). Outros algoritmos de integração também são utilizados, como algoritmo de *Leap-frog* e *velocidade-verlet* (BANEGAS, 2017).

Nas simulações de dinâmica molecular o intervalo de tempo é fornecido como um passo a integração. O que possibilita simular os movimentos de maior frequência do sistema, que na maioria das vezes são as vibrações das ligações. Além da importância na escolha da qualidade dos parâmetros do campo de força, na dinâmica

molecular também é relevante a adequação do tempo de integração (espaço conformacional inspecionado pela simulação), uma vez que seu valor varia conforme o sistema e restrições impostas a ele. Uma breve ilustração de intervalos temporais para a varredura de determinados fenômenos investigáveis através de dinâmica molecular, pode ser observado na Figura 4.



**Figura 4.** Faixa de tempo para observação de alguns fenômenos moleculares.

Quando o tempo é pequeno o espaço conformacional fica menor, favorece a falta de equilíbrio do sistema, restringe a manifestação das propriedades de interesse e mudanças ocorridas no sistema. Entretanto, quando elevado favorece instabilidades provocadas por maiores mudanças de energias envolvidas e aumenta o custo computacional. Geralmente, sistemas livres apresentam tempo de integração menor, que aumenta conforme os sistemas expõem restrições nas ligações e ângulos (CARVALHO, 2012).

Com a finalização desse capítulo, serão apresentadas as metodologias aplicadas para a realização do presente estudo.

## 4. DETALHES COMPUTACIONAIS

### 4.1. Minimização de Energia e Dinâmica Molecular

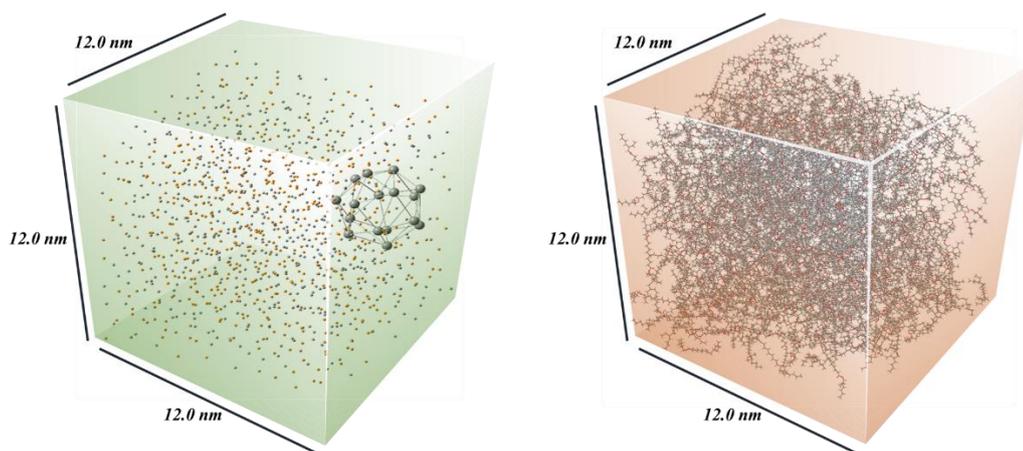
Para a realização do presente estudo foram aplicados cálculos de dinâmica molecular clássica onde, primeiramente, foi realizada a minimização de energia dos sistemas via algoritmo integrador *Steepest Descent* e um tempo de simulação de 5 ns, distribuídos em 500000 passos com tempo integração de 0.01 ps. Em seguida,

foram realizados cálculos de dinâmica molecular com o ensemble NPT (número de partículas, pressão e temperatura constantes) através de algoritmo integrador md. O intervalo de simulação foi de 500 ps distribuídos em 500000 passos, cujo tempo de integração foi de 0.001 ps. Em todas as simulações de sistemas puros (BEHDD, OctOH e OctH) os sistemas são constituídos de 600 moléculas; enquanto para as simulações de soluções, foram acrescentadas moléculas de C<sub>60</sub> de modo a gerar as proporções molares apresentadas nos resultados deste trabalho. Todas as simulações foram realizadas utilizando o pacote GROMACS.

