



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
CENTRO CIÊNCIAS NATURAIS E HUMANAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS
E MATERIAIS AVANÇADOS



Termodinâmica de sistemas fullerênicos em soluções

Cleiton Domingos Maciel

Orientador: Eudes Eterno Fileti

30/09/2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
CENTRO CIÊNCIAS NATURAIS E HUMANAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS
E MATERIAIS AVANÇADOS**

Termodinâmica de sistemas fullerênicos em soluções

Cleiton Domingos Maciel

Orientador: Eudes Eterno Fileti

30/09/2009

Dissertação de mestrado apresentada à Comissão Examinadora do curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, como requisito parcial para obtenção de título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados.

Ficha catalográfica produzida pela Biblioteca da Universidade Federal do ABC

MACIEL, Cleiton Domingos

Termodinâmica de sistemas fullerênicos em soluções / Cleiton Domingos Maciel — Santo André: Universidade Federal do ABC, 2009.

64 f. 29 cm

Orientador: Eudes Eterno Fileti

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas, Programa de Pós-graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2009.

Referencias Bibliográficas: f. 53 - 60

1. Matéria condensada - Física 2.Fullerenos 3.Fulleneróis I. FILETI, Eudes Eterno II. Universidade Federal do ABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas, Programa de Pós-graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2009. III. Título.

CDD 530.412

Dissertação submetida à Pró-Reitoria de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados.

Cleiton Domingos Maciel

Termodinâmica de sistemas fullerênicos em soluções

Aprovado em 30 de setembro de 2009.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Eudes Eterno Fileti

Instituição: Universidade Federal do ABC

Ass.: _____

Prof. Dr. Tertius Lima da Fonseca

Instituição: Universidade Federal de Goiás

Ass.: _____

Prof. Dr. Erick Leite Bastos

Instituição: Universidade Federal do ABC

Ass.: _____

Agradecimentos

Os meus sinceros agradecimentos:

Em especial ao professor Eudes Fileti pela ótima orientação e dedicação ao desenvolvimento do meu trabalho de mestrado, sempre me ajudando em todos os momentos.

À toda a minha família, em especial aos meus pais e minha irmã, que sempre apoiaram as minhas escolhas durante toda a minha vida.

Aos demais familiares, por sempre acreditarem no meu potencial e também pelo apoio.

Aos antigos amigos que, mesmo longe, sempre torceram pelo meu sucesso.

Aos novos amigos, por proporcionarem momentos felizes e pela grande amizade.

Às amizades colhidas na pós-graduação da UFABC, que sempre me proporcionaram belos momentos de alegria, motivação, solidariedade, tornando os meus dias melhores na universidade.

Aos meus professores do Instituto de Física da USP pela formação durante a graduação e por terem recomendado a minha vinda para a UFABC.

Aos meus professores do programa de pós-graduação em Nanociências e Materiais Avançados da UFABC pelo apoio e dedicação e pelo enriquecimento acadêmico.

Às agência de fomento CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro.

À Universidade Federal do ABC pelas condições de trabalho.

Dedico este trabalho aos meus pais, Sr. Ivanildo e dona Maria José e minha irmã Érika pelo apoio incondicional.

Conteúdo

Resumo.....	8
Abstract.....	9
Divulgação deste trabalho.....	10
1. Introdução.....	11
2. Conceitos básicos.....	13
2.1. Solvatação.....	13
2.2. Energia livre.....	13
2.2.1. A energia livre de Helmholtz.....	14
2.2.2. A energia livre de Gibbs.....	15
2.3. Ligações de hidrogênio.....	16
2.4. Efeito hidrofóbico.....	17
3. Metodologia.....	18
3.1. Dinâmica Molecular.....	18
3.2. Função de distribuição radial e número de coordenação.....	21
3.3. Deslocamento quadrático médio (MSD).....	23
3.4. Funções de autocorrelação da velocidade.....	24
3.5. Integração termodinâmica.....	25
3.6. Potenciais <i>soft-core</i>	27
4. Resultados e Discussões.....	28
4.1 Solvatação do C_{60}	28
4.1.1. Motivação.....	28
4.1.2. Detalhes da simulação.....	28
4.1.3. Análise: Estrutura da solvatação do C_{60}	29
4.1.4. Análise: Dinâmica da solvatação do C_{60}	35
4.1.5. Análise: Energia livre de transferência do C_{60}	38
4.2 Solvatação do $C_{60}(OH)_{24}$	41
4.2.1. Motivação.....	41
4.2.2. Detalhes da simulação.....	42
4.2.3. Análise: Estrutura da solvatação do $C_{60}(OH)_{24}$	43
4.2.4. Análise: Dinâmica de solvatação do $C_{60}(OH)_{24}$	46
4.2.5. Análise: Energia livre de transferência do $C_{60}(OH)_{24}$	49
5. Conclusões.....	52
6. Bibliografia.....	54
Apêndices.....	62

Resumo

Neste trabalho, apresentamos um estudo computacional do processo de solvatação do fullereno C_{60} e seu derivado hidroxilado, o fullerenol $C_{60}(OH)_{24}$ em meio aquoso e solventes orgânicos, usando simulações de dinâmica molecular clássica.

