



Universidade Estadual de Goiás
Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas
Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares

**EFEITO DO SOLVENTE AQUOSO SOBRE OS PARÂMETROS
GEOMÉTRICOS DO ÍON TRIPOLIFOSFATO E DO TRIPOLIFOSFATO DE
SÓDIO USANDO DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO**

Tayane Honorato Siqueira

ORIENTADOR: Prof. Dr. Ademir João Camargo.

Anápolis-GO
2014

Tayane Honorato Siqueira

**EFEITO DO SOLVENTE AQUOSO SOBRE OS PARÂMETROS
GEOMÉTRICOS DO ÍON TRIPOLIFOSFATO E DO TRIPOLIFOSFATO DE
SÓDIO USANDO DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Ademir João Camargo.

Anápolis-GO
2014

EFEITO DO SOLVENTE AQUOSO SOBRE OS PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DO
ÍON TRIPOLIFOSFATO E DO TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO USANDO A
DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

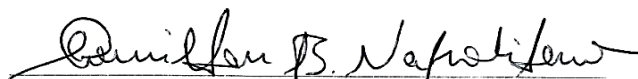
TAYANE HONORATO SIQUEIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestra em Ciências Moleculares.

Aprovada por:



Prof. Dr. Ademir João Camargo (UEG)



Prof. Dr. Hamilton Barbosa Napolitano (UEG)



Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi (UnB)

ANÁPOLIS, GO - BRASIL
MARÇO 2014

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus

A minha mãe Sônia e irmã Talita, que me deram total apoio para realização deste trabalho, por todo carinho recebido, amor e amparo recebidos em todos os momentos da minha vida e aos meus amigos que sempre me apoiaram e torceram por esta realização profissional.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ademir João Camargo, por se disponibilizar a me orientar e pelo apoio recebido e paciência.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciências Moleculares e aos professores Dr. Solemar Silva Oliveira, Dr. Hamilton Napolitano e Dr. Ademir João Camargo pelo conhecimento adquirido ao longo do curso.

Ao Prof. Dr. José Roberto Politi por aceitar fazer parte da banca examinadora.

A FAPPEG (Fundação de Amparo À Pesquisa do Estado de Goiás) pelo apoio financeiro.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Estrutura molecular do Tripolifosfato de sódio (STP) | 15 |
| Figura 2 - Fabricação de polifosfatos de sódio cristalinos | 19 |
| Figura 3 - Taxa de hidratação das Fases I e II do Tripolifosfato de sódio a 50°C. | 22 |
| Figura 4 - Padrão de difração de raios X das três formas cristalinas do tripolifosfato de sódio..... | 27 |
| Figura 5 - Empacotamento da estrutura cristalina molecular do tripolifosfato de sódio: projeção ao longo do eixo b. esfera azul: sódio, esfera amarela: fósforo e esfera vermelha: átomo de oxigênio | 28 |
| Figura 6 - Configuração do grupo P_3O_{10} em fase I e II | 29 |
| Figura 7 - Fórmula estrutural do tripolifosfato de sódio (STP)..... | 29 |
| Figura 8 - O mecanismo da fosfatação do amido com STP | 32 |
| Figura 9 - Esquema da reticulação física da quitosana pelo STP..... | 32 |
| Figura 10 - Controle da adiabaticidade de uma DMCP | 47 |
| Figura 11 - Perda da adiabaticidade de uma DMCP | 47 |
| Figura 12 - Representação dos elétrons de valência e dos elétrons do caroço iônico..... | 51 |
| Figura 13 - Representação da função de onda real de todos os elétrons, Ψ (linha tracejada azul) e da pseudofunção de onda, Ψ_{pseudo} (linha cheia vermelha) e os potenciais de Coulomb real, V (linha tracejada azul) e o pseudopotencial, V_{pseudo} | 52 |
| Figura 14 - Condições periódicas de contorno. Sempre que uma partícula deixa a célula de simulação, é substituída por outra, entrando pela face da célula oposta, com exatamente a mesma velocidade. | 53 |
| Figura 15 - Estrutura otimizada do íon Tripolifosfato de sódio (a) e Tripolifosfato de sódio (b), utilizando o software HyperChem Release 8..... | 55 |
| Figura 16 - Configuração esquemática da distribuição das partículas e/ou átomos vizinhos a uma distância r e $r + \Delta r$ em uma função de distribuição de pares | 58 |
| Figura 17 - Arranjo geométrico de uma ligação de hidrogênio.. | 60 |
| Figura 18 - Energias cinética eletrônica e iônica para o íon P_3O_{10} (a) no vácuo e (b) solvatado. | 62 |
| Figura 19 - Energias cinética eletrônica e iônica para o $Na_5P_3O_{10}$ (a) no vácuo e (b) solvatado | 63 |
| Figura 20 - Numeração atômica da estrutura química do Tripolifosfato de sódio adotada nos cálculos de DMCP..... | 64 |
| Figura 21 - Comparação entre a função de distribuição dos comprimentos de ligação $P_{(2)} - O_{(4)}$, $P_{(2)} - O_{(7)}$, $P_{(2)} - O_{(5)}$, $P_{(2)} - O_{(6)}$ e $P_{(3)} - O_{(9)}$ no vácuo e em meio solvatado. | 66 |
| Figura 22 - Comparação entre a função de distribuição do comprimento de ligação $P_{(3)} - O_{(7)}$, no vácuo e em meio solvatado. | 67 |

| | |
|--|----|
| Figura 23 - Comparação entre a função de distribuição dos comprimentos de ligação $P_{(1)} - O_{(4)}$, $P_{(2)} - O_{(7)}$ e $P_{(3)} - O_{(8)}$ no vácuo e em meio solvatado. | 69 |
| Figura 24 - Comparação entre a função de distribuição para os ângulos interatômicos $O_{(6)} - P_{(2)} - O_{(7)}$, $O_{(4)} - P_{(2)} - O_{(7)}$, $O_{(4)} - P_{(2)} - O_{(5)}$, $O_{(4)} - P_{(2)} - O_{(6)}$, $P_{(1)} - O_{(4)} - P_{(2)}$ do íon STP no vácuo e em meio solvatado. | 71 |
| Figura 25 - Comparação entre a função de distribuição para os ângulos interatômicos $O_{(7)} - P_{(3)} - O_{(9)}$, $O_{(7)} - P_{(3)} - O_{(10)}$, $O_{(7)} - P_{(3)} - O_{(8)}$ e $P_{(2)} - O_{(7)} - P_{(3)}$ do STP no vácuo e em meio solvatado. | 72 |
| Figura 26 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(1)}$ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (2,05 - 4,75 Å) durante a DMCP do íon STP. | 75 |
| Figura 27 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(1)}$ do STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (0,95 – 2,55 Å) durante a DMCP do STP. | 76 |
| Figura 28 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(2)}$ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,15 - 2,35 Å) durante a DMCP do íon STP. | 78 |
| Figura 29 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(2)}$ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,35 - 2,35 Å) durante a DMCP do íon STP. | 79 |
| Figura 30 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(3)}$ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,45 – 3,55 Å) durante a DMCP do íon STP. | 80 |
| Figura 31 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(3)}$ do STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,05 – 2,45 Å) durante a DMCP do STP. | 82 |
| Figura 32 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(4)}$ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,35 – 2,45 Å) durante a DMCP do íon STP. | 83 |
| Figura 33 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(4)}$ do STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (2,65 – 5,05Å) durante a DMCP do STP. | 84 |
| Figura 34 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(5)}$ do íon STP e número de | |

| | |
|--|----|
| coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,05 – 2,65 Å) durante a DMCP do íon STP. | 86 |
| Figura 35 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo O ₍₅₎ do STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,25 – 2,35 Å) durante a DMCP do STP..... | 87 |
| Figura 36 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo O ₍₆₎ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,25 – 2,55 Å) durante a DMCP do íon STP. | 88 |
| Figura 37 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo O ₍₆₎ do STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,35 – 2,85 Å) durante a DMCP do STP..... | 89 |
| Figura 38 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo O ₍₇₎ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,25 – 2,55 Å) durante a DMCP do íon STP. | 90 |
| Figura 39 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo O ₍₇₎ do STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (2,75 – 3,75 Å) durante a DMCP do STP..... | 91 |
| Figura 40 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo O ₍₈₎ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,45 – 2,55 Å) durante a DMCP do íon STP. | 93 |
| Figura 41 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo O ₍₈₎ do STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,25 – 2,45 Å) durante a DMCP do STP..... | 94 |
| Figura 42 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo O ₍₉₎ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (0,85 – 1,45 Å) durante a DMCP do íon STP. | 95 |
| Figura 43 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo O ₍₉₎ do STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,25 – 2,35 Å) durante a DMCP do STP..... | 96 |
| Figura 44 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo O ₍₁₀₎ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,35 – 2,35 Å) durante a DMCP do íon STP. | 97 |

| | |
|--|-----|
| Figura 45 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(10)}$ do STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,25 – 2,25 Å) durante a DMCP do STP. | 98 |
| Figura 46 - (a) Função de distribuição da distância entre o átomo $O_{(9)}$ do íon STP e o átomo $H_{(199)}$ da água; (b) Função de distribuição do ângulo $P_{(3)} - O_{(9)} \dots H_{(199)água}$ | 99 |
| Figura 47 - Transferência do próton, $H_{(199)água}$ para o $O_{(9)}$ do íon STP..... | 100 |
| Figura 48 - Visualização no VMD da transferência do próton $H_{(199)água}$ para o $O_{(9)}$ do íon STP..... | 100 |
| Figura 49 - (a) Função de distribuição da distância entre o átomo $O_{(1)}$ do STP e o átomo $H_{(156)}$ água; (b) Função de distribuição do ângulo $P_{(1)} - O_{(1)} \dots H_{(156)}$ água; (c) Função de distribuição da distância entre o átomo $O_{(3)}$ do STP e o átomo $H_{(152)}$ água; (d) Função de distribuição do ângulo $P_{(1)} - O_{(3)} \dots H_{(152)}$ água. | 102 |
| Figura 50 - Transferência do próton, $H_{(156)água}$ para o $O_{(1)}$ do STP e do $H_{(152)água}$ para o $O_{(3)}$ do STP..... | 102 |
| Figura 51 - (e) Função de distribuição da distância entre o átomo $O_{(5)}$ do STP e o átomo $H_{(149)}$ água; (f) Função de distribuição do ângulo $P_{(2)} - O_{(5)} \dots H_{(149)}$ água; (g) Função de distribuição da distância entre o átomo $O_{(6)}$ do STP e o átomo $H_{(148)}$ água; (h) Função de distribuição do ângulo $P_{(2)} - O_{(6)} \dots H_{(148)}$ água..... | 104 |
| Figura 52 - Transferência do próton, $H_{(149)água}$ para o $O_{(5)}$ do STP e do $H_{(148)água}$ para o $O_{(6)}$ do STP..... | |
| Figura 53 - (i) Função de distribuição da distância entre o átomo $O_{(8)}$ do STP e o átomo $H_{(209)água}$; (j) Função de distribuição do ângulo $P_{(3)} - O_{(8)} \dots H_{(209)}$ água; (K) Função de distribuição da distância entre o átomo $O_{(9)STP}$ e $H_{(154)água}$, (l) Função de distribuição do ângulo $P_{(3)} - O_{(9)} \dots H_{(154)}$ água, (m) Função de distribuição da distância entre o átomo $O_{(10)}$ do STP e o átomo $H_{(203)água}$; (n) Função de distribuição do ângulo $P_{(3)} - O_{(10)} \dots H_{(203)}$ água..... | 106 |
| Figura 54 - Transferência do próton $H_{(209)água}$ para o $O_{(8)}$ do STP, $H_{(154)água}$ para o $O_{(9)}$ do STP e do $H_{(203)água}$ para o $O_{(10)}$ do STP. | 107 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 - Reações de hidrólise do pirofosfato..... | 23 |
| Tabela 2 - Parâmetros usados na simulação dos sistemas do íon Tripolifosfato e Tripolifosfato de sódio no vácuo e em meio solvatado. | 56 |
| Tabela 3 - Valores médios das distâncias interatômicas do íon Tripolifosfato isolado (vácuo) e solvatado com os respectivos desvios padrão. Valores experimentais de raios-X dos comprimentos de ligação foram incluídos para efeito de comparação. Todos os comprimentos de ligação são dados em Angstroms ($10^{-10\text{m}}$)..... | 65 |
| Tabela 4 - Valores médios das distâncias interatômicas do Tripolifosfato de sódio isolado (vácuo) e solvatado com os respectivos desvios padrão. Valores experimentais de raios-X dos comprimentos de ligação foram incluídos para efeito de comparação. Todos os comprimentos de ligação são dados em Angstroms ($10^{-10\text{m}}$)..... | 67 |
| Tabela 5 - Valores médios dos ângulos interatômicos do íon Tripolifosfato isolado (vácuo) e solvatado com os respectivos desvios padrão. Valores experimentais de raios-X dos ângulos foram incluídos para efeito de comparação. Todos os ângulos são dados em graus ($^{\circ}$)..... | 70 |
| Tabela 6 - Valores médios dos ângulos interatômicos do Tripolifosfato de sódio isolado (vácuo) e solvatado com os respectivos desvios padrão. Valores experimentais de raios-X dos ângulos interatômicos foram incluídos para efeito de comparação. Todos os ângulos são dados em graus ($^{\circ}$). | 72 |
| Tabela 7 - Valores médios de alguns ângulos diedrais do Íon STP isolado e solvatado, e seus respectivos desvios padrão. | 73 |
| Tabela 8 - Valores médios de alguns ângulos diedrais do STP isolado e solvatado, e seus respectivos desvios padrão. | 74 |
| Tabela 9 - Valores médios das distâncias entre o átomo $O_{(1)STP}$ e o átomo de $H_{(156)água}$ e $O_{(3)}$ do STP e átomo de $H_{(152)água}$ e dos ângulos $P_{(1)}-O_{(1)} \dots H_{(156)} \text{ água}$ e $P_{(1)}-O_{(3)} \dots H_{(152)} \text{ água}$ com seus respectivos desvios padrão. Os valores das distâncias estão em angstroms (\AA) e os ângulos em graus($^{\circ}$). | 101 |
| Tabela 10 - Valores médios das distâncias entre o átomo $O_{(5)STP}$ e o átomo de $H_{(149)água}$ e $O_{(6)}$ do STP e átomo de $H_{(148)água}$ e dos ângulos $P_{(2)}-O_{(5)} \dots H_{(149)água}$ e $P_{(2)}-O_{(6)} \dots H_{(148)água}$ com seus respectivos desvios padrão. Os valores das distâncias estão em angstroms (\AA) e os ângulos em graus($^{\circ}$). | 103 |
| Tabela 11 - Valores médios das distâncias entre o átomo $O_{(8)STP}$ e o átomo $H_{(209)água}$, $O_{(9)STP}$ e $H_{(154)água}$ e entre $O_{(10)STP}$ e $H_{(203)água}$ e dos ângulos $P_{(3)}-O_{(8)} \dots H_{(209)água}$, $P_{(3)}-O_{(9)} \dots H_{(154)} \text{ água}$ e $P_{(3)}-O_{(10)} \dots H_{(203)} \text{ água}$ de diferentes moléculas de água, com seus respectivos desvios padrão. Os valores das distâncias estão em angstroms (\AA) e os ângulos em graus($^{\circ}$)..... | 105 |

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

DM - Dinâmica Molecular

DMC - Dinâmica Molecular Clássica

DMQ - Dinâmica Molecular Quântica

DME - Dinâmica Molecular de Ehrenfest

DMBO - Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer

DMCP - Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

DFT - Teoria do Funcional da Densidade

DMCP - Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

PW - Ondas Planas

PP - Pseudopotencial

PBE - Funcional de Troca e correlação de Perdew, Burke e Ernzerhof

KS - Kohn e Sham

HK - Hohenberg e Kohn

LE - Lagrangeana Extendida

NVT- Ensemble NVT

QE - Pacote de programas do quantum espresso

VMD - *Visual Molecular Dynamics*

STP - Tripolifosfato de sódio

ÍON STP - Íon Tripolifosfato

TMR - Tempo Médio de Residência

RESUMO

O Tripolifosfato de sódio (STP) é um sal do ânion pentavalente ($P_3O_{10}^{5-}$), caracteriza-se estruturalmente pelo encadeamento de ligações P–O–P–O–P e pela fórmula molecular $Na_5P_3O_{10}$. O estudo do íon STP e do STP em solução constitui uma valiosa informação, dada à importância destes compostos fosfatados nos processos bioquímicos, no seqüestro de cátions metálicos, da capacidade de formarem complexos e na versatilidade de formação de polímeros orgânicos e inorgânicos. Aqui, investigou-se o efeito do solvente aquoso sobre os parâmetros geométricos do íon STP e STP utilizando a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (DMCP), as funções de onda foram expandidas em termos de ondas planas e pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt de norma não conservada com energia de corte de 25 Ry e energia de corte de 200 Ry para a expansão da densidade de carga, a temperatura dos sistemas iônico e eletrônico foram controladas em torno de 300 (K) pelo termostato de Nosé-Hoover. A DMCP revela que o processo de solvatação aquosa tem influência sobre os comprimentos de ligação, e ângulos interatômicos e diedrais de ambas estruturas. Observou-se que a água interage fortemente com estes compostos fosfatados por meio de ligações de hidrogênio, alterando suas propriedades físico-químicas. A presença do efeito de ressonância e repulsão eletrostática intramolecular confere a estes compostos instabilidade termodinâmica, entretanto, observa-se que a carga negativa sobre o grupo fosfato repele eventual ataque nucleofílico pela água e dificulta a hidrólise, conferindo-lhes uma grande estabilidade cinética em solução aquosa. Verificou-se também que a presença do metal Na^+ confere ao STP uma maior tendência à hidratação em relação ao seu íon tripolifosfato. Embora o tempo de simulação da DMCP tenha sido relativamente curto em fase aquosa, o presente método foi eficaz na tradução dos fenômenos moleculares que ocorrem em solução, visto que foi possível verificar a ocorrência de reações químicas, transferência de prótons e a existência de fortes interações do tipo ligação de hidrogênio do tipo permanente.

Palavras chave: tripolifosfato de sódio, íon tripolifosfato, Car-Parrinello, solvatação aquosa.

ABSTRACT

The sodium tripolyphosphate (STP) is a salt of the anion pentavalent ($P_3O_{10}^{5-}$), characterized structurally by daisy thread of connections P-O-P-O-P and by molecular formula $Na_5P_3O_{10}$. The study of the ion STP and STP in solution constitutes a valuable information, given the importance of these compounds in phosphate biochemical processes, in the kidnap of metallic cations, the ability to form complex and the versatility of formation of organic and inorganic polymers. Here, was investigated the effect of aqueous solvent on the geometric parameters of the ion STP and STP using the Car-Parrinello Molecular Dynamics (CPMD), the wave functions were expanded in terms of plane wave basis set and ultrasoft pseudopotentials of Vanderbilt with energy cutoff of 25 Ry and energy of 280 Ry was used for the expansion of the augmented charge, the temperature of ionic and electronic systems were controlled to around 300 (K) by Nosé-Hoover thermostat. The CPMD reveals that the process of aqueous solvation has influence over the bond lengths, interatomic angles and dihedral from both structures. It was observed that the water strongly interacts with these phosphatic compounds by means of hydrogen bonds, changing its physical-chemical properties. The presence of five structures of the resonance and electrostatic repulsion confers to these compounds thermodynamic instability, however, it was observed that the negative charge on the phosphate group repels eventual nucleophilic attack by water and hinders the hydrolysis, thereby giving them a great kinetics stability in aqueous solution. It was also found that the presence of the metal Na^+ gives the STP a greater tendency to hydration in relation to its ion tripolyphosphate. Although the time of simulation of CPMD has been relatively short in aqueous phase, this method was effective to simulate the translation of molecular phenomena that occur in solution, since it was possible to verify the occurrence of chemical reactions, transfer of protons and the existence of strong interactions of the hydrogen bond.

Key words: sodium tripolyphosphate, ion tripolyphosphate, Car-Parrinello, aqueous solvation.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----|
| LISTA DE FIGURAS | v |
| LISTA DE TABELAS..... | ix |
| LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS | x |
| RESUMO..... | xi |
| ABSTRACT | xii |
| CAPÍTULO 1 | 15 |
| 1 - INTRODUÇÃO | 15 |
| CAPÍTULO 2 | 17 |
| 2 – CONSIDERAÇÕES GERAIS..... | 17 |
| 2.1 - Classificação e nomenclatura..... | 17 |
| 2.2 - Métodos de Produção | 18 |
| 2.2.1 - Método de Produção do Tripolifosfato de sódio | 19 |
| 2.3 - Decomposição térmica dos fosfatos de sódio..... | 20 |
| 2.4 - Solubilidade dos fosfatos na água | 20 |
| 2.4.1 - Dissolução do Tripolifosfato de Sódio | 21 |
| 2.5 - Hidrólise dos Fosfatos | 22 |
| 2.6 - Tripolifosfato de sódio | 26 |
| 2.7 - Aspectos bioquímicos dos polifosfatos inorgânicos..... | 33 |
| 2.8 - Fundamentos de química quântica: Teoria do Funcional da Densidade | 34 |
| CAPÍTULO 3. | 38 |
| 3 - DINÂMICA MOLECULAR DE CAR - PARRINELLO | 38 |
| 3.1 - Dinâmica Molecular de Car-Parrinello | 41 |
| 3.2 - Equações de Movimento | 42 |
| 3.3 - Minimização do funcional E_{KS} | 44 |
| 3.4 - Integração das Equações de Movimento | 45 |
| 3.5 - Controle da Adiabaticidade | 46 |
| 3.6 - Controle da Temperatura..... | 49 |
| 3.7 - Conjunto de Bases de Ondas Planas..... | 50 |
| 3.8 - Pseudopotenciais | 51 |
| 3.9 - Condições Periódicas de Contorno..... | 52 |
| CAPÍTULO 4 | 54 |
| 4 - PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL | 54 |
| 4.1 - Softwares utilizados | 54 |
| 4.2 - Relaxamento do sistema | 54 |

| | |
|---|-----|
| 4.3 - Parâmetros de ajuste de simulação | 56 |
| 4.4 - Minimização da energia e Equilibração | 57 |
| 4.5 - Função de distribuição radial das moléculas de H ₂ O | 57 |
| 4.6 - Tempo Médio de Residência (TMR)..... | 59 |
| 4.7- Análise das Ligações de Hidrogênio | 59 |
| CAPÍTULO 5. | 61 |
| 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO | 61 |
| 5.1 - Controle da adiabaticidade do íon Tripolifosfato e Tripolifosfato de sódio..... | 61 |
| 5.2 - Propriedades Geométricas | 64 |
| 5.2.1 - Comprimento de Ligação | 64 |
| 5.2.2 - Ângulo Interatômico..... | 69 |
| 5.2.3 - Ângulos Diedrais..... | 73 |
| 5.3 - Função de distribuição radial de pares g(r) e Tempo médio de residência (TMR) dos hidrogênios das moléculas de H ₂ O | 74 |
| 5.3.1 - Função de distribuição radial de pares g(r) e TMR em torno do O(1) | 75 |
| 5.3.2 - Função de distribuição radial de pares g(r) e TMR em torno do O(2)..... | 77 |
| 5.3.3 - Função de distribuição radial de pares g(r) e TMR em torno do O(3)..... | 80 |
| 5.3.4 - Função de distribuição radial de pares g(r) e TMR em torno do O(4)..... | 82 |
| 5.3.5 - Função de distribuição radial de pares g(r) e TMR em torno do O(5)..... | 85 |
| 5.3.6 - Função de distribuição radial de pares g(r) e TMR em torno do O(6)..... | 87 |
| 5.3.7 - Função de distribuição radial de pares g(r) e TMR em torno do O(7)..... | 90 |
| 5.3.8 - Função de distribuição radial de pares g(r) e TMR em torno do O(8)..... | 92 |
| 5.3.9 - Função de distribuição radial de pares g(r) e TMR em torno do O(9)..... | 94 |
| 5.3.10 - Função de distribuição radial de pares g(r) e TMR em torno do O(10) | 97 |
| 5.4 - Análise das Ligações de Hidrogênio | 99 |
| 5.4.1 - Sítio O(9) do Íon Tripolifosfato | 99 |
| 5.4.2 - Sítios O(1) e O(3) do Tripolifosfato de sódio | 100 |
| 5.4.3 - Sítios O(5) e O(6) do Tripolifosfato de sódio | 103 |
| 5.4.4 - Sítios O(8), O(9) e O(10) do Tripolifosfato de sódio..... | 105 |
| CAPÍTULO 6. | 108 |
| 6 - CONCLUSÃO | 108 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 110 |

CAPÍTULO 1

1 - INTRODUÇÃO

O Tripolifosfato de sódio (STP) é um sal do ânion pentavalente ($P_3O_{10}^{5-}$), que se forma por tríplice condensação dos grupamentos (PO_4^{3-}), com perda de dois mols de água, caracterizando-se estruturalmente pelo encadeamento de ligações P–O–P–O–P e pela fórmula molecular $Na_5P_3O_{10}$. Pertence à classe dos fosfatos condensados, ou polifosfatos. O STP forma-se por desidratação térmica de uma mistura de fosfatos dissódico e monossódico, que se obtém mediante reação ácido/base entre ácido fosfórico e uma base alcalina, que pode ser hidróxido de sódio ou carbonato de sódio, em uma proporção molar de 1:2. A estrutura molecular do STP é mostrada na Figura 1 (BRANEN et al., 2002; BANACH & MAKARA, 2011; SHREVE et al., 1997; BRASIL, 2002).

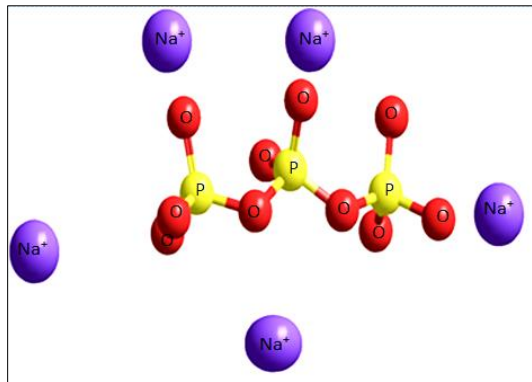


Figura 1 - Estrutura molecular do Tripolifosfato de sódio (STP)

O STP e suas estruturas e propriedades têm sido extensivamente estudadas desde o período de 1950. Do ponto de vista estrutural, em 1958 e 1960, Corbridge e Davies determinaram a existência de 3 formas cristalinas do STP: anidra fase I, anidra fase II e a terceira que é hexahidratada ($Na_5P_3O_{10} \cdot 6 H_2O$). Essas fases foram identificadas através da técnica de difração de raios X e se diferenciam por apresentarem diferenças na coordenação do íon sódio, na estrutura do grupo $P_3O_{10}^{5-}$ e na solubilização em água, sendo a fase I a mais solúvel dentre os três tipos (KIRK-OTHMER, 1982; CHECCHINATO et al., 2001; BOSCHI. et al., 2009).

O estudo do íon Tripolifosfato e do Tripolifosfato de sódio em solução constitui uma valiosa informação, dada à importância dos compostos fosfatados nos processos bioquímicos, no seqüestro de cátions metálicos, da capacidade de formarem complexos e na versatilidade de formação de polímeros orgânicos e inorgânicos.

O entendimento do efeito do solvente sobre as propriedades moleculares destes compostos constitui uma área de interesse científico, visto que, a maioria dos processos químicos ocorrem em solução, entre eles, reações de síntese, processos industriais e quase a totalidade das reações bioquímicas (BRANEN et al., 2002; REICHART, 1979) Além disso, a cinética e a termodinâmica das reações químicas podem ser afetadas pelo solvente devido a suas características de alta densidade molecular, mobilidade e desordem (FEDOCE, 2009; OLIVEIRA, 2009). No presente trabalho estudamos, em particular, o efeito do solvente aquoso sobre os comprimentos de ligação, os ângulos interatômicos e diedrais do íon tripolifosfato e do tripolifosfato de sódio. Para investigarmos estas modificações e entendermos a estrutura de solvatação destes compostos realizamos ao longo deste trabalho estudos teóricos baseados em simulações computacionais de Dinâmica Molecular de Car - Parrinello (DMCP).

A DMCP é uma ferramenta poderosa para o estudo destes sistemas moleculares e nos fornece informações sobre o comportamento dinâmico microscópico e dependente do tempo, dos átomos individuais que compõem o sistema. Este método nos permite simular, quanticamente, sistemas contendo centenas de átomos, como é o caso dos sistemas solvatados e utiliza o modelo de solvatação explícita, na qual as moléculas do solvente são incorporadas explicitamente ao sistema como um componente adicional, tornando o custo computacional elevado para simulações realísticas (AGUIAR et al., 2011).

Dessa forma o objetivo do presente trabalho é estudar o efeito do solvente aquoso sobre os parâmetros geométricos do íon tripolifosfato e do tripolifosfato de sódio usando a DMCP.

CAPÍTULO 2

2 – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Nesta seção será discutida a química dos fosfatos com o intuito de esclarecer alguns questionamentos a cerca da estrutura de solvatação dos polifosfatos inorgânicos condensados, íon Tripolifosfato e do Tripolifosfato de sódio. Será discutida a classificação e nomenclatura, métodos de produção, decomposição térmica e a constante de dissolução e de hidrólise dessas estruturas, assim como suas principais atribuições tecnológicas.

2.1 - Classificação e nomenclatura

O fósforo é um elemento vital na composição da matéria viva e não se conhece um organismo vivo que não utilize a química deste elemento. Os animais absorvem o fósforo a partir do alimento ingerido e grande parte do P encontra-se nos mesmos como “fosfato orgânico”, nas formas de mono e diésteres (ligações C-O-P). Além de fosfatos orgânicos há polifosfatos inorgânicos (ligações P-O-P) e uma variedade de compostos importantes com ligações N-P (fosfocreatinina, fosfoarginina), bem como ligações P-C em microorganismos (BRANEN et al., 2002).

O átomo de fósforo é polarizável, de baixa a média eletronegatividade, usualmente tem número de coordenação igual a três, enquanto o pentavalente possui três átomos ligados por ligação simples e uma ligação dupla com o átomo de oxigênio ou com outros átomos bivalentes. Existem algumas exceções que incluem os sais fosfônicos quartenários e as fosforanas ou ilídeos. Os compostos de fósforo trivalentes são bons agentes redutores por causa da forte reatividade dos pares de elétrons não ligantes e da facilidade de formação da ligação P=O e, por isto, os compostos fosforados são rapidamente oxidados por oxigênio, ozônio, peróxidos e outros agentes oxidantes. A força da ligação carbono fósforo é similar à da ligação carbono-carbono e muito resistente para oxidação e hidrólise (FISHER & VAN WAZER, 1961).

Fosfatos são diferenciados de moléculas que possuem fósforo por possuírem um átomo de fósforo central com átomos de oxigênio ao seu redor como vértice de um tetraedro representando a configuração desta molécula. As interações entre estes tetraedros de fosfato são diferenciadas com nomenclatura específica. No caso de uma molécula com somente um tetraedro temos o ortofosfato; com dois temos o difosfato (também chamado de pirofosfato), com três temos o trifosfatos e assim por diante. Os tripolifosfatos são os

que têm maior grau de pureza dentre os comercializados. Quando um polifosfato se une formando um anel é chamado de metafosfatos. Quando temos um tetraedro de fosfato ligado a outros tetraedros de fosfato formando um ânion de fosfato temos o ultrafosfatos (BRANEN et al., 2002).

Sendo assim, têm-se quatro tipos estruturais: ortofosfatos, polifosfatos, metafosfatos e ultrafosfatos. Os três últimos são preparados a partir de ortofosfatos por aquecimento. Com esta configuração, tem-se um ânion formado pelo íon fósforo (P^{5+}) e oxigênio (O^{2-}) que formam um ânion que pode ser balanceado com íon H^+ , íons metálicos, ou íons moleculares que também são incluídos na nomenclatura (BRANEN et al., 2002). Os fosfatos de sódio condensados, dentre eles o STP e suas estruturas e propriedades têm sido extensivamente estudadas desde a década de 1950.

2.2 - Métodos de Produção

A produção dos fosfatos deriva do ácido fosfórico que é produzido por dois processos distintos. No primeiro processo, obtém-se o fósforo elementar através da redução térmica do fosfato de cálcio em forno elétrico, o qual é posteriormente oxidado e hidratado, resultando o ácido fosfórico. Normalmente este ácido possui arsênio como contaminante, que posteriormente será retirado por extração com solvente orgânico. O segundo processo, por via úmida, é baseado na reação de fosfato de cálcio, proveniente da apatita, com o ácido sulfúrico, muitas vezes produzido na mesma matriz industrial. Neste processo, ainda é gerado alguns subprodutos como $CaSO_4$ (gesso, anidrita ou gipsita) e o H_2SiF_6 (ácido fluossilícico) (SHREVE et al., 1997).

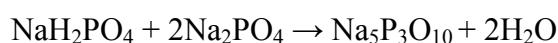
Os fosfatos podem ser obtidos pelo refino dos fosfatos cálcicos que ocorrem naturalmente nas rochas minerais ou através da neutralização total ou parcial do ácido fosfórico, a utilização de álcalis podem carregar impurezas tais como íons metálicos alcalinos (sódio, potássio ou cálcio). As estruturas básicas para os sais de fosfato são os ácidos ortofosfóricos. Os sais formados pela reação com uma base, como o hidróxido de sódio, são por essa razão referida como ortofosfatos, além de outros sais de sódio. (DZIEZAK, 1990; LAMPILA, 1992; NETO & NAKAMURA, 2003; WFM, 2004).

Quando os ortofosfatos sob condições controladas de pH são aquecidos ocorrem diferentes reações. Sob baixas temperaturas eles se condensam formando os pirofosfatos ou difosfatos, enquanto sob temperaturas mais altas, ocorre a polimerização, produzindo os tripolifosfatos e componentes de maiores pesos moleculares (DZIEZAK, 1990; TEICHER,

1999; WFM, 2004). As temperaturas de formação de pirofosfato, metafosfato e tripolifosfato de sódio e o mecanismo da fase de transição vai permitir a regulação da fase cristalina, obtendo-se um produto de elevada qualidade.

2.2.1 - Método de Produção do Tripolifosfato de sódio

A produção dos tripolifosfatos ocorre a partir do aquecimento de uma mistura de fosfatos monossódico e dissódico a uma temperatura entre 300 °C a 500 °C, seguida de um lento resfriamento, o produto final formado está, praticamente, todo na forma de tripolifosfato. Neste processo, o controle rígido da temperatura é indispensável (BRANEN et al., 2002).



Em um tanque de mistura é adicionado a barrilha e o ácido fosfórico. O produto dessa reação, os ortofosfatos, é seco em um secador rotatório ou a nebulização, em seguida, em um calcinador a gás, o tripolifosfato de sódio é desidratado, e posteriormente curado, resfriado e estabilizado em uma têmpera rotatória, para, então, ser moído e armazenado, conforme a Figura 2 (BRANEN et al., 2002; SHREVE et al., 1997).

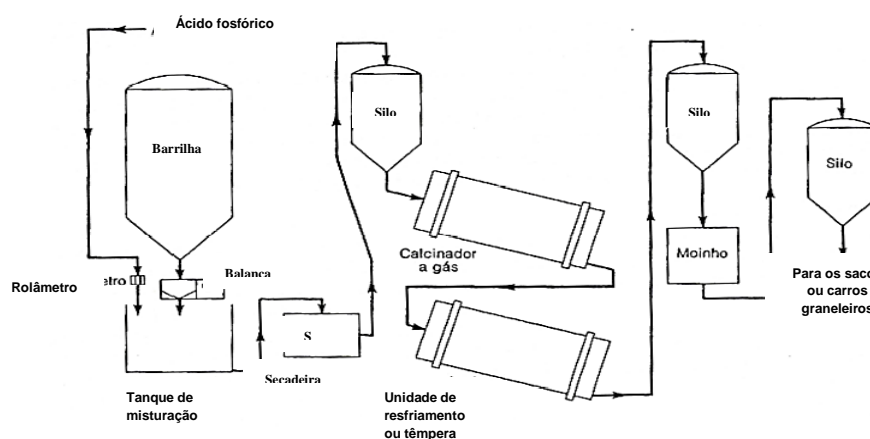
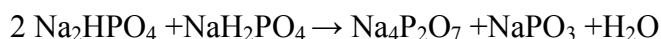


Figura 2 - Fabricação de polifosfatos de sódio cristalinos. Shreve e colaboradores(1997).

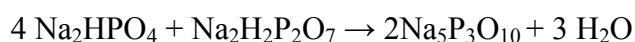
As impurezas mais freqüentes que acompanham o tripolifosfato em percentagens de até 1% e que se geram no processo de fabricação são os pirofosfatos ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$) e trimetafosfatos ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$). Também podem existir menores quantidades de fosfatos sem reagir, assim como polifosfatos de cadeia larga ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9(\text{NaPO}_3)_n$). Por outro lado, junto aos tripolifosfatos, podem aparecer cloretos e sulfatos, provenientes da água introduzida na preparação do produto (BRANEN et al., 2002).

2.3 - Decomposição térmica dos fosfatos de sódio

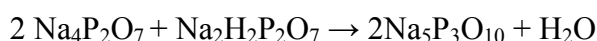
A decomposição térmica de fosfatos de sódio foi objeto de inúmeras investigações. Inicialmente assumiu-se que a desidratação molecular da mistura do ortofosfato de sódio envolve a formação de pirofosfato tetrassódico e metafosfato de sódio, que posteriormente proverá o Tripolifosfato de sódio (STP) (BANACH & MAKARA, 2011).



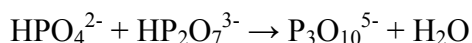
Herr e Simon demonstraram que a reação de formação de STP envolve a formação intermediária de uma mistura composta de Hidrogenofosfato dissódico e Dihidrogenopirofosfato sódico.



Entretanto, estudos aprofundados de McGilvery & Scott levaram a observação que o processo envolve a formação de uma mistura de pirofosfato tetrassódico cristalina e uma fase amorfa de uma composição elementar adequando-se com a estrutura do Dihidrogenopirofosfato dissódico, contendo ortofosfatos, metafosfatos e pirofosfatos.



McGilvery & Scott, e posteriormente Edwards e Herzog, demonstraram que a reação básica na qual Tripolifosfato de sódio é formado ocorre na interfase da superfície cristal-amorfa.



A água liberada na reação hidrolisa os polifosfatos contidos na fase amórfica e posteriormente contribui para a formação dos ortofosfatos envolvidos na formação de tripolifosfatos (BANACH & MAKARA, 2011).

2.4 - Solubilidade dos fosfatos na água

A solubilidade dos fosfatos é muito importante, pois o fosfato é geralmente comercializado na forma sólida aplicado via soluções aquosas. Caso esta dissolução não

seja eficiente, isto pode implicar em problemas tecnológicos, por isso este deve ser adicionado primeiramente na solução aquosa (BRANEN et al., 2002).

O tamanho das partículas do STP influencia na sua solubilização em água. Quanto menor o tamanho de partícula, maior a área superficial e, portanto, mais rápida será a solubilização.

2.4.1 - Dissolução do Tripolifosfato de Sódio

O tripolifosfato de sódio é um composto de difícil dissolução, porém pode ser melhorado aumentando a força termodinâmica de dissolução. Na dissolução, há duas fases cristalinas com diferentes energias, há uma fase de alta energia, chamada fase I e uma de baixa energia, fase II. Normalmente, ele é comercializado como uma mistura das duas fases sendo que a fase II requer uma maior quantidade de energia para dissolução em água em comparação com a fase I (BRANEN et al., 2002).