#### 4.2. Modelos e Campos de Força

Para as simulações, foi aplicado o campo de força OPLS-AA (do inglês *Optimized Potentials for Liquid Simulations all atoms*). Os modelos moleculares para o octanol (OctOH), octano (OctH) e fulereno (C<sub>60</sub>) são do tipo Coarse Grained. Para a modelagem do BEHDD, foi gerada uma topologia através da ferramenta LigParGen.

Os sistemas aqui estudados tiveram suas caixas periódicas geradas através do protocolo previamente implementado no pacote packmol. Todas as caixas apresentam estrutura cúbica de aresta 12 nm, como exposto na Figura 5.



**Figura 5.** Representação das caixas periódicas para os sistemas estudados. A caixa da esquerda, representa o sistema constituído de fulereno e moléculas de solvente, seguindo o modelo coarse grained. A caixa da direita configura o sistema constituído exclusivamente de BEHDD.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, faz-se necessário lembrar que os compostos aqui estudados são caracterizados como líquidos em condições padrão de temperatura e pressão. Assim, é apresentado na Tabela 1 algumas propriedades gerais do BEHDD e do OctOH, em que seus valores se referem a dados experimentais extraídos da literatura considerando as condições de temperatura e pressão próximas de 25 °C e 101.325 Pa, respectivamente.

**Tabela 1.** Principais propriedades físico-químicas do BEHDD e OctOH (LIDE, 2005), (MYLONA et al., 2013) e (HATLELID, 2019).

Propriedade	BEHDD	OctOH	OctH
Densidade (g.mL <sup>-1</sup> )	0.91	0.83	0.70
Viscosidade (cP)	17,42	7.29	0.51
Pressão de vapor (KPa)	1,16	0.01	1.86
Ponto de Fusão (K)	225,15	258,35	216,33
Ponto de Ebulição (K)	529,15	468,31	398,82

Na tentativa de verificar a capacidade descritiva desses sistemas moleculares com a metodologia aplicada, foram computadas as seguintes propriedades apontadas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Valores médios calculados para a densidade e viscosidade do BEHDD e OctOH.

Propriedade	<i>Calculado</i>	
	BEHDD	OctOH
Densidade (g.mL <sup>-1</sup> )	1,07	0.77
Viscosidade (cP)	207.88	5.67

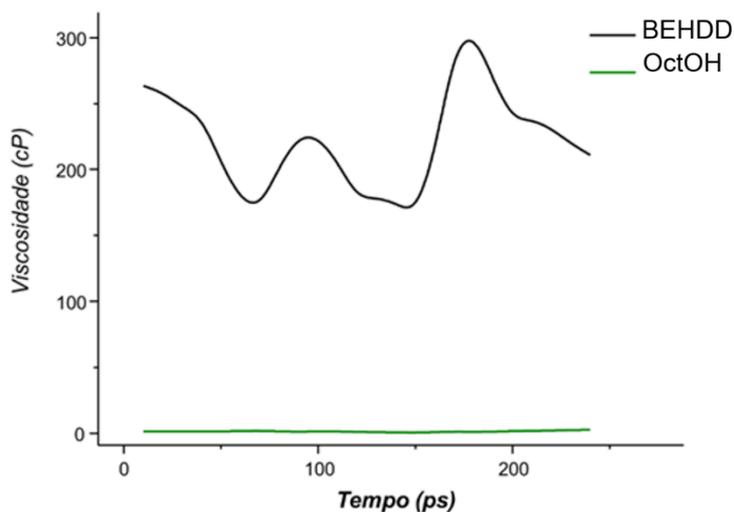
Como verificado, há divergências em valores absolutos dos resultados obtidos através dos cálculos, conforme a Tabela 2, com os valores de densidade e viscosidade alcançados experimentalmente e dispostos na Tabela 1. No entanto, a tendência de comportamento é conservada para viscosidade e densidade, uma vez que o BEHDD permaneceu com uma maior resistência ao escoamento em relação ao octanol e sua densidade manteve-se maior comparado ao mesmo.