Diversos conjuntos de parâmetros para o potencial de interação de Lennard-Jones têm sido utilizados em simulações do fullereno em solução e em ambientes biológicos, porém, nenhum desses conjuntos de parâmetros até o momento foi criticamente avaliado e validado. Simulações de dinâmica molecular combinadas com o método de integração termodinâmica foram empregadas para simular a transferência de uma molécula C_{60} entre dois líquidos orgânicos (benzeno e o etanol) usando diferentes modelos atomísticos de potenciais. Observamos que a análise das propriedades estruturais e dinâmicas não é decisiva para a escolha do modelo de potencial que reproduza as propriedades termodinâmicas do C_{60} de maneira mais realística. Desta forma, calculamos a energia livre de transferência a fim de validar quais os conjuntos de potenciais atomísticos mais adequados para reprodução das propriedades termodinâmicas por comparação dos resultados obtidos com as medições experimentais da solubilidade do C_{60} em solventes orgânicos.

Na segunda etapa do trabalho, investigamos as propriedades estruturais, dinâmicas e termodinâmicas do derivado hidroxilado do C_{60} , o fullerenol $C_{60}(OH)_{24}$. Não existem ainda para este sistema investigações computacionais em meio condensado. Comparamos os resultados obtidos na análise da mudança da estrutura local do solvente para os dois solutos através da função de distribuição radial onde encontramos um valor de médio de 63 e 48 moléculas de água na primeira camada de solvatação do C_{60} e $C_{60}(OH)_{24}$, respectivamente. Analisamos também a formação de ligações de hidrogênio na superfície do fullerenol e a água, bem como também o tempo de vida médio dessas ligações, na interface com o soluto e o no *bulk* líquido. As propriedades dinâmicas foram investigadas através do cálculo do coeficiente de difusão e de sua função de autocorrelação da velocidade. Por último, obtivemos a energia livre de transferência padrão de Gibbs que permitiu traçar um paralelo entre o comportamento termodinâmico do fullerenol com o seu correspondente fullereno.

Palavras chave: fullerenos, fullerenóis, solvatação, energia livre, dinâmica molecular.

Abstract

In this work, we present a computational study of the solvation process of the C_{60} fullerene and its hydroxylated derivate, the fullerenol $C_{60}(OH)_{24}$, in aqueous environment and organic solvents, using classical molecular dynamics simulations.

Diverse sets of parameters to the Lennard-Jones interaction potential have been utilized in simulations of fullerenes in solutions and biological environments, however, none of these sets of parameters were assessed and critically validated until the moment. Molecular dynamics simulations combined with thermodynamic integration methods were employed to simulate the transference of the fullerene molecule between two organic liquids (benzene and ethanol) by using different atomistic models of potentials. We observed that the analysis of the structural and dynamical properties is not decisive to choose of potential model to reproduce the thermodynamic properties of C_{60} in a realistic way. Thus, we calculated the free energy of transfer in order to validate what the sets of atomistic potentials are more appropriate to reproduce the thermodynamic properties by comparing the obtained results with the experimental measurements of solubility of C_{60} in organic solvents.

In the second part of this work, we investigate the structural, dynamical and thermodynamical properties of the hydroxylated derivate of the C_{60} fullerene, the $C_{60}(OH)_{24}$ fullerenol. There are no computational investigations in condensed medium. For this system, we compared the obtained results through the analysis of the local structure change of solvent for the two solutes from the radial distribution function where we found an average value of 63 and 48 water molecules in the first hydration shell of C_{60} and $C_{60}(OH)_{24}$, respectively. We also analyzed the formation of hydrogen bonds between the surface of fullerenol and water as well as the lifetime of these bonds in the interface with the solute and in the liquid bulk. The dynamical properties were investigated from the diffusion coefficient and its velocity auto correlation function. Finally, we obtained the standard Gibbs free energy of transfer which allowed us compare the thermodynamical behavior of the fullerenol with its corresponding fullerene.

Keywords: fullerenes, fullerenols, solvation, free energy, molecular dynamics.

Divulgação deste trabalho

Parte dos resultados apresentados nesse trabalho foi publicada no *Journal of Physical Chemistry B* (vol. 113, pag. 7045, 2009).

Além disso , resultados parciais foram apresentados nos eventos:

- XI Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica (EBEE, Uberlândia-MG, 2008);
- VII Encontro Nacional da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat, Guarujá-SP, 2008);
- XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada (ENFMC, Águas de Lindóia-SP, 2009),
- 4th International Symposium in Advanced Materials and Nanostructures (IV ISAMN, Santo André-SP, 2009);
- Escola de Inverno de Química e Física Computacionais em Nanoescala (Winter School of Computational Chemistry and Physics on the Nanoscale, Ouro Preto-MG, 2009).