A dissolução em água do tripolifosfato sódico está condicionada, sob mesmas condições de operação, por dois fatores contrapostos estreitamente ligados às formas cristalinas que o constitui:

A fase I é mais solúvel que a fase II, e esta última é ainda mais solúvel que a forma hexahidratada. A fase I, que apresenta maior velocidade de dissolução, tem tendência a provocar uma rápida cristalização da espécie hexahidratada. Pelo contrário, a fase II supersatura com facilidade e mantém em dissolução concentrações de Tripolifosfato superiores à concentração de equilíbrio, sem que a forma hidratada seja precipitada (BRANEN et al., 2002; TROOST, 1972).

Além do tipo e proporção de fases cristalinas, existem outros fatores adicionais como a agitação, a ordem de adição, etc., de suma importância no processo de dissolução e possível cristalização da forma hidratada.

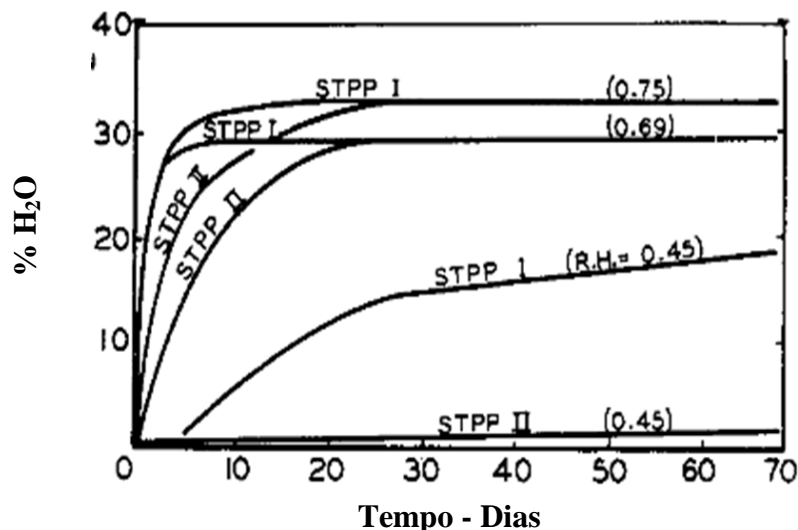
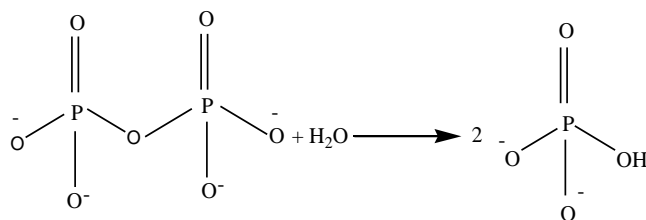


Figura 3 - Taxa de hidratação das Fases I e II do Tripolifosfato de sódio a 50°C. Zeettlemoyer & Schneider (1956).

Zeettlemoyer & Schneider (1956) estudaram a taxa de hidratação das fases I e II a 50° C, em diferentes umidades, de 45%, 69% a 70%, conforme Figura 3. Observaram que a fase I hidrata-se mais rapidamente que a fase II. A 75% de umidade a fase I é completamente hidratada em menos de 5 dias, enquanto a fase II requer 25 dias. A 25°C, as taxas de hidratação são muito lentas. A completa hidratação da fase I requer pelo menos 10 meses a 75% de umidade e a fase II requer um tempo ainda maior para essa mesma umidade.

2.5 - Hidrólise dos Fosfatos

As reações e balanços de energia das reações de hidrólises dos tripolifosfatos começaram a ser estudadas por volta de 1940 com a descoberta do trifosfato de adenosina (ATP) e seu envolvimento com a energia armazenada. Parte da energia envolvida na hidrólise vem do rearranjo químico e parte da hidratação dos produtos e reagentes. A hidrólise pode ocorrer de duas formas, a mais comum é por clivagem do grupo terminal de fosfato e a menos provável é a clivagem no meio da cadeia que ocorre somente com cadeias longas. A constante de hidrólise das ligações P-O-P de fosfatos inorgânicos condensados, geralmente é influenciada por fatores como pH, temperatura e concentração. No Esquema 1 temos a reação de hidrólise do ânion pirofosfato (NOME & MACHADO 1999).



Esquema 1

Analisando uma série de reações de hidrólise envolvendo pirofosfatos (Tabela 1), foi mostrado que em fase aquosa, o pirofosfato completamente protonado ($H_4P_2O_7$) tem uma entalpia de hidrólise $16,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ mais negativa que a espécie $P_2O_7^{4-}$ (NOME & MACHADO 1999).

Tabela 1 - Reações de hidrólise do pirofosfato

| Reação | ΔH° (KJ mol ⁻¹) |
|---|--|
| $H_4P_2O_7 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + H_3PO_4$ | - 31,8 |
| $H_3P_2O_7^- + H_2O \rightarrow H_2PO_4^- + H_3PO_4$ | - 30,5 |
| $H_2P_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow H_2PO_4^- + H_2PO_4^-$ | - 28,5 |
| $HP_2O_7^{3-} + H_2O \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2PO_4^-$ | - 24,3 |
| $P_2O_7^{4-} + H_2O \rightarrow HPO_4^{2-} + HPO_4^{2-}$ | - 15,5 |

Estes resultados demonstram que a interação do pirofosfato com o solvente compensa muito bem a repulsão intramolecular muito forte da espécie completamente desprotonada. De acordo com esta nova proposta, a energia de hidrólise de um composto fosfatado é dominada pelas diferenças nas energias de solvatação de reagentes e produtos. Quanto mais solvatado se encontra o composto, mais estável ele é. Um valor alto para a constante de equilíbrio de hidrólise do composto decorre de uma maior solvatação dos produtos da reação em relação aos reagentes (NOME & MACHADO 1999).

No início dos anos setenta, George e colaboradores analisaram os aspectos termodinâmicos das reações de hidrólise, em diversos valores de pH para vários compostos fosfatados e concluíram que os efeitos intramoleculares têm importância secundária, quando comparados com a interação de reagentes e produtos com o solvente (GEORGE et al., 1970).

Hayes e colaboradores em 1978 estudaram as reações hidrolíticas desta classe de compostos em fase gasosa por métodos ab initio e estabeleceram que, embora os efeitos intramoleculares mencionados acima sejam importantes para as energias de hidrólise de algumas destas reações, as energias relativas de solvatação de reagentes e produtos representam o fator de contribuição mais importante para as energias de hidrólise destes

processos. As conclusões do trabalho, portanto, concordam com os resultados propostos anteriormente por George e colaboradores. Ewig & Van Wazer (1988) realizaram um trabalho, no qual foram empregados cálculos ab initio para se determinar as energias de compostos fosfatados, que têm em sua estrutura a ligação P-O-P, chegando a conclusões semelhantes. (HAYES et al., 1978; GEORGE et al., 1970; Ewig & Van Wazer, 1988; NOME & MACHADO 1999).

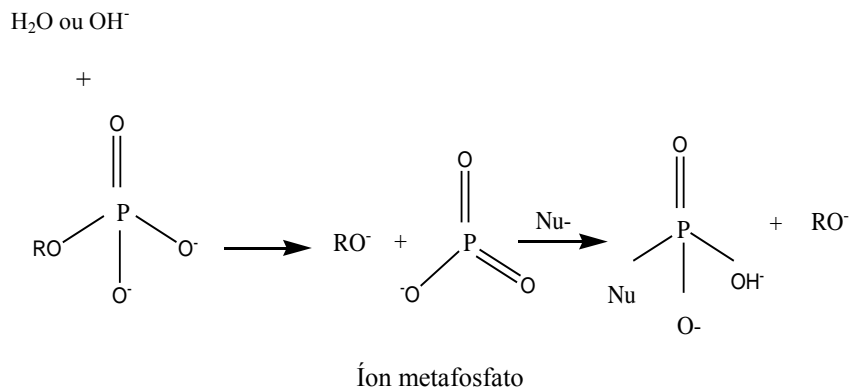
Com o intuito de obter informações mais detalhadas e precisas acerca da hidrólise do pirofosfato, em 1995 Colvin e colaboradores efetuaram cálculos ab initio da entalpia da reação em fase gasosa. Os cálculos demonstraram que, em fase gasosa, a hidrólise do pirofosfato completamente protonado é desfavorecida em 21 kJ mol^{-1} . Isto resulta da formação de um par de ligações de hidrogênio intramoleculares que unem os dois grupos fosfato da molécula. Observou-se também no trabalho de Colvin e colaboradores (1995) que, para as formas aniônicas do pirofosfato, correspondentes ao pH neutro, as energias de hidrólise em fase gasosa apresentam valores altamente negativos, que foram atribuídos à repulsão eletrostática. Foram ainda feitas previsões das energias de hidrólise para os estados desprotonados de pirofosfatos, por meio de vários métodos, fundamentados no modelo do contínuo dielétrico do solvente aquoso, com o intuito de se efetuar estimativas das energias de solvatação dos reagentes e produtos. Observou-se que a solvatação aquosa age no sentido de cancelar a repulsão intramolecular por meio de interações eletrostáticas, sugerindo que a hidrólise destes compostos pode ser melhor descrita como um compromisso entre a repulsão intramolecular e as interações intermoleculares com o solvente (NOME & MACHADO 1999).

Qualquer fosfato condensado, contendo P-O-P é passível de hidrólise, quando em solução aquosa, mas a complexidade estrutural pode dificultar o processo. A constante de hidrólise é fortemente afetada pela temperatura e o pH, Sendo mais lenta a baixas temperaturas e pH mais elevados. Em relação à temperatura há uma relação linear na qual um incremento de 5° C causa um dobro de aumento na hidrólise, já para pH esta relação não é linear. Metais na solução também afetam na hidrólise, porém não são completamente claros (BRANEN et al., 2002).

Como já mencionamos anteriormente, a hidrólise processa-se principalmente via mecanismos de clivagem da ligação P-O. As principais reações de substituição em fosfatos com quebra da ligação P-O têm sido, por muito tempo, consideradas mecanisticamente análogas àquelas envolvendo substituição no carbono tetraédrico, do tipo SN1 ou SN2 .

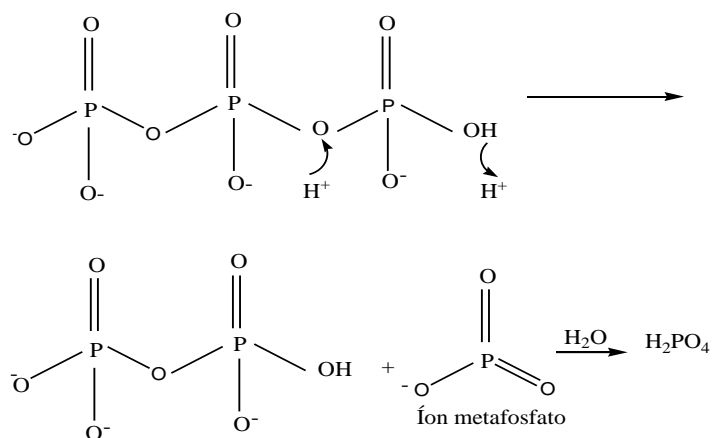
Estes mecanismos têm sido descritos na literatura como pertencentes a duas classes: dissociativo e associativo (DOMINGOS et al., 2003).

O mecanismo dissociativo procede através da liberação do íon metafosfato hidratado (PO_3^-), sendo análogo ao processo SN_1 na química do carbono (Esquema 2).



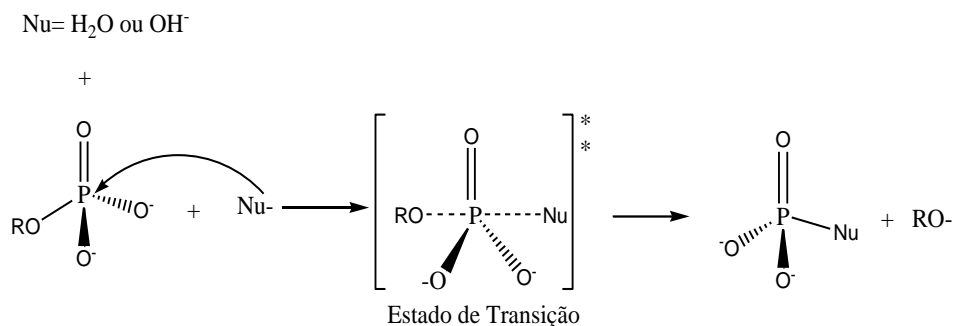
Esquema 2

O ânion metafosfato gerado é uma espécie trigonal e pode reagir com um nucleófilo por ambas as faces, recuperando rapidamente a estrutura de um ortofosfato. (Esquema 3) (DOMINGOS et al., 2003).



Esquema 3

Os mecanismos associativos de adição-eliminação, denominados $\text{SN}_2(\text{P})$, são análogos ao mecanismo SN_2 para a substituição no átomo de carbono. A espécie formada no ataque do nucleófilo sobre o átomo de fósforo tetraédrico é pentacoordenada com geometria do tipo bipirâmide trigonal, sendo esta espécie um intermediário ou um estado de transição. Os mecanismos associativos podem ser representados de acordo com o Esquema 4 (DOMINGOS et al., 2003).



Esquema 4

O mecanismo representado no Esquema 4, mostra um processo associativo em linha, onde o estado de transição (E.T.) é pentacoordenado, com o nucleófilo e o grupo de saída nas posições apicais parcialmente ligados ao átomo de fósforo central, levando à inversão de configuração (DOMINGOS et al., 2003).

2.6 - Tripolifosfato de sódio

Os tripolifosfatos são sais do ânion pentavalente, que se formam por tríplex condensação de grupamentos (PO₄³⁻), com perda de dois mols de água, caracterizando-se estruturalmente pelo encadeamento de ligações P–O–P–O–P e pela fórmula Na₅P₃O₁₀. Pertence, assim, à série dos fosfatos condensados, ou polifosfatos, de fórmula geral M_(n)+2P_(n)O_(3n+1), na qual M é um metal, dos quais, além dos tripolifosfatos, são importantes os pirofosfatos (n=2). Embora um grande número de tripolifosfatos seja conhecido, somente o sal pentassódico, tripolifosfato de sódio, ou trifosfato de sódio, tem importância tecnológica e é, praticamente, o único produzido em escala comercial. O tripolifosfato de sódio (abreviadamente designado no comércio pelas siglas STPP ou STP, (da nomenclatura inglesa *sodium tripoliphosphate*, ou *sodium triphosphate*) forma-se por desidratação térmica de uma mistura de fosfatos dissódico e monossódico, que se obtém mediante reação de ácido fosfórico e uma base alcalina, que pode ser soda cáustica ou carbonato de sódio, com uma relação base/ácido, Na₂O/P₂O₅ = 1,67, equivalente a uma proporção molar de 2:1 (BRASIL; 2002; BRANEN et al., 2002; BANACH & MAKARA, 2011; SHREVE et al., 1997).

As três formas cristalinas de STP: fase I, fase II e hexahidratada (Na₅P₃O₁₀.6 H₂O) (Figura 4) se diferenciam também por apresentarem diferenças na coordenação do íon sódio, assim como através de ensaios baseados na diferente tendência a hidratação

apresentada por estas formas (KIRK-OTHMER, 1982; CORBRIDGE & DAVIES, 1958; CORBRIDGE, 1960; QUIMBY & MABIS, 1953).

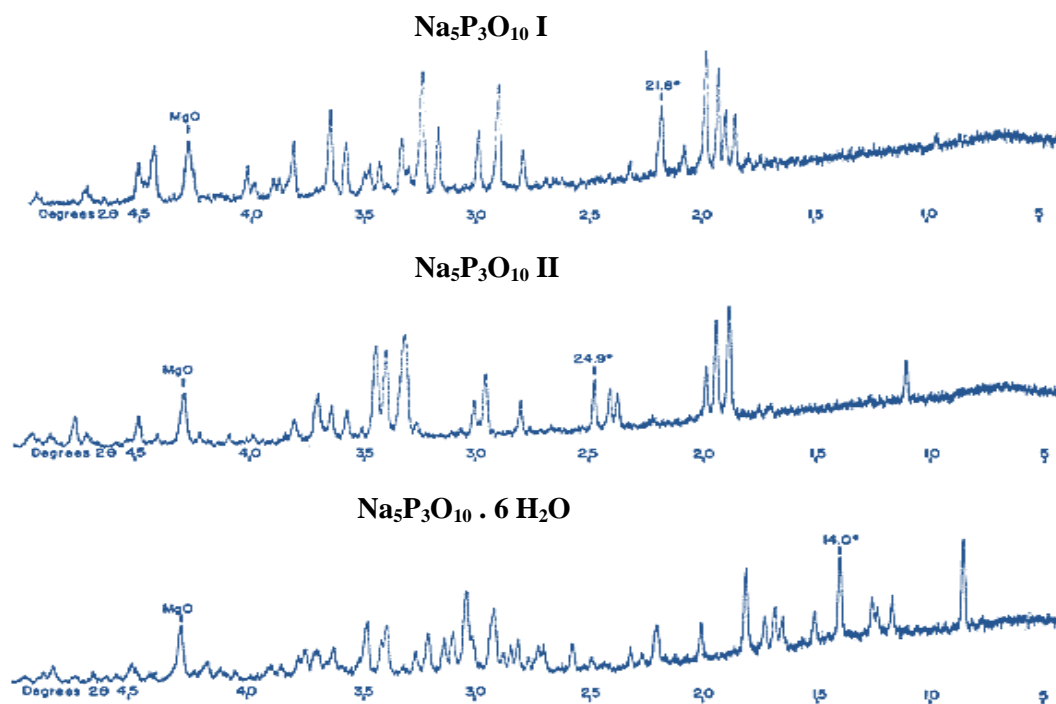


Figura 4 - Padrão de difração de raios X das três formas cristalinas do tripolifosfato de sódio. Quimby & Mabis (1953).

A estrutura das espécies anidras difere na coordenação dos cátions sódio, totalmente octaédrica na fase II, e tetraédrica e octaédrica na fase I. Em ambas estruturas, a ligação é eletrostática entre cátions e ânions, formando uma malha tridimensional. O Empacotamento da estrutura cristalina molecular do tripolifosfato de sódio: projeção ao longo do eixo b. esfera azul: sódio, esfera amarela: fósforo e esfera vermelha: átomo de oxigênio é mostrado na Figura 5.

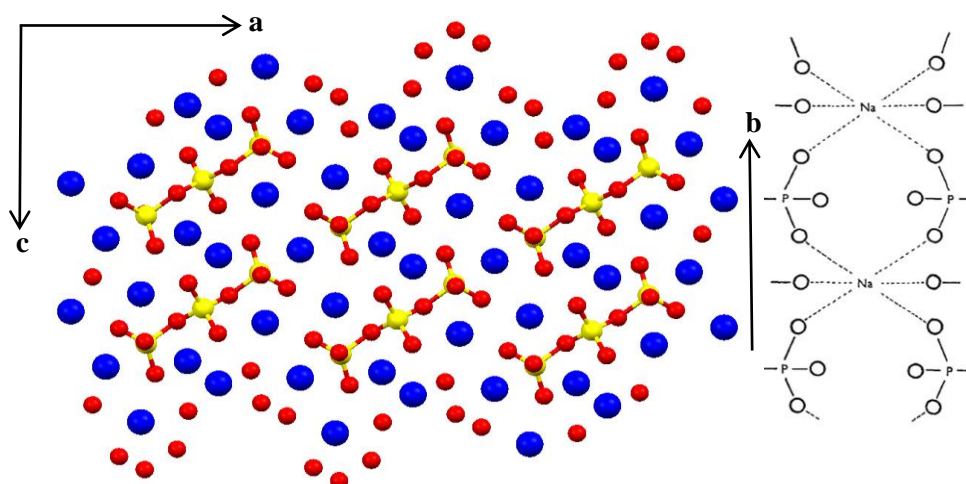


Figura 5 - Empacotamento da estrutura cristalina molecular do tripolifosfato de sódio: projeção ao longo do eixo b. esfera azul: sódio, esfera amarela: fósforo e esfera vermelha: átomo de oxigênio. Corbridge & Davies (1958).

O tamanho das partículas do STP influencia a solubilização em água, quanto menor o tamanho de partícula, maior a área superficial e, portanto mais rápida será a solubilização (BOSCHI et al., 2009; RODRIGUES & BATISTA, 1999). O STP anidro fase I (STP-I) é termodinamicamente estável a altas temperaturas, enquanto a segunda fase anidra (STP-II) o é a baixas temperaturas. O STP-II pode ser facilmente convertido para a fase I através de aquecimento acima de $417\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 8^{\circ}\text{C}$. A reação reversa $\text{STP-I} \rightarrow \text{STP-II}$ ocorre abaixo de $417\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 8^{\circ}\text{C}$ e é extremamente lenta. Assim, ambas formas anidras de STP podem ser consideradas estáveis e podem coexistir a temperatura ambiente. A forma hexahidratada é formada pela adição de uma das duas formas anidras em água, ou pela hidrólise do trimetafosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_3$ em meio alcalino. É estável a temperatura ambiente, mas submete-se rapidamente a degradação hidrolítica do pirofosfato e fosfato, quando aquecido perto de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. A estrutura hexahidratada pode ser convertida às estruturas anidras se submetida a tratamento térmico, sem acarretar degradação do tripolifosfato de sódio e sem alterar suas propriedades. Quando submetido a 350°C , forma a estrutura anidra II e quando submetido a 550°C , forma a estrutura anidra I (CHECCHINATO et al., 2001).

Corbridge & Davies, em 1958 determinaram que a diferença entre as estruturas cristalinas do tripolifosfato de sódio é causada pela diferença na estrutura do grupo P_3O_{10} (Figura 6) e também pela coordenação do cátion sódio.

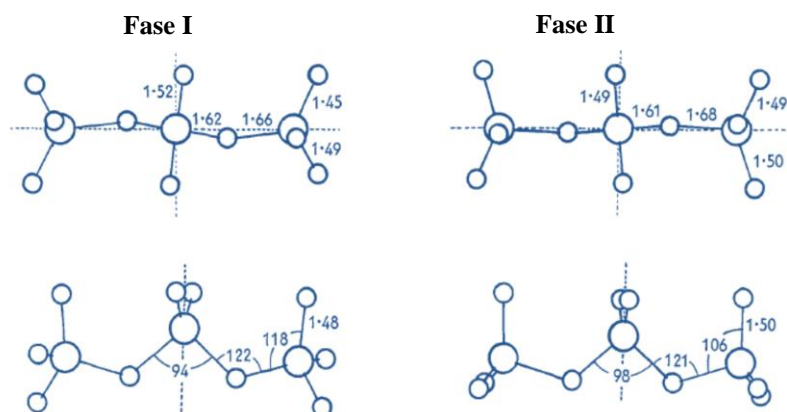


Figura 6 - Configuração do grupo P_3O_{10} em fase I e II . Corbridge & Davies (1958)

O STP é fornecido comercialmente como um pó branco, inodoro, densidade de $0,7 \text{ g.cm}^{-3}$ a $1,0 \text{ g.cm}^{-3}$, peso molecular de $367,88 \text{ g.mol}^{-1}$ e com ponto de fusão entre $650 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Sua solução aquosa a 1%, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, apresenta pH entre 9,5 e 10,5. A Figura 7 mostra a fórmula estrutural do STP (CHECCHINATO et al., 2003).

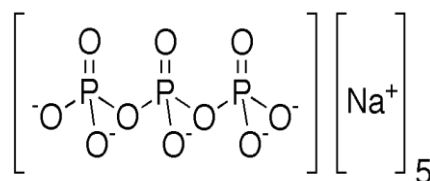


Figura 7 - Fórmula estrutural do tripolifosfato de sódio (STP).

O tripolifosfato de sódio é produzido e comercializado em duas categorias distintas de qualidade: produto grau técnico, anidro ou hidratado, e produto grau alimentício anidro. Os produtos de grau técnico anidros podem englobar uma variedade de graus de qualidade de STP classificados segundo a apresentação (em pó ou granulados) ou densidade aparente (alta, média e baixa densidade). Tais compostos apresentam aplicações específicas, atuando como agente dispersante nas indústrias de sabões e detergentes sintéticos, aumentando o poder de detergência desses produtos e impedindo a formação de depósitos de sabões insolúveis sobre as superfícies (HOURANT, 2004). É utilizado em vários processos industriais como a dessalinização da celulose e o branqueamento de papel, no tratamento de água industrial e potável devido a sua ação sequestrante de íons cálcio e magnésio, impedindo a formação de incrustações em equipamentos, como caldeiras e trocadores de calor. Evitam ainda as corrosões de tubulações e superfícies metálicas ao serem adsorvidos por depósitos de calcita, constituindo filmes inibidores de polarização anódica (HOURANT, 2004). Segundo Reis e colaboradores produtos pentafosfatados e

hexafluorofosfatos são indicados para inibição de sais de sulfato de bário, sulfato de estrôncio e carbonato, de comum ocorrência na indústria petrolífera. Durante a produção de petróleo em alto mar, a incrustação inorgânica formada pode implicar em significativos custos de remediação, principalmente em campos de águas profundas e no novo cenário de pré-sal, visto os longos percursos e a difícil acessibilidade. Sua deposição na tubulação pode comprometer (ou interromper) o escoamento do óleo. O uso de inibidores de aderência ou incrustação inorgânica derivados dos fosfatos hexametáfosfato de sódio (HMPS), Tripolifosfato de sódio (STP), suprime a adesão de cristais nas superfícies de metal de forma satisfatória, impedindo tais inconvenientes (REIS et al., 2011).

É empregado como agente dispersante e defloculante de barbotinas e esmaltes em indústrias de cerâmicas e refratários devido a sua baixa relação custo/benefício (CHECCHINATO et al., 2001). O tripolifosfato sódico, assim como todos os polifosfatos, é um bom agente defloculante por atuar das seguintes maneiras: Adsorve-se sobre as partículas provocando a repulsão entre elas devido ao mecanismo de estabilização eletroestérico e elimina os íons flocculantes, como o Ca^{2+} e o Mg^{2+} , através da formação de complexos estáveis com os mesmos. Em ambos os casos, para que o tripolifosfato de sódio seja efetivo é necessário que se encontre dissolvido, já que é o ânion $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$ que atua (VICIANO et al., 2000). Na composição de tintas, funcionam como agentes dispersantes, permitindo a distribuição de cargas iônicas de compostos solúveis e insolúveis, dessa forma estabilizam a emulsão. Nas indústrias de fertilizantes de plantas é uma fonte de nutriente de fósforo (HOURANT, 2004). Vidros à base de fosfato vêm sendo utilizados como suportes para catálise química; filmes finos sobre metais, ligas, compostos vítreos e cerâmicos (ROSSETO et al., 2006); matrizes hospedeiras de compostos radioativos e na produção de lasers de alta potência (BROW, 2000).

O tripolifosfato de sódio grau alimentício anidro para ser classificado como produto próprio para uso das indústrias de alimentos, segundo a Food Chemical Codex - FCC, IV Edition (1980), o STP deverá atender aos padrões de qualidade especificados neste, universalmente aceito e exigido pelos órgãos e agências controladoras da área de saúde pública, como referência para produtos químicos utilizados no processamento de produtos destinados ao consumo humano. Os parâmetros exigidos para o STP são: pureza, (em $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$): 85% mínimo; arsênio (como As): 3 mg/kg, max; flúor: 0,005% max.; chumbo: 5 mg/kg max.; metais pesados (como Pb): 10 mg/kg, max.; insolúveis em água: 0,1% max.

Nas indústrias alimentícias os tripolifosfatos de sódio apresentam também várias aplicações. Nas indústrias de laticínios é um agente estabilizante para leites “longa vida” e na produção de queijos processados. Tem ação tamponante e promotor da emulsificação por intumescer a caseína. De acordo com FDA (1993), o tripolifosfato de sódio é um aditivo da família dos fosfatos utilizado na indústria do pescado com a função umectante, isto é, essas substâncias mantêm a umidade no produto, inibindo a perda de fluidos durante a distribuição e a comercialização, a emulsificação, a inibição do processo de oxidação lipídica (pela quelação de íons metálicos), a estabilização da cor, e a crioproteção estendendo, desse modo, a sua vida útil (SCHNEE, 2004; NETO & NAKAMURA, 2003). Em sucos de frutas estabilizam a vitamina C por apresentarem capacidade antioxidante, são adicionados também em algumas bebidas energéticas como suplementos nutricionais dos minerais fósforo, potássio ou cálcio. Devido à capacidade tamponante, antioxidante e estabilizante de um modo geral são utilizados também no processamento de ovos, leites, cereais, óleos e gorduras, além disto, inibem as degradações microbiológicas e enzimáticas destes alimentos (HOURANT, 2004).

Trimetafosfato de sódio (STMP) e Tripolifosfato de sódio (STP), entre outros, são utilizados para esterificar diferentes cadeias de amilose e/ou amilopectinas e produzir dupla ligação nestes amidos para alimentos (WATTANCHANT et. al., 2003). A fosfatação do amido com o tripolifosfato de sódio (STP) é um dos tipos de modificação química mais utilizada em amidos naturais, por ser um sal relativamente barato, pela facilidade de execução do processo e pela produção de pastas com boa claridade (LIM; SEIB, 1993). A introdução de grupos fosfatos nas cadeias de amido causa a repulsão entre cadeias e aumenta sua hidratação (LIM & SEIB, 1993; LIU; RAMSDEM; CORKE, 1999), além de permitir a obtenção de amidos com alto teor de amido resistente (LIBERATO, 2002), cuja importância tem se acentuado nos últimos tempos, em função de suas propriedades nutricionais. É considerado um aditivo químico em alimentos e a legislação preconiza níveis de fósforo não superiores há 0,4 %. Os amidos fosfatados podem ser agrupados em duas classes: monoamido fosfato e diamido fosfato (amido com ligações cruzadas). O mecanismo da fosfatação do amido com STP proposto por Oliveira (2012) e descrito na Figura 8.

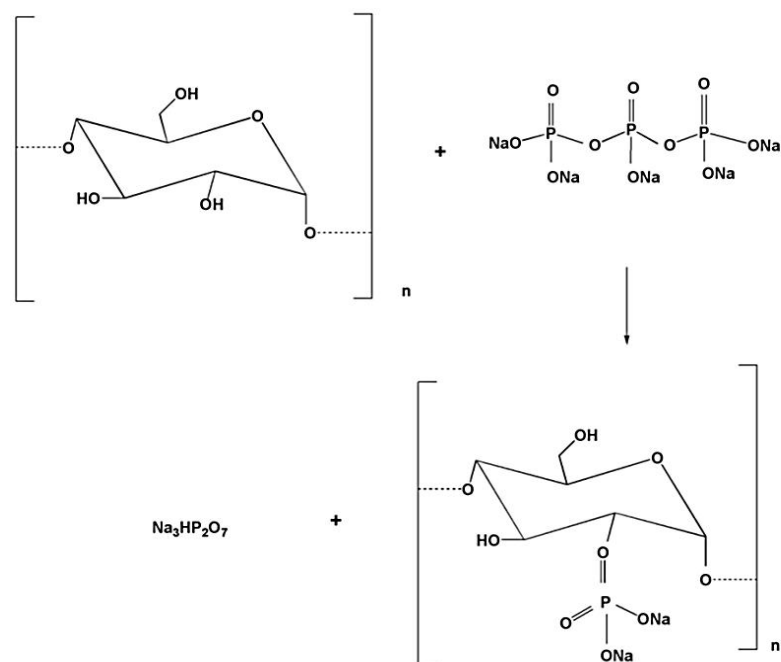


Figura 8 - O mecanismo da fosfatação do amido com STP proposto por Oliveira (2012).

O tripolifosfato de sódio é também utilizado como um agente químico reticulador, ele permite a formação de ligações cruzadas com a cadeia polimérica principal, favorecendo a formação de redes. O estudo realizado por Laus et al., (2006) verificou que a imersão de membranas de quitosana em uma solução de STP induz uma reticulação iônica entre os íons tripolifosfato e os grupo amino protonados da quitosana conforme Figura 9. A reticulação da quitosana previne que o polímero seja dissolvido em meio ácido e introduz grupos fosfatos, os quais possuem sítios básicos que poderão interagir com íons H_3O^+ e íons metálicos em solução aquosa.

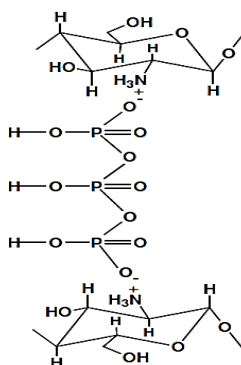


Figura 9 - Esquema da reticulação física da quitosana pelo STP. Adaptada de LAUS et al. (2006).

Na indústria farmacêutica, os tripolifosfatos devido a sua ação quelante, tamponante, antioxidante e bactericida têm sido utilizado na produção de cosméticos tais como: óleos, sabonetes, sais de banho, maquiagens, loções e hidratantes (KIM et al., 2004;

LANIGAN, 2001). Diversos produtos utilizados na higiene bucal, como dentrífcios, possuem polifosfatos em sua composição, onde atuam na remoção de cálculos dentários (WHITE & GERLACH, 2000).

Estudos realizados por Maier (1999) e Kulaev e colaboradores (2004) descrevem a atividade farmacológica dos polifosfatos com potenciais aplicações na medicina. Um efeito bactericida sobre *Bacillus cereus* (MAIER et al., 1999) e uma inibição do crescimento de *Staphylococcus aureus* e *Aeromonas hydrophila* é observado na presença de polifosfato, em virtude do sequestro de cátions di- e trivalentes essenciais aos microorganismos (KULAEV et al., 2004). O vírus da imunodeficiência humana tipo 1 (HIV-1) também sofre inibição pelo polifosfato. O efeito antiviral foi atribuído à ligação inespecífica do polifosfato a estrutura protéica do HIV-1 e a superfície das células hospedeiras, que assim previne a adsorção do vírus (LORENZ et al., 1997a).

2.7 - Aspectos bioquímicos dos polifosfatos inorgânicos

Os polifosfatos inorgânicos encontram-se disseminados em todos os seres vivos e apresentam importância vital em várias funções biológicas. Estão presentes em uma larga variedade de células e tecidos humanos (COWLING & BIRNBOIM, 1994; LEYHAUSEN et al., 1998; LORENZ et al., 1997b). O estudo e o desenvolvimento de métodos baseados em genética molecular e testes enzimáticos tem permitido definir algumas funções e aplicações destes compostos. Em testes com microorganismos, verificou-se que o polifosfato atua como fonte de energia, visto que análises físico-químicas mostram que a hidrólise de ligações P-O-P em polifosfatos lineares liberam energia equivalente a 10 kcal/mol, isto é, a mesma quantidade de energia que é liberada na hidrólise do grupo fosfórico terminal do ATP, que ocorre por meio de enzimas transferases e hidrolases (KULAEV & KULAKOVSKAYA, 2000; KULAEV et al., 2004). A atividade tamponante dos polifosfatos também tem grande importância biológica, principalmente na neutralização de álcalis no interior da célula. Além de constituírem uma reserva de grupos fosfatos necessários para o metabolismo celular (KORNBERG et al., 1999). Devido a sua ação complexante e quelante, os polifosfatos modulam a atividade de algumas enzimas e o fluxo de íons metálicos, podendo formar complexos com moléculas de proteínas e ácidos nucleicos. Há evidências de que, ao interagir com o DNA, os polifosfatos participem do controle da atividade gênica (KULAEV et al., 2004). Em tecidos ósseos, os polifosfatos

participam da diferenciação dos osteoblastos e do processo de mineralização (SCRODER et al., 2000; PEREIRA, 2007).

2.8 - Teoria do Funcional da Densidade

Prever propriedades moleculares quantitativamente ou tendências qualitativas dessas propriedades estão entre os principais objetivos da Química Quântica. (ATKINS & FRIEDMAN, 1997). Nesse contexto, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é um importante esquema variacional para o estudo de estrutura eletrônica de átomos e moléculas. A grande vantagem desse método em relação aos métodos ab initio padrão (métodos baseados nas equações de Hartree-Fock - Roothaan está no ganho em velocidade computacional e espaço em memória. A DFT emergiu como uma alternativa aos tradicionais métodos ab initio e semi-empíricos no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares (ATKINS & FRIEDMAN, 1997; LEWARS, 2004).

Thomas e Enrico Fermi em 1927, apresentaram um modelo, no qual era possível obter propriedades eletrônicas, principalmente a energia do estado fundamental, a partir da função densidade eletrônica, $\rho(r)$, que substituiu a complexa função de onda de N elétrons utilizadas nos métodos convencionais, por uma função densidade eletrônica, $\rho(r)$. A energia total do sistema passa a ser escrita como um funcional da densidade eletrônica $E[\rho(r)]$. Nesse caso, enquanto a função eletrônica de muitos corpos tem $3N$ graus de liberdade, ou seja, três variáveis espaciais para cada um dos N elétrons, a densidade eletrônica $\rho(r)$ depende apenas de três variáveis espaciais, vindo a facilitar substancialmente os cálculos. Entretanto, o modelo de Thomas e Fermi não foi bem aceito, visto que, não havia uma explicação para a utilização da densidade como variável fundamental. Apesar das limitações em reproduzir as propriedades dos sistemas reais, esse modelo foi o precursor da Teoria do Funcional da Densidade.

A utilização da densidade eletrônica como variável básica só obteve uma fundamentação teórica sólida em 1964 com a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn. Os teoremas de (HK) fundamentam a descrição de sistemas de N elétrons com base no funcional da densidade eletrônica.

Teorema 1 - Para o estado fundamental de um sistema não degenerativo, o potencial externo $v_{ext}(r)$ é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(r)$

O potencial externo e o número de elétrons determinam o hamiltoniano e, por conseguinte, a função de onda e, através da função de onda, todos os observáveis do sistema, conforme Equação (2.1).

$$\rho(\mathbf{r}) \xrightarrow{HK} \begin{pmatrix} N \\ v(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \rightarrow \hat{H} \rightarrow \psi \rightarrow \text{observáveis}, \quad (2.1)$$

Consequentemente, a energia do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica (Equação 2.2).

$$E_o = E_v[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.2)$$

Teorema 2 – O segundo teorema de Hohenberg e Kohn provê o uso do princípio variacional para o funcional da energia, que é similar ao princípio variacional para a função de onda, para encontrar a densidade que representa o estado fundamental E_o . Define-se o potencial externo, o hamiltoniano, a função de onda e a energia fazendo uso de uma densidade tentativa $\rho_t(\mathbf{r})$, tal que $\rho_t \geq 0$ e $\int \rho_t(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) = N[\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}]$, tem-se que $E_o \leq E_v[\rho_t(\mathbf{r})]$, onde $E_v[\rho_t(\mathbf{r})]$ é o funcional da energia. Em outras palavras, para obter qualquer propriedade de um átomo ou molécula precisa-se apenas saber qual é a sua densidade eletrônica. O estado fundamental do sistema pode ser encontrado minimizando a energia total em função da densidade. Entretanto, os teoremas de HK não explicitou como obter a densidade eletrônica, tampouco o cálculo da energia do estado fundamental.