Em conformidade com Vaz et al. (2012), não há necessariamente uma relação de proporcionalidade entre a viscosidade e a densidade, mas é possível assimilar que conforme as forças de coesão entre as moléculas são predominantes, a distância entre essas entidades químicas torna-se menores, nesse sentido os fluidos mais viscosos também podem ser mais densos. Especificamente entenda-se que há fluidos que apresentam diferentes viscosidades e podem tanto apresentar densidades similares quanto divergentes. Isso ocorre porque tais propriedades dependem de um conjunto de fatores, tais como as forças entre as partículas, o tamanho, a forma e a massa delas.

Com ênfase na estrutura química das moléculas estudadas, nota-se que a molécula de octanol apresenta uma cadeia carbônica saturada aberta, longa e apolar com uma extremidade contendo um grupo OH em sua estrutura, assim as forças predominantes são as ligações de hidrogênio existentes entre os grupos hidroxilas de suas moléculas vizinhas e as forças de London entre as cadeias carbônicas, que por serem saturadas facilitam a aproximação e a aglomeração das suas moléculas próximas. Em contrapartida a molécula de BEHDD é constituída por duas cadeias carbônicas laterais saturadas, ramificadas e apolares cada uma ligada a um oxigênio disposto no grupo polar (-COO), os grupos polares são interligados por uma cadeia carbônica saturada principal. Devido a essa maior desproporção na molécula de BEHDD as forças de coesão dipolo-dipolo devem ser fracas. Além disso, a grande quantidade de cadeias carbônicas e as ramificações facilitam a aproximação e aglomeração de suas moléculas adjacentes, contribuindo dessa forma para que o fluido BEHDD seja o líquido mais viscoso.

De acordo com Ramalho e Suarez (2013) as forças de London mesmo que consideradas mais fracas que as ligações de hidrogênio, podem tornar um fluido mais viscoso, principalmente quando essas forças de Van der Waals ocorrem envolvendo cadeias carbônicas longas e ramificadas, mais presentes em oleosos e gorduras. Assim, é de se inferir que as forças de London presentes entre as moléculas de octanol são menos efetivas, fazendo com que está tenha uma maior tendência ao escoamento em relação as moléculas de BEHDD.

Com base nas observações anteriores foi proposto a análise da evolução temporal da viscosidade dos compostos octanol e BEHDD, conforme apresentado na Figura 6.