Em 1965, Kohn e Sham (KS) desenvolveram um esquema para encontrar a densidade e a energia total do sistema no estado fundamental a partir da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_o(\mathbf{r})$. Eles consideraram um sistema de partículas não interagentes, isto é, um sistema em que não exista interação do tipo elétron-elétron, descrito por um hamiltoniano monoelétrônico não interagente \hat{H}_{NI} conforme Equação (2.3).

$$\hat{H}_{ni}\psi_i = \left[\sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v_{ni} \right] \psi_i = \varepsilon \psi_i \quad (2.3)$$

KS afirmaram que, dado um sistema não interagente, existe um potencial externo fictício (v_{NI}) que produz uma densidade eletrônica fictícia precisamente igual à densidade eletrônica do sistema real $\rho_{NI}(\mathbf{r}) = \rho_{real}(\mathbf{r})$, isto é,

$$v_{NI}(\mathbf{r}) \rightarrow \hat{H}_{NI} \rightarrow \psi_{NI} \rightarrow \rho_{NI}(\mathbf{r}) \xrightarrow{KS} \rho_{real}(\mathbf{r}) \xrightarrow{HK} \begin{pmatrix} N \\ v_{real}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \rightarrow \hat{H}_{real} \rightarrow \psi_{real} \quad (2.4)$$

KS reescreveram a energia do estado fundamental dependendo da energia cinética não interagente e do potencial de repulsão clássico elétron-elétron. Esses termos são subtraídos da energia cinética e do potencial elétron-elétron real, respectivamente, levando ao surgimento de dois termos não clássicos o operador energia cinética e o operador do potencial repulsivo elétron-elétron $V_{ee}[\rho]$. A soma destes dois termos define o funcional da energia de correlação e troca (Equação 2.5).

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.5)$$

O funcional de energia total de KS é dado pela Equação (2.6) ou pela Equação (2.7) em unidades atômicas.

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.6)$$

ou

$$E[\rho] = \sum_i^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

Na equação, $T_s[\rho]$, o primeiro termo representa a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes. O segundo $J[\rho]$ é o termo de interação coulombiana média entre os elétrons, na qual $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica. O terceiro $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional da energia de troca e correlação. O quarto e último é a energia devido ao potencial externo gerado pelos núcleos.

O potencial efetivo $v_{eff}(\mathbf{r})$, da Equação (2.6), é dado pela Equação (2.8). O potencial de troca e correlação $v_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é dado pela Equação (2.9).

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.8)$$

$$v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.9)$$

A solução da densidade eletrônica proposta por Kohn e Sham em 1965 é dada pela equação (2.10)

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.10)$$

Para a construção da função densidade eletrônica do sistema não interagente, eles introduziram a ideia de orbitais monoelétrônicos, construindo os orbitais de KS. Esses orbitais não têm significado físico, entretanto, a função densidade eletrônica, que tem significado físico, pôde ser definida por meio deles.

As equações de KS não determinam o termo de correlação e troca, sendo necessário fazer algumas aproximações. Em 1965 Kohn e Sham propuseram a aproximação local da densidade (LDA – *Local Density Approximation*), que se baseia na representação do potencial de troca e correlação com caráter local e considera a densidade eletrônica como um termo com pouca dependência com a posição. Nesta aproximação, a energia de troca e correlação é dada pela Equação (2.11).

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica no ponto \mathbf{r} e $\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca e correlação em função da densidade.

A partir da aproximação LDA, surgiu a aproximação generalizada do gradiente (GGA – *Generalized Gradient Approximation*) com o intuito de corrigir o problema com a dependência da posição no sistema deixada pela LDA. A GGA é um funcional semi-local da densidade, visto que, a energia de troca e correlação por partícula não depende somente da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ no ponto \mathbf{r} , mas também da densidade em uma vizinhança infinitesimal de \mathbf{r} , por meio do gradiente da densidade eletrônica $\nabla\rho(\mathbf{r})$. A GGA é utilizada para descrever sistemas em que a densidade não é homogênea, como átomos e moléculas. O funcional de troca e correlação para essa aproximação é dada pela Equação (2.12)

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

Esses métodos não foram suficientes para descrever sistemas moleculares com uma precisão quantitativa, para contornar estes problemas foram desenvolvidos os funcionais híbridos, os quais combinam as aproximações GGA para a parte de correlação e termos de HF e DFT para os termos de troca.

CAPÍTULO 3

3 - DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

A Dinâmica Molecular (DM) é um método de simulação computacional cujo foco principal é o estudo do comportamento de um sistema de partículas em função do tempo. Esta metodologia consiste em determinar explicitamente as trajetórias de pontos representativos do espaço de fase através da solução numérica das equações do movimento, isto é, recorre-se à integração das equações de movimento para determinar a aceleração, a velocidade e a posição atômica temporal das partículas do sistema, graças à descrição de sua energia potencial, a partir das leis da mecânica clássica Newtoniana. Este conjunto de trajetórias é posteriormente utilizado para calcular valores médios de propriedades mecânicas do sistema, fornecendo informações acerca do comportamento dinâmico microscópico, dependente do tempo, dos átomos individuais que compõem o sistema (ALLEN & TILDESLEY, 1987).

Em 1957, Alder e Wainwright introduziram o método da dinâmica molecular em mecânica estatística aplicando-o ao estudo da transição de fase de esferas rígidas. Eles mostraram que a distribuição de velocidades de um sistema de 100 esferas impenetráveis convergia rapidamente ao equilíbrio. (ALDER & WAINWRIGHT, 1957). Em trabalhos posteriores, de 1959 e 1960, fundamentaram o método e os respectivos algoritmos numéricos (ALDER & WAINWRIGHT, 1959; 1960). A primeira aplicação do método de DM ao estudo de materiais foi feita por Vineyard et al., através da investigação do processo de dano no material por radiação usando um potencial repulsivo de curto alcance e um potencial responsável pela coesão do cristal. (VINEYARD et al., 1960). Em 1964, Rahman foi o primeiro a investigar sistemas descritos por potenciais contínuos simulando o argônio líquido. Rahman se surpreendeu ao observar que um sistema de 864 partículas, com condições periódicas de contorno, poderia reproduzir satisfatoriamente as propriedades termodinâmicas de sistemas reais (RAHMAN, 1964). Em 1974, Rahman e Stillinger foram os pioneiros na simulação de DM realística de água líquida, dando início ao estudo de sistemas líquidos mais complexos.

A DM trata adequadamente problemas que os cálculos de energia total estáticos são insuficientes como estudo de cinética de reações, visualização de vias específicas e mecanismos envolvidos em fenômenos de transporte bem como o cálculo de uma variedade de propriedades termodinâmicas úteis através da média estatística apropriada. Se

em um sistema é possível conhecer o potencial de interação entre suas partículas, e as equações que regem o movimento de cada uma dessas, então é possível estudar a evolução temporal das configurações dos constituintes do sistema e obter propriedades macroscópicas a partir do conjunto das posições simuladas (MORGON, 1995).

A base teórica da DM engloba vários dos importantes resultados produzidos por grandes nomes da Mecânica - Euler, Hamilton, Lagrange e Newton (RAPAPORT, 1996). Entretanto, estas simulações não conseguem descrever o comportamento eletrônico do sistema, pois trata os núcleos atômicos como partículas pontuais no espaço, logo recebera a nomeação de Dinâmica Molecular Clássica (DMC).

Em contraste com a Dinâmica Molecular Clássica, onde os graus de liberdade eletrônicos são substituídos por potenciais intermoleculares ou interatômicos efetivos e as interações entre átomos e/ou moléculas são descritas por esses potenciais, a Dinâmica Molecular *ab initio* utiliza a equação de Schrödinger (ou, mais exatamente, um dos métodos de resolução aproximada da mesma) para descrever essas interações.

A pré-definição dos potenciais clássicos e o não tratamento de fenômenos exclusivamente quânticos são algumas das desvantagens da DMC (MARX & HUTTER, 2009). Logo, encontra-se na literatura esforços no sentido de elaborar novas técnicas capazes de realizar simulações que levem em consideração tais inconvenientes e ao mesmo tempo demonstrem um ônus computacional satisfatório. Os resultados desses esforços podem ser demonstrados em uma ordem crescente de idéias e contribuições, dando origem à Dinâmica Molecular Quântica (DMQ): Dinâmica Molecular de Ehrenfest (DME), Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer (DMBO) e a dinâmica molecular de Car-Parrinello (DMCP), a qual foi utilizada no presente trabalho.

A Dinâmica Molecular de Ehrenfest (DME), método desenvolvido por Paul Ehrenfest em 1927 (EHRENFEST, 1927) baseia-se na resolução das equações de movimento de Newton para o núcleo simultaneamente à equação de Schrödinger dependente do tempo para os elétrons (MARX & HUTTER, 2009). A principal vantagem deste método baseia-se no fato que a função de onda eletrônica é minimizada uma única vez, sem perturbação externa, após é propagada dinamicamente, mantendo-se no estado fundamental. Em contrapartida, apresenta a desvantagem de apresentar um passo muito pequeno para a integração das equações de movimento, uma vez que estas equações são integradas na escala de tempo do movimento eletrônico. Sabido que os elétrons são rápidos, o passo de integração deve ser muito pequeno. Logo, a aplicação deste método está basicamente restrita ao estudo de sistemas com poucos graus de liberdade. O método

(DME) é aplicado no estudo de colisões e espalhamentos (DELOS et al., 1972; MEYER & MILLER, 1979; DELOS, 1981).

A Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer (DMBO) de um ponto de vista qualitativo pode ser explicada evocando a grande diferença de massa entre elétrons e núcleos atômicos. Em virtude dessa diferença, num sistema em equilíbrio (ou seja, em que todas as partículas têm a mesma energia cinética média), a velocidade dos elétrons será superior ao do dos núcleos, sendo proporcional ao quadrado da razão entre as suas massas. A aproximação de Born-Oppenheimer consiste em desprezar todos os termos de acoplamento entre os núcleos e os elétrons e considerar os núcleos como partículas clássicas. A DMBO trata o problema eletrônico de forma independente do tempo através da equação de Schrödinger estacionária (MARX & HUTTER, 2009). Neste método, a função de onda eletrônica é minimizada auto consistentemente a cada passo, o que torna este método desfavorável, visto que, ocasiona um alto custo computacional. Entretanto, como as equações de movimento nesta dinâmica são integradas na escala de tempo do movimento nuclear, que é muito lento, é possível utilizar um passo de integração grande.

A Dinâmica Molecular de Car Parrinello (DMCP) (CAR & PARRINELLO, 1985) reuniu vantagens das dinâmicas de Ehrenfest (DME) e Born-Oppenheimer (DMBO). Com essa união, a DMCP é capaz de apresentar os seguintes resultados (MARX & HUTTER, 2009):

- i.* Descrever o movimento iônico classicamente integrando as equações de Newton a um tamanho de passo maior possível, dados por um conjunto de posições nucleares, para descrever o movimento iônico dentro da aproximação de Born-Oppenheimer;
- ii.* Levar a maior vantagem possível da suave evolução do tempo do subsistema eletrônico (de forma que a função de onda é mantida no estado fundamental durante toda simulação) (MARX & HUTTER, 2009). Na próxima seção será abordado o formalismo matemático da DMCP.

3.1 - Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

Em 1985, Roberto Car e Michelle Parrinello apresentaram o método de DMCP. O método trata a variável clássica (R_I) nuclear e a variável quântica (ψ_i) eletrônica de forma unificada, o que previne erros de convergência na determinação das forças. O método de Car - Parrinello introduz graus de liberdade dos elétrons como variáveis dinâmicas fictícias, escrevendo uma Lagrangeana que leva a um acoplamento das equações de movimento dos íons e dos elétrons dada por uma Lagrangeana estendida (LE) que oscila ao redor do mínimo de energia. Car & Parrinello propuseram uma Lagrangeana estendida adequada, com a parte nuclear e eletrônica (CAR & PARRINELLO, 1985).

A abordagem sugerida por Car & Parrinello minimiza o custo computacional eliminando os cálculos de autoconsistência eletrônica em cada passo da dinâmica, isto é, é possível encontrar a solução para as equações de KS evitando a custosa diagonalização de matrizes. A metodologia de Car-Parrinello utiliza a DFT no esquema de KS, para descrever a estrutura eletrônica instantânea e as equações de movimento de Newton para descrever a evolução das variáveis eletrônicas e nucleares.

O tratamento clássico dos núcleos com o tratamento *ab initio* dos elétrons é dada a partir da formulação da Lagrangiana estendida de forma que a estrutura eletrônica é calculada autoconsistentemente permitindo as funções de onda eletrônica seguirem o movimento dos íons adiabaticamente; uma vez que os elétrons são levados à superfície de Born-Oppenheimer e realizam somente pequenas oscilações ao redor do estado fundamental. Isto é, dando aos elétrons um parâmetro de massa fictícia associada à dinâmica dos graus de liberdade eletrônicos. A massa fictícia (μ) ou parâmetro de adiabaticidade é escolhido de tal forma que a função de onda se adapte às mudanças das posições nucleares e a transferência de energia entre os graus de liberdade eletrônicos e nucleares seja evitada (TANGNEY, 2006). Os cálculos de estrutura eletrônica podem ser descritos, por exemplo, usando a aproximação da densidade local (LDA- *Local Density Approximation*) (HOHENBERG & KOHN, 1964) do funcional densidade (KOHN & SHAM, 1965) de forma que as forças iônicas são determinadas diretamente a partir da estrutura eletrônica do sistema independentemente de algum parâmetro empírico e são, contudo, altamente precisos sob uma grande quantidade de situações. A Lagrangeana Estendida (LE) proposta por Car & Parrinello (CAR & PARRINELLO, 1985) é dada por:

$$\mathcal{L}_{CP} = \underbrace{\sum_{i=1}^n \mu \langle \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) | \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) \rangle}_{E_e} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{R}_I^2}_{E_n} - \underbrace{E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}]}_{E_{KS}} + \underbrace{\sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i(\mathbf{r}) | \psi_j(\mathbf{r}) \rangle - \delta_{ij})}_{\text{Restrição de ortonormalidade}} \quad (2.13)$$

O primeiro termo E_e da Equação 2.13 representa a energia cinética eletrônica, onde μ é um parâmetro de massa fictícia para os graus de liberdade eletrônicos. Ela tem o importante papel de controlar a adiabaticidade do sistema, evitando a troca de energia entre os subsistemas iônico e eletrônico, o termo $\langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle$ é a integral do produto escalar da derivada temporal para a função de onda eletrônica $\dot{\psi}$.

O segundo termo E_n descreve a energia cinética dos núcleos, o qual M_I e \dot{R}_I são, respectivamente, a massa atômica real do núcleo e a coordenada para a velocidade do núcleo.

O terceiro termo E_{KS} é funcional de energia de Kohn-Sham, descrito através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) que substitui a energia potencial na formulação convencional da lagrangeana clássica. Para que esse termo tenha significado físico, á luz da DFT, somente o seu valor mínimo é que é importante, ou seja, o valor do estado fundamental do sistema de elétrons com íons nas posições \dot{R}_I . Daí a necessidade de encontrar funções de onda que minimizem o funcional de Kohn-Sham (BORGES, 2011).

O quarto e último termo, representa a restrição de ortonormalidade para as funções de onda, impostas pelos multiplicadores de Lagrange (Λ_{ij}), que fornecem as condições de vínculo para as funções de onda $\langle \psi_i(\mathbf{r}) | \psi_j(\mathbf{r}) \rangle = \delta_{ij}$. Sendo que $\delta_{ij} = 1$, se $i = j$ e $\delta_{ij} = 0$, se $i \neq j$ (MARX e HUTTER, 2009).

3.2 - Equações de Movimento

As equações de movimento dinâmicas utilizadas no método de Car Parrinello são obtidas diretamente pelas equações associativas de Euler-Lagrange,

$$\frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial R_I} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \dot{R}_I} \right) \quad (2.14)$$

e

$$\frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \psi_i^*} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \dot{\psi}_i^*} \right) \quad (2.15)$$

Substituindo a Lagrangeana Estendida de Car-Parrinello, Equação (2.13), nas Equações (2.14) e (2.15) obtemos as equações de movimento da DMCP

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\frac{\partial}{\partial R_I} E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}] \quad (2.16)$$

e

$$\mu \ddot{\psi}_i(r, t) = -\frac{\delta}{\delta \psi_i^*(r, t)} E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}] + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(r, t). \quad (2.17)$$

Na Equação (2.16), o termo $M_I \ddot{R}_I(t)$ representa uma força sobre os núcleos. Na Equação (2.17), o termo $\mu \ddot{\psi}_i(t)$ representa uma espécie de força sobre os orbitais, a quantidade $\delta E_{KS}/\delta \psi_i^*(r, t)$ pode ser escrita de forma equivalente, da seguinte forma, conforme Equação (2.18).

$$\frac{\delta E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}]}{\delta \psi_i^*(r, t)} = -\hat{H}_{KS} \psi_i(r, t), \quad (2.18)$$

onde \hat{H}_{KS} é o Hamiltoniano de Kohn-Sham, que é dado por:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \quad (2.19)$$

Ainda na Equação (2.17), o termo $\sum_j \Lambda_{ij} \psi_j$ representa uma “restrição de força” e assegura a condição de ortonormalidade dos orbitais quando estes são propagados durante a trajetória. Quando os íons são mantidos fixos em suas posições, os multiplicadores de Lagrange devem variar continuamente ao longo do tempo, para que a energia (E_{cons}), do sistema seja conservada conforme a Equação (2.20).

$$E_{cons} = \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 + \mu \sum_i \langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}] \quad (2.20)$$

A energia conservada (E_{cons}) é definida como a soma das energias cinéticas nuclear, eletrônica e a energia total. É utilizada também como controle da eficiência do algoritmo utilizado na integração numérica das equações de movimento.

Através da resolução das equações de movimento, as Equações (2.16) e (2.17), podemos calcular as acelerações nuclear \ddot{R}_I e eletrônica $\ddot{\psi}_i$ do sistema. Aplicando-se o método de integração por diferenças finitas que consistem em expandir as posições e as velocidades em séries de Taylor ordem a e t e truncar e rearranjar os termos de modo a obter

fórmulas convenientes do ponto de vista computacional, é possível, com o auxílio de algoritmos, gerar a trajetória do sistema, nos quais o tempo é discretizado de modo que o intervalo de tempo entre os pontos consecutivos tenha um valor fixo Δt , chamado de passo de tempo.

3.3 - Minimização do funcional E_{KS}

A minimização da energia, também conhecida como otimização da geometria molecular, de um sistema é um processo iterativo que visa encontrar um conjunto de coordenadas que minimizam a energia potencial do sistema em estudo, de modo a percorrer a superfície potencial na direção em que a energia decresce de maneira que o sistema é levado a um mínimo de energia local próximo. Através de ajustes nas posições atômicas, o processo relaxa as distorções nas ligações químicas, nos ângulos entre ligações e nos contatos de van der Waals (PASCUTTI, 2002; BURKERT & ALLINGER, 1982). O sistema minimizado possui forças pequenas sobre cada átomo e serve, portanto, como estrutura de partida para iniciar as simulações de DM. Existem vários métodos descritos na literatura para minimizar a função de onda. Os algoritmos de minimização do funcional de Kohn-Sham mais conhecidos são: gradiente conjugado (cg), *steepest descent* (sd) e *damping* (damp).

Assim sendo, os primeiros passos de uma DM constituem o que se denomina de “período de equilibração” (ou inicialização). Nesse estágio, as propriedades do sistema não se mantêm constantes. O período de equilibração é variável e depende do sistema em estudo. Geralmente, dá-se por finalizado quando se alcança o equilíbrio termodinâmico. A partir desse ponto pode-se então, gerar as trajetórias da DM e calcular as diferentes propriedades para o sistema de interesse. Na DMCP a atualização dos graus de liberdade eletrônica para cada configuração iônica não envolve minimização explícita do funcional energia de Kohn-Sham. A minimização de energia total eletrônica é baseada em uma dinâmica fictícia dos graus de liberdade eletrônico. As forças que atuam sobre estes graus de liberdade são obtidas da energia eletrônica total, na estrutura da Aproximação da Densidade Local (LDA) na Teoria do Funcional Densidade.

3.4 - Integração das Equações de Movimento

Na dinâmica molecular, existe uma série de algoritmos que integram as equações de movimento utilizando o método de integração por diferenças finitas, sendo os mais usados os algoritmos de *Verlet* (VERLET, 1967; 1968), o *Velocity-Verlet* (SWOPE et al., 1982). Existem outros algoritmos confiáveis como o método de *Leap-Frog* (HOCKNEY, 1970) e Beeman (BEEMAN, 1976).

Os algoritmos mais utilizados em DMCP são o *Verlet* (VERLET, 1967; 1968) e o *Velocity-Verlet* (SWOPE et al., 1982). O algoritmo utilizado originalmente para a integração das equações de movimento por Car e Parrinello foi o algoritmo de *Verlet* (CAR & PARRINELLO, 1985), que utiliza as posições e acelerações dos átomos no tempo t e as posições no passo anterior, $R_I(t - \Delta t)$ e $\psi_i(t - \Delta t)$, para encontrar as posições no tempo posterior, $R_I(t + \Delta t)$ e $\psi_i(t + \Delta t)$, conforme as Equações (2.21) a qual, trata do movimento nuclear e (2.22) do movimento eletrônico $\psi_i(t)$ são representados por um conjunto de orbitais acoplados, sendo que cada orbital é expandido em um conjunto de bases ortonormais, conforme Equação (2.23).

$$R_I(t + \Delta t) = 2R_I(t) - R_I(t - \Delta t) + \frac{d^2R_I}{dt^2} \Delta t^2 \quad (2.21)$$

e

$$\psi_i(t + \Delta t) = 2\psi_i(t) - \psi_i(t - \Delta t) + \frac{d^2\psi_i}{dt^2} \Delta t^2. \quad (2.22)$$

Em que, Δt é o tamanho do passo de tempo, $\psi_i(t)$ valor do estado no tempo atual e $\psi_i(t - \Delta t)$, o valor do estado no tempo anterior. As condições de ortonormalidade devem ser obedecidas em todos os instantes de acordo com a Equação (2.4).

$$\langle \psi_i(r) | \psi_j(r) \rangle - \delta_{ij} = 0. \quad (2.23)$$

O algoritmo de *Verlet* é um método confiável que necessita de curto espaço de tempo e garante bons resultados (TUCKERMAN e PARRINELLO, 1994). O algoritmo de *Verlet* também é bastante estável e preciso para a determinação das posições. Determinadas as posições, as velocidades podem ser determinadas para os núcleos e orbitais, respectivamente, através das seguintes Equações

$$\dot{R}_I(t) = \frac{R_I(t + \Delta t) - R_I(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.24)$$

e

$$|\dot{\psi}_i(t)\rangle = \frac{|\psi_i(t + \Delta t) - \psi_i(t - \Delta t)\rangle}{2\Delta t} \quad (2.25)$$

Embora ambos os algoritmos *Verlet* e *Velocity Verlet* gerarem a mesma trajetória, o *Velocity Verlet* determina a velocidade nos mesmos instantes que determina a posição, porém apresenta a desvantagem de gerar um maior custo computacional em relação ao algoritmo *Verlet* (SCHERER, 2005).

Cálculos de dinâmica molecular são usualmente aplicados a sistemas grandes. O cálculo da energia leva tempo e exige muita memória. Para obter os ensembles corretos, a conservação da energia também é relevante. Logo, os critérios básicos que um bom integrador para dinâmica molecular precisa satisfazer são: Rapidez, exigindo idealmente apenas um cálculo de energia por passo de tempo, economia de memória, capacidade de usar um passo de tempo relativamente longo e capacidade de obedecer, com boa aproximação, o princípio de conservação da energia.

3.5 - Controle da Adiabaticidade

Controlar a adiabaticidade no contexto da dinâmica de Car & Parrinello significa manter a validade da aproximação adiabática quântica. Ao iniciarmos uma simulação de DMCP, o subsistema eletrônico deve estar em um estado inicial que esteja próximo ao mínimo da superfície de energia potencial, ou da superfície de Born-Oppenheimer. Para que isso ocorra, deve haver uma separação energética (*gap*) entre os subsistemas iônico e eletrônico. Tal separação é necessária para evitar que os orbitais eletrônicos aqueçam, conduzindo a função de onda para um estado excitado, em virtude da troca de energia com o subsistema iônico. As Figuras 10 e 11 mostram, respectivamente, a simulação de um sistema por DMCP na qual houve separação adiabática e perda da adiabaticidade.

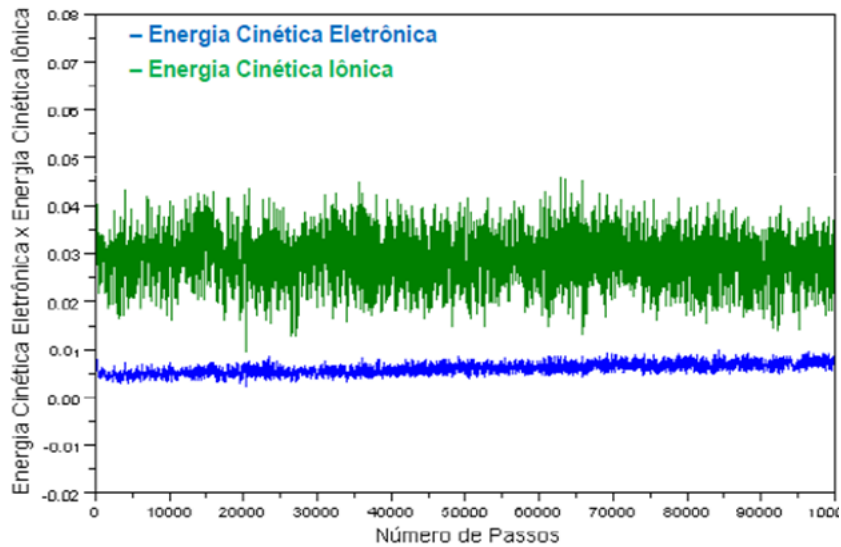


Figura 10 - Controle da adiabaticidade de uma DMCP. Aguiar (2011).

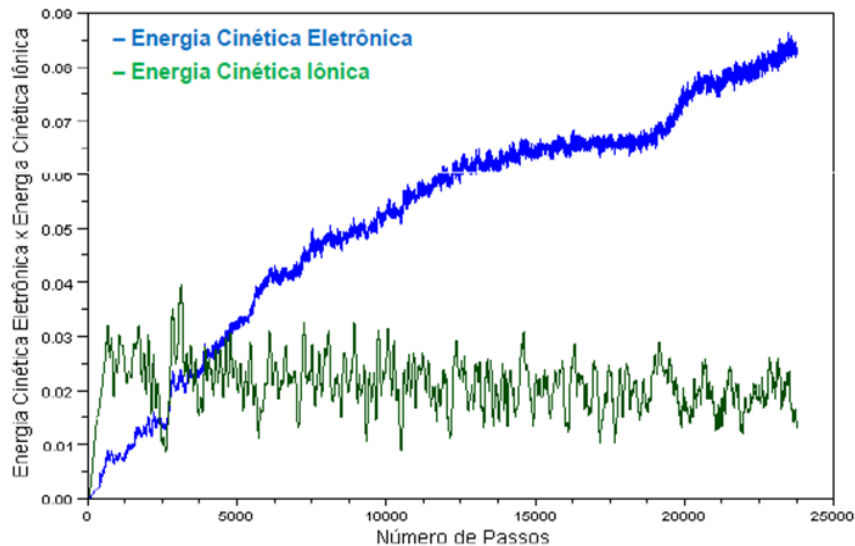


Figura 11 - Perda da adiabaticidade de uma DMCP. Aguiar (2011).

Garantir a adiabaticidade do sistema significa impedir que o espectro vibracional nuclear se aproxime excessivamente, ou se sobreponha, ao espectro vibracional eletrônico durante a simulação (CAR & PARRINELLO, 1985), uma vez que essa sobreposição torna as frequências das transições eletrônicas iguais ou menores que as frequências típicas do movimento iônico. Uma análise do espectro de frequência pode ser obtida através de um campo clássico bem próximo do mínimo de energia, no qual leva ao estado fundamental (AGUIAR et al., 2011).

$$\omega_{ij} = \left(\frac{2(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.26)$$

onde ε_i representa o auto-valor do i -ésimo orbital desocupado e ε_j é o auto-valor do j -ésimo orbital ocupado. A frequência mínima eletrônica é representada por

$$\omega_e^{min} \propto \left(\frac{E_{gap}}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.27)$$

onde (E_{gap}) é a diferença de energia entre o orbital KS de maior energia ocupado (HOMO) e o orbital KS de menor energia desocupado (LUMO) em um sistema molecular. Na Equação (2.27), a intensidade da frequência eletrônica aumenta com a raiz quadrada da energia eletrônica (E_{gap}) ou pelo decréscimo do valor de μ (AGUIAR et al., 2011).

A frequência máxima iônica é representada por

$$\omega_e^{max} \propto \left(\frac{E_{cut}}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.28)$$

Na Equação (2.26), E_{cut} corresponde à energia cinética de corte para a expansão das funções de onda em termos de um conjunto de bases de ondas planas, quanto maior o valor de E_{cut} maior o número de ondas planas e maior a separação entre os orbitais HOMO e LUMO (AGUIAR et al., 2011).

Para garantir a separação adiabática dos subsistemas iônicos e eletrônicos, a diferença na frequência $\omega_e^{min} - \omega_e^{max}$, onde ω_e^{max} é a mais alta frequência de vibração iônica, deve ser grande o bastante. Entretanto, o parâmetro que dispomos para controlar a adiabaticidade é a massa fictícia, μ , por isso denominado também de parâmetro de adiabaticidade (AGUIAR et al., 2011).

De modo a evitar uma diminuição arbitrária do valor do parâmetro μ , ajustamos o tamanho máximo do passo de tempo, Δt^{max} , ao valor do parâmetro μ . O passo de tempo é inversamente proporcional a mais alta frequência do sistema e obedece a relação

$$\Delta t^{max} \propto \left(\frac{\mu}{E_{cut}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.29)$$

Assim, se o valor de μ for pequeno, maior será o distanciamento entre as energias cinéticas eletrônica e iônica. Entretanto, tal diminuição provoca à redução do passo de integração, Δt , diminuindo também a velocidade do cálculo, aumentando consideravelmente o custo computacional. Portanto, uma maneira de garantir a adiabaticidade do sistema é ajustar o tamanho do passo ao valor da massa fictícia (MARX e HUTTER, 2009). Quando o sistema não se comporta adiabaticamente, os resultados

obtidos são impróprios para uma análise física compatível das propriedades do sistema de interesse (AGUIAR et al., 2011).

3.6 - Controle da Temperatura

Para uma função de onda apresentar sentido fisicamente significativo ela deve residir na superfície de Born-Oppenheimer. Tal fato implica que os dois subsistemas, eletrônico e iônico, não devem estar em equilíbrio térmico entre si; a temperatura relacionada às funções de onda eletrônica deve estar muito baixa quando comparada à temperatura do subsistema iônico (AGUIAR et al., 2011).

Uma aproximação que controla a temperatura individual dos dois subsistemas iônico e eletrônico e minimiza a perturbação do movimento iônico foi introduzida por S. Nosé em 1984, e reformulada por W. G. Hoover em 1985, denominada de termostato de Nosé-Hoover. No esquema original, uma variável termostática é introduzida para gerar um *ensemble* canônico (NVT), a uma temperatura prefixada.

Em 1991, com o intuito de satisfazer a adiabaticidade, foi proposto um acoplamento de termostatos separados por Sprik (SPRIK, 1991). Em 1992, Blöchl & Parrinello, acoplaram a dinâmica de Car Parrinello a dois termostatos, um para os elétrons e outro para os íons. Assim o acoplamento de termostatos aos subsistemas eletrônico e iônico, separadamente, evita o fluxo de energia dos íons para os elétrons, de modo que os elétrons permaneçam “frios”, mantendo a adiabaticidade do sistema, ou seja, permaneçam sobre a superfície de Born-Oppenheimer (MARX e HUTTER, 2009).

Visto que as simulações de Car-Parrinello são realizadas distantes do equilíbrio, em relação às temperaturas eletrônicas e iônicas, controlar a temperatura com um termostato simples como no método usual de Nosé-Hoover pode ter alguns inconvenientes, de forma que não há como controlar as flutuações térmicas das próprias variáveis do termostato (TUCKERMAN, & PARRINELLO, 1994). Em contrapartida, o método de cadeia de Nosé-Hoover é implementado introduzindo um conjunto de variáveis de termostato para os elétrons e um conjunto para os íons, eliminando-se assim as flutuações descontroladas nos graus de liberdade dos termostatos as quais podem resultar em uma separação adiabática incompleta e em um melhor controle de temperatura (TUCKERMAN & PARRINELLO, 1994).

3.7 - Conjunto de Bases de Ondas Planas

Car e Parrinello utilizaram originalmente o conjunto de funções de base do tipo ondas planas (CAR & PARRINELLO, 1985). O conjunto de base de ondas planas são funções que satisfazem as equações de Kohn-Sham empregando-se condições de contorno periódicas em conjunção com os pseudopotenciais.

O conjunto de bases em ondas planas possui a vantagem de apresentar formulação matemática simples, serem ortonormais, independentes das posições iônicas (deslocalizadas). Permitem também, o uso das transformadas de Fourier para transferir quantidades do espaço real para o espaço recíproco e vice-versa (AGUIAR et al., 2011). Este conjunto de bases, também utiliza a periodicidade do sistema na expansão dos orbitais, fazendo uso do teorema de Bloch (BLOCH, 1929). Isto é, as ondas planas vão atuar na extensão da parte periódica dos orbitais, onde os orbitais de Kohn-Sham $\psi_i(\mathbf{r})$, se tornam funções de Bloch $\psi_{i,k}(\mathbf{r})$ (MARTIN, 2004; MARX e HUTTER, 2009; PAYNE et al., 1992).

O teorema de Bloch afirma que, para um sistema periódico, cada função de onda pode ser escrita como produto das funções, uma com forma de onda plana e outra com a mesma periodicidade da rede. Os autovalores e as autofunções dos estados monoelétrônicos são classificados através dos vetores de onda \mathbf{k} . O teorema de Bloch é utilizado para descrever as funções de onda eletrônica em um espaço recíproco como uma soma de ondas planas sobre os vetores \mathbf{G} do sistema estendido. Todavia, cada função de onda eletrônica pode ser expandida como a soma de ondas planas, isto é,

$$\psi_{i,k}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{i,k+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.30)$$

onde $1/\sqrt{\Omega}$ é a constante de normalização; Ω é o volume da cela periódica. O termo \mathbf{G} é o vetor de rede recíproca e $C_{i,k+\mathbf{G}}$ são os coeficientes de expansão de Fourier.

A desvantagem desse tipo de função de base é que um grande número de ondas planas é necessário para expandir os orbitais do caroço, devido à rápida oscilação dos mesmos, sendo que as funções de onda dos elétrons de valência devem oscilar rapidamente na região do caroço (AGUIAR et al., 2011). Assim, a expansão das funções de onda ocorre através de um truncamento, do conjunto de base de ondas planas, num valor de energia de corte, E_{cut} . Nesse caso, podemos substituir os elétrons do caroço por pseudopotenciais

(PHILLIPS, 1958; YIN, 1982), utilizando as ondas planas apenas nas camadas mais externas (CAR & PARRINELLO, 1985).

3.8 - Pseudopotenciais

Os pseudopotenciais utilizados na primeira simulação de DMCP em 1985 foram os de norma conservada (CAR & PARRINELLO, 1985). Em 1993, Laasonen e colaboradores (LAASONEN et al., 1993) implementaram ao método de DMCP os pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt. Vanderbilt propôs a criação de potenciais que não possuem a propriedade da conservação da norma e isso os torna mais suaves, reduzindo assim a energia de corte das ondas planas. (VANDERBILT, 1985).

A utilização da aproximação do pseudopotenciais (PP) se baseia na distinção entre duas classes de elétrons: elétrons fracamente ligados ao núcleo, logo tem participação efetiva em reações químicas, denominados elétrons de valência e os elétrons fortemente ligados ao núcleo que apresentam um forte potencial atrativo, denominados de elétrons do caroço (JÚNIOR, 2009), conforme Figura 12. Como os elétrons do caroço não participam efetivamente das ligações químicas é possível redefinir o problema, substituindo o potencial gerado pelo conjunto de prótons e elétrons próximos ao núcleo por um pseudopotencial, de modo que, os elétrons do caroço são eliminados e os elétrons de valência são descritos por uma pseudofunção de onda mais suave e sem nós. Com isso o número de ondas planas usadas na expansão das funções de onda dos elétrons da camada de valência diminui enormemente. Através da remoção dos elétrons do caroço iônico, o forte potencial iônico será substituído por pseudopotencial fraco, diminuindo o tempo do cálculo da energia total em relação ao cálculo com todos os elétrons.

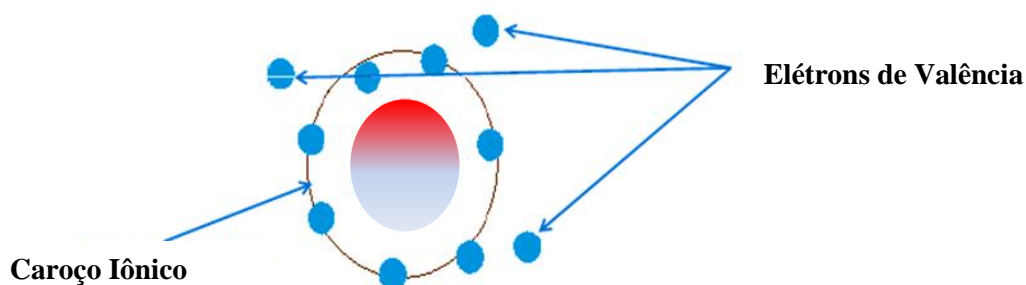


Figura 12 - Representação dos elétrons de valência e dos elétrons do caroço iônico. Aguiar (2011).

A formulação geral do pseudopotencial consiste em achar a pseudofunção apropriada tal que seja idêntica à função efetiva para r maior que uma distância determinada do núcleo, denominado raio de corte R_{cut} .

Na construção dos pseudopotenciais de norma conservada, exige-se que a função de onda exata coincida com as pseudofunções além do raio de corte R_{cut} , ou seja, que a energia e a densidade eletrônica coincidam com a função de todos elétrons. Nos pseudopotenciais de norma não conservada, essa condição é relaxada, o que nos permite construir pseudofunções muito mais suaves, diminuindo, assim, o número de ondas planas usadas na expansão das funções de onda.

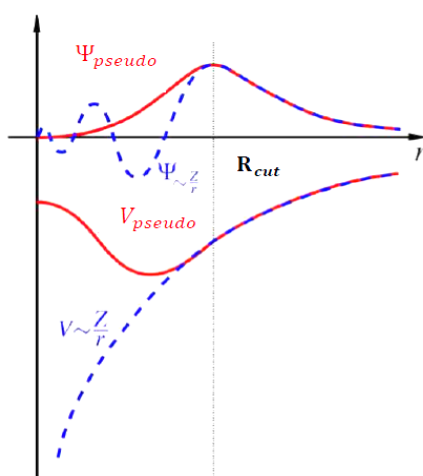


Figura 13 - Representação da função de onda real de todos os elétrons, Ψ (linha tracejada azul) e da pseudofunção de onda, Ψ_{pseudo} (linha cheia vermelha) e os potenciais de Coulomb real, V (linha tracejada azul) e o pseudopotencial, V_{pseudo} . MARX et al., (2006).]

A partir da análise da Figura 13 observa-se que fora do raio de corte, o pseudopotencial V_{pseudo} e a pseudofunção de onda Ψ_{pseudo} apresentam valores exatos para os potenciais “reais”, o potencial de Coulomb (Z/r) e a função de onda de todos os elétrons. É possível também obter a confirmação da não existência de planos nodais da pseudofunção de onda eletrônica dentro do raio de corte R_{cut} .

3.9 - Condições Periódicas de Contorno

Os sistemas macroscópicos reais contêm um número de moléculas da ordem de 10^{23} . É obviamente impossível tratar explicitamente esse número por simulações de DM. Porém, para simular tal número de partículas, seria necessário um tempo inviável de cálculo computacional. O estudo das propriedades de líquidos requer que estes efeitos de superfície sejam eliminados, o que é feito aplicando-se condições periódicas de contorno.

Para estudarmos sistemas sem os efeitos de superfície, devemos criar infinitas réplicas idênticas da caixa de simulação em torno da caixa inicial. Aplicando-se condições periódicas de contorno, os movimentos das partículas na caixa de simulação e de suas imagens são idênticos e não existe mais a limitação das paredes. Quando uma molécula movimenta-se para fora do limite da caixa, uma das suas imagens entra pela parede oposta conservando sempre o número moléculas em todas as réplicas (RAPAPORT, 1996). Assim, o número total de átomos na caixa central e no sistema como um todo é conservado.

A quantidade de moléculas que serão usadas em cada caixa de simulação depende diretamente das propriedades que serão investigadas no sistema. Uma maneira de se obter o número mínimo de partículas é verificar o comportamento de uma propriedade do sistema em simulações que fazem uso de caixas com quantidades crescentes de partículas. Quando a propriedade não variar mais para um acréscimo em N , isto é, quando ela tornar-se independente do tamanho do sistema este número mínimo N de moléculas estará determinado.

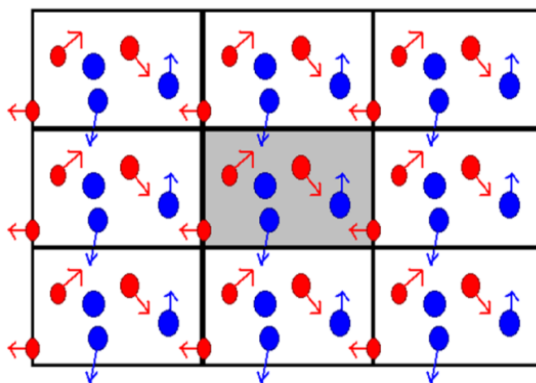


Figura 14 - Condições periódicas de contorno. Sempre que uma partícula deixa a célula de simulação, é substituída por outra, entrando pela face da célula oposta, com exatamente a mesma velocidade. Bernardino (2012).

CAPÍTULO 4

4 - PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

A simulação computacional de DMCP é o método numérico empregado neste trabalho, o qual, tem-se mostrado ser um excelente método computacional para o estudo da dinâmica de grandes sistemas em que as interações de natureza quânticas são relevantes na descrição das propriedades moleculares (BORGES, 2011; BARBOSA, 2012; TOLEDO, 2013; DE CARVALHO, 2013). A seguir serão apresentados alguns parâmetros de ajuste que foram necessários à presente simulação.

4.1 - Softwares utilizados

A simulação computacional DMCP foi realizada utilizando o código cp.x implementado no pacote de programas do *QUANTUM ESPRESSO* 4.1.2. (GIANNOZZI et al., 2009). A visualização da trajetória dos sistemas em estudo foi realizada no programa *Visual Molecular Dynamics 1.9 – VMD* (HUMPHREY et al., 1996), As estruturas moleculares foram obtidas usando o programa *Chemdraw* e *HyperChem Release 8* e os gráficos foram construídos no *Origin 8.0 Professional*. As propriedades geométricas da estrutura em estudo foram calculadas a partir do programa gqtea¹.

4.2 - Relaxamento do sistema

Para minimizar as forças interatômicas, o sistema foi relaxado usando métodos de Mecânica Molecular com o campo de força AMBER, disponível no programa HyperChem Release 8 impondo-se condições de periodicidade. Esta relaxação é necessária, pois do contrário o sistema explodiria durante a dinâmica molecular.

¹ Programa gqtea é uma rotina computacional desenvolvida pelo grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis – QTEA. Tal programa é capaz de converter a trajetória gerada no Quantum Espresso em coordenadas cartesianas para visualização no VMD, calcular comprimento de ligação, ângulo interatômico, ângulo diedral, distribuição radial de pares, coeficiente de difusão, tempo médio de residência, análise de ligações de hidrogênio e algumas propriedades eletrônicas.

As estruturas relaxadas do íon Tripolifosfato e do Tripolifosfato de sódio são mostradas na Figura 15.

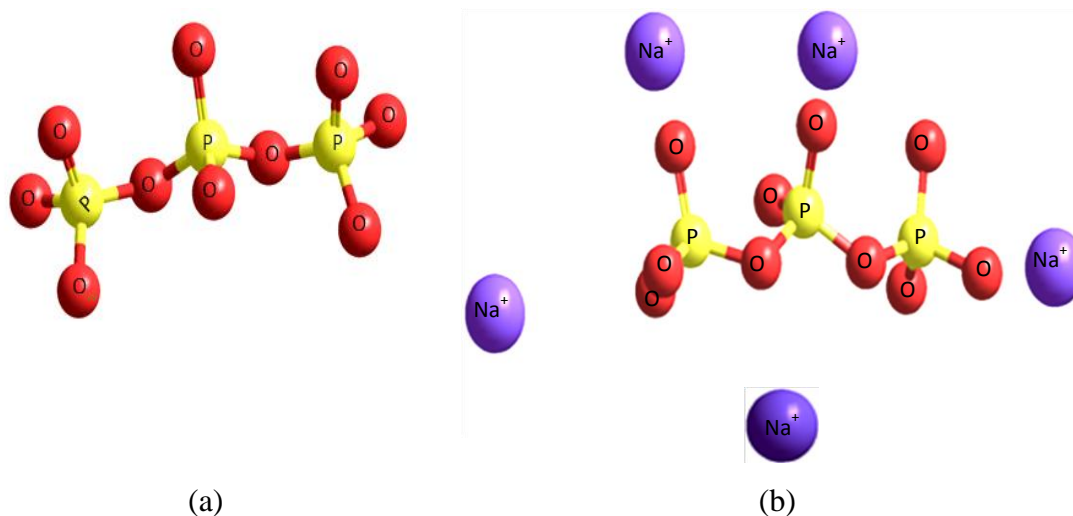


Figura 15 - Estrutura otimizada do íon Tripolifosfato de sódio (a) e Tripolifosfato de sódio (b), utilizando o software HyperChem Release 8.

As coordenadas cartesianas dos sistemas relaxados gerados pelo HyperChem Release 8 foram utilizadas para criar os arquivos de entrada (input) que foram executados pelo pacote de programas QUANTUM ESPRESSO.

Na prática, os seguintes passos são adotados na dinâmica molecular de Car-Parrinello:

- Geração das coordenadas do sistema a ser estudado;
- Escolha dos pseudopotenciais e funcional de troca e correlação;
- Cálculos preliminares para determinar a massa fictícia que garante a adiabaticidade do sistema;
- Cálculos preliminares para determinar a quantidade de ondas planas necessária para descrever o sistema;
- Minimização da energia eletrônica do sistema, levando-o à superfície de Born-Oppenheimer;
- Integração numérica das equações de movimento eletrônica e iônica
- Equilibração do sistema;
- Geração das trajetórias, as quais serão usadas nos cálculos das propriedades estatísticas e dinâmicas do sistema sob estudo.

4.3 - Parâmetros de ajuste de simulação

A DMCP necessita de vários parâmetros que estão relacionados ao êxito da simulação, tais como a massa fictícia (μ), a energia de corte para as ondas planas (Ecutwfc), a energia de corte para a densidade de cargas (Ecutrho), o funcional de troca e correlação (Exc), o passo de integração (dt), Pseudopotenciais, a frequência do termostato de Nosé-Hoover, ensemble estatístico, tamanho da caixa cúbica de simulação, número total de átomos do sistema etc. Alguns dos parâmetros utilizados para simular os sistemas do íon Tripolifosfato e Tripolifosfato de sódio no vácuo e em meio solvatado são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros usados na simulação dos sistemas do íon Tripolifosfato e Tripolifosfato de sódio no vácuo e em meio solvatado.

| Sistema | | μ (u.a.) | dt (u.a.t.) | Nº total de átomos | Carga | Tamanho da caixa cúbica (Å) | Tempo de simulação (ps) |
|---|-----|-----------------|----------------|--------------------------|-------|-----------------------------------|-------------------------------|
| $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$ vácuo | I | 350 | 5 | 13 | -5 | 13 | 25 |
| $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$ solvatado | II | 400 | 4 | 391 | -5 | 18 | 1,5 |
| $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ Vácuo | III | 350 | 5 | 18 | 0 | 20 | 23 |
| $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ Solvatada | IV | 400 | 4 | 396 | 0 | 18 | 3 |

A energia cinética de corte de ondas planas (Ecutwfc) utilizada no presente estudo em todos os sistemas I, II, III e IV foi de 25 Ry e a energia de corte para a densidade de cargas (Ecutrho) foi de 200 Ry, segundo manual do QE, o valor do (Ecutrho) deve ser de 8 a 12 vezes superior ao (Ecutwfc), portanto, utilizou-se o valor mínimo recomendado. Todos os sistemas foram dispostos em uma caixa de simulação de geometria cúbica. Utilizou-se o funcional de energia de troca e correlação proposto pelos pesquisadores Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE). Os elétrons do caroço foram tratados com pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt de norma não conservada, enquanto os elétrons de valência foram representados pelo conjunto de funções de base, do tipo, ondas planas. Utilizou-se o ensemble canônico (NVT), mantendo-se fixo durante toda a simulação o número de partículas, volume e a temperatura, impondo-se condições periódicas de contorno. Para controlar a temperatura em 300 K, o termostato de Nosé-Hoover, com

frequência de 50 terahertz (THz), foi acoplado aos subsistemas iônico e eletrônico dos sistemas (I, II, III e IV) em estudo.

4.4 - Minimização da energia e Equilibração

Determinados os parâmetros necessários à simulação no QE e construção do input de entrada foi possível iniciar a simulação computacional. A etapa inicial da simulação no QE é a minimização da função de onda do sistema, de modo a garantir que a função de onda eletrônica esteja na superfície de Born-Oppenheimer, isto é, no estado fundamental. Na minimização da energia utilizaram-se os algoritmos *Steepest Descent* e *Damp*. Utilizou-se o algoritmo *steepest descent* “sd” para a dinâmica dos elétrons e desabilitou-se a dinâmica dos núcleos, mantendo-os fixos “none”. Os cálculos foram interrompidos quando a função de onda convergiu. Os parâmetros de convergência adotados neste estudo foram:

- Diferença de energia total entre dois passos consecutivos ($etot_conv_thr = 10^{-4}$)
- Valor da energia cinética fictícia dos elétrons ($ekin_conv_thr = 10^{-6}$)
- Limiar para as forças ($forc_conv_thr = 10^{-3}$)

Concluída a minimização, iniciou-se a DMCP. As equações de movimento para os subsistemas iônico e eletrônico foram integradas utilizando o algoritmo de Verlet. Os primeiros passos de uma dinâmica molecular caracterizam-se por um período de equilíbrio (ou inicialização). Nesse estágio, as propriedades do sistema são variáveis e não se mantêm constantes dependendo do sistema em estudo. Alcançado o equilíbrio termodinâmico, é possível gerar as trajetórias e calcular as propriedades geométricas e eletrônicas da estrutura molecular de interesse.

4.5 - Função de distribuição radial das moléculas de H₂O

A função de distribuição radial, $g_{ij}(r)$, é definida como a probabilidade de um átomo j ser localizado a uma distância r de outro átomo i no sistema. Em uma simulação computacional, o cálculo de $g_{ij}(r)$ envolve, basicamente, o cálculo das distâncias r entre os átomos i e j.

Características da estrutura de um líquido podem ser obtidas através das funções distribuição radial de pares. A estrutura de um líquido pode ser analisada, por exemplo, através da função de distribuição radial, g(r), que mede a densidade local à distância, r, de uma molécula qualquer. Como estrutura de um líquido entendemos a disposição média

relativa entre as moléculas. A função distribuição radial, $g_{ij}(r)$, entre os átomos i e j de um par de moléculas distintas é definida por

$$g_{ij}(r) = \frac{N_{ij}(r, r + \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho_j}, \quad (2.29)$$

onde r é a distância entre os átomos i e j , $N_{ij}(r, r + \Delta r)$ é o número médio de átomos j encontrados na casca esférica de raio interno r e raio externo $r + \Delta r$ centrada no átomo i , $4\pi r^2 \Delta r$ é o elemento de volume da casca esférica, e ρ_j é a densidade numérica média de átomos j no líquido (ALLEN & TILDESLEY, 1987).

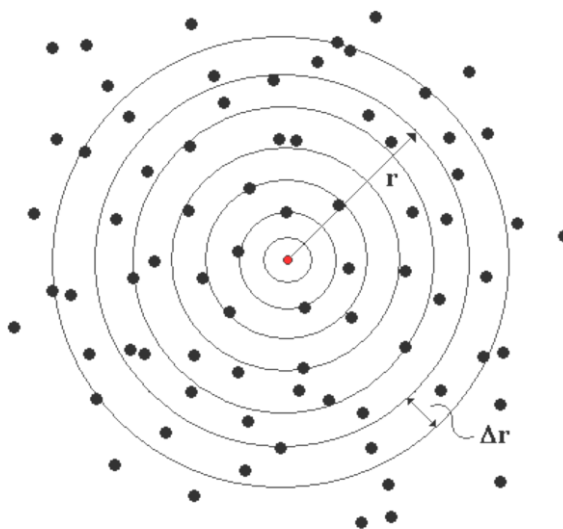


Figura 16 - Configuração esquemática da distribuição das partículas e/ou átomos vizinhos a uma distância r e $r + \Delta r$ em uma função de distribuição de pares. DE OLIVEIRA (2006).

Sabendo que $g_{ij}(r)$ determina a distribuição dos vizinhos de uma partícula e/ou átomo que estejam a uma distância r e $r + \Delta r$, com uma distribuição esfericamente simétrica; a integração sobre a casca esférica de espessura Δr , determina o número de partículas nesta região, denominado de número de coordenação, $c(r)$, dado pela expressão

$$c(r) = 4\pi\rho \int_0^{r^{min}} r^2 g_{ij}(r) dr. \quad (2.30)$$

Analisaremos em detalhes as distribuições radiais das moléculas de água (FDRP) nas camadas de solvatação centradas nos átomos de Oxigênio 'O'. $g(O_{(n)}-H_{(água)})(r)$ representa a função de distribuição radial das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no oxigênio (n) dos grupos fosfatos presentes nas estruturas do íon Tripolifosfato e Tripolifosfato de sódio.

4.6 - Tempo Médio de Residência (TMR)

O tempo na qual as moléculas de água se ligam ao soluto por meio da coordenação é chamado de Tempo Médio de Residência (TMR), representado pela letra τ . O tempo médio de residência é dado pelo produto do número médio n de moléculas de água em uma dada camada pelo tempo total de simulação $t(\text{ps})$, dividido pelo número N de eventos de troca contabilizados.

Estudos feitos por Impey e colaboradores (1983) relatam que o tempo mais adequado para medir-se o deslocamento de moléculas para que haja troca entre interior e exterior da primeira camada de solvatação é de 0,5 ps que corresponde ao tempo de vida médio de uma ligação de hidrogênio no solvente. O TMR foi avaliado pelo método direto, a partir da média do número de moléculas de água na camada de solvatação durante a simulação e do número de eventos de troca (movimentação das moléculas de solvente entre o interior e o exterior da primeira esfera de hidratação) através do programa *gqtea*.

4.7 - Análise das Ligações de Hidrogênio

A ideia que um único átomo de hidrogênio poderia formar uma “ligação química” com outros dois átomos foi proposta em 1919 por M.L. Huggins e em 1920 por G.N. Lewis (ROCHA, 2001). Embora considerada um fenômeno de interação intra ou intermolecular, pode-se demonstrar a formação da ligação de hidrogênio a partir da interação existente entre um doador (HX) e um receptor de próton (Y).

A ligação de hidrogênio é definida como uma força atrativa entre um grupo doador polar $X^{\delta+} - H^{\delta-}$ e um receptor de próton $Y^{\delta-}$, sendo $X = O, N, F, Cl, Br e I$ e $Y = O, N, S, \text{etc.}$ A ligação de hidrogênio é predominantemente eletrostática, o que leva a uma acentuada flexibilidade no comprimento de ligação e no ângulo interatômico. Entretanto, para interações do tipo $X - H \dots Y$ existe um limite de distância que varia de 3,0 a no máximo 3,2 Å, para serem consideradas potencialmente ligação de hidrogênio. Quanto ao critério geométrico da ligação de hidrogênio, há preferência para ângulos lineares, que são estatisticamente favorecidos, podendo o ângulo interatômico ϕ encontrar-se na faixa de $(90^\circ \geq \phi \leq 180^\circ)$ (STEINER, 2002).

Segundo Jeffrey (1997) as ligações de hidrogênio com comprimento de ligação entre H...Y maior que 2,2 Å e ângulo maior que 90° são classificadas como fracas; as ligações com comprimento de ligação entre 1,5 Å e 2,2 Å e ângulo maior que 130° como

moderadas e as com comprimento de ligação entre 1,2 Å e 1,5 Å e ângulo interatômico entre 170° e 180° como fortes.

A geometria de uma ligação de hidrogênio pode ser descrita através de três parâmetros: a distância X-H, representada por r_1 , a distância H-Y, r_2 , e o ângulo ϕ entre X-H...Y, representados na Figura 17. As ligações de hidrogênio não são necessariamente lineares ($\phi = 180^\circ$), e um mesmo átomo acceptor pode formar mais de uma ligação de hidrogênio (ROCHA, 2001).

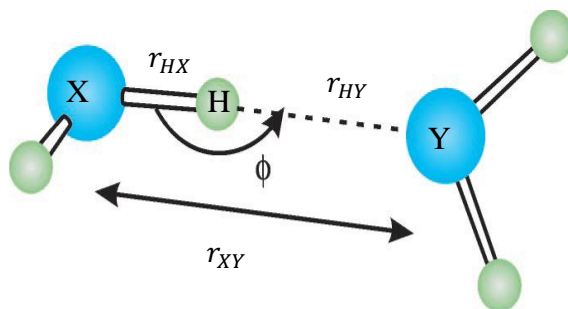


Figura 17 - Arranjo geométrico de uma ligação de hidrogênio. Adaptada de Rocha (2001).

A diferença entre $r_{H...Y}$ e $r_{H...X}$ nos dá o valor do número de residência " d ", um parâmetro que nos permite avaliar a ocorrência do processo de transferência de um próton de uma molécula de água para um determinado átomo da molécula de estudo ou, se simplesmente ocorreu a protonação da mesma. Quando $r_{HY} > r_{HX}$ a distância entre os átomos da molécula de água é menor do que a distância entre o átomo Y da molécula de estudo e o H da molécula de água, d assume um valor positivo. Quando $r_{HY} < r_{HX}$ a distância entre Y e o H da molécula de água é menor do que a distância entre os átomos O e H da molécula de água d assume um valor negativo, confirmando a transferência do próton ou o fenômeno de protonação.

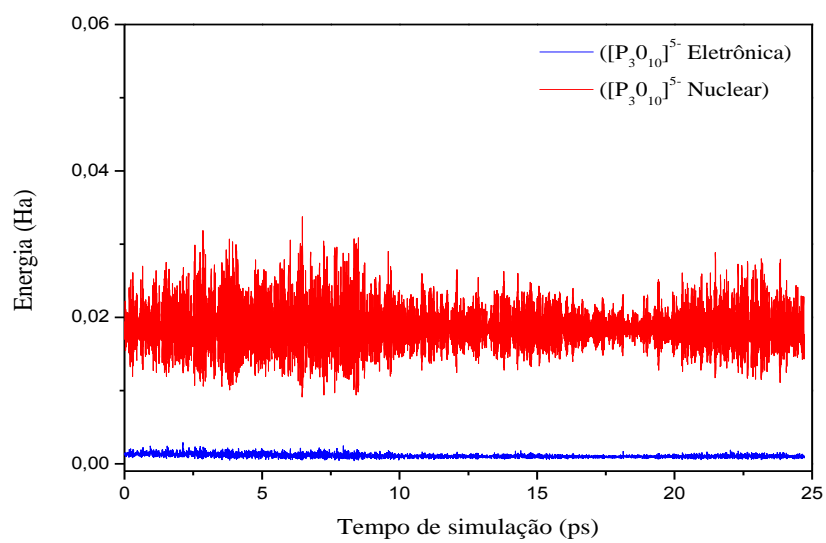
CAPÍTULO 5

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

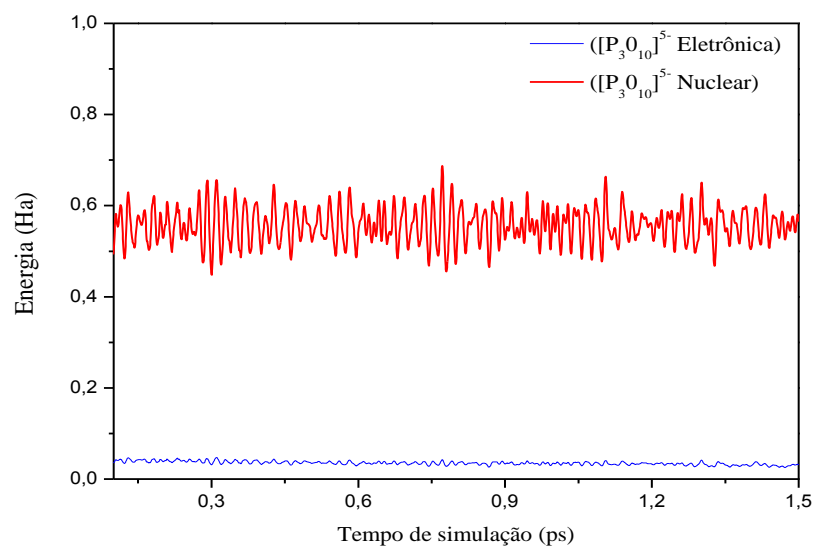
Neste capítulo, apresentaremos resultados dos estudos teóricos das estruturas íon Tripolifosfato e Tripolifosfato de sódio (STP) isolado (vácuo) e em solução aquosa. No presente estudo avaliamos o controle da adiabaticidade dos subsistemas moleculares eletrônico e nuclear dos sistemas simulados utilizando o método de DMCP. Avaliou-se também o efeito do solvente nas propriedades geométricas: comprimento de ligação, ângulo de ligação e ângulo diedral dessas moléculas.

5.1 - Controle da adiabaticidade do íon Tripolifosfato e Tripolifosfato de sódio

As simulações dos sistemas I ($[P_3O_{10}]^{-5}$, vácuo) e II ($[P_3O_{10}]^{-5}$, solvatado), Figura 18, III ($Na_5P_3O_{10}$ vácuo) e IV ($Na_5P_3O_{10}$ solvatado), Figura 19, ocorreram de maneira que não houveram trocas energéticas entre os subsistemas iônico e eletrônico. Observa-se nas Figuras 18 e 19 que as energias cinéticas eletrônica e iônica mantiveram-se separadas, mostrando que a adiabaticidade dos sistemas I, II, III e IV foi mantida, isto é, o subsistema eletrônico manteve-se no estado fundamental, realizando pequenas oscilações na superfície de Born-Oppenheimer em ambas as dinâmicas. Durante a simulação não houve troca térmica entre os subsistemas iônico e eletrônico, mostrando assim, a eficiência do termostato de Nosé-Hoover para o controle da temperatura iônica e eletrônica.

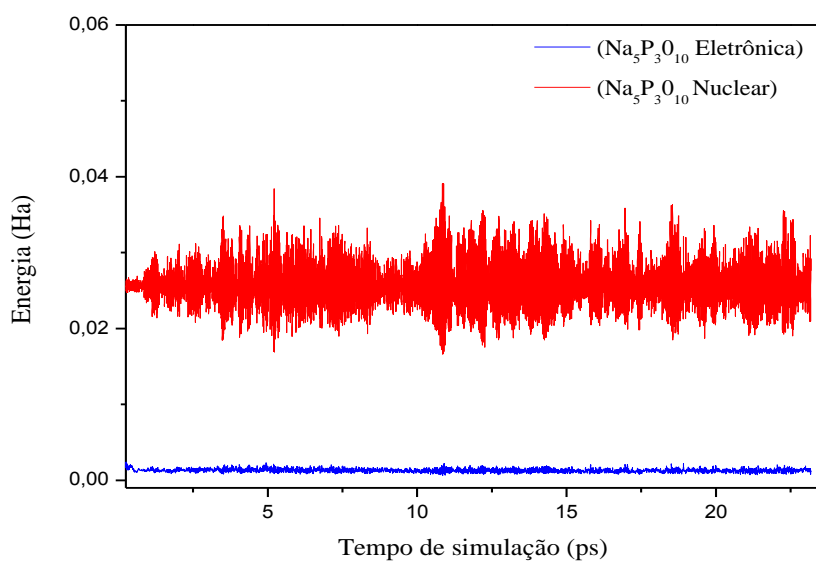


(a)

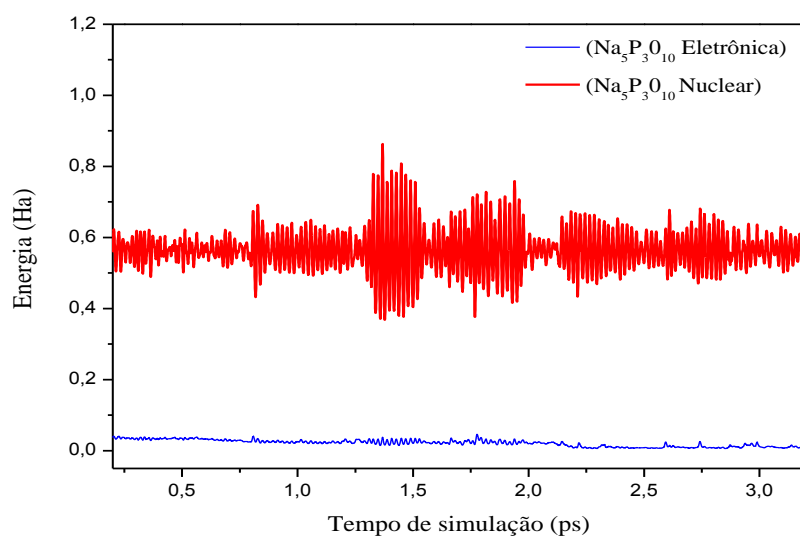


(b)

Figura 18 - Energias cinética eletrônica e iônica para o íon P_3O_{10} (a) no vácuo e (b) solvatado.



(a)



(b)

Figura 19 - Energias cinética eletrônica e iônica para o $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (a) no vácuo e (b) solvatado

5.2 - Propriedades Geométricas

A numeração atômica da estrutura química do íon Tripolifosfato e do Tripolifosfato de sódio adotada nos cálculos teóricos se encontram dispostas na Figura 20.

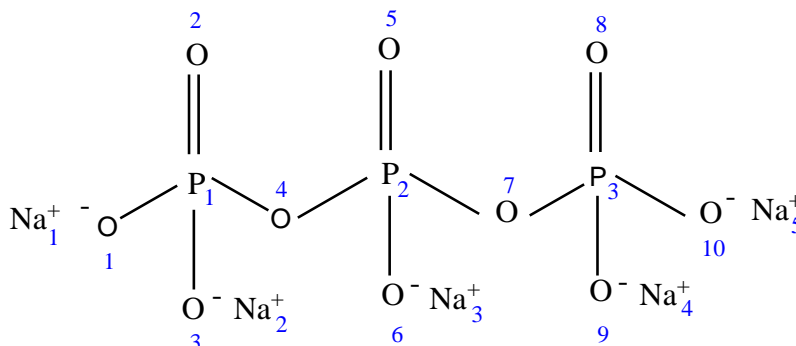


Figura 20 - Numeração atômica da estrutura química do Tripolifosfato de sódio adotada nos cálculos de DMCP.

As propriedades físicas da matéria estão relacionadas diretamente com a forma na qual os átomos (moléculas) interagem entre si e com o ambiente. Um par de átomos sempre estará sujeito às forças intermoleculares associadas, principalmente, à distância que separa seus núcleos atômicos. Sabe-se que, a grandes distâncias, pares de átomos exercem, mutuamente, uma força de atração relacionada, principalmente, ao movimento de suas nuvens eletrônicas (forças de van der Waals) e, à pequenas distâncias, observa-se uma força repulsiva causada principalmente pela sobreposição dos orbitais eletrônicos (princípio de exclusão de Pauli) (CHIQUITO & DE ALMEIDA, 1999). Com a finalidade de analisar esse comportamento propomos neste trabalho a análise de algumas propriedades geométricas tais como: comprimento de ligação, ângulo interatômicos e ângulo diedral de maneira a entender a influência do solvente nas principais interações intermoleculares soluto-solvente.

5.2.1 - Comprimento de Ligação

Os valores das distâncias médias interatômicas e seus respectivos desvios padrão para o íon Tripolifosfato (Figura 20) isolado (vácuo) e solvatado se encontram dispostos na Tabela 3. A diferença 1 corresponde a variação percentual entre os valores dos comprimentos de ligação obtidos pela DMCP dos sistemas no vácuo e em meio solvatado. Para fins comparativos, utilizou-se os dados experimentais obtidos por difração de raios-X (Corbridge & Davies; 1958). A diferença percentual entre os dados experimentais e os

valores do íon tripolifosfato no vácuo utilizando o pacote QE é representada pela diferença 2.

Tabela 3 - Valores médios das distâncias interatômicas do íon Tripolifosfato isolado (vácuo) e solvatado com os respectivos desvios padrão. Valores experimentais de raios-X dos comprimentos de ligação foram incluídos para efeito de comparação. Todos os comprimentos de ligação são dados em Angstroms (10^{-10} m).

| Átomos | Comprimento de ligação (Å) | | | Diferença 1 (%) | Diferença 2 (%) |
|-------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|-----------------|-----------------|
| | $[P_3O_{10}]^{-5}$ Vácuo | $[P_3O_{10}]^{-5}$ Solvatada | $[P_3O_{10}]^{-5}$ Cristalográfica | | |
| P ₍₁₎ -O ₍₁₎ | 1,545 ± 0,018 | 1,556 ± 0,057 | 1,490 | 0,712 | 3,56 |
| P ₍₁₎ -O ₍₂₎ | 1,542 ± 0,018 | 1,561 ± 0,067 | 1,500 | 1,232 | 2,724 |
| P ₍₁₎ -O ₍₃₎ | 1,545 ± 0,019 | 1,556 ± 0,070 | 1,502 | 0,712 | 2,783 |
| P ₍₁₎ -O ₍₄₎ | 1,683 ± 0,046 | 1,728 ± 0,187 | 1,676 | 2,674 | 0,416 |
| P ₍₂₎ -O ₍₄₎ | 1,647 ± 0,049 | 3,896 ± 5,388 | 1,611 | 136,551 | 2,186 |
| P ₍₂₎ -O ₍₅₎ | 1,520 ± 0,016 | 3,034 ± 4,297 | 1,485 | 99,605 | 2,303 |
| P ₍₂₎ -O ₍₆₎ | 1,519 ± 0,016 | 2,881 ± 4,063 | 1,485 | 89,664 | 2,238 |
| P ₍₂₎ -O ₍₇₎ | 1,646 ± 0,045 | 3,689 ± 4,379 | 1,611 | 124,119 | 2,126 |
| P ₍₃₎ -O ₍₇₎ | 1,683 ± 0,046 | 1,629 ± 0,113 | 1,676 | 3,209 | 0,416 |
| P ₍₃₎ -O ₍₈₎ | 1,545 ± 0,019 | 1,548 ± 0,067 | 1,502 | 0,194 | 2,783 |
| P ₍₃₎ -O ₍₉₎ | 1,545 ± 0,019 | 1,686 ± 0,137 | 1,500 | 9,126 | 2,913 |
| P ₍₃₎ -O ₍₁₀₎ | 1,543 ± 0,020 | 1,537 ± 0,059 | 1,490 | 0,389 | 3,435 |

Analisando a Tabela 3, Observa-se que o principal efeito da solvatação sobre as distâncias interatômicas do íon Tripolifosfato são observados para as ligações P₍₂₎ - O₍₄₎, P₍₂₎ - O₍₅₎, P₍₂₎ - O₍₆₎, P₍₂₎ - O₍₇₎ e P₍₃₎ - O₍₉₎.

Os resultados dos cálculos mostram que a solvatação aquosa tem influência significativa sobre os comprimentos de ligação interatômicos do íon STP. As maiores diferenças foram observadas para os comprimentos de ligação P₍₂₎ - O₍₄₎, P₍₂₎ - O₍₇₎, P₍₂₎ - O₍₅₎, P₍₂₎ - O₍₆₎ e P₍₃₎ - O₍₉₎ com diferenças percentuais² respectivamente iguais a 136,551%, 124,119%, 99,605%, 89,664% e 9,126%. A comparação entre a função de distribuição do íon STP no vácuo e em meio solvatado, Figura 21, nos revela que os comprimentos de ligação foram aumentados no processo de solvatação, o que sugere fortes interações dos átomos de O do grupo fosfato central “P₍₂₎” com os hidrogênios das moléculas de H₂O do solvente aquoso.

²A diferença percentual é por definição dada pela fórmula:

$$\Delta x = \left| \frac{a - b}{a} \right| \cdot 100$$

onde a é o valor obtido pelo cálculo de DMCP para a forma no vácuo e b é o valor obtido pelo cálculo de DMCP para a forma solvatada.

A explicação para essa interação se deve ao caráter hidrofílico aniônico deste grupo, nota-se a presença de repulsão eletrostática muito forte devido à proximidade das cargas negativas sobre os seus átomos de oxigênio vizinhos e a presença de interações, do tipo íon dipolo, na qual o oxigênio com carga negativa é atraído pelo dipolo positivo da água e também de ligações de hidrogênio, um tipo de interação intermolecular entre o átomo de hidrogênio da água e um par de elétrons não compartilhado por um átomo pequeno e eletronegativo, no caso o oxigênio.

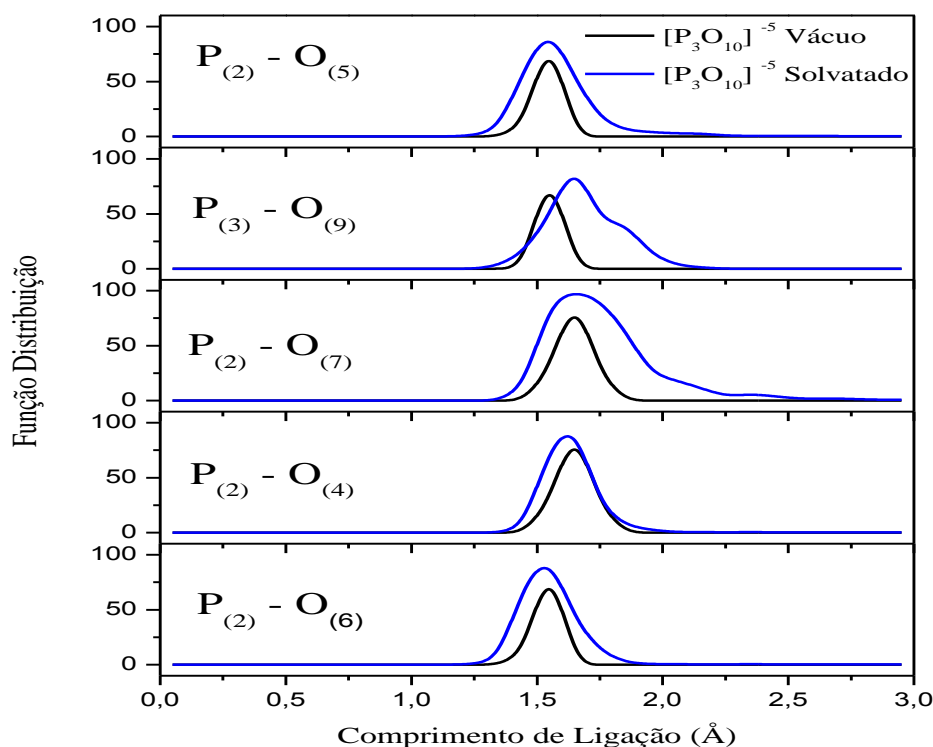


Figura 21 - Comparação entre a função de distribuição dos comprimentos de ligação $P_{(2)} - O_{(4)}$, $P_{(2)} - O_{(7)}$, $P_{(2)} - O_{(5)}$, $P_{(2)} - O_{(6)}$ e $P_{(3)} - O_{(9)}$ no vácuo e em meio solvatado.

Comparando os valores experimentais de raios X do comprimento de ligação tomados da literatura (Corbridge & Davies; 1958) com os dados obtidos da DMCP do íon STP $[P_3O_{10}]^{5-}$ no vácuo, observou-se uma ótima concordância. Os valores das distâncias médias interatômicas e seus respectivos desvios padrão para o Tripolifosfato de sódio isolado (vácuo) e solvatado se encontram dispostos na Tabela 4. A diferença 1 corresponde a variação percentual entre os valores dos comprimentos de ligação obtidos pela DMCP dos sistemas no vácuo e em meio solvatado Para fins comparativos, utilizaram-se os dados experimentais obtidos por difração de raios-X (Corbridge & Davies; 1958). A diferença

percentual entre os dados experimentais e os valores do tripolifosfato de sódio no vácuo utilizando o pacote QE é representada pela diferença 2.

Tabela 4 - Valores médios das distâncias interatômicas do Tripolifosfato de sódio isolado (vácuo) e solvatado com os respectivos desvios padrão. Valores experimentais de raios-X dos comprimentos de ligação foram incluídos para efeito de comparação. Todos os comprimentos de ligação são dados em Angstroms (10^{-10}m).

| Átomos | Distância Interatômica (Å) | | | Diferença 1 (%) | Diferença 2 (%) |
|-------------------------------------|--|--|--|-----------------|-----------------|
| | Na ₅ P ₃ O ₁₀ Vácuo | Na ₅ P ₃ O ₁₀ Solvatada | Na ₅ P ₃ O ₁₀ Cristalográfica | | |
| P ₍₁₎ -O ₍₁₎ | 1,540 ± 0,020 | 1,551 ± 0,054 | 1,490 | 0,714 | 3,247 |
| P ₍₁₎ -O ₍₂₎ | 1,544 ± 0,016 | 1,530 ± 0,047 | 1,500 | 0,907 | 2,85 |
| P ₍₁₎ -O ₍₃₎ | 1,541 ± 0,020 | 1,545 ± 0,040 | 1,502 | 0,26 | 2,531 |
| P ₍₁₎ -O ₍₄₎ | 1,703 ± 0,060 | 1,825 ± 0,201 | 1,676 | 7,164 | 1,585 |
| P ₍₂₎ -O ₍₄₎ | 1,653 ± 0,029 | 1,602 ± 0,060 | 1,611 | 3,085 | 2,541 |
| P ₍₂₎ -O ₍₅₎ | 1,552 ± 0,017 | 1,536 ± 0,041 | 1,485 | 1,031 | 4,317 |
| P ₍₂₎ -O ₍₆₎ | 1,543 ± 0,013 | 1,537 ± 0,045 | 1,485 | 0,389 | 3,759 |
| P ₍₂₎ -O ₍₇₎ | 1,556 ± 0,016 | 1,681 ± 0,113 | 1,611 | 8,033 | 3,535 |
| P ₍₃₎ -O ₍₇₎ | 5,010 ± 0,476 | 1,685 ± 0,102 | 1,676 | 66,367 | 66,547 |
| P ₍₃₎ -O ₍₈₎ | 1,513 ± 0,009 | 1,577 ± 0,040 | 1,502 | 4,23 | 0,727 |
| P ₍₃₎ -O ₍₉₎ | 1,513 ± 0,009 | 1,546 ± 0,033 | 1,500 | 2,181 | 0,859 |
| P ₍₃₎ -O ₍₁₀₎ | 1,487 ± 0,009 | 1,537 ± 0,046 | 1,490 | 3,362 | 0,202 |

Analisando a Tabela 4, observa-se que o principal efeito da solvatação sobre as distâncias interatômicas do Tripolifosfato de sódio são observados para as ligações P₍₃₎-O₍₇₎, conforme Figura 22 e P₍₁₎ - O₍₄₎, P₍₂₎ - O₍₇₎ e P₍₃₎ - O₍₈₎, conforme Figura 23.