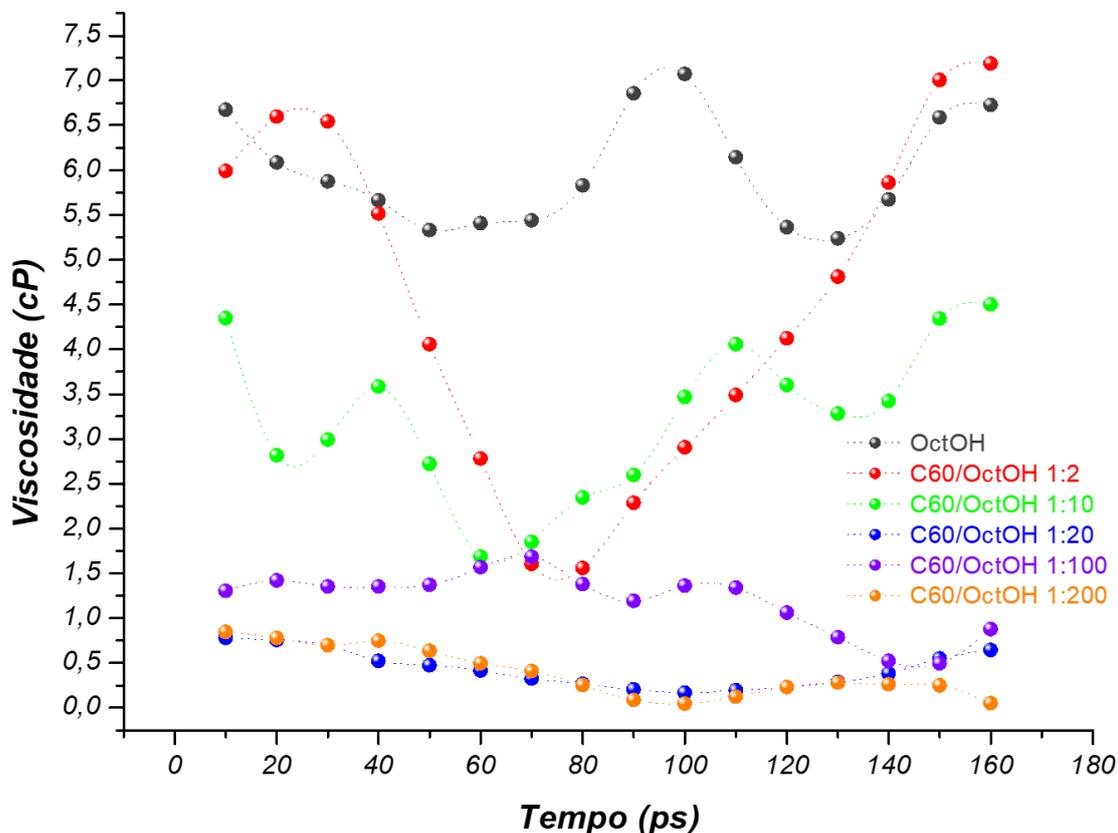


**Figura 6.** Evolução temporal da viscosidade do BEHDD (superior em preto) e OctOH (inferior em verde).

Através dos dados inferidos na Figura 6, foi possível observar que a resistência ao deslocamento do BEHDD permaneceu sempre maior comparado ao octanol. Dado que as cadeias carbônicas laterais do BEHDD se agrupam de forma mais compacta.

É possível nota-se implicitamente que conforme o tempo varia as conformações assumidas pelas moléculas de BEHDD e octanol vão se alterando, posto que por meio da dinâmica molecular é possível se extrair as possíveis conformações adquiridas por uma entidade a cada medida do tempo. Consoante a Yao et al. (2020), os óleos lubrificantes ésteres exibem viscosidades decorrentes as conformações moleculares assumidas a cada condição termodinâmica. Dessa forma, a alteração nas conformações permitiu uma alteração significativa na viscosidade desses compostos.

Partindo destas observações, foi efetuado a análise de estabilidade temporal da viscosidade do OctOH contendo C<sub>60</sub> como soluto, apresentados na Figura 7 e na Tabela 3



**Figura 7.** Evolução temporal da viscosidade do OctOH contendo diferentes proporções molares de C<sub>60</sub>.

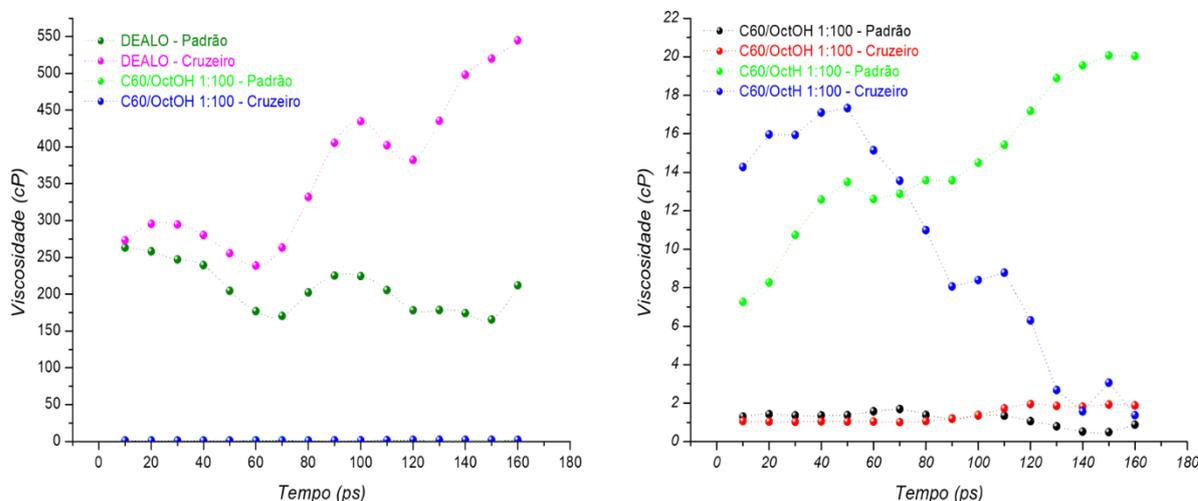
**Tabela 3.** Evolução temporal da viscosidade dos sistemas descritos no gráfico da Figura 7. Onde Oscilação= $(\Delta\eta/\bar{\eta})\times 100$ , é a média da viscosidade.