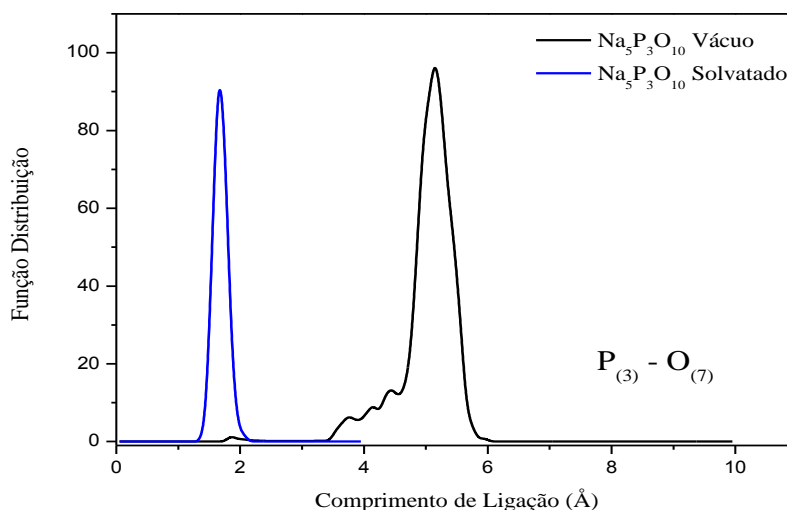
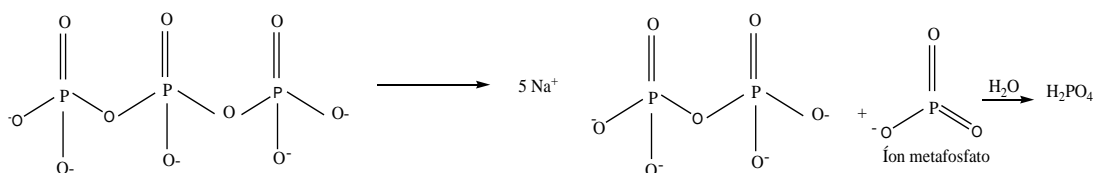


Figura 22 - Comparação entre a função de distribuição do comprimento de ligação P₍₃₎ - O₍₇₎, no vácuo e em meio solvatado.

A comparação entre a função de distribuição do comprimento de ligação $P_{(3)} - O_{(7)}$ do STP no vácuo e em meio solvatado nos mostra que houve uma variação significativa, com uma diferença percentual de 66,367%. Observou-se ao longo da evolução temporal da dinâmica de Car-Parrinello que a molécula tripolifosfato de sódio quando isolada, no vácuo, sofre um processo de decomposição, formando um íon metafosfato (PO_3^-) e um pirofosfato ($P_2O_7^{4-}$) que podem se coordenar aos átomos de sódio, formando os sais metafosfato de sódio e um pirofosfato de sódio conforme descrito por Banach e Makara (2011) conforme esquema 5.



Esquema 5

A clivagem do grupo fosfato terminal da estrutura do STP ocorreu em torno da ligação $P_{(3)}-O_{(7)}$, isto explica a alta diferença percentual entre os dados obtidos pela DMCP e os dados experimentais tanto para os comprimentos de ligação quanto para os ângulos interatômicos que veremos na próxima seção. Em meio solvatado, não observou-se a formação do íon metafosfato, um dos produtos da hidrólise de polifosfatos. Embora qualquer fosfato condensado contendo P-O-P seja passível de hidrólise, quando em solução aquosa, a complexidade estrutural pode dificultar este processo, observa-se que o STP apresenta uma alta repulsão eletrostática que faz diminuir a possibilidade de ataque nucleofílico da água, tornando-os resistentes ao processo de hidrólise, além disto, apresentam o fenômeno da ressonância, podendo existir cinco formas do fosfato inorgânico no sistema.

Os comprimentos de ligação mais afetados pelo processo de solvatação foram $P_{(2)} - O_{(7)}$, $P_{(1)} - O_{(4)}$, $P_{(3)} - O_{(8)}$, os quais aumentaram em média 8,033%, 7,164% e 4,230%, respectivamente, conforme Figura 23.

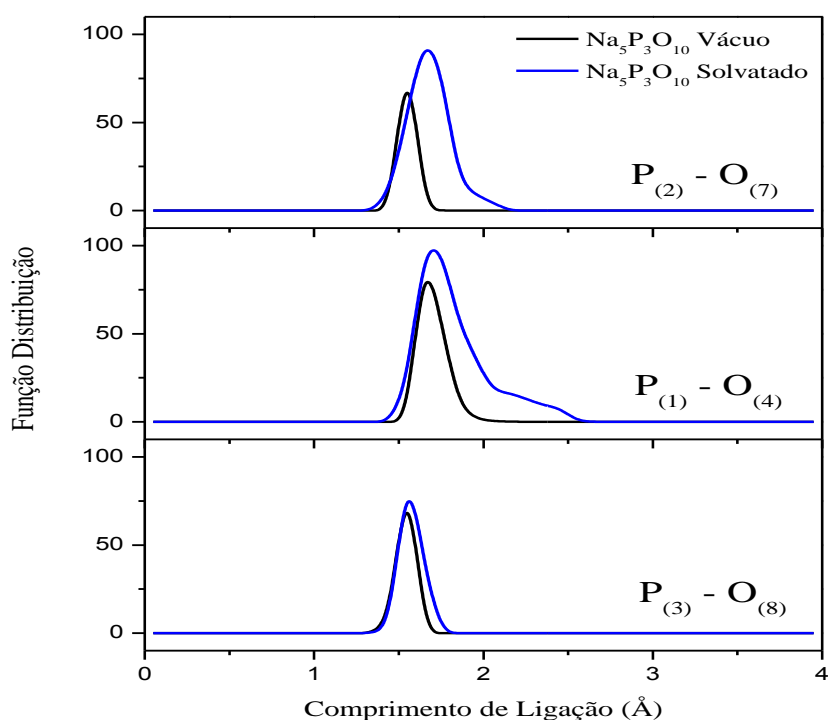


Figura 23 - Comparação entre a função de distribuição dos comprimentos de ligação $P_{(1)} - O_{(4)}$, $P_{(2)} - O_{(7)}$ e $P_{(3)} - O_{(8)}$ no vácuo e em meio solvatado.

Tais resultados confirmam a existência de interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio entre os átomos $O_{(4)}$, $O_{(7)}$ e $O_{(8)}$ do STP e os hidrogênios das moléculas de água. Essas interações são mais pronunciadas no átomo $O_{(7)}$, onde podemos observar um aumento do comprimento de ligação de 8,033%. Comparando os valores experimentais de raios X do comprimento de ligação tomados da literatura (Corbridge & Davies; 1958) com os dados obtidos da DMCP do STP no vácuo, observa-se uma ótima concordância, à exceção da ligação $P_{(3)}-O_{(7)}$ com uma diferença percentual de 66,547%.

5.2.2 - Ângulo Interatômico

Os valores médios dos ângulos interatômicos calculados por DMCP do íon STP isolado e solvatado e seus respectivos desvios padrão, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores médios dos ângulos interatômicos do íon Tripolifosfato isolado (vácuo) e solvatado com os respectivos desvios padrão. Valores experimentais de raios-X dos ângulos foram incluídos para efeito de comparação. Todos os ângulos são dados em graus (°).

| Átomos | Ângulo Interatômico (°) | | | Diferença 1 (%) | Diferença 2 (%) |
|---|--|--|--|-----------------|-----------------|
| | [P ₃ O ₁₀] ⁵⁻ Vácuo | [P ₃ O ₁₀] ⁵⁻ Solvatada | [P ₃ O ₁₀] ⁵⁻ Cristalográfica | | |
| O ₍₁₎ -P ₍₁₎ -O ₍₂₎ | 112,01 ± 6,03 | 113,52 ± 5,85 | 112,1 | 1,348 | 0,08 |
| O ₍₁₎ -P ₍₁₎ -O ₍₃₎ | 111,90 ± 6,02 | 113,58 ± 6,85 | 116,3 | 1,501 | 3,932 |
| O ₍₂₎ -P ₍₁₎ -O ₍₄₎ | 108,84 ± 5,49 | 104,79 ± 6,56 | 103,4 | 3,721 | 4,998 |
| O ₍₃₎ -P ₍₁₎ -O ₍₄₎ | 105,52 ± 4,12 | 103,56 ± 7,44 | 106,7 | 1,857 | 1,118 |
| O ₍₄₎ -P ₍₂₎ -O ₍₆₎ | 109,91 ± 4,72 | 95,81 ± 32,17 | 110,0 | 12,829 | 0,082 |
| O ₍₄₎ -P ₍₂₎ -O ₍₅₎ | 110,27 ± 4,72 | 93,01 ± 33,38 | 111,0 | 15,652 | 0,662 |
| O ₍₄₎ -P ₍₂₎ -O ₍₇₎ | 96,80 ± 3,97 | 80,99 ± 33,86 | 97,9 | 16,333 | 1,136 |
| O ₍₆₎ -P ₍₂₎ -O ₍₇₎ | 110,25 ± 4,77 | 91,41 ± 27,88 | 110,0 | 17,088 | 0,227 |
| O ₍₇₎ -P ₍₃₎ -O ₍₉₎ | 104,75 ± 4,26 | 104,30 ± 5,67 | 103,4 | 0,43 | 1,289 |
| O ₍₉₎ -P ₍₃₎ -O ₍₁₀₎ | 111,91 ± 6,16 | 107,90 ± 5,78 | 112,1 | 3,583 | 0,17 |
| O ₍₈₎ -P ₍₃₎ -O ₍₁₀₎ | 112,07 ± 5,78 | 115,40 ± 7,33 | 116,3 | 2,971 | 3,774 |
| O ₍₇₎ -P ₍₃₎ -O ₍₈₎ | 105,47 ± 4,20 | 111,11 ± 6,22 | 106,7 | 5,347 | 1,166 |
| O ₍₁₎ -P ₍₁₎ -O ₍₄₎ | 104,63 ± 4,10 | 105,34 ± 7,01 | 99,4 | 0,679 | 4,999 |
| O ₍₇₎ -P ₍₃₎ -O ₍₁₀₎ | 108,78 ± 5,47 | 107,98 ± 8,60 | 99,4 | 0,735 | 8,623 |
| P ₍₁₎ -O ₍₄₎ -P ₍₂₎ | 140,97 ± 4,68 | 125,91 ± 15,29 | 121,5 | 10,683 | 13,811 |
| P ₍₂₎ -O ₍₇₎ -P ₍₃₎ | 141,13 ± 4,86 | 131,04 ± 11,83 | 121,5 | 7,149 | 13,909 |

Os resultados dos cálculos nos revelam que os ângulos de ligação envolvendo os átomos de O₍₄₎, O₍₅₎, O₍₆₎, O₍₇₎ do grupo fosfato central “P₂” são os mais afetados pelo processo de solvatação aquosa do íon STP, similarmente ao resultado obtido para o comprimento de ligação, mostrando que estes átomos interagem fortemente com as moléculas de água, através de interações do tipo ligação de hidrogênio.

Quando uma substância iônica, como o Tripolifosfato de sódio, dissolve-se em água, desfaz-se a malha tridimensional dos íons no cristal, ou seja, os íons Na⁺ e P₃O₁₀⁵⁻ separam-se. Esta separação ocorre devido à interação com as moléculas do solvente polar – a água. As atrações do tipo íon – dipolo, que se estabelecem entre os íons Na⁺ e P₃O₁₀⁵⁻ com a água, são suficientemente fortes para separar os íons do cristal. No processo de hidratação um íon é rodeado por moléculas de água.

Analisando a Tabela 5, observa-se que o processo de solvatação aquosa do íon STP acarretou a contração dos ângulos interatômicos, O₍₆₎-P₍₂₎-O₍₇₎, O₍₄₎-P₍₂₎-O₍₇₎, O₍₄₎-P₍₂₎-O₍₅₎, O₍₄₎-P₍₂₎-O₍₆₎, P₍₁₎-O₍₄₎-P₍₂₎, com uma redução angular de 17,088%, 16,333%, 15,652%, 12,829% e 10,683%, respectivamente.

A Figura 24 nos mostra a comparação das funções de distribuição dos ângulos interatômicos das formas isolada (vácuo) e solvatada do íon STP, na qual se observa a

diminuição da intensidade dos picos dos ângulos interatômicos da forma solvatada em relação à forma no vácuo.

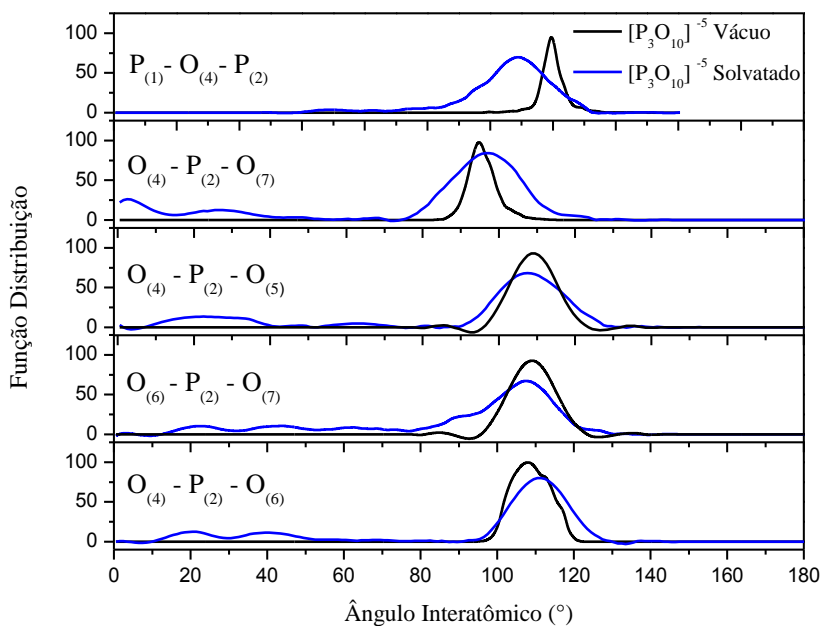


Figura 24 - Comparação entre a função de distribuição para os ângulos interatômicos $O_{(6)} - P_{(2)} - O_{(7)}$, $O_{(4)} - P_{(2)} - O_{(7)}$, $O_{(4)} - P_{(2)} - O_{(5)}$, $O_{(4)} - P_{(2)} - O_{(6)}$, $P_{(1)} - O_{(4)} - P_{(2)}$ do íon STP no vácuo e em meio solvatado.

Com relação, a análise comparativa dos valores médios dos ângulos interatômicos calculados na DMCP do íon STP no vácuo com os dados obtidos experimentalmente por difração de raios-X (Corbridge & Davies; 1958), observa-se uma ótima concordância, à exceção dos ângulos $P_{(1)} - O_{(4)} - P_{(2)}$ e $P_{(2)} - O_{(7)} - P_{(3)}$. Nesses casos, os valores médios obtidos com a DMCP são cerca de 10,7% e 7,09% respectivamente, maiores do que os respectivos valores experimentais.

Os valores médios dos ângulos interatômicos calculados por DMCP do STP isolado e solvatado e seus respectivos desvios padrão, estão apresentados na Tabela 6.

Os resultados dos cálculos mostram que a solvatação aquosa tem influência sobre os ângulos interatômicos da STP. Os maiores efeitos do solvente sobre os ângulos são observados para os ângulos, $O_{(7)} - P_{(3)} - O_{(9)}$, $P_{(2)} - O_{(7)} - P_{(3)}$, $O_{(7)} - P_{(3)} - O_{(8)}$, os quais são 117,769%, 58,028% e 37,483% maiores para o STP solvatado do que para o STP no vácuo. Nota-se também, que o ângulo $O_{(7)} - P_{(3)} - O_{(10)}$, apresenta um valor médio 31,489% maior para o STP isolado, quando comparada com a forma solvatada, e 35% maior em relação ao valor experimental, tal fato se deve ao processo de decomposição da estrutura do tripolifosfato de sódio em torno da ligação $P_{(3)} - O_{(7)}$ a qual se rompeu formando um

metafosfato de sódio e um pirofosfato de sódio, conforme observado por Banach e Makara (2011).

Tabela 6 - Valores médios dos ângulos interatômicos do Tripolifosfato de sódio isolado (vácuo) e solvatado com os respectivos desvios padrão. Valores experimentais de raios-X dos ângulos interatômicos foram incluídos para efeito de comparação. Todos os ângulos são dados em graus (°).

| Átomos | Ângulos Interatômicos (°) | | | Diferença 1 (%) | Diferença 2 (%) |
|---|---|---|---|-----------------|-----------------|
| | Na ₅ P ₃ O ₁₀ Vácuo | Na ₅ P ₃ O ₁₀ Solvatada | Na ₅ P ₃ O ₁₀ Cristalográfica | | |
| O ₍₁₎ -P ₍₁₎ -O ₍₂₎ | 114,18 ± 4,20 | 113,68 ± 5,59 | 112,1 | 0,438 | 1,822 |
| O ₍₁₎ -P ₍₁₎ -O ₍₃₎ | 112,71 ± 3,23 | 111,84 ± 6,67 | 116,3 | 0,772 | 3,185 |
| O ₍₂₎ -P ₍₁₎ -O ₍₄₎ | 104,61 ± 3,24 | 105,63 ± 9,55 | 103,4 | 0,975 | 1,157 |
| O ₍₃₎ -P ₍₁₎ -O ₍₄₎ | 104,26 ± 4,29 | 101,49 ± 7,17 | 106,7 | 2,657 | 2,34 |
| O ₍₄₎ -P ₍₂₎ -O ₍₆₎ | 107,24 ± 3,33 | 110,34 ± 7,27 | 110,0 | 2,891 | 2,574 |
| O ₍₄₎ -P ₍₂₎ -O ₍₅₎ | 107,12 ± 3,45 | 112,80 ± 6,48 | 111,0 | 5,302 | 3,622 |
| O ₍₄₎ -P ₍₂₎ -O ₍₇₎ | 107,29 ± 3,45 | 99,16 ± 5,86 | 97,9 | 7,578 | 8,752 |
| O ₍₆₎ -P ₍₂₎ -O ₍₇₎ | 110,13 ± 2,54 | 108,45 ± 7,36 | 110,0 | 1,525 | 0,118 |
| O ₍₇₎ -P ₍₃₎ -O ₍₉₎ | 49,30 ± 12,23 | 107,36 ± 5,33 | 103,4 | 117,769 | 109,736 |
| O ₍₉₎ -P ₍₃₎ -O ₍₁₀₎ | 121,17 ± 3,00 | 113,68 ± 5,59 | 112,1 | 6,181 | 7,485 |
| O ₍₈₎ -P ₍₃₎ -O ₍₁₀₎ | 121,37 ± 3,06 | 111,84 ± 6,67 | 116,3 | 7,852 | 4,177 |
| O ₍₇₎ -P ₍₃₎ -O ₍₈₎ | 73,82 ± 10,58 | 101,49 ± 7,17 | 106,7 | 37,483 | 44,541 |
| O ₍₁₎ -P ₍₁₎ -O ₍₄₎ | 104,70 ± 3,88 | 100,59 ± 9,56 | 99,4 | 3,926 | 5,062 |
| O ₍₇₎ -P ₍₃₎ -O ₍₁₀₎ | 152,94 ± 14,81 | 104,78 ± 6,69 | 99,4 | 31,489 | 35,007 |
| P ₍₁₎ -O ₍₄₎ -P ₍₂₎ | 129,85 ± 5,37 | 134,03 ± 7,66 | 121,5 | 3,219 | 6,43 |
| P ₍₂₎ -O ₍₇₎ -P ₍₃₎ | 83,89 ± 14,20 | 132,57 ± 6,58 | 121,5 | 58,028 | 44,833 |

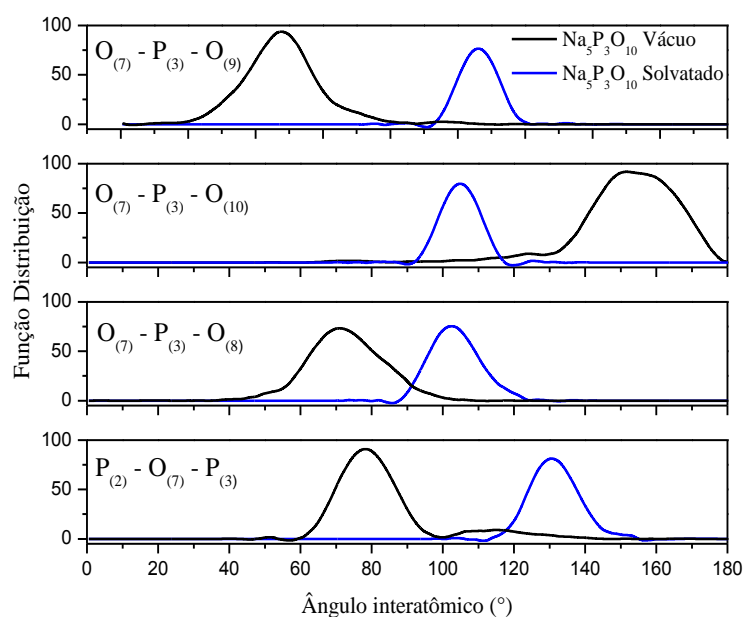


Figura 25 - Comparação entre a função de distribuição para os ângulos interatômicos O₍₇₎-P₍₃₎-O₍₉₎, O₍₇₎-P₍₃₎-O₍₁₀₎, O₍₇₎-P₍₃₎-O₍₈₎ e P₍₂₎-O₍₇₎-P₍₃₎ do STP no vácuo e em meio solvatado.

5.2.3 - Ângulos Diedrais

Os valores médios de alguns ângulos diedrais calculados para o Íon Tripolifosfato e Tripolifosfato de sódio em fase gasosa e solvatado e seus respectivos desvios padrão, estão apresentados na Tabela 7 e 8 respectivamente.

Tabela 7 - Valores médios de alguns ângulos diedrais do Íon STP isolado e solvatado, e seus respectivos desvios padrão.

| Diedros | Átomos | Ângulos Diedrais (°) | |
|-----------------------|---|---|---|
| | | $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{-5}$ Vácuo | $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{-5}$ Solvatada |
| D₁ | O ₍₁₎ -P ₍₁₎ -O ₍₄₎ -P ₍₂₎ | 103,87 ± 74,69 | -81,85 ± 13,58 |
| D₂ | O ₍₂₎ -P ₍₁₎ -O ₍₄₎ -P ₍₂₎ | 8,18 ± 48,38 | 39,22 ± 14,03 |
| D₃ | O ₍₃₎ -P ₍₁₎ -O ₍₄₎ -P ₍₂₎ | -91,76 ± 64,75 | 133,49 ± 82,72 |
| D₄ | O ₍₄₎ -P ₍₂₎ -O ₍₇₎ -P ₍₃₎ | 45,81 ± 154,93 | 73,90 ± 89,67 |
| D₅ | O ₍₅₎ -P ₍₂₎ -O ₍₇₎ -P ₍₃₎ | -68,70 ± 32,95 | 18,67 ± 55,58 |
| D₆ | O ₍₅₎ -P ₍₂₎ -O ₍₄₎ -P ₍₁₎ | 59,24 ± 26,97 | -81,71 ± 26,94 |
| D₇ | O ₍₈₎ -P ₍₃₎ -O ₍₇₎ -P ₍₂₎ | -84,09 ± 74,68 | 31,20 ± 45,37 |
| D₈ | O ₍₆₎ -P ₍₂₎ -O ₍₄₎ -P ₍₁₎ | -71,41 ± 27,52 | 43,48 ± 35,22 |
| D₉ | O ₍₆₎ -P ₍₂₎ -O ₍₇₎ -P ₍₃₎ | 57,64 ± 29,99 | -79,99 ± 109,02 |
| D₁₀ | O ₍₉₎ -P ₍₃₎ -O ₍₇₎ -P ₍₂₎ | 110,49 ± 63,67 | -80,77 ± 50,99 |
| D₁₁ | P ₍₁₎ -O ₍₄₎ -P ₍₂₎ -O ₍₅₎ | 59,24 ± 26,97 | -81,71 ± 26,94 |
| D₁₂ | P ₍₁₎ -O ₍₄₎ -P ₍₂₎ -O ₍₆₎ | -71,41 ± 27,52 | 43,48 ± 35,22 |
| D₁₃ | P ₍₂₎ -O ₍₇₎ -P ₍₃₎ -O ₍₁₀₎ | 2,85 ± 49,47 | -30,10 ± 146,67 |
| D₁₄ | P ₍₂₎ -O ₍₄₎ -P ₍₁₎ -O ₍₃₎ | -91,76 ± 64,75 | 133,49 ± 82,71 |
| D₁₅ | P ₍₂₎ -O ₍₄₎ -P ₍₁₎ -O ₍₁₎ | 103,87 ± 74,69 | -81,85 ± 13,58 |
| D₁₆ | P ₍₃₎ -O ₍₇₎ -P ₍₂₎ -O ₍₄₎ | 45,81 ± 154,93 | 73,90 ± 89,67 |

Observa-se na Tabela 7 a diferença entre os valores médios de alguns ângulos diedrais calculados para o íon STP isolado e solvatado. Verifica-se que o processo de solvatação aquosa do íon STP causou variações significativas em praticamente todos os diedros analisados, as menores variações foram observadas nos diedros D₂, D₄, D₁₃ e D₁₆.

Tabela 8 - Valores médios de alguns ângulos diedrais do STP isolado e solvatado, e seus respectivos desvios padrão.

| Diedros | Átomos | Ângulos Diedrais (°) | |
|-----------------|---|---|---|
| | | Na ₅ P ₃ O ₁₀ Vácuo | Na ₅ P ₃ O ₁₀ Solvatada |
| D ₁ | O ₍₁₎ -P ₍₁₎ -O ₍₄₎ -P ₍₂₎ | -93,81 ± 76,35 | -136,14 ± 12,93 |
| D ₂ | O ₍₂₎ -P ₍₁₎ -O ₍₄₎ -P ₍₂₎ | 6,65 ± 50,15 | 15,37 ± 13,45 |
| D ₃ | O ₍₃₎ -P ₍₁₎ -O ₍₄₎ -P ₍₂₎ | 90,81 ± 86,78 | 107,33 ± 12,11 |
| D ₄ | O ₍₄₎ -P ₍₂₎ -O ₍₇₎ -P ₍₃₎ | 140,48 ± 80,11 | 124,16 ± 112,51 |
| D ₅ | O ₍₅₎ -P ₍₂₎ -O ₍₇₎ -P ₍₃₎ | -79,48 ± 11,08 | 50,48 ± 13,07 |
| D ₆ | O ₍₅₎ -P ₍₂₎ -O ₍₄₎ -P ₍₁₎ | -53,82 ± 56,55 | -38,95 ± 13,62 |
| D ₇ | O ₍₈₎ -P ₍₃₎ -O ₍₇₎ -P ₍₂₎ | 31,32 ± 21,38 | -85,47 ± 15,90 |
| D ₈ | O ₍₆₎ -P ₍₂₎ -O ₍₄₎ -P ₍₁₎ | 12,22 ± 150,12 | 92,49 ± 12,56 |
| D ₉ | O ₍₆₎ -P ₍₂₎ -O ₍₇₎ -P ₍₃₎ | 140,48 ± 80,11 | -75,67 ± 12,26 |
| D ₁₀ | O ₍₉₎ -P ₍₃₎ -O ₍₇₎ -P ₍₂₎ | 107,33 ± 12,11 | 33,45 ± 17,42 |
| D ₁₁ | P ₍₁₎ -O ₍₄₎ -P ₍₂₎ -O ₍₅₎ | -53,82 ± 56,56 | -38,95 ± 13,62 |
| D ₁₂ | P ₍₁₎ -O ₍₄₎ -P ₍₂₎ -O ₍₆₎ | 12,22 ± 150,12 | 92,49 ± 12,56 |
| D ₁₃ | P ₍₂₎ -O ₍₇₎ -P ₍₃₎ -O ₍₁₀₎ | 51,76 ± 138,80 | 156,29 ± 15,69 |
| D ₁₄ | P ₍₂₎ -O ₍₄₎ -P ₍₁₎ -O ₍₃₎ | 90,81 ± 86,78 | -136,14 ± 12,11 |
| D ₁₅ | P ₍₂₎ -O ₍₄₎ -P ₍₁₎ -O ₍₁₎ | -93,81 ± 76,36 | 107,33 ± 12,11 |
| D ₁₆ | P ₍₃₎ -O ₍₇₎ -P ₍₂₎ -O ₍₄₎ | 45,83 ± 11,22 | 124,16 ± 112,51 |

Analisando-se a Tabela 8 verifica-se que o processo de solvatação aquosa do STP causou variações significativas nos ângulos diedros. As maiores variações ao longo da dinâmica do STP foram observadas para os diedros D₅, D₇, D₉, D₁₄ e D₁₅.

5.3 - Função de distribuição radial de pares g(r) e Tempo médio de residência (TMR) dos hidrogênios das moléculas de H₂O

Analisaremos em detalhes as distribuições radiais dos átomos de hidrogênio das moléculas de água (FDRP) nas camadas de solvatação centradas nos átomos de oxigênio 'O'. As funções de distribuição radial dos átomos de hidrogênio e oxigênio das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no oxigênio (n) dos grupos fosfatos presentes nas estruturas do íon Tripolifosfato e Tripolifosfato de sódio são representadas por g(O_(n) - (água)) (r) Todas as análises de tempo médio de residência (TMR) desempenhadas no presente trabalho basearam-se na comparação, dos sítios reacionais, nas diferentes estruturas: íon Tripolifosfato (íon STP) e Tripolifosfato de sódio (STP). Constatou-se que a frequência de troca é aproximadamente nula durante toda a simulação em ambas as estruturas.

5.3.1 - Função de distribuição radial de pares $g(r)$ e TMR em torno do $O(1)$

As figuras 26 e 27 mostram a função de distribuição radial e o número de coordenação de hidrogênio da primeira camada de solvatação centradas no átomo $O(1)$ para o íon STP e STP respectivamente. A FDRP dos átomos de oxigênio das moléculas de água nas camadas de solvatação está representada de vermelho e a FDRP dos átomos de hidrogênio das moléculas de água nas camadas de solvatação dos átomos de estudo está em azul.

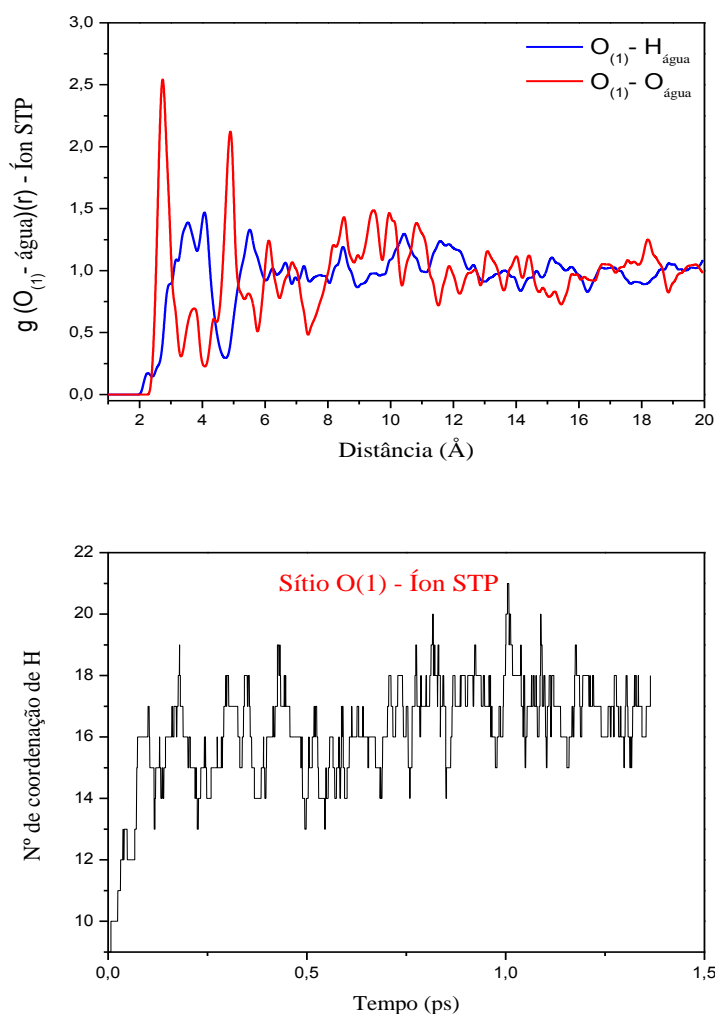


Figura 26 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O(1)$ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (2,05 - 4,75 Å) durante a DMCP do íon STP.

Analisando-se a Figura 26 observa-se que os hidrogênios da água não estão voltados para a sítio $O(1)$ do íon STP. A primeira esfera de hidratação do átomo $O(1)$ pelos átomos de hidrogênio das moléculas de água se estende-se de 2,05 – 4,75 Å com pico mal

definido a 4,05 Å. A integração da função de distribuição radial referente aos átomos de oxigênio da água mostra que esta camada é formada por 3,35 moléculas de água, em média, e este número é bastante variável durante a simulação. O TMR dos átomos de hidrogênio da água nesse sítio (0,354 ps). A frequência de troca é aproximadamente nula durante toda a simulação.

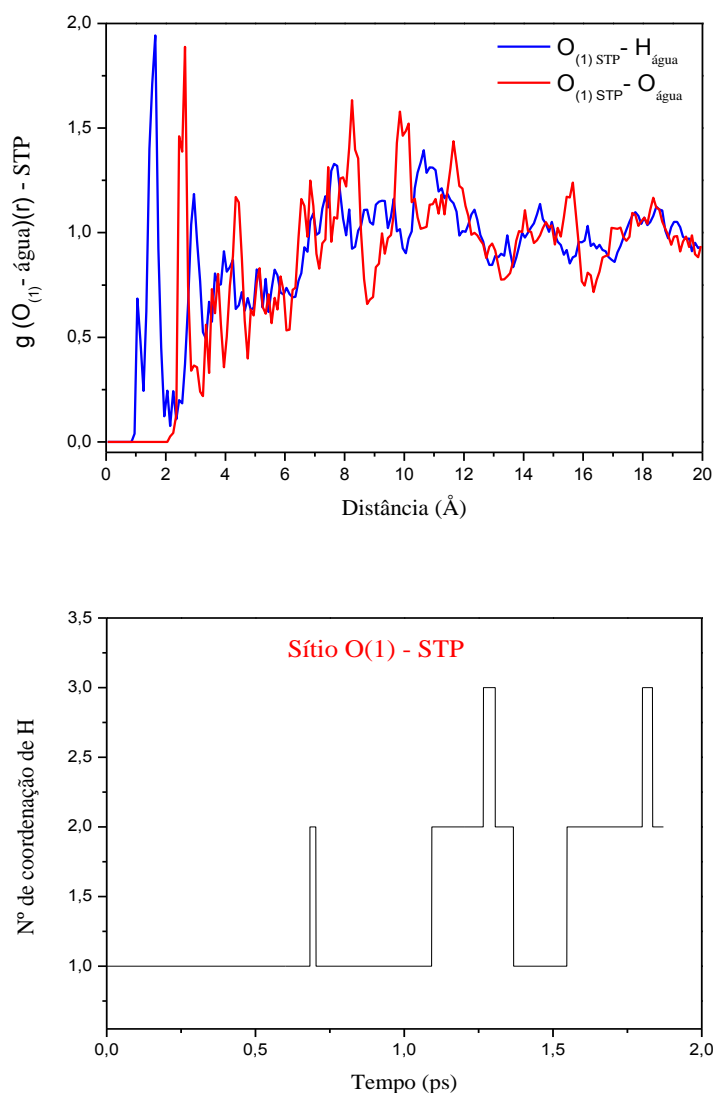


Figura 27 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(1)}$ do STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (0,95 – 2,55 Å) durante a DMCP do STP.

Para o STP observa-se o posicionamento dos átomos de hidrogênio das moléculas de água orientados para o átomo $O_{(1)}$ do íon tripolifosfato. A primeira esfera de hidratação se estende entre 0,95 – 2,55 Å com pico máximo a 1,65 Å. A integração da função de distribuição radial em relação aos átomos de oxigênio da água mostra que esta camada é formada por 2,72 moléculas de água, em média e este número é pouco variável.

Analisando a Figura 27 observa-se que o número de hidrogênios na primeira esfera de solvatação do sítio $O_{(1)}$ varia de 1 a 3, sendo que na maior parte da simulação o número de átomos de hidrogênio na esfera varia de 1 a 2. O TMR dos hidrogênios das moléculas de água nesse sítio (0,422 ps). A frequência de troca é aproximadamente nula durante toda a simulação.

5.3.2 Função de distribuição radial de pares $g(r)$ e TMR em torno do $O_{(2)}$

Nas Figuras 28 e 29 está apresentada a FDRP dos átomos de hidrogênio (azul) e oxigênio (vermelho) das moléculas de água e o número de coordenação dos átomos de hidrogênio das moléculas de água na primeira esfera de solvatação centrada no átomo $O_{(2)}$ para o íon Tripolifosfato e Tripolifosfato de sódio respectivamente.

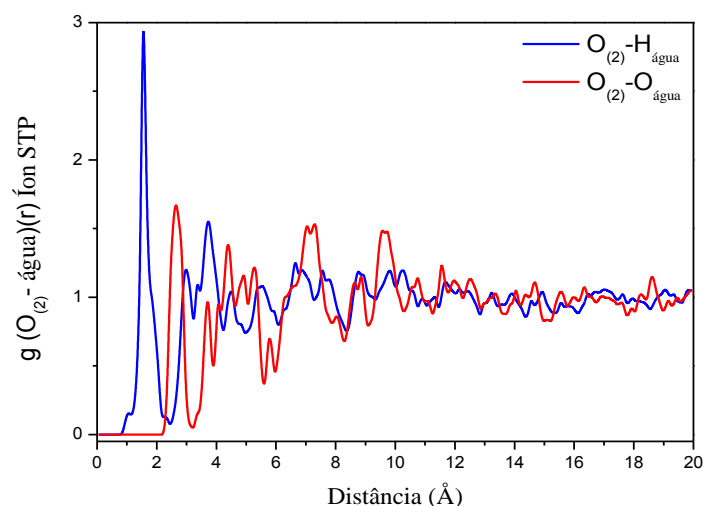


Figura 28 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(2)}$ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,15 - 2,35 Å) durante a DMCP do íon STP.