<b>Propriedade</b>	<b>OctOH</b>	<b>1:2</b>	<b>1:10</b>	<b>1:20</b>	<b>1:100</b>	<b>1:200</b>
$\eta_{m\acute{a}x}$ (cP)	7.07	7.19	1.56	0.78	1.69	0.84
$\eta_{m\acute{i}n}$ (cP)	5.24	1.56	0.90	0.17	0.49	0.05
$\Delta\eta$ (cP)	1.83	5.63	0.66	0.61	1.20	0.79
<b>Oscilação em <math>\eta</math> (%)</b>	<b>30.50</b>	<b>124.56</b>	<b>443.31</b>	<b>141.86</b>	<b>100.84</b>	<b>202.26</b>

Dentre todas as medidas analisadas, destacam-se as realizadas para o sistema C<sub>60</sub>/OctOH-1:100. Esse sistema apresentou uma oscilação de viscosidade da ordem de 100.84%. Apesar dos grandes desvios quando comparado com o álcool puro,

essas medidas chamam a atenção pela baixa proporção de  $C_{60}$ , quando comparada ao sistema  $C_{60}/\text{OctOH}$ -1:10 e  $C_{60}/\text{OctOH}$ -1:20. Por outro lado, não há uma dependência direta entre a viscosidade do sistema e a quantidade de  $C_{60}$  presente na solução alcoólica.

Diante disso, para a verificação da estabilidade relativa desses sistemas foi comparando a evolução temporal da viscosidade do  $C_{60}/\text{OctOH}$ -1:100, DEALO e  $C_{60}/\text{OctH}$ -1:100 em condições padrão e também em condições conhecidas como condições de cruzeiro (0.2 bar e 218.15 K). Conforme apresentado na Figura 8, Tabela 4 e Tabela 5.



**Figura 8.** Evolução temporal da viscosidade do OctOH, contendo  $C_{60}$  na proporção molar de 1:100, em condição padrão e em condição de cruzeiro. No gráfico da esquerda, em comparação ao BEHDD. No gráfico da direita, em comparação ao sistema constituído de octano (OctH, 600 moléculas)  $C_{60}$  (1 molécula).

**Tabela 4.** Propriedades médias relativas às condições padrão dos sistemas BEHDD,  $C_{60}/\text{OctOH}$  1:100 e  $C_{60}/\text{OctH}$  1:100.

<b>Propriedade</b>	<b>BEHDD</b>	<b><math>C_{60}/\text{OctOH}</math> 1:100</b>	<b><math>C_{60}/\text{OctH}</math> 1:100</b>
$\eta_{\text{máx}}$ (cP)	263.31	1.69	20.03
$\eta_{\text{mín}}$ (cP)	165.54	0.49	7.26
$\Delta\eta$ (cP)	97.77	1.20	12.77
Oscilação em $\eta$ (%)	47.03	100.84	88.62

**Tabela 5.** Propriedades médias relativas às condições de cruzeiro (0.2 bar e 218.15 K) dos sistemas BEHDD, C<sub>60</sub>/OctOH 1:100 e C<sub>60</sub>/OctH 1:100.