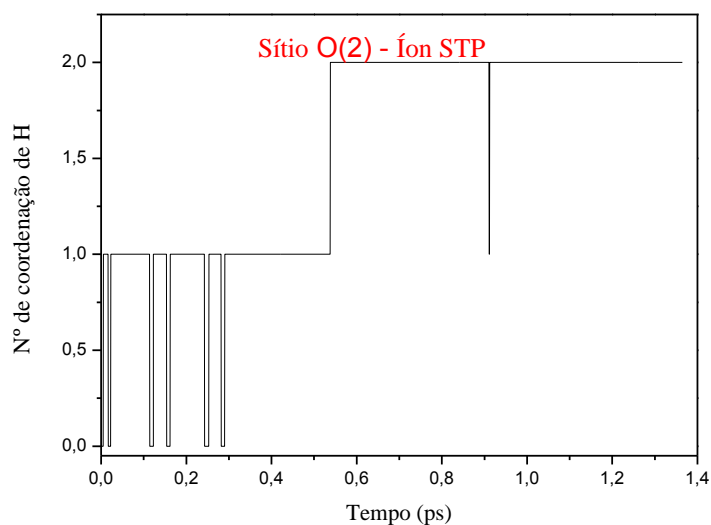


Figura 28 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(2)}$ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,15 - 2,35 Å) durante a DMCP do íon STP.

Para o íon STP, a primeira esfera de solvatação apresenta um pico bem definido a 1,55 Å situado entre 1,15 – 2,35 Å, isso nos sugere a formação de ligação de hidrogênio entre os H das moléculas de água e o $O_{(2)}$ íon STP. A integração da função de distribuição radial referente aos átomos de oxigênio da água mostra que esta camada é formada por 2,22 moléculas de água, em média. Na Figura 28, pode-se observar que o número de átomos de hidrogênio na primeira esfera de hidratação do sítio $O_{(2)}$ varia de 0 a 2, sendo que na maior parte da simulação varia de 1 a 2. O TMR dos átomos de hidrogênio da água nesse sítio (0,316 ps).

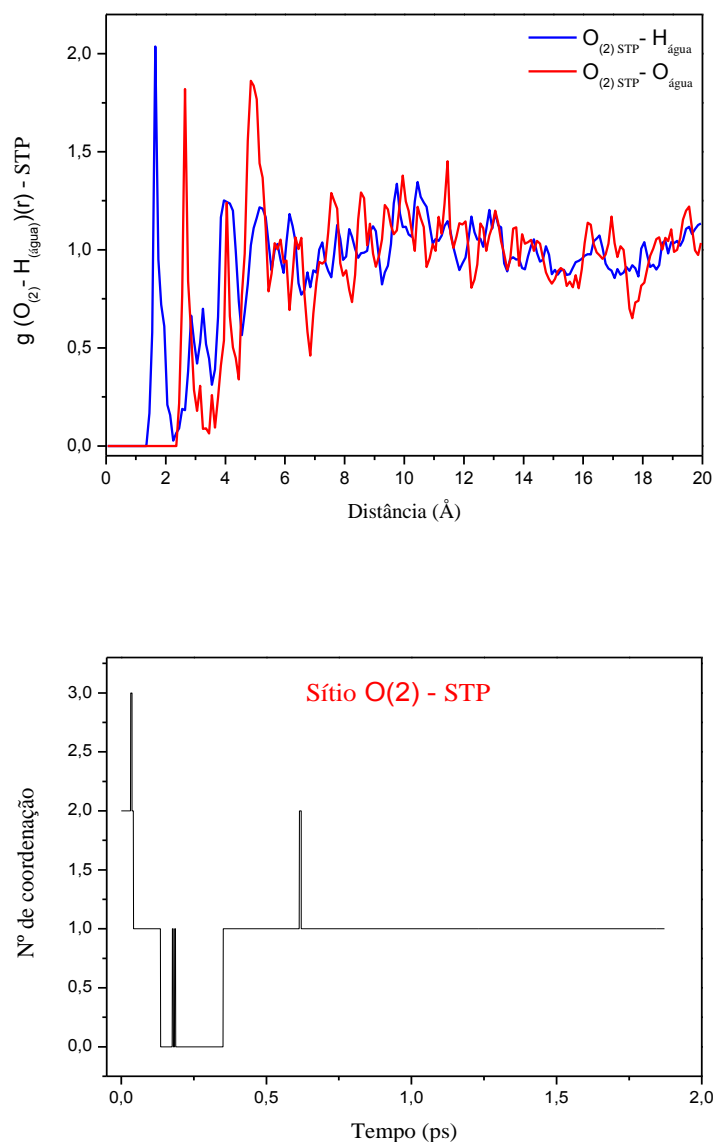


Figura 29 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(2)}$ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,35 - 2,35 Å) durante a DMCP do STP.

Observamos um pico bem definido para o STP a 1,65 Å situado entre 1,35 – 2,35 Å. O sítio $O_{(2)}$ - STP contém em média na primeira esfera de solvatação referente aos átomos de oxigênio da água 2,73 moléculas de água. Observa-se que na maior parte da simulação o número de hidrogênios na esfera de solvatação é um, como pode ser visto na Figura 29 (STP). O TMR dos átomos de hidrogênio nesse sítio (0,341 ps). A frequência de troca é aproximadamente nula durante toda a simulação.

5.3.3 - Função de distribuição radial de pares $g(r)$ e TMR em torno do $O_{(3)}$

Nas Figuras 30 e 31 está apresentada a FDRP dos átomos de hidrogênio (azul) e oxigênio (vermelho) das moléculas de água e o número de coordenação dos átomos de hidrogênio das moléculas de água na primeira esfera de solvatação centrada no átomo $O_{(3)}$ para o íon Tripolifosfato e Tripolifosfato de sódio respectivamente.

Para o íon STP, a primeira esfera de solvatação apresenta um pico mal definido a 3,25 Å situado entre 1,45 – 3,55 Å em relação ao átomo de H. A integração da função de distribuição radial em relação aos átomos de oxigênio da água mostra que esta camada é formada por 4,42 moléculas de água, em média e este número é variável durante toda a simulação. Na Figura 30, pode-se observar que o número de hidrogênios na primeira esfera de solvatação do sítio $O_{(3)}$ varia de 3 a 9, sendo que na maior parte da simulação o número de hidrogênios da água na esfera varia de 7 a 8. O TMR dos hidrogênios nesse sítio (0,293 ps).

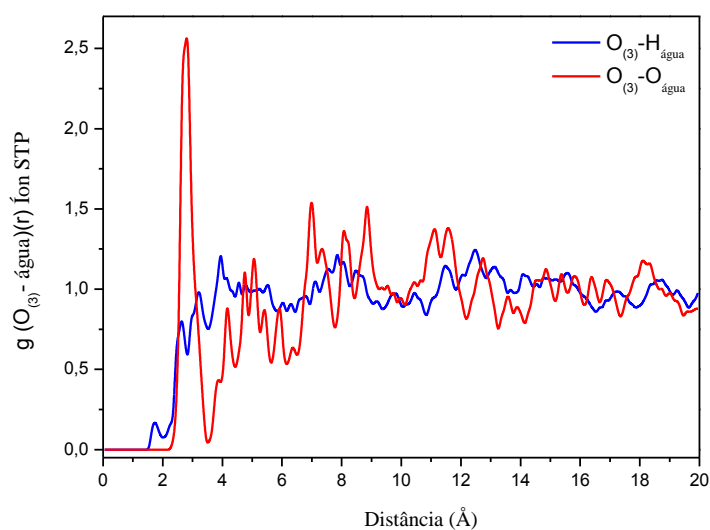


Figura 30 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(3)}$ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,45 – 3,55 Å) durante a DMCP do íon STP.

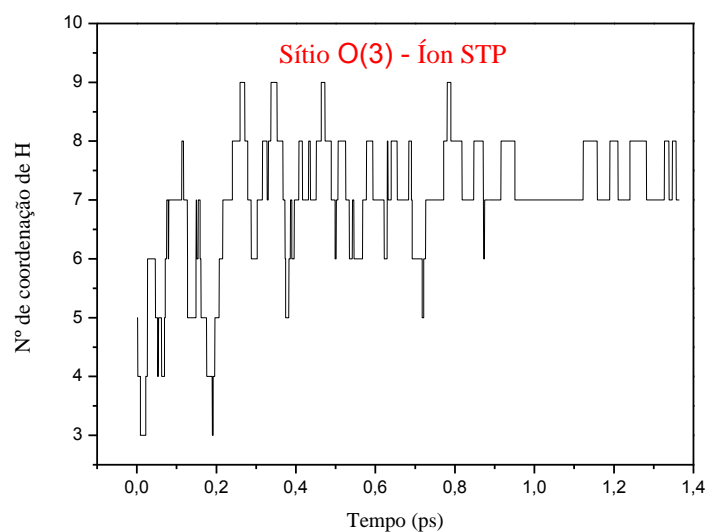


Figura 30 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo O₍₃₎ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,45 – 3,55 Å) durante a DMCP do íon STP.

A orientação dos átomos de hidrogênio no sentido do átomo O₍₃₎ do STP, conforme Figura 31, sugere que há formação de ligação de hidrogênio. Observamos um pico bem definido para o STP a 1,65 Å situado entre 1,05 – 2,45 Å. A integração da função de distribuição radial da segunda esfera mostra que esta camada é formada por 4,50 moléculas de água, em média. Observa-se que na maior parte da simulação o número de hidrogênios na esfera de solvatação é dois, como pode ser visto na Figura 31 (STP). O TMR dos átomos de hidrogênio da água nesse sítio (0,263 ps). A frequência de troca é aproximadamente nula durante toda a simulação.

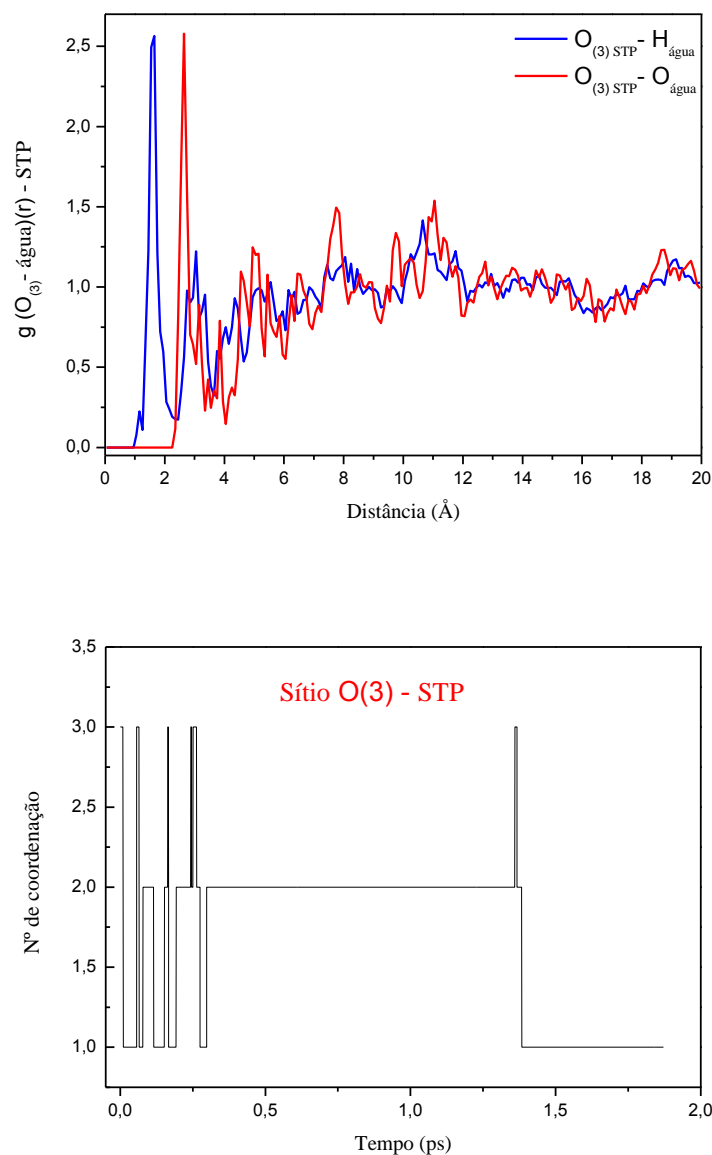


Figura 31 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(3)}$ do STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,05 – 2,45 Å) durante a DMCP do STP.

5.3.4 - Função de distribuição radial de pares $g(r)$ e TMR em torno do $O_{(4)}$

Nas Figuras 32 e 33 está apresentada a FDRP dos átomos de hidrogênio (azul) e oxigênio (vermelho) das moléculas de água e o número de coordenação dos átomos de hidrogênio das moléculas de água na primeira esfera de solvatação centrada no átomo $O_{(4)}$ para o íon Tripolifosfato e Tripolifosfato de sódio respectivamente.

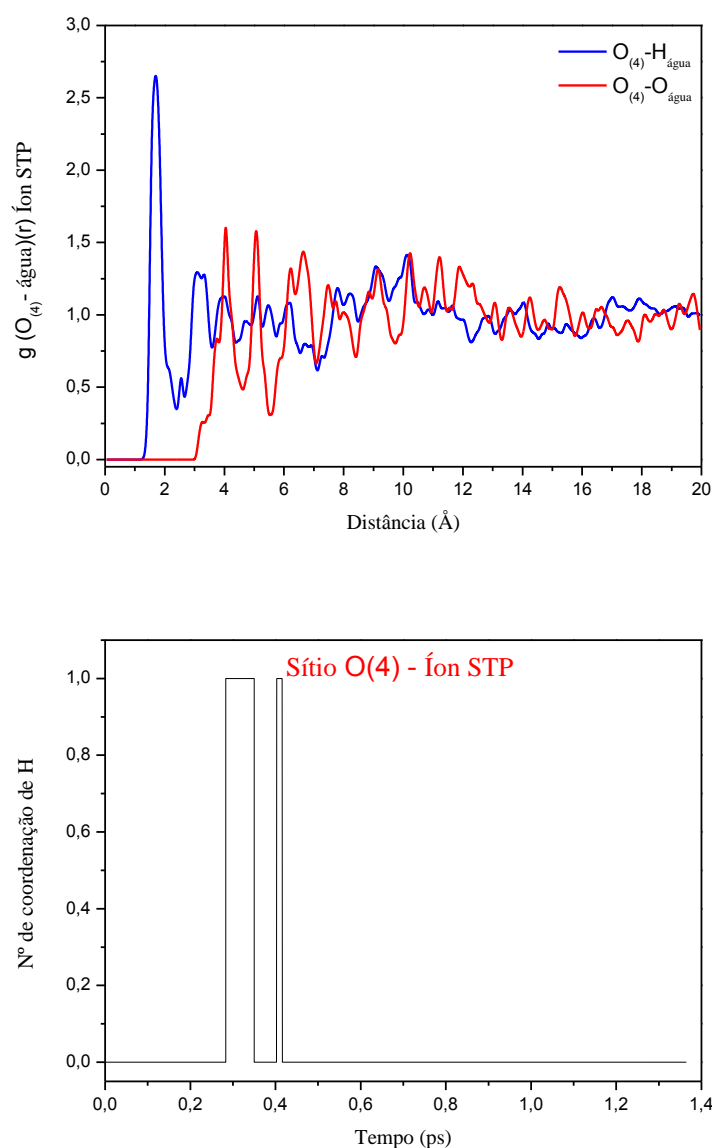


Figura 32 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(4)}$ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,35 – 2,45 Å) durante a DMCP do íon STP.

Para o sítio $O_{(4)}$ do íon STP, observa-se que, a primeira esfera de hidratação apresenta um pico bem definido a 1,65 Å situado entre 1,35 – 2,45 Å. A integração da função de distribuição radial mostra que esta camada é formada por 0,06 átomos de hidrogênio, em média. Na Figura 32, pode-se observar que o número de átomos de hidrogênio na primeira esfera de solvatação do sítio $O_{(4)}$ varia de 0 a 1, sendo que na maior parte da simulação o número de hidrogênios na esfera é zero. O TMR dos átomos de hidrogênio nesse sítio (0,039 ps).

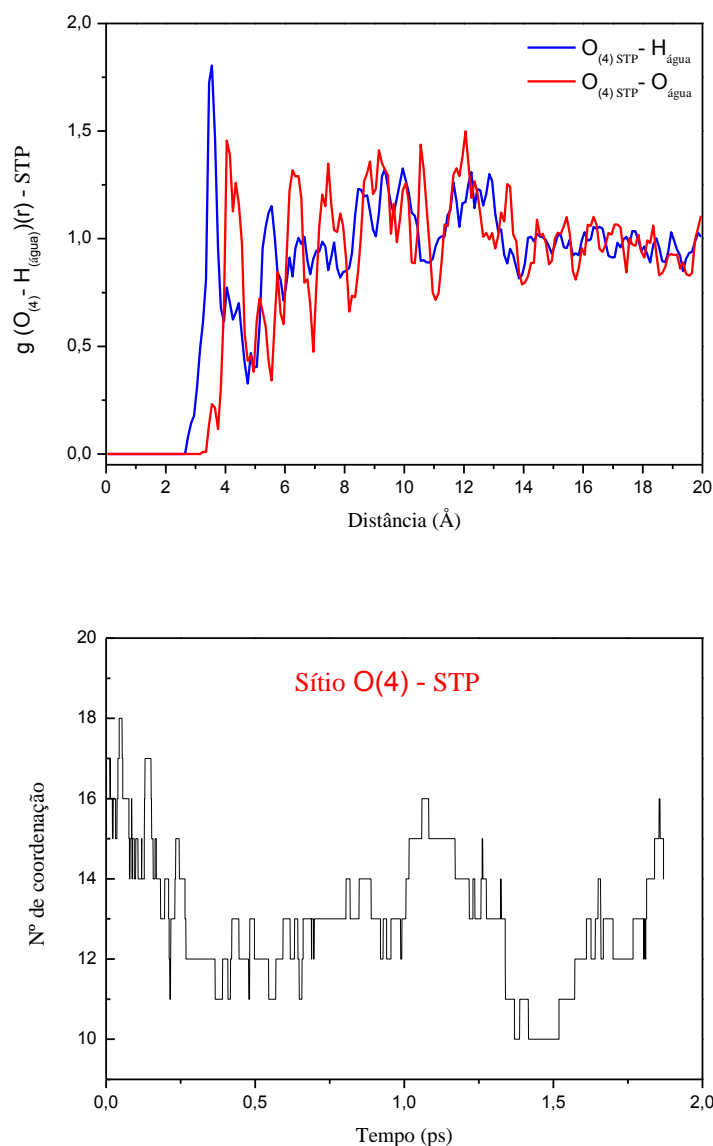


Figura 33 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(4)}$ do STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (2,65 – 5,05Å) durante a DMCP do STP.

A orientação dos átomos de hidrogênio no sentido do átomo $O_{(4)}$ do STP, Figura 33, sugere que há formação de ligação de hidrogênio. Observa-se um pico bem definido para o STP a 3,55 Å situado entre 2,65 – 5,05 Å. A integração da função de distribuição radial em relação aos átomos de oxigênio da água mostra que esta camada é formada por 10,68 moléculas de água, em média. Observou-se 28 eventos de troca dos átomos de hidrogênio entre o interior e o exterior da primeira esfera de solvatação. O TMR dos átomos de hidrogênio nesse sítio (0,609 ps). Tal observação revela que um átomo de hidrogênio da água permaneceu durante todo o tempo de simulação dentro da primeira esfera de

solvatação, mostrando que $O_{(4)}$ - STP, faz ligação de hidrogênio permanente. Constatou-se que a frequência de troca é aproximadamente nula durante toda a simulação em ambas estruturas.

5.3.5 - Função de distribuição radial de pares $g(r)$ e TMR em torno do $O_{(5)}$

Nas Figuras 34 e 35 está apresentada a FDRP dos átomos de hidrogênio (azul) e oxigênio (vermelho) das moléculas de água e o número de coordenação dos átomos de hidrogênio das moléculas de água na primeira esfera de solvatação centrada no átomo $O_{(5)}$ para o íon Tripolifosfato e Tripolifosfato de sódio respectivamente.

Para o íon STP, a primeira esfera de hidratação apresenta um pico bem definido a 1,75 Å situado entre 1,05 – 2,65 Å. A integração da função de distribuição radial em relação aos átomos de oxigênio da água mostra que esta camada é formada por 2,04 moléculas de água, em média. Na Figura 34, pode-se observar que o número de átomos de hidrogênio na primeira esfera de hidratação do sítio $O_{(5)}$ varia de 0 a 3, sendo que na maior parte da simulação o número de hidrogênios na esfera é dois. O TMR dos átomos de hidrogênio nesse sítio (0,278 ps).

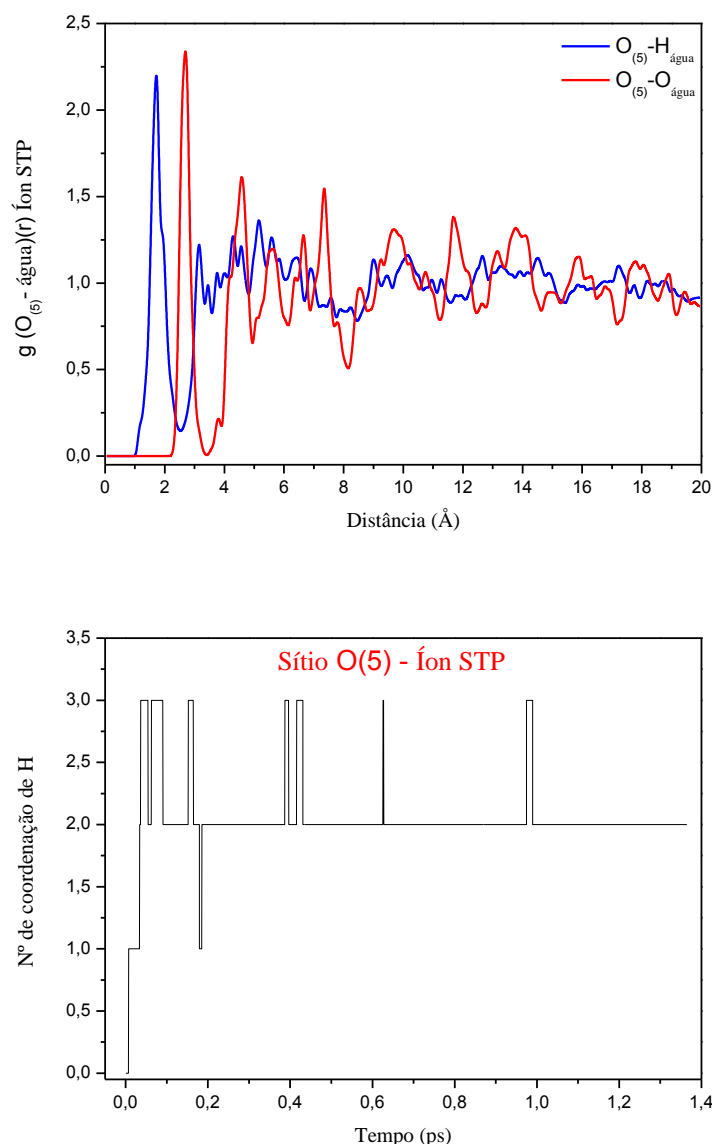


Figura 34 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo O(5) do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,05 – 2,65 Å) durante a DMCP do íon STP.

Para o STP observamos um pico bem definido a 1,65 Å situado entre 1,25 – 2,35 Å. A integração da função de distribuição radial da segunda camada, referente ao oxigênio da molécula de água é composta em média por 2,58 moléculas de água. O TMR dos átomos de hidrogênio nesse sítio (0,514 ps). Tal observação revela que um átomo de hidrogênio da água permaneceu durante todo o tempo de simulação dentro da primeira esfera de solvatação, mostrando que O₍₅₎ - STP, faz ligação de hidrogênio permanente. Observa-se que aproximadamente dois átomos de hidrogênio encontram - se dentro da primeira

camada de solvatação desta estrutura. Constatou-se que a frequência de troca é aproximadamente nula durante toda a simulação.

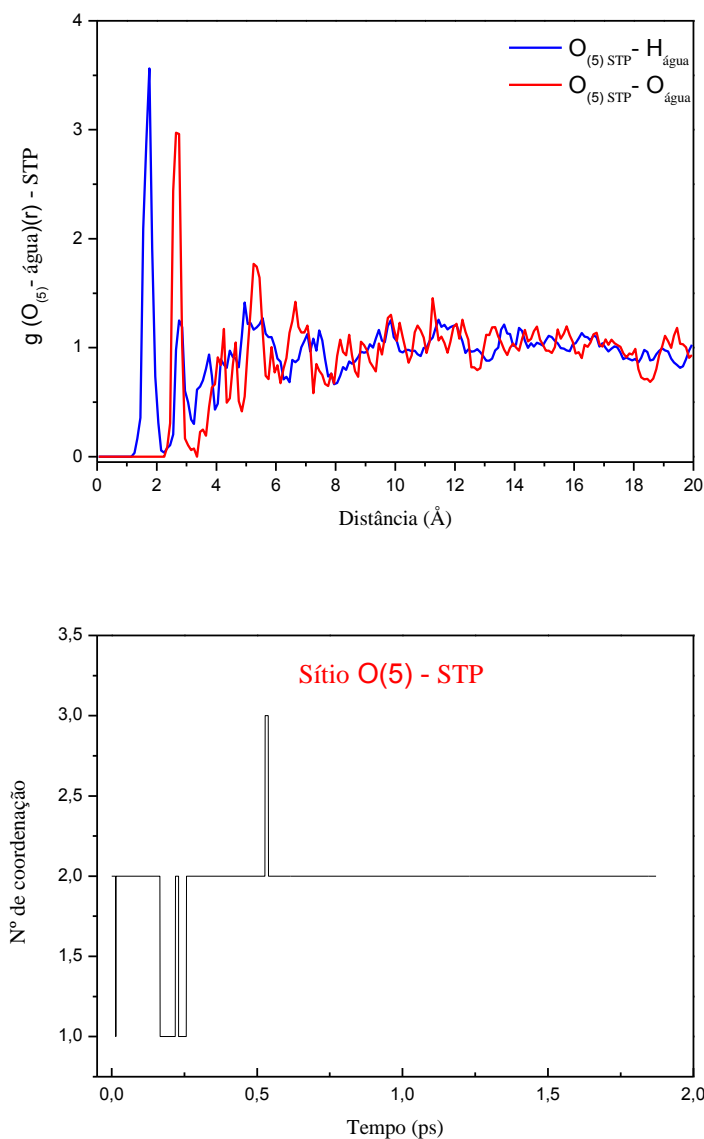


Figura 35 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(5)}$ do STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,25 – 2,35 Å) durante a DMCP do STP.

5.3.6 - Função de distribuição radial de pares $g(r)$ e TMR em torno do $O_{(6)}$

Nas Figuras 36 e 37 está apresentada a FDRP dos átomos de hidrogênio (azul) e oxigênio (vermelho) das moléculas de água e o número de coordenação dos átomos de hidrogênio das moléculas de água na primeira esfera de solvatação centrada no átomo $O_{(6)}$ para o íon Tripolifosfato e Tripolifosfato de sódio respectivamente.

Para o íon STP, a primeira esfera de solvatação apresenta um pico bem definido a 1,85 Å situado entre 1,25 – 2,55 Å. A integração da função de distribuição radial mostra que esta camada é formada por 1,61 átomos de hidrogênio, em média. A segunda camada referente aos átomos de oxigênio da água possui em média 4,82 moléculas de água. Na Figura 36, pode-se observar que o número de hidrogênios na primeira esfera de hidratação do sítio $O_{(6)}$ varia de 0 a 3, sendo que na maior parte da simulação o número de hidrogênios na esfera varia de 1 a 2. O TMR do hidrogênio nesse sítio (0,288 ps).

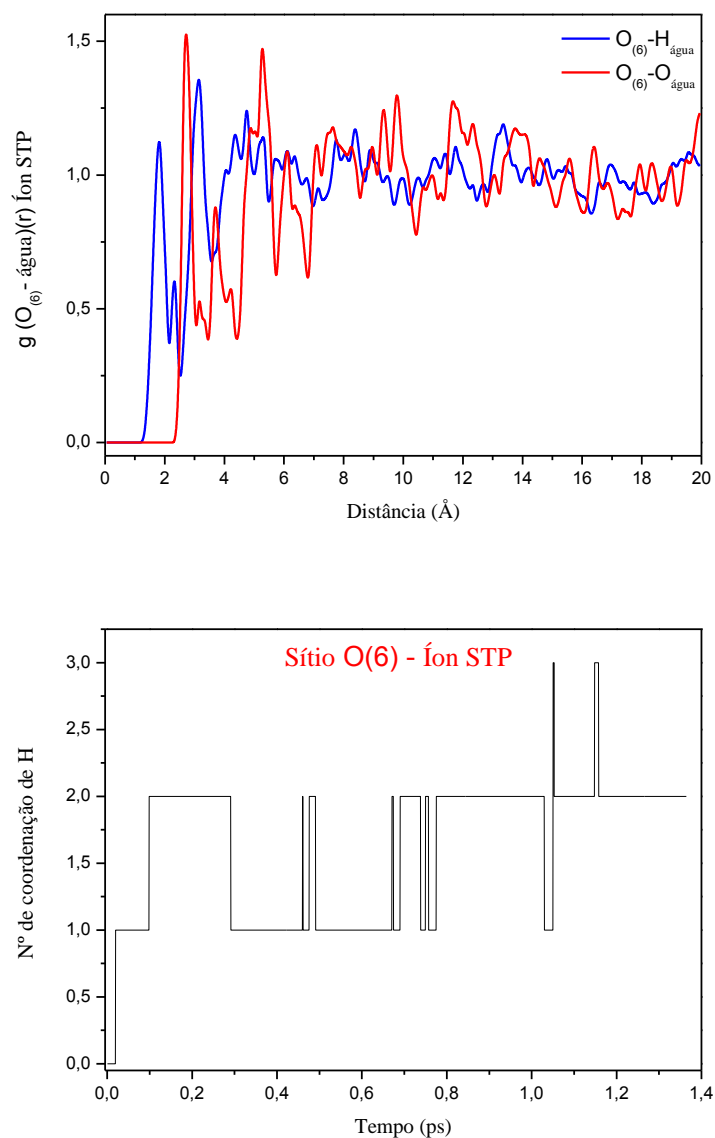


Figura 36 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(6)}$ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,25 – 2,55 Å) durante a DMCP do íon STP.

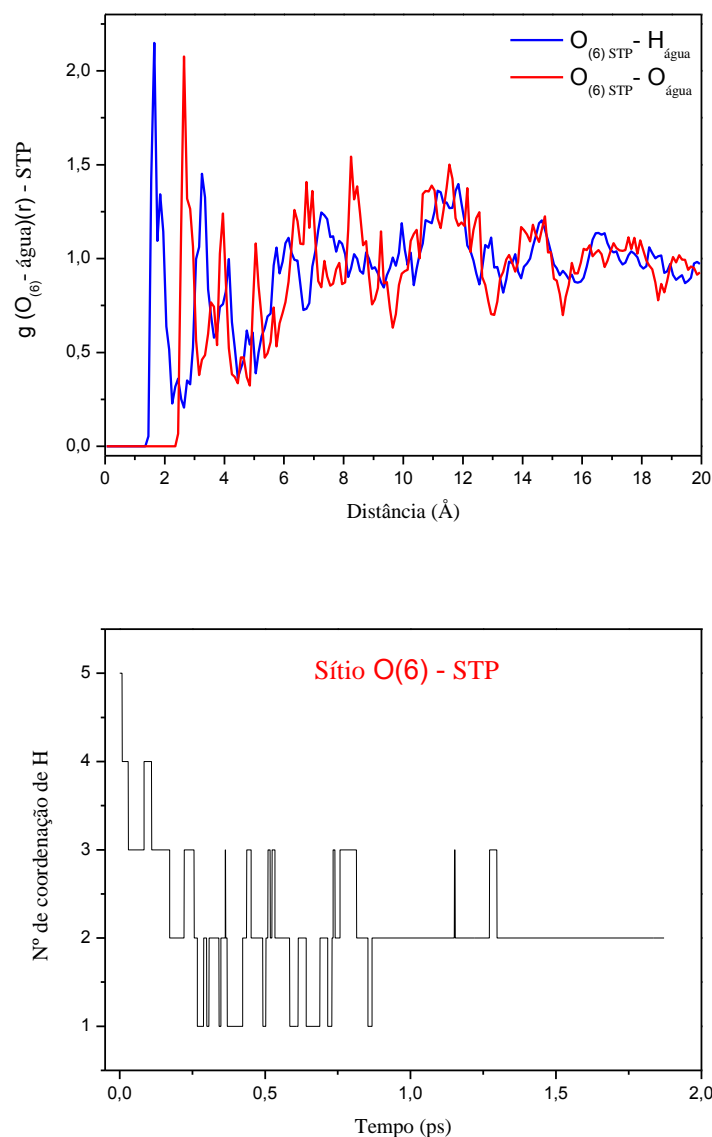


Figura 37 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(6)}$ do STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,35 – 2,85 Å) durante a DMCP do STP.

Observamos para o STP um pico expressivo a 1,65 Å situado entre 1,35 – 2,85 Å. A integração da função de distribuição radial da segunda camada referente ao átomo de oxigênio da água mostra que esta camada é formada por 2,36 moléculas de água, em média e este número é variável durante boa parte da simulação. O TMR dos átomos de hidrogênio nesse sítio (0,284 ps). Constatou-se que a frequência de troca é aproximadamente nula durante toda a simulação.

5.3.7 - Função de distribuição radial de pares $g(r)$ e TMR em torno do $O_{(7)}$

Nas Figuras 38 e 39 está apresentada a FDRP dos átomos de hidrogênio (azul) e oxigênio (vermelho) das moléculas de água e o número de coordenação dos átomos de hidrogênio das moléculas de água na primeira esfera de solvatação centrada no átomo $O_{(7)}$ para o íon Tripolifosfato e Tripolifosfato de sódio respectivamente.

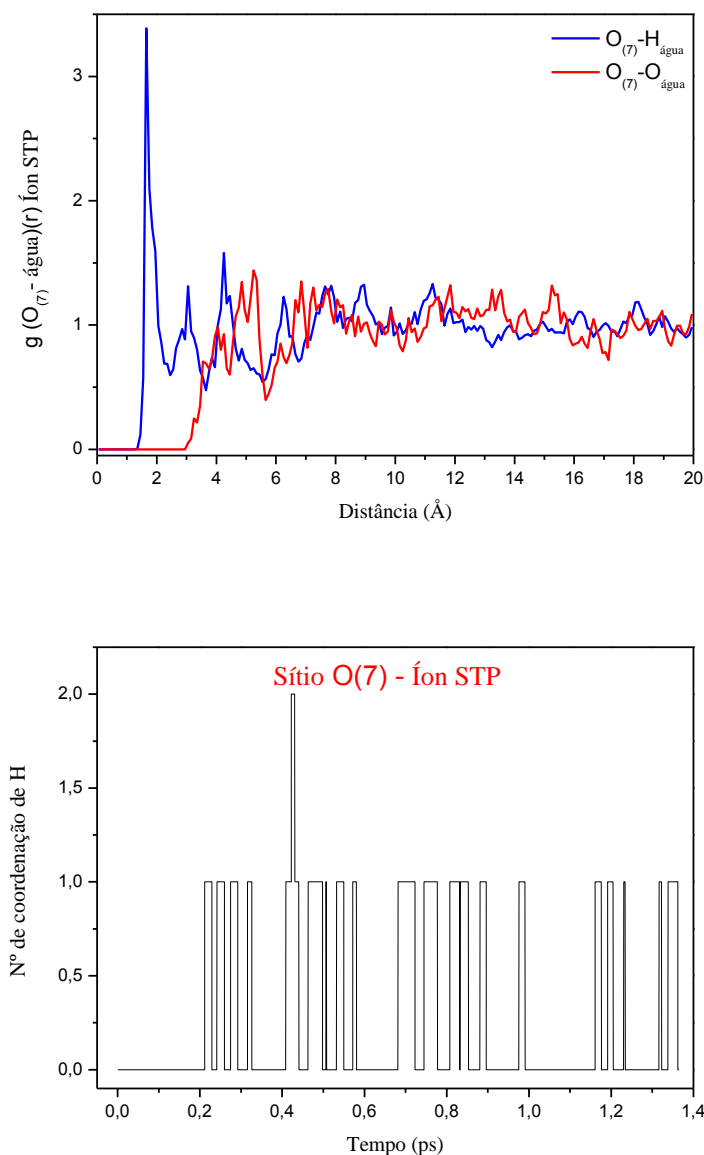


Figura 38 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(7)}$ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,25 – 2,55 Å) durante a DMCP do íon STP.

Para o íon STP, a primeira esfera de solvatação apresenta um pico bem definido a 1,85 Å situado entre 1,25 – 2,55 Å. A integração da função de distribuição radial mostra

que esta camada é formada por 0,28 átomos de hidrogênio, em média. A segunda camada varia entre 2,55 – 3,55 Å com pico máximo em 3,05 Å, e possui em média 3,7 átomos de hidrogênio. A integração da terceira camada nos mostra que essa camada apresenta em média 10,45 moléculas de água. Observa-se que na maior parte da simulação o número de átomos de hidrogênio na primeira esfera de hidratação varia de 0 a 1. O TMR dos átomos de hidrogênio nesse sítio (0,019 ps).

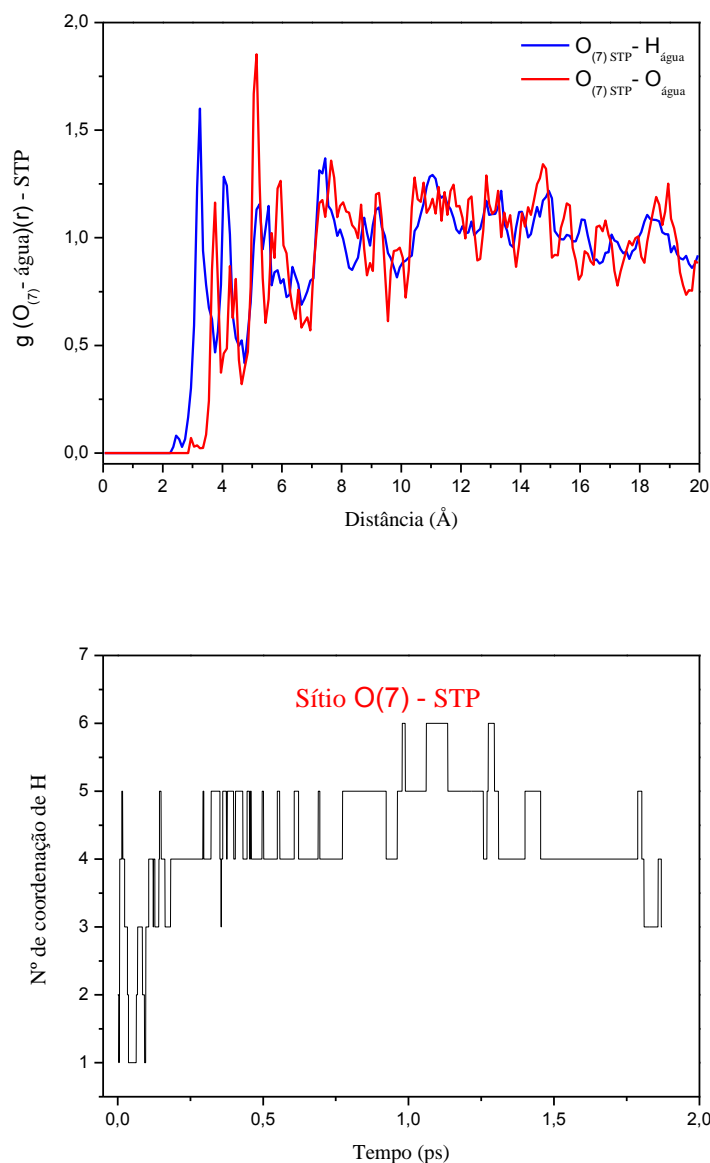


Figura 39 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(7)}$ do STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (2,75 – 3,75 Å) durante a DMCP do STP.