<b>Propriedade</b>	<b>BEHDD</b>	<b>C<sub>60</sub>/OctOH 1:100</b>	<b>C<sub>60</sub>/OctH 1:100</b>
$\eta_{m\acute{a}x}$ (cP)	545.14	1.95	17.34
$\eta_{m\acute{i}n}$ (cP)	238.91	1.01	1.37
$\Delta\eta$ (cP)	306.23	0.94	15.97
<b>Oscilação em <math>\eta</math> (%)</b>	83.64	68.12	159.22

Conforme a Figura 8, no gráfico da esquerda nota-se que a viscosidade do BEHDD se elevou em condições cruzeiros devido à queda de temperatura, visto que a diferença de pressão não é tão significativa, conseqüentemente não inferiu tanto no resultado. Consoante a Chiarello e Todt (2019), a temperatura é uma propriedade que tem influência consideravelmente na viscosidade dos óleos. Por conseguinte, há uma certa diminuição na viscosidade dos óleos lubrificantes quando se tem um aumento da temperatura, pois em temperaturas maiores, as forças intermoleculares são menos intensas, posto que as moléculas passam a apresentar maior energia de translação e rotação, possibilitando vencer as barreiras energéticas de interações intermoleculares com maior facilidade.

No entanto, de acordo com Peixoto (2002) nem sempre essa relação entre a temperatura e a viscosidade ocorre desse modo, uma vez que há materiais que mesmo com o aumento da temperatura podem alterar a sua estrutura de modo a proporcionar uma elevada viscosidade. Como observado para o sistema C<sub>60</sub>/OctH 1:100.

Segundo Canciam (2013) em relação a lubrificação, o entendimento do comportamento da viscosidade em relação a temperatura é fundamental, já que a viscosidade interfere significativamente nas dimensões da espessura mínima do filme lubrificante posto entre as superfícies em contato. Dessa forma, alterações na viscosidade dos óleos lubrificantes afligem diretamente a capacidade de lubrificação e proteção do motor de combustão.

Diante do exposto, as variações de condições não permitiram uma variação muito expressiva na viscosidade para o sistema C<sub>60</sub>/OctOH 1:100. Assim, observa-se que o aditivo a base de carbono, impediu com que a viscosidade sofresse grandes

variações com a mudança de temperatura. Em conformidade com Lima (2016), os aditivos melhoradores de índice de viscosidade minimizam a mudança da viscosidade dos óleos com a diferença da temperatura. Conseqüentemente, quanto mais constante for o comportamento do óleo lubrificante em um intervalo de temperatura grande, mais interessante é do ponto de vista mecânico.

Observando os dados expostos nas Tabelas 4 e 5 é possível notar que em condições padrão o BEHDD é o lubrificante que apresenta a menor oscilação de viscosidade, seguido pelo sistema  $C_{60}/OctH$  1:100. No entanto, em condições de cruzeiro, tanto o BEHDD quanto o  $C_{60}/OctH$  1:100 demonstram maiores desvios de viscosidade. Como a viscosidade é um dos fatores mecanicamente importante dos sistemas lubrificantes para o desempenho de máquinas, pode-se inferir que  $C_{60}/OctOH$  1:100 seria um bom lubrificante, na medida em que esse se apresenta mecanicamente mais estável com as variações de pressão e temperatura do sistema; além disso, poderia representar economia em reparos de maquinários aeronáuticos.

## **6. CONCLUSÃO**

Foi verificado que, dentre todas as soluções a base de  $C_{60}$ , o sistema  $C_{60}/OctOH$  1:100 apresentou maior estabilidade. Assim, apresenta potencial para aplicabilidade como óleos lubrificantes em equipamentos aeronáuticos. Ao mesmo tempo, não foi verificada regularidade entre quantidade de  $C_{60}$  e estabilidade da solução. Porém, mais cálculos devem ser realizados para que outras propriedades possam corroborar com tais observações, como por exemplo a análise computacional do número de ligações de hidrogênio não clássicas induzidas pelo fulereno.

## REFERÊNCIAS

ABRAHAM, M. J. et al. The GROMACS development team, GROMACS User Manual version 2019, <http://www.gromacs.org>.

APETRO. Lubrificantes. p. 1–33, 2012.

APROMAC. Gerenciamento de óleos lubrificantes usados ou contaminados. p. 1-64, 2007.