Observamos para o STP um pico bem definido a 3,25 Å situado entre 2,75 – 3,75 Å. A integração da função de distribuição radial referente ao átomo de oxigênio da água mostra que esta camada é formada por 7,06 moléculas de água, em média e este número é variável durante boa parte da simulação. Observou-se um total de 15 eventos de troca das moléculas de solvente entre o interior e o exterior da primeira esfera de hidratação. O TMR dos átomos de hidrogênio nesse sítio (0,271 ps).

5.3.8 - Função de distribuição radial de pares $g(r)$ e TMR em torno do $O_{(8)}$

Nas Figuras 40 e 41 está apresentada a FDRP dos átomos de hidrogênio (azul) e oxigênio (vermelho) das moléculas de água e o número de coordenação dos átomos de hidrogênio das moléculas de água na primeira esfera de solvatação centrada no átomo $O_{(8)}$ para o íon Tripolifosfato e Tripolifosfato de sódio respectivamente.

Para o íon STP, a primeira esfera de solvatação apresenta um pico muito bem definido a 1,65 Å situado entre 1,45 – 2,55 Å. A integração da função de distribuição radial em relação ao oxigênio da água mostra que esta camada é formada por 8,88 moléculas de água, em média. Observa-se que na maior parte da simulação o número de átomos de hidrogênio na esfera varia de 2 a 3. O TMR dos átomos de hidrogênio nesse sítio (0,158 ps).

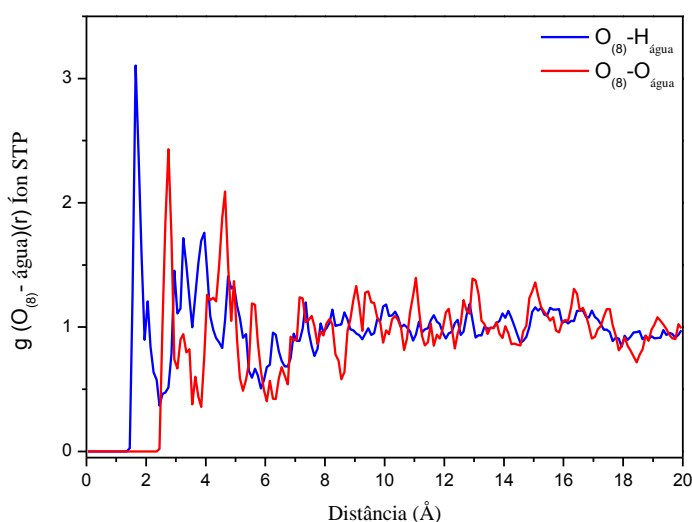


Figura 40 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(8)}$ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,45 – 2,55 Å) durante a DMCP do íon STP.

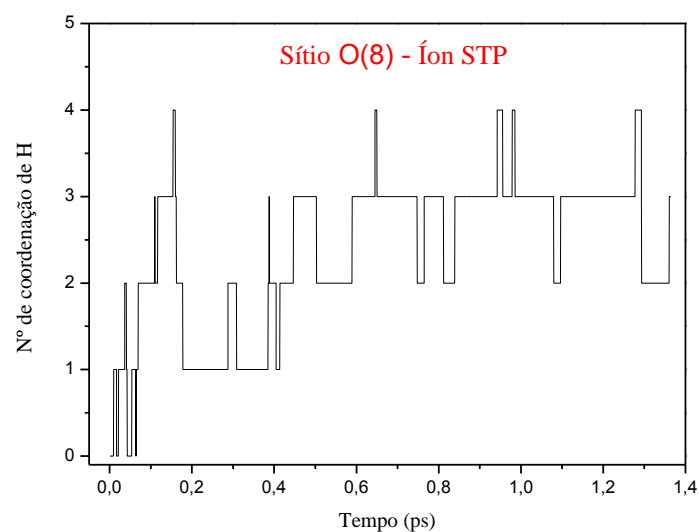


Figura 40 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(8)}$ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação ($1,45 - 2,55 \text{ \AA}$) durante a DMCP do íon STP.

Observamos para o STP um pico a $1,75 \text{ \AA}$ situado entre $1,25 - 2,45 \text{ \AA}$. A integração da função de distribuição radial em relação aos átomos de oxigênio da água nos mostra que esta camada é formada por 4,19 moléculas de água, em média. Observa-se que três átomos de hidrogênio permaneceram praticamente durante todo o tempo de simulação na primeira esfera de solvatação. O TMR dos átomos de hidrogênio nesse sítio ($0,748 \text{ ps}$). Tal observação revela que o $O_{(8)} - \text{STP}$, faz ligação de hidrogênio permanente com o hidrogênio da molécula água.

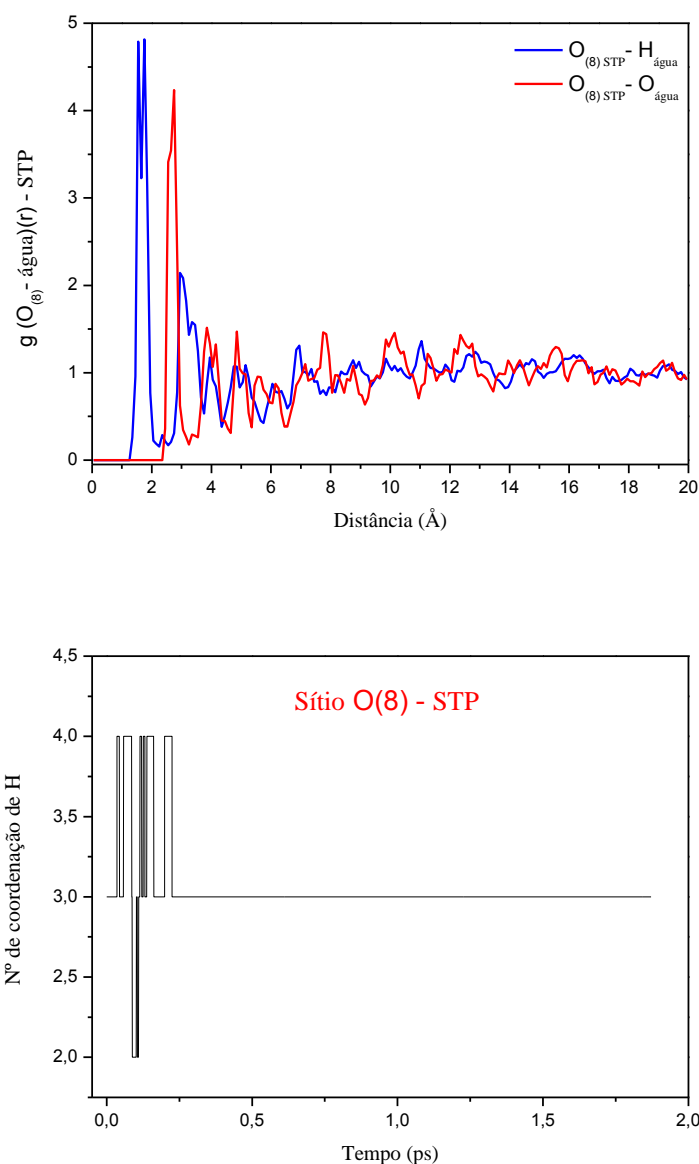


Figura 41 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(8)}$ do STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,25 – 2,45 Å) durante a DMCP do STP.

5.3.9 - Função de distribuição radial de pares $g(r)$ e TMR em torno do $O_{(9)}$

Nas Figuras 42 e 43 está apresentada a FDRP dos átomos de hidrogênio (azul) e oxigênio (vermelho) das moléculas de água e o número de coordenação dos átomos de hidrogênio das moléculas de água na primeira esfera de solvatação centrada no átomo $O_{(9)}$ para o íon Tripolifosfato e Tripolifosfato de sódio respectivamente.

Para o íon- STP, a primeira esfera de solvatação apresenta um pico bem definido a 0,95 Å situado entre 0,85 – 1,45 Å, isso nos sugere a formação de ligação de hidrogênio

entre o $H_{(199)}$ de uma molécula de água e o átomo $O_{(9)}$. A integração da função de distribuição radial em relação ao átomo de oxigênio da água nos mostra que esta camada é formada por 7,76 moléculas de água, em média. O TMR do átomo de hidrogênio nesse sítio (1,231 ps). Tal observação nos revela que o $H_{(199)}$ permaneceu durante todo o tempo de simulação dentro da primeira esfera de solvatação, mostrando que $O_{(9)}$, faz ligação de hidrogênio permanente

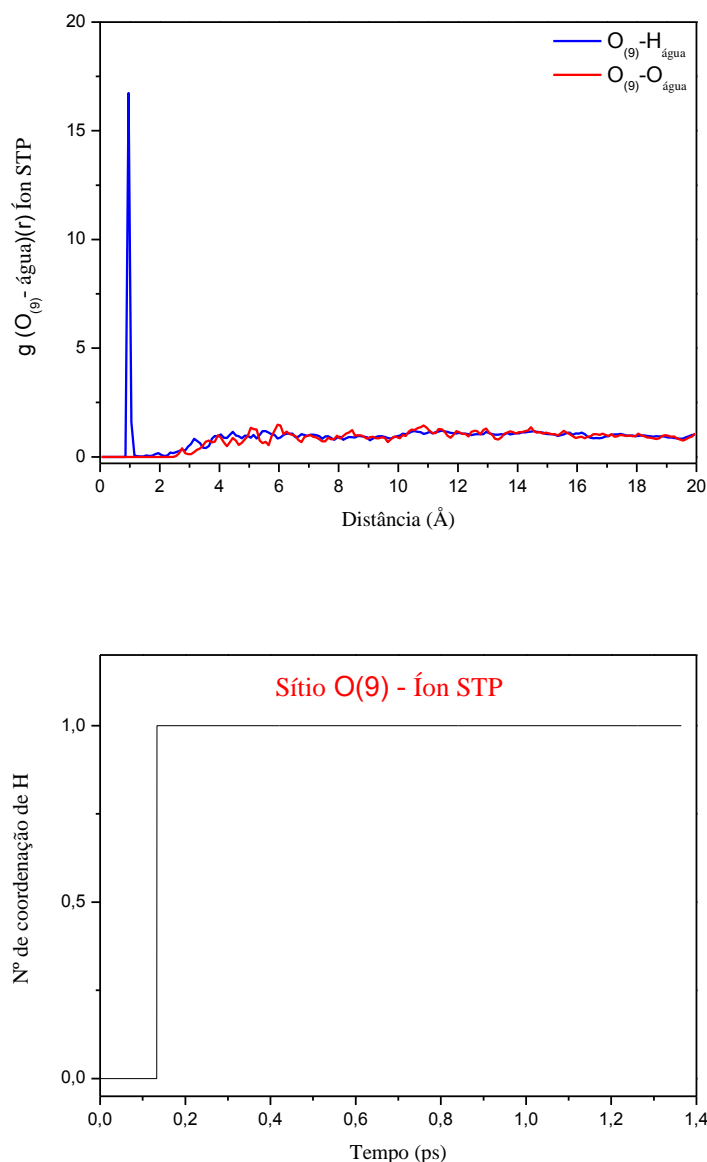


Figura 42 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(9)}$ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (0,85 – 1,45 Å) durante a DMCP do íon STP.

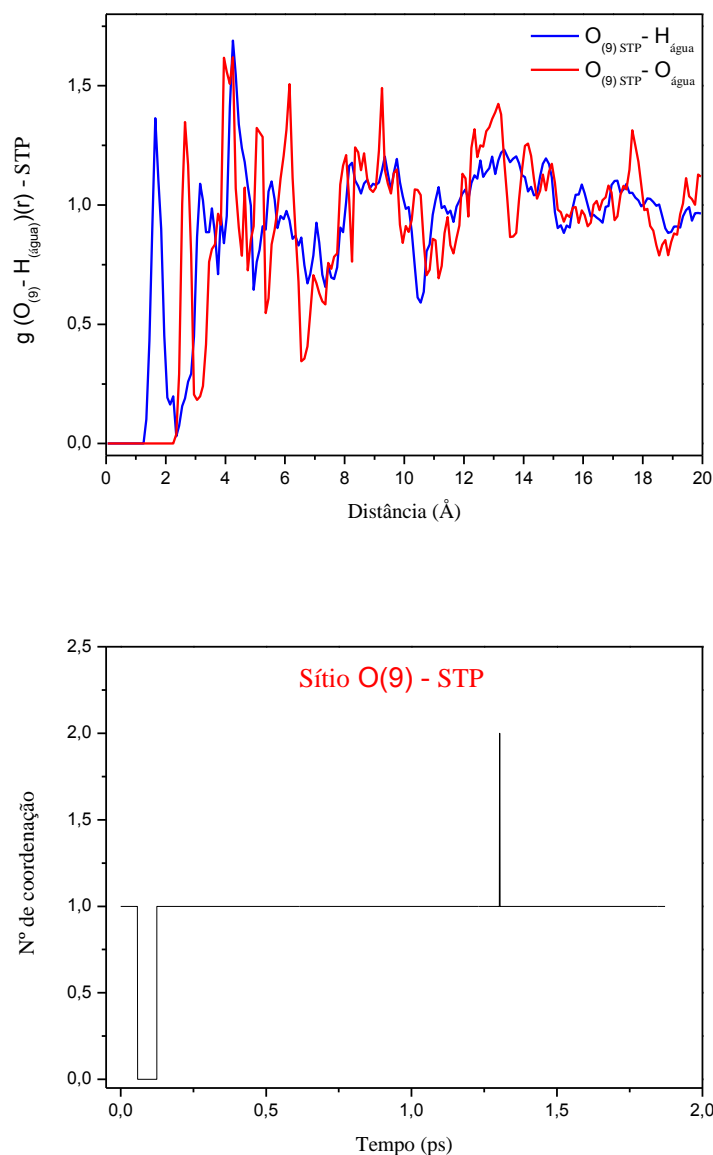


Figura 43 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(9)}$ do STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,25 – 2,35 Å) durante a DMCP do STP.

Observamos para o STP que a primeira esfera de hidratação localiza-se entre 1,25 – 2,35 Å apresentando um pico a 1,65 Å. A integração da função de distribuição radial em relação aos átomos de oxigênio da água mostra que esta camada é formada por 1,33 moléculas de água, em média. O TMR do átomo de hidrogênio da água nesse sítio (0,602 ps). Tal observação revela que $O_{(9)}$ do STP, faz ligação de hidrogênio permanente com o hidrogênio da molécula água.

5.3.10 - Função de distribuição radial de pares $g(r)$ e TMR em torno do $O_{(10)}$

Nas Figuras 44 e 45 está apresentada a FDRP dos átomos de hidrogênio (azul) e oxigênio (vermelho) das moléculas de água e o número de coordenação dos átomos de hidrogênio das moléculas de água na primeira esfera de solvatação centrada no átomo $O_{(10)}$ para o íon Tripolifosfato e Tripolifosfato de sódio respectivamente.

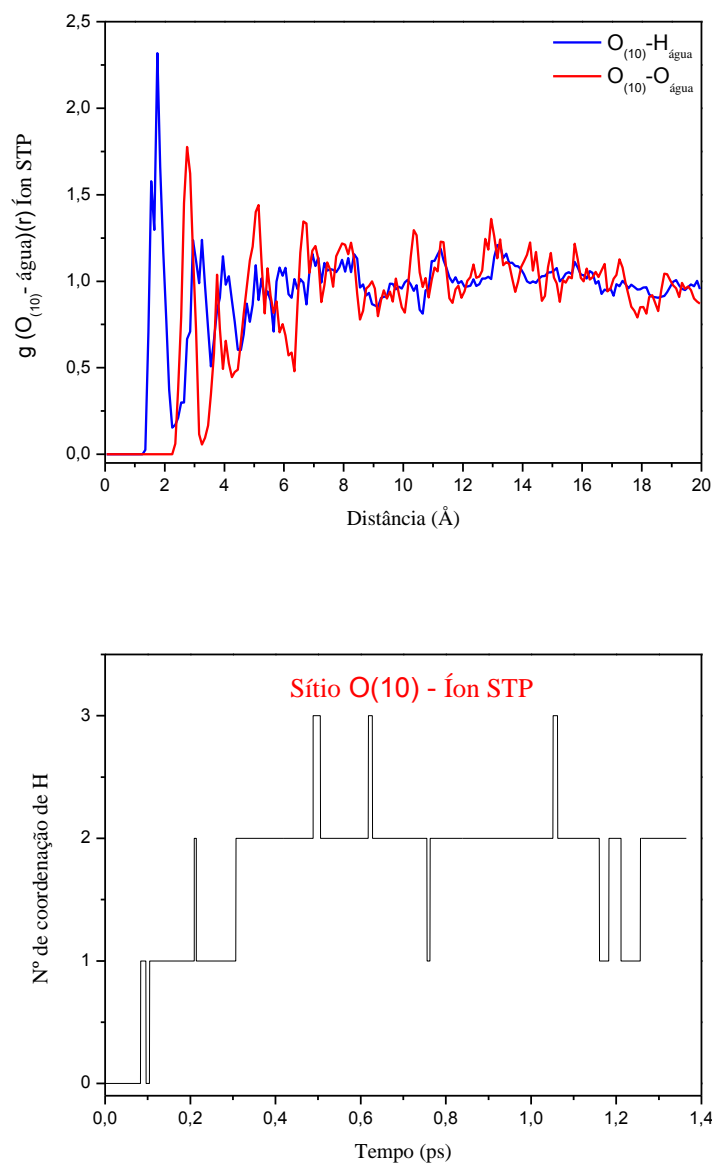


Figura 44 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(10)}$ do íon STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,35 – 2,35 Å) durante a DMCP do íon STP.

Para o íon STP, a primeira esfera de solvatação apresenta um pico bem definido a 1,75 Å situado entre 1,35 – 2,35 Å. A integração da função de distribuição radial mostra

que a segunda camada referente aos átomos de oxigênio da água é formada por 2,88 moléculas de água, em média. Observa-se que na maior parte da simulação o número de átomos de hidrogênio na esfera varia de 1 a 2. O TMR dos átomos de hidrogênio nesse sítio (0,297 ps).

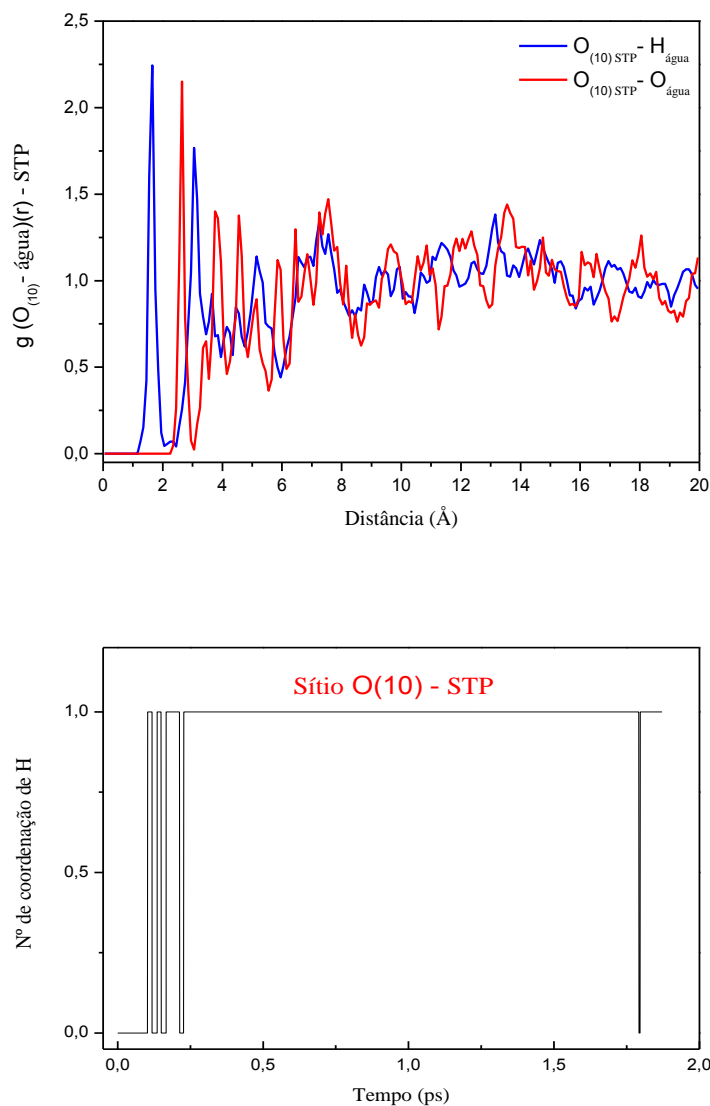


Figura 45 - FDRP dos hidrogênios (azul) e dos oxigênios (vermelho) das moléculas de água nas camadas de solvatação centradas no átomo $O_{(10)}$ do STP e número de coordenação dos hidrogênios das moléculas de água na primeira camada de solvatação (1,25 – 2,25 Å) durante a DMCP do STP.

Observamos para o STP um pico a 1,65 Å situado entre 1,25 – 2,25 Å. A integração da função de distribuição radial mostra que esta camada é formada por 0,92 átomos de hidrogênio, em média. A integração da segunda camada referente aos átomos de oxigênio da molécula de água mostra que esta camada é formada por 1,50 moléculas de água. O TMR do átomo de hidrogênio nesse sítio (0,342 ps).

5.4 - Análise das Ligações de Hidrogênio

Baseando-se nos resultados obtidos da análise do tempo médio de residência discutidos na seção 5.3 das interações dos átomos de hidrogênio da molécula água com os sítios das moléculas íon STP e STP, foram analisadas as ligações de hidrogênio entre os hidrogênios das moléculas de água do sítio $O_{(9)}$ para o íon STP e os sítios $O_{(1)}$, $O_{(3)}$, $O_{(5)}$, $O_{(6)}$, $O_{(8)}$, $O_{(9)}$ e $O_{(10)}$ do STP. Avaliou-se também o número de residência "d", para verificar a ocorrência de transferência de um próton de uma molécula de água.

5.4.1 - Sítio $O_{(9)}$ do Íon Tripolifosfato

Na Figura 46 é mostrada a função de distribuição da distância interatômica entre o átomo $O_{(9)}$ do íon STP e o átomo $H_{(199)}$ de uma molécula de água e a função de distribuição dos ângulo $P_{(3)} - O_{(9)} \dots H_{(199)água}$.

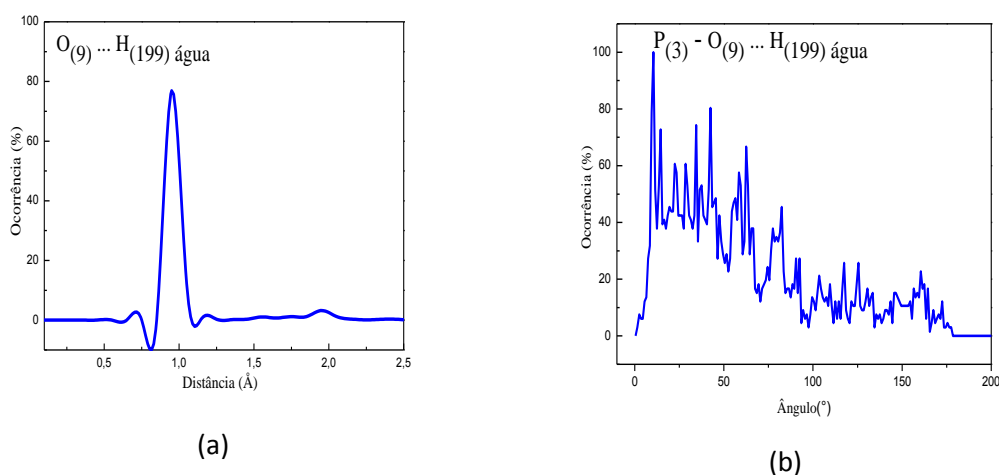


Figura 46 - (a) Função de distribuição da distância entre o átomo $O_{(9)}$ do íon STP e o átomo $H_{(199)}$ da água; (b) Função de distribuição do ângulo $P_{(3)} - O_{(9)} \dots H_{(199)água}$.

Observou-se na Figura 46 que o valor médio da distância e ângulo interatômico e seus respectivos desvios padrão entre o átomo $O_{(9)}$ íon STP e o $H_{(199)água}$ de uma molécula de água equivalem respectivamente a $(1,07 \pm 0,27)$ e $(62,9 \pm 43,70)$, confirmando a existência de uma ligação de hidrogênio. A interação $O_{(9)} \dots H_{(199)água}$ ocorreu durante todo o tempo de simulação 1,36 ps, com frequência de troca nula. Verificou-se a partir da análise do número de residência, que ocorreu o rompimento da ligação O-H e conseguinte transferência do próton $H_{(199)}$ da água para o $O_{(9)}$ do íon STP, evidenciando-se a formação de uma reação química (Figura 48). Nota-se que o $O_{(9)}$ do íon STP estabelece uma ligação

de hidrogênio do tipo permanente com o $H_{(199)}$ da água conforme já observado na análise do TMR para este mesmo sítio na Figura 42.

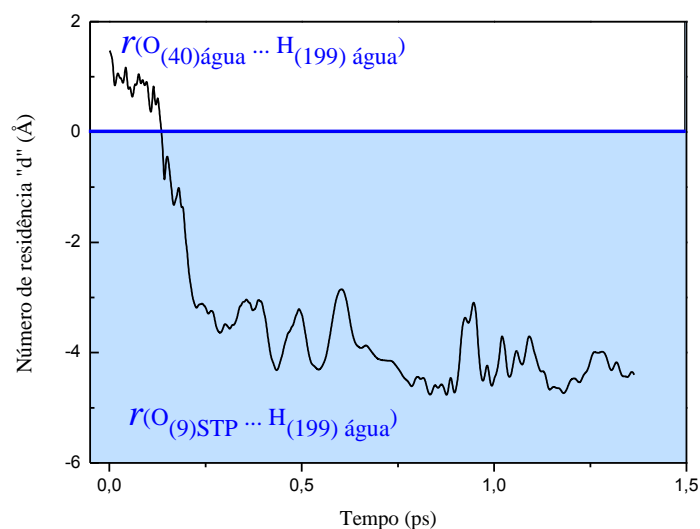


Figura 47 - Transferência do próton, $H_{(199)água}$ para o $O_{(9)}$ do íon STP

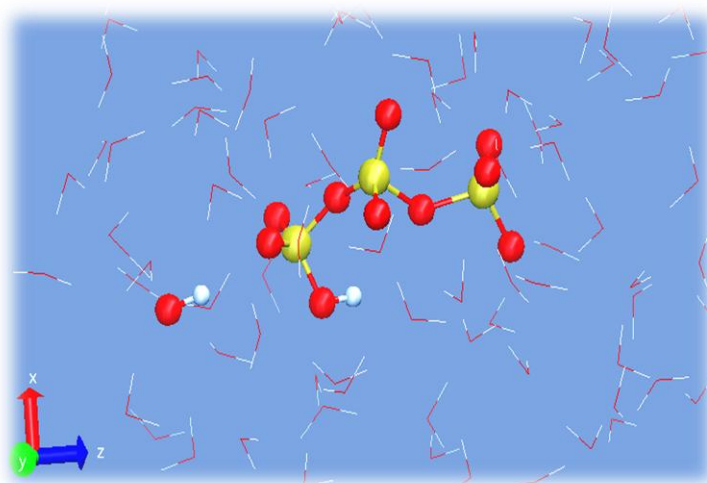


Figura 48 - Visualização no VMD da transferência do próton $H_{(199)água}$ para o $O_{(9)}$ do íon STP

5.4.2 - Sítios $O_{(1)}$ e $O_{(3)}$ do Tripolifosfato de sódio

A distância média entre o átomo $O_{(1)}$ e o átomo $H_{(156)água}$ e entre o $O_{(3)}$ e $H_{(152)água}$ de diferentes molécula de água e os ângulos $P_{(1)}- O_{(1)} \dots H_{(156)} \text{ água}$ e $P_{(1)}- O_{(3)} \dots H_{(152)} \text{ água}$ são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores médios das distâncias entre o átomo $O_{(1)}$ e o átomo de $H_{(156)água}$ e $O_{(3)}$ do STP e átomo de $H_{(152)água}$ e dos ângulos $P_{(1)}-O_{(1)} \dots H_{(156)água}$ e $P_{(1)}-O_{(3)} \dots H_{(152)água}$ com seus respectivos desvios padrão. Os valores das distâncias estão em angstroms (Å) e os ângulos em graus(°).

| Parâmetros geométricos | | Valor obtido (DMCP) |
|------------------------|---------------------------------------|---------------------|
| Ligação (Å) | $O_{(1)} \dots H_{(156)água}$ | $1,69 \pm 0,41$ |
| | $O_{(3)} \dots H_{(152)água}$ | $1,71 \pm 0,38$ |
| Ângulo (°) | $P_{(1)}-O_{(1)} \dots H_{(156)água}$ | $157,94 \pm 17,65$ |
| | $P_{(1)}-O_{(3)} \dots H_{(152)água}$ | $161,52 \pm 20,13$ |

A partir da análise da Tabela 9 e Figura 49 observa-se que as distâncias e os ângulos formados entre o átomos $O_{(1)}$ e $O_{(3)}$ do STP e os átomos $H_{(156)}$ e $H_{(152)}$, respectivamente, de diferentes moléculas de água, confirmam a existência de ligação de hidrogênio. As interações $O_{(1)} \dots H_{(156)água}$ e $O_{(3)} \dots H_{(152)água}$ ocorreram durante 1,87 ps, com baixa frequência de troca sendo o tempo médio destas interações de 1,81 ps e 1,83 ps, respectivamente. Verificou-se que os átomos de $H_{(156)}$ e $H_{(152)}$ de moléculas de água diferentes frequentaram a primeira camada de solvatação do $O_{(1)STP}$ e $O_{(3)STP}$ respectivamente, por um período superior a 0,5 ps, confirmando a existência de ligação de hidrogênio em ambos os sítios $O_{(1)}$ e $O_{(3)}$ do STP.

As funções de distribuição da distância entre o átomo $O_{(1)STP}$ e o átomo de $H_{(156)água}$ e entre o $O_{(3)STP}$ e átomo de $H_{(152)água}$ e dos ângulos $P_{(1)}-O_{(1)} \dots H_{(156)água}$ e $P_{(1)}-O_{(3)} \dots H_{(152)água}$, de diferentes moléculas de água, encontram-se na Figura 49.

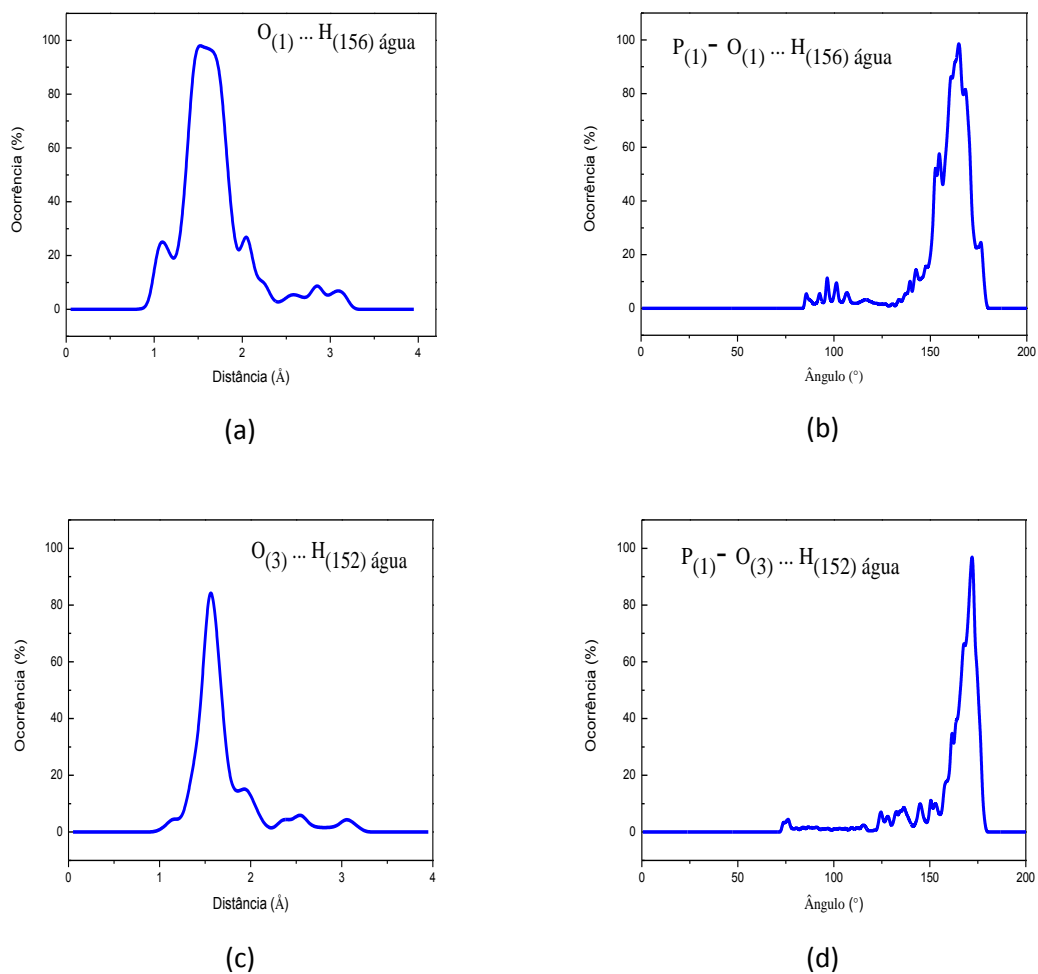


Figura 49 - (a) Função de distribuição da distância entre o átomo $O_{(1)}$ do STP e o átomo $H_{(156)}$ água; (b) Função de distribuição do ângulo $P_{(1)} - O_{(1)} \dots H_{(156)}$ água; (c) Função de distribuição da distância entre o átomo $O_{(3)}$ do STP e o átomo $H_{(152)}$ água; (d) Função de distribuição do ângulo $P_{(1)} - O_{(3)} \dots H_{(152)}$ água.

A Figura 50 representa a análise do número de residência d , para investigar a ocorrência da transferência do próton $H_{(156)}$ água para o $O_{(1)}$ STP e do $H_{(152)}$ água para o $O_{(3)}$ STP

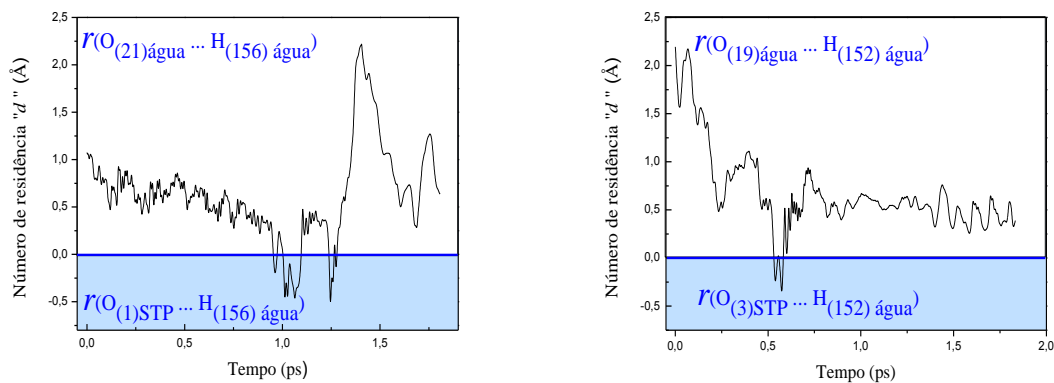


Figura 50 - Transferência do próton, $H_{(156)}$ água para o $O_{(1)}$ do STP e do $H_{(152)}$ água para o $O_{(3)}$ do STP

5.4.3 - Sítios O₍₅₎ e O₍₆₎ do Tripolifosfato de sódio

A distância média entre o átomo O_{(5)STP} e o átomo H_{(149)água} e entre o O_{(6)STP} e H_{(148)água} de diferentes moléculas de água e os ângulos P_{(2)-O₍₅₎ ... H_{(149) água} e P_{(2)-O₍₆₎ ... H_{(148) água} são apresentados na Tabela 10.}}

Tabela 10 - Valores médios das distâncias entre o átomo O₍₅₎ e o átomo de H_{(149)água} e O₍₆₎ do STP e átomo de H_{(148)água} e dos ângulos P_{(2)-O₍₅₎ ... H_{(149) água} e P_{(2)-O₍₆₎ ... H_{(148) água} com seus respectivos desvios padrão. Os valores das distâncias estão em angstroms (Å) e os ângulos em graus(°).}}

| Parâmetros geométricos | | Valor obtido (DMCP) |
|------------------------|--|---------------------|
| Ligação (Å) | O ₍₅₎ ... H _{(149) água} | 1,75 ± 0,13 |
| | O ₍₆₎ ... H _{(148) água} | 1,75 ± 0,16 |
| Ângulo (°) | P _{(2)- O₍₅₎ ... H_{(149) água}} | 158,81 ± 9,66 |
| | P _{(2)- O₍₆₎ ... H_{(148) água}} | 160,34 ± 12,46 |

A partir da análise da Tabela 10, observa-se que as distâncias das interações O₍₅₎ ... H_{(149) água} e O₍₆₎ ... H_{(148) água} e os ângulos formados entre o átomos O₍₅₎ e O₍₆₎ do STP e os átomos H₍₁₄₉₎ e H₍₁₄₈₎ de diferentes moléculas de água, respectivamente, e o átomo de P₍₂₎, confirmam a existência de ligação de hidrogênio. As interações O₍₅₎ ... H_{(149) água} e O₍₆₎ ... H_{(148) água} ocorreram durante todo o tempo de simulação, 1,87 ps, com baixa frequência de troca. Verificou-se que os átomos de H₍₁₄₉₎ e H₍₁₄₈₎ de moléculas de água frequentaram a primeira camada de solvatação do O_{(5)STP} e O_{(6)STP} respectivamente, por um período de 1,87 ps, valor superior a 0,5 ps, confirmando a existência de ligação de hidrogênio em ambos os sítios O₍₅₎ e O₍₆₎ do STP.