BANEGAS, R. S. O uso da dinâmica molecular no estudo e interpretação das interações e organização em polímeros e surfactantes. p. 1-156. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Florianópolis, 2017.

BAOUKINA, S.; MONTICELLI, L.; TIELEMAN, D.P. Interaction of Pristine and Functionalized Carbon Nanotubes with Lipid Membranes. *J. Phys. Chem. B.* 117, 12113-23, 2013.

BARROS, L. A. Estudos de modelagem molecular visando a síntese de um polímero de impressão molecular para a determinação de fenitrotona em tomate. p. 1-133. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, UNICAMP, São Paulo, 2010.

BHUSHAN, B. et al. Fullerene (C<sub>60</sub>) films for solid lubrication. p. 573–580, v. 36, n. 4, Department of Mechanical Engineering, Department of Chemistry, The Ohio State University, Columbus, 1993.

BORDIGNON, R. Desempenho tribológico de grafeno funcionalizado como aditivo em óleo lubrificante de baixa viscosidade. p. 1-80. Dissertação de Mestrado - Centro Tecnológico, UFSC, Florianópolis, 2018.

CANCIAM, C. A. Efeito da temperatura na viscosidade dinâmica dos óleos lubrificantes SAE 5W20, SAE 5W30 e SAE 5W40. *Revista da Universidade Vale do Rio Verde, Três Corações*, v. 11, n. 2, p. 239-250, 2013.

CARRETEIRO, R. P.; MOURA, C. R. S. Lubrificantes e lubrificação. Ipiranga, 1975.

CARVALHO, M. C. N. Estudo da interação asfalteno-inibidor de agregação por métodos de dinâmica molecular e funcional de densidade. p. 1-134. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

CHIARELLO, T. G.; TODT, P. Viscosidade dos óleos lubrificantes. Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento. Ed. 1, v. 1, p. 5 - 22, janeiro de 2019.

CORRÊA, T. H. B; REIS, J. D. S. Estruturas de fulerenos: estabelecendo interfaces no ensino de matemática e química em nível superior. Química Nova, v. 40, n. 8, p. 963–969, 2017.

DODDA, L. S. et al. Localized Bond Charge Corrected CM1A Charges for Condensed-Phase Simulations Supporting Information. American Chemical Society, Department of Chemistry, Yale University, New Haven, 2017.

GARGANO, F. Efeito da temperatura na enzima 2-trans-enoil-ACP (CoA) redutase (EC 1.3.1.9) de *Mycobacterium tuberculosis* em complexo com o NADH: um estudo por simulação pela dinâmica molecular. p. 1-149. Tese (Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Faculdade de Biociências, Porto Alegre, 2009.

GEORG, H. C. Estudo teórico da estabilidade estrutural e solvatação hidrofílica da  $\alpha$ -ciclodextrina. p. 1-139. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

GOODARZI, S. et al. Fullerene: biomedical engineers get to revisit an old friend. Elsevier, CrossMark, v. 20, n. 8, p. 460–480, 2017.

HATLELID, K. Toxicity review for di(2-ethylhexyl) sebacate (DEHS)/ Dioctyl sebacate (DOS). Risk Science Center, Department of Environmental Health, University of Cincinnati, 2019.

JORGENSEN, W. L.; RIVES, J. T. Potential energy functions for atomic-level simulations of water and organic and biomolecular systems. Columbia University, New York, 2005.

JORGENSEN, W. L. et al. LigParGen web server: an automatic OPLS-AA parameter generator for organic ligands. *Nucleic Acids Research*, Volume 45, Issue W1, Pages 331–336, 2017.

JUNIOR, A. C.; SANTANNA, G. C. Proposta de boas prática de armazenamento e manuseio de óleo lubrificante. p.1-58. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

JUSTE, K. R. C. Caracterização tribológica da lubrificação sólida. p. 1-164. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

LIDE, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.