As funções de distribuição da distância entre o átomo O_{(5)STP} e o átomo de H_{(149)água} e entre o O_{(6)STP} e átomo de H_{(148)água} e dos ângulos P_{(2)- O₍₅₎ ... H_{(149) água} e P_{(2)- O₍₆₎ ... H_{(148) água}, de diferentes moléculas de água, encontram-se na Figura 51.}}

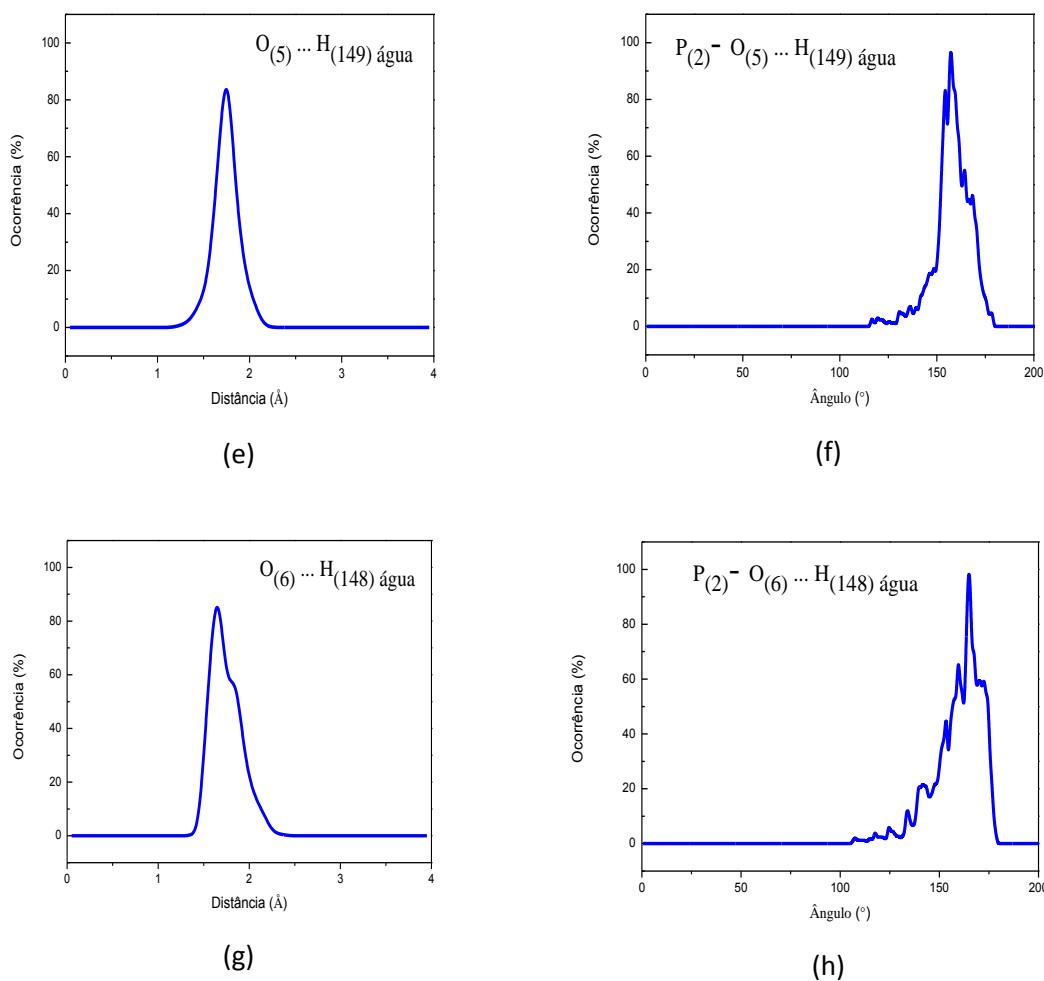


Figura 51 - (e) Função de distribuição da distância entre o átomo $O_{(5)}$ do STP e o átomo $H_{(149)}$ água; (f) Função de distribuição do ângulo $P_{(2)} - O_{(5)} \dots H_{(149)}$ água; (g) Função de distribuição da distância entre o átomo $O_{(6)}$ do STP e o átomo $H_{(148)}$ água; (h) Função de distribuição do ângulo $P_{(2)} - O_{(6)} \dots H_{(148)}$ água.

A Figura 52 representa a análise do número de residência d , para investigar a ocorrência da transferência do próton $H_{(149)}$ água para o $O_{(5)}$ STP e do $H_{(148)}$ água para o $O_{(6)}$ STP, entretanto não se verifica a protonação nos sítios O_5 e O_6 do STP aqui estudados.

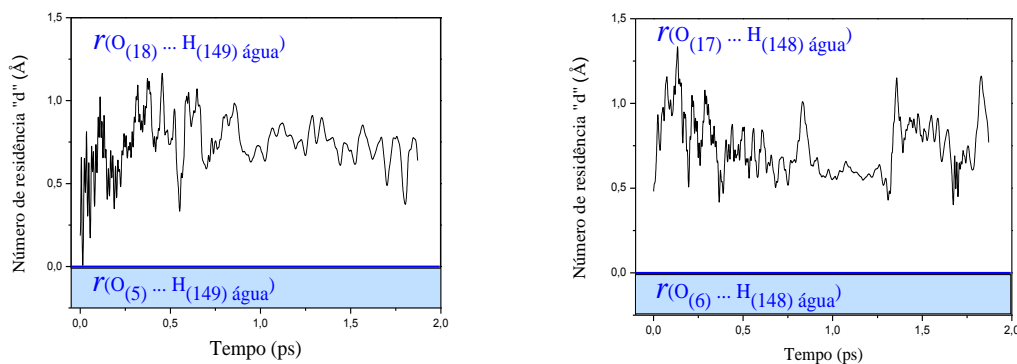


Figura 52 - Transferência do próton, $H_{(149)}$ água para o $O_{(5)}$ do STP e do $H_{(148)}$ água para o $O_{(6)}$ do STP

5.4.4 - Sítios O₍₈₎, O₍₉₎ e O₍₁₀₎ do Tripolifosfato de sódio

A distância média entre o átomo O_{(8)STP} e o átomo H_{(209)água}, O_{(9)STP} e H_{(154)água} e entre O_{(10)STP} e H_{(203)água} de diferentes moléculas de água e os ângulos P_{(3)- O₍₈₎ ... H_{(209) água}, P_{(3)- O₍₉₎ ... H_{(154) água} e P_{(3)- O₍₁₀₎ ... H_{(203) água} são apresentados na Tabela 11.}}}

Tabela 11 - Valores médios das distâncias entre o átomo O_{(8)STP} e o átomo H_{(209)água}, O_{(9)STP} e H_{(154)água} e entre O_{(10)STP} e H_{(203)água} e dos ângulos P_{(3)- O₍₈₎ ... H_{(209) água}, P_{(3)- O₍₉₎ ... H_{(154) água} e P_{(3)-O₍₁₀₎ ... H_{(203) água} de diferentes moléculas de água, com seus respectivos desvios padrão. Os valores das distâncias estão em angstroms (Å) e os ângulos em graus(°).}}}

| | Parâmetros geométricos | Valor obtido (DMCP) |
|-------------|---|---------------------|
| Ligação (Å) | O ₍₈₎ ... H _{(209) água} | 1,64 ± 0,21 |
| | O ₍₉₎ ... H _{(154) água} | 2,15 ± 0,59 |
| | O ₍₁₀₎ ... H _{(203) água} | 1,73 ± 0,25 |
| Ângulo (°) | P _{(3)- O₍₈₎ ... H_{(209) água}} | 166,68 ± 11,94 |
| | P _{(3)- O₍₉₎ ... H_{(154) água}} | 129,19 ± 45,23 |
| | P _{(3)- O₍₁₀₎ ... H_{(203) água}} | 161,80 ± 13,62 |

A partir da análise da Tabela 11, observa-se que as distâncias das interações O₍₈₎ ... H_{(209) água}, O₍₉₎ ... H_{(154) água} e O₍₁₀₎ ... H_{(203) água} e os ângulos formados entre o átomos O₍₈₎, O₍₉₎ e O₍₁₀₎ do STP e os átomos H₍₂₀₉₎, H₍₁₅₄₎ e H₍₂₀₃₎ de diferentes moléculas de água, respectivamente, e o átomo de P₍₃₎, confirmam a existência de ligação de hidrogênio. As interações O₍₈₎ ... H_{(209) água}, O₍₉₎ ... H_{(154) água} e O₍₁₀₎ ... H_{(203) água} ocorreram 1,87 ps com baixa frequência de troca. Verificou-se que os átomos de H₍₁₄₉₎ e H₍₁₄₈₎ de moléculas de água frequentaram a primeira camada de solvatação do O_{(8)STP}, O_{(9)STP} e O_{(10)STP} respectivamente, por um período de 1,87 ps, 1,67 ps e 1,83 ps valor superior a 0,5 ps, confirmando a existência de ligação de hidrogênio nos sítios O₍₈₎, O₍₉₎ e O₍₁₀₎ do STP.

As funções de distribuição da distância entre o átomo O_{(8)STP} e o átomo H_{(209)água}, O_{(9)STP} e H_{(154)água} e entre O_{(10)STP} e H_{(203)água} e dos ângulos P_{(3)- O₍₈₎ ... H_{(209) água}, P_{(3)- O₍₉₎ ... H_{(154) água} e P_{(3)- O₍₁₀₎ ... H_{(203) água} de diferentes moléculas de água, encontram-se na Figura 53.}}}

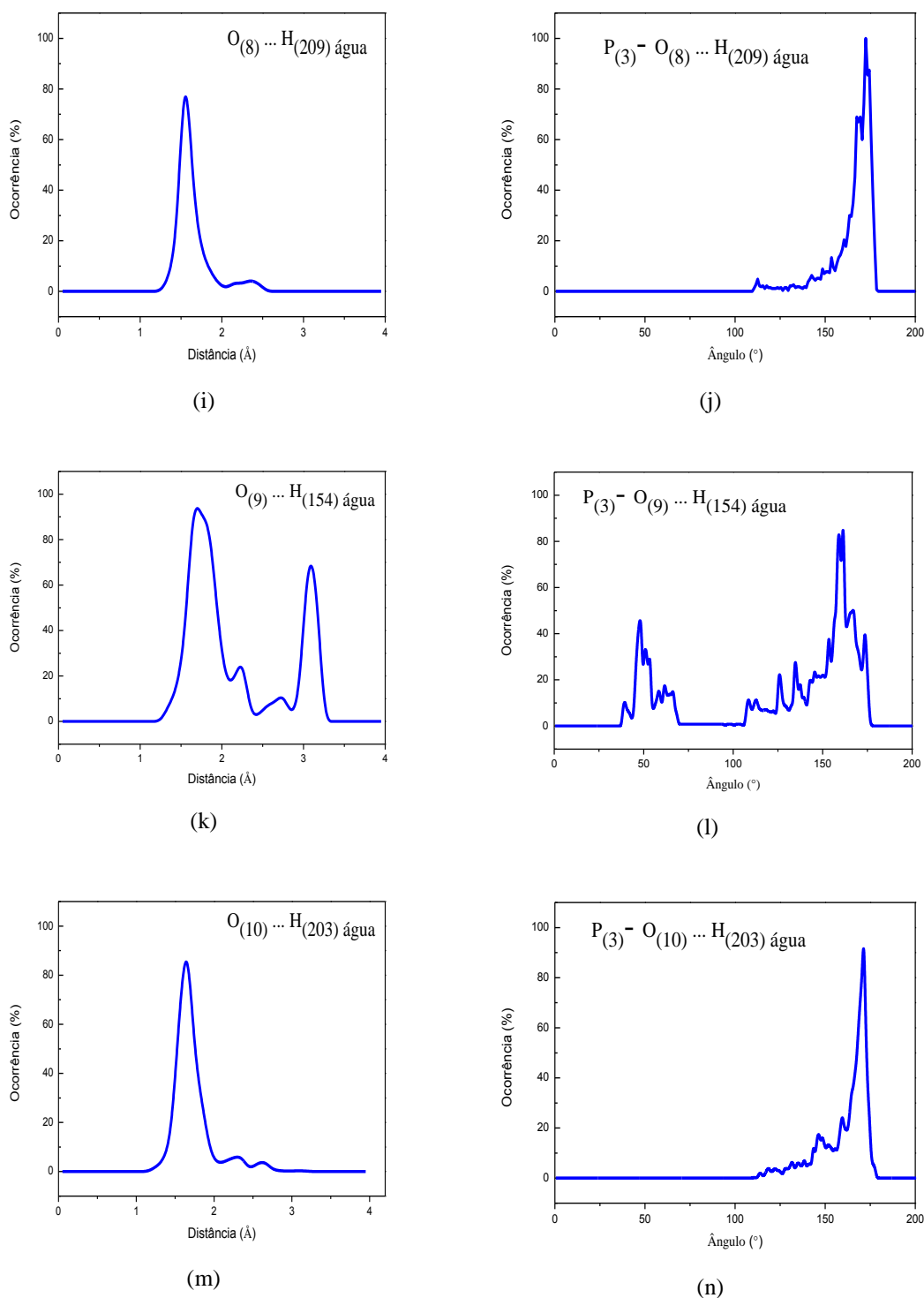


Figura 53 - (i) Função de distribuição da distância entre o átomo $O_{(8)}$ do STP e o átomo $H_{(209)}$ água; (j) Função de distribuição do ângulo $P_{(3)}^- O_{(8)} \dots H_{(209)} \text{ água}$; (K) Função de distribuição da distância entre o átomo $O_{(9)}$ STP e $H_{(154)}$ água, (l) Função de distribuição do ângulo $P_{(3)}^- O_{(9)} \dots H_{(154)} \text{ água}$, (m) Função de distribuição da distância entre o átomo $O_{(10)}$ do STP e o átomo $H_{(203)}$ água; (n) Função de distribuição do ângulo $P_{(3)}^- O_{(10)} \dots H_{(203)} \text{ água}$.

Observou-se na Figura 54 que também que não ocorreu o processo de transferência do protón nos sítios do STP analisados nesta seção.

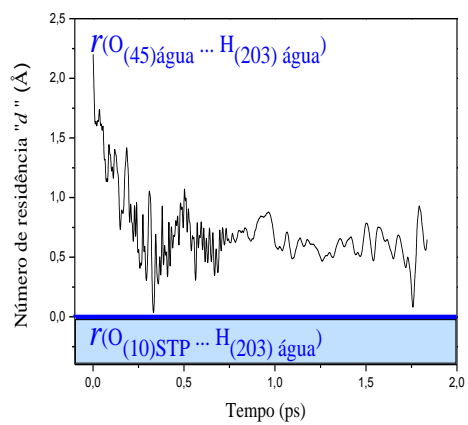
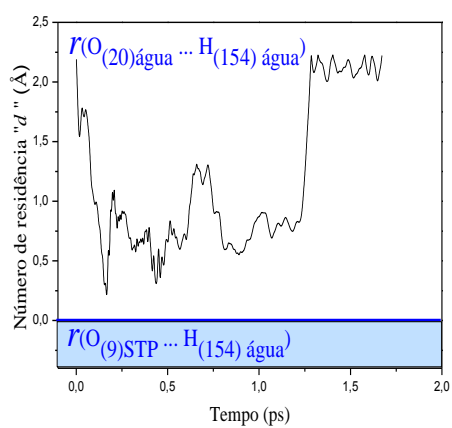
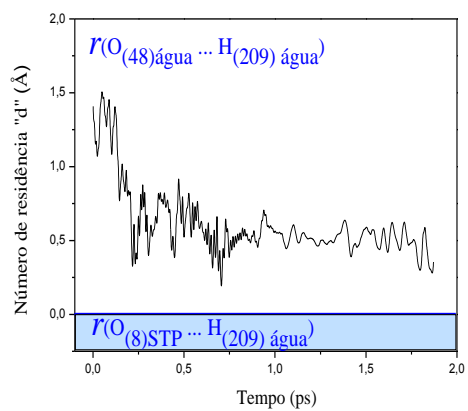


Figura 54 - Transferência do próton $\text{H}_{(209)}\text{água}$ para o $\text{O}_{(8)}$ do STP, $\text{H}_{(154)}\text{água}$ para o $\text{O}_{(9)}$ do STP e do $\text{H}_{(203)}\text{água}$ para o $\text{O}_{(10)}$ do STP.

CAPÍTULO 6.

CONCLUSÃO

Utilizamos o método de DMCP de modo a investigar a influência do solvente nas propriedades estruturais dos compostos íon STP e STP. Em relação à análise dos comprimentos de ligação e ângulos interatômicos, observou-se uma boa concordância entre os valores obtidos pelo método de DMCP e os dados experimentais de raios-X para o íon STP e STP isolado (vácuo). Constatou-se que o processo de solvatação afetou significativamente estes parâmetros em ambas estruturas. As maiores diferenças para os comprimentos de ligação e ângulos interatômicos do íon STP foram observadas nas proximidades do fosfato central “P₍₂₎”, o que sugere fortes interações dos átomos de O deste grupo hidrofílico principalmente O₅ e O₆ com as moléculas de H₂O do solvente aquoso, conforme verificado nas análises de distribuição de pares de água e TMR. Para o STP observou-se uma variação significativa da ligação P₍₃₎ - O₍₇₎, com um diferença percentual de (66,37%), isto se deve a ocorrência da quebra desta ligação em decorrência da decomposição do STP em um metafosfato e um pirofosfato de sódio sob 300 k. Verificou-se, também que a solvatação promoveu o aumento do comprimento das ligações P₍₂₎- O₍₇₎, P₍₁₎ - O₍₄₎, P₍₃₎ - O₍₈₎ em contrapartida, promoveu a contração angular dos ângulos O₍₆₎ -P₍₂₎ - O₍₇₎, O₍₄₎ - P₍₂₎ - O₍₇₎, O₍₄₎ - P₍₂₎ - O₍₅₎, O₍₄₎ - P₍₂₎ - O₍₆₎, P₍₁₎ - O₍₄₎ - P₍₂₎. A análise de distribuição de pares de moléculas de água centradas nos sítios O₁, O₂, O₃, O₄, O₅, O₆, O₇, O₈, O₉ e O₁₀ do íon STP e do STP e o cálculo do tempo médio de residência da primeira camada de solvatação nos revelaram a existência de formação de ligações de hidrogênio nesses sítios. Os resultados dessas análises em conjunção com a análise de ligação de hidrogênio para o íon STP nos mostram a existência de fortes interações do H_{água} com os sítios O₅, O₆, e O₉, desta estrutura. O maior efeito do processo de solvatação é observado no sítio O₉, visto a ocorrência da transferência do próton H₁₉₉água para o O₉(íon-STP) evidenciando a ocorrência de uma reação química. Para o STP verificou-se em curto período, a transferência do próton H₍₁₅₆₎água para o sítio O₁ e do H₍₁₅₂₎água para o sítio O₃. Observou-se também fortes interações entre os hidrogênios ácidos da água com os sítios analisados, confirmando a existência de ligações de hidrogênio. De posse dos presentes resultados é possível concluir que a água interage fortemente com estes compostos fosfatados por meio de ligações de hidrogênio, alterando suas propriedades físico-químicas. A presença do efeito de ressonância e repulsão eletrostática intramolecular

confere a estes compostos instabilidade termodinâmica, entretanto, observa-se que a carga negativa sobre o grupo fosfato repele eventual ataque nucleófilico pela água e dificulta a hidrólise, conferindo-lhes uma grande estabilidade cinética em solução aquosa. Embora o tempo de simulação da DMCP tenha sido relativamente curto em fase aquosa, o presente método foi eficaz na tradução dos fenômenos moleculares que ocorrem em solução, visto que, foi possível verificar a ocorrência de reações químicas, transferência de prótons e a existência de fortes interações do tipo ligação de hidrogênio

Para trabalhos futuros, sugere-se o estudo do efeito do solvente aquoso sobre os parâmetros eletrônicos do STP, dada a sua importância em processos bioquímicos e sua vasta aplicação tecnológica nos processos químicos e industriais. De modo a obter informações elementares para a química do tripolifosfato de sódio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS, P.W. & FRIEDMAN, R.S. *Molecular Quantum Mechanics*. 3 ed. New York, Oxford University Press, 1997.
- ALDER, B. J. & WAINWRIGHT, T. E. Phase transition for a hard sphere system. *Journal Chemical Physics*, vol. 27, pág. 1208, 1957.
- ALDER, B. J. & WAINWRIGHT, T. E. Studies in molecular dynamics. i. general method. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 31, n. 2, 1959.
- ALLEN, M. P. & TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*, Oxford University Press, New York, 1987.
- AGUIAR, A. S. N.; CAMARGO, A. J.; OLIVEIRA, S. S. Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. *Processos Químicos*, v. 3, p. 59, 2009.
- AGUIAR, A. S. N.; OLIVEIRA, S. S.; CAMARGO, A. J.; NAPOLITANO, H. B. Modelagem Molecular: Uma visão detalhada da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. In: OLIVEIRA, S. S. (org.). *Ciências Moleculares*. Goiânia: Universidade Estadual de Goiás, UEG, 2011. p. 45.
- BEEMAN, D. Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations. *Journal of Computational Physics*, v. 20, p. 130, 1976.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 234, de 19 de agosto de 2002. Regulamento técnico sobre aditivos utilizados segundo as boas práticas de fabricação e suas funções. *Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF*, 21 de agosto de 2002.
- BANACH, Marcin & MAKARA, Agnieszka. J. Thermal Decomposition of Sodium Phosphates. *Chem. Eng. Data*. 2011, 56, 3095-3099.
- BRANEN, A. L. et al. Food Phosphates. In: *Food Additives*. 2.ed. New York: Marcel Dekker, 2002. P 809-886.
- BARBOSA, W. P. Estudo do efeito da solvatação aquosa sobre os parâmetros geométricos da carbamazepina usando a dinâmica molecular de Car-Parrinello. *Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) - Universidade Estadual de Goiás, UEG, Anápolis/GO*, 2012.
- BORGES, A.W.F. Estudo da estrutura eletrônica do RuCl_2 e RuCl_3 em solução aquosa utilizando dinâmica molecular de Car-Parrinello. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual de Goiás. Anápolis. 2011.
- BERNARDINO, K. Aplicando ferramentas computacionais para entender a química: Tutorial GROMACS – Água. 2012.
- BURKERT, U. & ALLINGER, N. L. *Molecular Mechanics, Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington, D.C., 1982, 64-72.

BOSCHI, A. O; PEREZ, N. M; MELCHIADES, F. G. Avaliação Comparativa e Caracterização de Tripolifosfatos de Sódio. Comerciais. Laboratório de Revestimentos Cerâmicos – LaRC, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

BROW, R. K. Review: The structure of simple phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 263-264, p. 1-28, 2000.

COWLING, R.T & BIRNBOIM H.C. Incorporation of [³²P]orthophosphate into inorganic polyphosphates by human granulocytes and other human cell types. *J. Biol. Chem.* 269:9480–9485. 1994

CAR, R. & PARRINELLO, M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical Review Letters*, vol. 55, pág. 2471, 1985.

CARVALHO, I.; PUPO, M.T.; BORGES, A.D.L.; BERNARDES, L.S.C. Introdução a modelagem molecular de fármacos no curso experimental de química farmacêutica. *Quim. Nova*, v.26, p.428-438, 2003.

CORBRIDGE, D. E. C. "The crystal structure of sodium triphosphate, Na₅P₃O₁₀, phase I". *Acta Crystallographica* 13: 263, 1960.

CORBRIDGE, D. E. C & DAVIES, D. R. "The crystal structure of sodium triphosphate, Na₅P₃O₁₀, phase II". *Acta Crystallographica* 11: 315, 1958.

CORBRIDGE, D. E. C. *Em Phosphorus: An outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*; Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam, 1978.

CHECCHINATO, F. Influência das características físico-químicas do tripolifosfato de sódio na defloculação de suspensões cerâmicas, Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 2002.

CHECCHINATO, F. *et al*, Efeito da matéria orgânica e da hidratação no tripolifosfato de sódio em suspensões cerâmicas, 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis - SC, 2001.

CHIQUITO, A. J. & DE ALMEIDA, N. G., Junho, 1999. O potencial de lennard-jones: Aplicação à moléculas diatômicas. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 21, n. 2.

COLVIN, M. E.; EVLETH, E.; AKACEM, Y.; *J. Am. Chem. Soc.*1995, 117, 4357.

CAMARGO, A. J. Estudo Químico-Quântico Ab Initio e Semi Empírico de Compostos Inorgânicos e Orgânicos com Possíveis Aplicações Tecnológicas. Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

DELOS, J. B. Theory of electronic-transitions in slow atomic-collisions. *Reviews of Modern Physics*, v. 53, p. 287–357, 1981.

DE CARVALHO, V. M.C. Estudo da hidratação do paracetamol usando a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Goiás. Anápolis. 2013.

DOMINGOS, J. B. et al. A química dos ésteres de fosfato. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 26, n. 5, Oct. 2003.

DELOS, J. B.; THORSON, W. R.; KNUDSON, S. K. Semiclassical Theory of Inelastic Collisions. I. Classical Picture and Semiclassical Formulation. *Physical Review A*, v. 6, p. 709-720 1972.

DZIEZAK, J. D. (1990). Phosphates improve many foods. *Food Technology*, 80-92.

EHRENFEST, P. Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, v. 45, p. 455-457, 1927.

EDWARDS, J.W. & HERZOG, A.H. The Mechanism of formation of Sodium Triphosphate From Orthophosphate Mixtures. *J. Am. Chem. Soc.* 1957, 79, 3647-3650.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION - FDA. Food starch modified: code of federal regulation. Washington, 2007. (v. 3).

FISHER, E. B.; VAN WAZER, R. J. R.; Use of Organic in phosphorus compounds and its compounds, Interscience: New York, 1897, vol. 2, p. 1961.

FDA. U. S. Food and Drug Administration. Is something foshy going on? FDA Consumer Magazine, September 1993 Issue.

GIBSON, J. B. et al. Dynamics of radiation damage. *Physics Review*, vol. 120, pág. 1229, 1960.

GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G. L.; COCOCCIONI, M.; DABO, I.; DAL CORSO, A.; FABRIS, S.; FRATESI, G.; DE GIRONCOLI, S.; GEBAUER, R.; GERSTMANN, U.; GOUGOUSSIS, C.; KOKALJ, A.; LAZZERI, M.; MARTIN-SAMOS, L.; MARZARI, N.; MAURI, F.; MAZZARELLO, R.; PAOLINI, S.; PASQUARELLO, A.; PAULATTO, L.; SBRACCIA, C.; SCANDOLO, S.; SCLAUZERO, G.; SEITSONEN, A. P.; SMOGUNOV, A.; UMARI, P.; WENTZCOVITCH, R. M. Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, p. 395502, 2009.

HERR, W.; MEYER-SIMON, E. A Contribution to the reaction of Tripolyphosphate Formation. *J. Chem. Sci.* 1951, 6B, 462-463.

HOHENBERG, P.; KOHN, W; *Physical Review B*, v. 136, p. 864, 1964.

HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD - Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, v. 14, p. 33, 1996.

HUTTER, J.; TUCKERMAN, M. E.; PARRINELLO, M. Integrating the Car-Parrinello equations. III. Techniques for ultrasoft pseudopotentials. *Journal Chemical Physics*, vol. 102, pág. 859, 1995.

HYPERCUBETM, Inc. HyperChemTM Release 8.06, Copyright by HyperCubeTM, Inc. 2008.59

HOURANT, P. General Properties of the Alkaline Phosphates: Major Food and Technical Applications. *Phosphorus Research Bulletin*.15, 85-94, 2004.

IMPEY, R. W.; MADDEN, P.; McDONALD, I. R. Hydration and Mobility of Ions in Solution. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 87, p. 5071, 1983.

JACOB; R. F.; Estudo das propriedades das blendas de amido termoplástico e látex Tese (Doutorado em Ciências: Físico-Química) Instituto de Química de São Carlos (IQSC).2007.

JEFFREY, G. A. An introduction to Hydrogen Bond. Oxford University Press, Oxford, 1997.

JÚNIOR, E. H. Estudo teórico da evolução dinâmica de nanofios de ouro puro e com impurezas. 2009. IFUSP, Tese de Doutorado.

KOHN, W; SHAM, L. *Journals of the American Physical Society*, v.140, p. 1133, 1965.

KIRK-OTHMER. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Phosphoric acids and phosphates. 3rd ed. New York: John Wiley, 1982. Vol.17, p.426-472.

KIM, H.Y. et.al. Pharmaceutical composition or health food having antioxidizing activity comprising polyphosphate as an effective ingredient. International Application Published Under the Patent Corporation Treaty (PCT). World Intellectual Property Organization. WO 2004.

KULAEV, I. S.; VAGABOV, V. M.; KULAKOVSKAYA, T. V. *The Biochemistry of Inorganic Polyphosphates*. New York: John Wiley & Sons. P. 277, 2004.

KULAEV, I. S.; KULAKOVSKAYA, T. V. Polyphosphate and phosphate pump. *Annual Review of Microbiology*, v.54, p. 709-734, 2000.

KORNBERG, A.; RAO, N. N.; AULT-RICHÉ, D. Inorganic polyphosphate: A molecule of many functions. *Annual Review of Microbiology*, v.68, p. 89-125, 1999.

LEWARS, E. *Computational Chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*. 1ed., New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, Kluwer Academic Publishers.2004.

LANIGAN, R.S. Final Re'port on the safety assessment of sodium metaphosphate, sodium trimetaphosphate, and sodium hexametaphosphate. *International Journal of Toxicology*, n. 20, supl. 3, p. 75-89, 2001.

LAMPILA, L. E. 1992. Functions and uses of phosphates in the seafood industry. *Journal of Aquatic Food Product Technology*,1(3/4): 29-41.

LOUP VERLET. Computer "Experiments"on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159(1):98-103, July 1967.

LAUS, R.; LARANJEIRA, M. C. M.; MARTINS, A. O.; FÁVERE, V. T.; PEDROSA, R. C.; BENASSI, J. C.; GEREMIAS, R. (2006). Chitosan microspheres crosslinked with

tripolyphosphate used for the removal of the acidity, iron (III) and manganese (II) in water contaminated in coal mining. *Química. Nova*, São Paulo, v. 29, n. 1, Feb. 2006.

LEYHAUSEN G, ABTAHI M, KARBAKSCH M, SAPOTNICK A, GEURTSSEN W. Biocompatibility of various light-curing and one conventional glass-ionomer cement. *Biomaterials*; [S.l.]19:559-564, 1998.

LAASONEN, K. et al. Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. *Physical Review B*, v. 47, n. 16, p. 10142-10153, 1993.

LORENZ, B. et al. Anti-HIV-1 activity of inorganic polyphosphates. *J. Acquir. Immun. Defic. Syndr. Hum. Retrovirol.*, v.14, n. 2, p. 110-118, fev. 1997a.

LORENZ, B. et al. Changes in metabolism of inorganic polyphosphate in rat tissues and human cells during development and apoptosis. *Biochimica et Biophysica Acta*, v.1335,n. 1-2, p.51-60, abr. 1997b.

MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. Teoria do Funcional de Densidade. *Química Nova*, v. 18, p. 44, 1995.

MAIER, S.K.; SCHERER, S.; LOESSNER, M. J. Long-chain polyphosphate causes cell lysis and inhibits *Bacillus cereus* septum formation, which is dependent on divalent cations. *Applied and Environmental Microbiology*, v.65, n. 9, p. 3942-3949, set. 1999.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. *Semana: Ciências Agrárias, Londrina*, v. 31, n. 1, p. 137-156, jan./mar. 2010.

MCGILVERY, J.D.; SCOTT, A.E. The role of water in the formation of Sodium Triphosphate by Calcination. *Can. J. Chem.* 1954, 32, 1100-1111.

MARX, D. & HUTTER, J. *Ab Initio Molecular Dynamics – Basic Theory and Advanced Methods*. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.

MEYER, H. D & MILLER., W. H. Classical analog for electronic degrees of freedom in non-adiabatic collision processes. *Journal of Chemical Physics*, v. 70, p. 3214–3223, 1979.

MARX, D.; GROTEENDORST, J.; BLÜGEL, S. Publication series of the John Von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series. v. 83, p. 3171, 2006.

MACHADO, R. A. F.; BOTELHO, K. T.; CHECCHINATO, F.; CHECCHINATO, D. Análise estrutural do tripolifosfato de sódio. In: XIII CONEEQ – Congresso Nacional dos Estudantes de Engenharia Química, 2003, Maringá. Anais de resumos da mostra de iniciação científica do XIII CONEEQ. 2003. p. 123.

NAMBA, A. M; DA SILVA, V. B.; SILVA, C. H. T. P. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. *Eclética Química*, v. 33, p. 13, 2008.

NOSÉ, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, v. 52, p. 255, 1984a.

_____. Unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *Journal of Chemical Physics*, v. 81, p. 511, 1984b.

NETO, M. P. & NAKAMURA, V. Y. 2003. Uso de fosfatos em frutos do mar. *Tecno Carnes Expresso. Revista Nacional da Carne*, n° 320, ano XXVIII, Outubro, p. 110-113.

NOME, F. MACHADO, V. G. Compostos fosfatados ricos em energia. *Quím. Nova*, São Paulo, v.22, n.3, June, 1999. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421999000300013&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 13 Mar. 2014.

OLIVEIRA, Tatieli. P. Caracterização de Amidos de Rizomas do *Hedychium coronarium* (Lírio-do-brejo) In *Natura e Modificados por Fosfatação*. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Goiás. Anápolis.2012.

OLIVEIRA, R.C.M.T. Simulação por dinâmica molecular de óxidos alcalinos-terrosos. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos-UFSCar. 2006.

PEDROZA, L.S. Método de Monte Carlo utilizando cálculos de energia total *ab initio*. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. Instituto de Física. São Paulo. 2006.

PEREIRA, J.C.B. Estudo físico-químico do polifosfato de sódio visando sua aplicação em formulações para nutrição parenteral. 2007. Tese de Doutorado. Dissertação de mestrado para o programa de pós-graduação em ciências farmacêuticas–UFPE.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, v. 77, p. 3865-3868, 1996.

PETERSON, P. A.D. Cálculos *ab initio* de interações entre cd e bases nitrogenadas do DNA. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. Depto de Física dos materiais e mecânica. São Paulo. 2011.

PEREIRA, Luciane. D; ASCHERI, Diego. P.R. Efeitos do Tempo de Reação e da Concentração de Tripolifosfato de Sódio sobre a Fosfatação do Amido da Fruta-de-Lobo. *Revista Processos Químicos: Aplicações Tecnológicas do Polimorfismo em Farmacêutico*. Goiânia, p.116 - 121, 2010.

PEREIRA, Luciane D. Efeitos do Tempo de Reação e da Concentração de Tripolifosfato de Sódio sobre a Fosfatação do Amido da Fruta-de-Lobo. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Goiás. Anápolis.2011.

PASCUTTI, P. G. Introdução à Modelagem e Dinâmica Molecular. In: Pedro G Pascutti. (Org.). *Introdução à Modelagem e Dinâmica Molecular* v. 1, p. 1-38, 2002.

QUIMBY, T. O & MABIS, A. J. Analysis of Sodium Pyro- and Tripolyphosphate Mixtures. *Analytical Chemistry* 25 (12), p. 1814-1818, 1953.

RAPAPORT, D. C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, New York, NY, USA. 1996.

RINO, J. P. & STUDART, N. Um potencial de interação para o estudo de materiais e simulações por dinâmica molecular. *Química Nova*, Vol. 24, pág. 838, 2001.

RODRIGUES NETO, J. B. Mecanismos de defloculação de suspensões coloidais de argila, Florianópolis.1999.Tese de doutorado-Engenharia de Materiais- Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).natural; São Carlos, 2006, 102 p;

RIBEIRO D.V; TACHARD A.L.R.; MORELLI M.R. Influência da adição do pó de retífica em uma matriz de cimento de fosfato de magnésio - Parte II. 17° CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

RAHMAN, A. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. *Physical Review Letters A*, v. 136, p. 405, 1964.

REICHARDT, C.; *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VHC: Weinheim, Germany, 1988.

REIS, M. I. P.; DA SILVA, F. C.; ROMEIRO, G. A.; ROCHA, A. A.; FERREIRA, V. F. Deposição Mineral em Superfícies: Problemas e Oportunidades na Indústria do Petróleo. *Rev. Virtual Quim.*, 2011, 3 (1), 2-13.

ROSSETO, R.; SANTOS, C. M. A.; GALEMBECK, F. Hydrous non-crystalline phosphates: Structure, function and a new white pigment. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.17, n.8, p. 1465-1472, 2006.

SCHRODER, H. C. et al. Polyphosphate in bone. *Biochemistry*, Moscou, v. 65, n. 3, p. 296-303, 2000.

SCHNEE, R. 2004. Budenheim Phosphates for Seafood Processing. *Chemische Fabrik Budenheim*, 11 p.

SHREVE, R. NORRIS, BRINK JR., JOSEPH A. *Indústrias de processos químicos*. 4ª edição. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A, 1997. p. 217-232.

STILLINGER, F. H.& RAHMAN, A.; Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 60:1545-1557, 1974.

SPRIK, M. Computer simulation of the dynamics of induced polarization fluctuations in water. *Journal of Physical Chemistry*, v. 95, p. 2283-2291, 1991.

STADING, M.; RINDLAV-WESTLING, A., GATENHOLM P.; Humidity-induced structural transitions in amylase and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*; v. 45, p.209-217, 2001.

SWOPE, W. C.; ANDERSEN, H. C.; BERENS, P. H.; WILSON, K. R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 76, p. 637, 1982.

SCHERER, C. *Métodos Computacionais da Física*. São Paulo. 2005.

TROOST, S. Crystal Growth of sodium tripolyphosphate hexahydrate from aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth* 13/14 (1972) 449-453.

- TEICHER, H. 1999. Aplicação de fosfatos em carnes, aves e produtos marinhos. *Revista Aditivos & Ingredientes*, 5(nov./dez.): 37-40.
- TUCKERMAN, M. E. & PARRINELLO, M.; Integrating the Car-Parrinello equations. II. Multiple time scale techniques. *Journal of Chemical Physics*, v. 101, p. 1316, 1994.
- TUCKERMAN, M. E. & PARRINELLO, M. Integrating the Car-Parrinello equations. I. Basic integration techniques. *Journal Chemical Physics*, vol. 101, pág. 1302, 1994.
- TANGNEY, P. On the theory underlying the Car-Parrinello method and the role of the fictitious mass parameter. *The Journal Chemical Physics*, v. 124, p. 044111, 2006.
- TOLEDO, M. E. Estudo das propriedades estruturais da curcumina no vácuo usando Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Goiás. Anápolis. 2013.
- VICIANO, F.; SÁNCHEZ, E.; ORTS, M.J.; BOU, E. Controle de qualidade dos tripolifosfatos sódicos empregados na fabricação de engobes e esmaltes, *Cerâmica Industrial*, v. 5, n. 4, julho/agosto, p. 18-25, 2000.
- VANDERBILT, D. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review B*, v. 32, n. 12, p. 8412-8415, 1985.
- VINEYARD, G. H.; GIBSON, J. B.; GOLAND, A. N.; MILGRAM, M.; Dynamics of radiation damage. *Physics Review*, vol. 120, pág. 1229, 1960.
- VERLET, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, v. 159, p. 98, 1967.
- VERLET, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlation Functions. *Physical Review*, v. 165, p. 201, 1968.
- WFM - Whole Foods Market. Phosphates. Available in: <http://www.wholefoodmarket.com/healthinfo/phosphates.html> - access in 20/01/14.
- WATTANCHANT, S.; MUHAMMAD, K.; HASHIM, D.; RAHMAN, R.A. Effect of crosslinking reagents and hydroxypropylation levels on dualmodified sago starch properties. *Food Chemistry*, 80, p. 463-471, 2003.
- WHITE, D. J.; GERLACH, R.W. Anticalculus effects of a novel, dual-phase polypyrophosphate dentifrice: Chemical basis, mechanism and clinical response. *The Journal of Contemporary Dental Practice*, v.1, n. 4, 2000.
- ZETTLEMOYER, A. C. & SCHNEIDER, C. H. The Hydration of Sodium Triphosphate. *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (16), pág 3870-3871, 1956.