LIMA, A. E. A. Avaliação e otimização do processo de recuperação de óleos lubrificantes automotivos usados. p. 1-82. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

LUCHETI. Lubrificantes – O surgimento e sua evolução. Lucheti, 2017. Disponível em: <<https://www.lucheti.com.br/site/lubrificantes-o-surgimento-e-sua-evolucao/>>. Acesso em: 02 mar. 2021.

MONTICELLI, L. On atomistic and coarse-grained models for C<sub>60</sub> fullerene. *J. Chem. Theory Comput.* 8, 1370–1378, 2012.

MUNDIM, K. C. Modelagem molecular aplicada a sólidos e biomoléculas. IV Escola de Inverno do CBPF, 2002.

MYLONA, S. K. et al. Measurements of the Viscosity of Bis(2-ethylhexyl) Sebacate, Squalane, and Bis(2-ethylhexyl) Phthalate between (283 and 363) K at 0.1 MPa. *Journal of chemical&engineering data*, 2013.

PAULI, E. A.; ULIANA, F. S. *Mecânica lubrificação*. Companhia siderúrgica de tubarão, CPM - Programa de Certificação de Pessol de Manutenção, SENAI, Espírito Santo, 1997.

PEIXOTO, E. M. A. Elemento químico enxofre. *Química nova na escola*, p. 51, n. 16, novembro, 2002.

PEREIRA, G. R. Síntese de Novos Derivados Fulerênicos Explorando a “reação Click” e de um Derivado C<sub>60</sub>-Catiônico Polar. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

PEREIRA, J. A. M. Fullerenos: Uma breve revisão. *Exacta*, v. 10, n. 2, p. 269–280, Universidade Nove de Julho, São Paulo, 2012.

PESSÔA, K. F. et al. Série tecnologia mineral: Revisão de alguns principais métodos utilizados em modelagem molecular Parte I - Mecânica Molecular. CETEM/MCTIC, Rio de Janeiro, 2018.

PETRONAS LUBRICANTS. Princípios básicos de lubrificantes e lubrificação, 2008. Disponível em: <<https://www.bibliotecaagptea.org.br/agricultura/mecanizacao/livros/PRINCIPIOS%20BASICOS%20DE%20LUBRIFICANTES%20E%20LUBRIFICACAO.pdf>>. Acesso em: 05 mar. 2021.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 1, p. 2-15, 2013.

ROCHA-FILHO, R. C. Os Fullerenos e sua Espontosa Geometria Molecular. *Química Nova na Escola*, n. 4, p. 7–11, 1996.

SANT'ANNA, C. M. R. Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos bioativos: uma introdução. *Revista Virtual de Química*, p. 49-57, v. 1, n.

1, 2009.

SANT'ANNA, C. M. R. Glossário de termos usados no planejamento de fármacos (recomendações da IUPAC PARA 1997). *Química Nova*, v. 25, n. 3, p. 505–512, 2002.

SANTOS, L. J. Síntese de derivados do fulereno- $C_{60}$ . p. 1-329. Tese (Doutorado)-Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

SILVA, A. E. O. Transposição didática: a química dos óleos lubrificantes. p. 1-58. Trabalho de Conclusão de Curso 2 (Graduação) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2011.

SOUSA, E. M. Engenharia de manutenção aplicada no dimensionamento da lubrificação de máquinas utilizadas por indústrias alimentícias de nutrição animal. p. 1-77. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Centro Universitário do Sul de Minas, UNIS, Varginha, 2019.

VAZ, E. L. S. et al. Uma experiência didática sobre viscosidade e densidade. *Química nova na escola*, v. 34, n. 3, p. 155-158, agosto, 2012.

WEI, J. et al. Candle soot as particular lubricant additives. *Springer Science+Business Media, New York*, v. 53, n. 3, p. 521–531, 2014.

YAO, T. et al. Effect of Temperature on the Chemical Composition and Physicochemical Properties of Diester Aviation Lubrication Oil. *Hindawi, International Journal of Chemical Engineering*, 2020.

YUHONG, L. et al. Tunable tribological properties in water-based lubrication of water-soluble fullerene derivatives via varying terminal groups. *Chinese Science Bulletin*, v. 57, n. 35, p. 4641–4645, 2012.