1. Introdução

Nos últimos anos, novos materiais à base de carbono têm sido descobertos e rapidamente inseridos em importantes aplicações tecnológicas e em ciência fundamental.¹⁻³ Dentre estes novos materiais, os fullerenos e seus derivados formam uma classe de moléculas carbonáceas quem tem despertado interesse da comunidade acadêmica por apresentar propriedades diferenciadas.²⁻⁴

Os fullerenos, descobertos no ano de 1985,⁵ são estruturas fechadas e estáveis, de escala de tamanho nanométrico e formadas apenas por átomos de carbono.^{2,3,6} O representante mais estável e abundante é o fullereno C_{60} . A sua descoberta motivou grande interesse de áreas interdisciplinares da ciência devido à vasta gama de potenciais aplicações.⁷⁻¹⁴ Atualmente, o uso biomédico de fullerenos tem sido uma das aplicações mais promissoras, devido ao fato do C_{60} ser uma gaiola oca e um possível hospedeiro para fármacos.^{7,8,14,15} Entretanto, o C_{60} possui forte caráter hidrofóbico, e reduzida solubilidade em meios polares, como a água.^{16,17} A hidrofobicidade do C_{60} constitui um problema, considerando que o ambiente natural das principais aplicações biomédicas é o meio aquoso.¹⁸⁻²¹ Grande esforço de experimentalistas e teóricos tem sido direcionado para sintetizar e modelar soluções aquosas estáveis de fullerenos.^{16,22-24}

Para contornar o problema de hidrofobicidade do C_{60} , fullerenos funcionalizados passaram a ser sintetizados e utilizados.^{6,12,25} A solubilidade de fullerenos modificados em meio polar amplia o leque de aplicações de sistemas fullerênicos em meio condensado.²⁶⁻²⁸ O uso de grupos hidroxilados anexados no C_{60} dá origem à uma nova classe de fullerenos denominados de fullerenois $C_{60}(OH)_n$. O grau de solubilidade em água destas moléculas está relacionado com o número dos grupos OH presentes na superfície de carbono.²⁵

Neste trabalho, investigamos os modelos de potenciais de interação mais utilizados nas simulações do C_{60} . Selecionamos ao total, seis conjuntos de parâmetros Lennard-Jones (LJ) e simulamos as propriedades estruturais, dinâmicas e energéticas do fullereno C_{60} em meio aquoso e em solventes orgânicos, com o objetivo de avaliar e validar os conjuntos de parâmetros atomísticos do fullereno em corrente uso na literatura na tentativa de obtenção de modelos confiáveis para os potenciais de interação do C_{60} .^{22,29,30}

Este estudo compreende também uma investigação comparativa entre o C_{60} e o seu derivado hidroxilado mais estável, o $C_{60}(OH)_{24}$, em solução aquosa e em solventes orgânicos (benzeno e etanol). Nesta etapa, analisamos as mesmas propriedades citadas para o C_{60} estabelecendo uma análise comparativa entre as duas estruturas a fim de compreender, de maneira indireta, o papel das hidroxilas.³¹

Os resultados apresentados nesta dissertação são de grande importância para futuras investigações de sistemas fullerênicos. Atualmente, vários trabalhos têm investigado a interação de fullerenos com o meio biológico, tanto no nível experimental quanto no nível teórico, através de simulações computacionais. O sucesso dos cálculos computacionais depende da escolha de potenciais adequadamente parametrizados para reprodução adequada das interações entre C_{60} e o meio através do cálculo computacional.

Este trabalho está estruturado da seguinte forma: No próximo capítulo apresentamos alguns conceitos fundamentais. Em seguida, descrevemos a metodologia empregada, apresentando com maiores detalhes a dinâmica molecular. Os capítulos seguintes discutirão os processos de solvatação do fullereno e do fullerenol. Por fim, apresentamos nossas conclusões e a bibliografia utilizada.

2. Conceitos básicos

Neste capítulo, serão discutidos alguns conceitos básicos comumente estudados nas principais investigações de propriedades estruturais e termodinâmicas de sistemas moleculares solvatados.

2.1. Solvatação

A definição formal de solvatação está relacionada com a transferência de uma molécula em fase gasosa para a fase líquida.^{32,33} O termo solvatação, além disso, se refere à associação de moléculas de solvente em torno de moléculas de soluto, formando camadas, onde as interações intermoleculares entre as moléculas do solvente são mais intensas.³⁴ Estas camadas são conhecidas como camadas de solvatação³² e a sua formação resulta das interações intermoleculares que surgem entre tal soluto e suas moléculas de solvente adjacentes.³²

Quando o solvente é a água, a primeira camada de moléculas em torno do soluto é conhecida por primeira camada de hidratação. Nesta região, as moléculas de água têm pouca mobilidade em comparação às moléculas de solvente do *bulk*. Este efeito se propaga pelas camadas seguintes. Na segunda camada, as moléculas podem rotacionar e trocar de posição com o *bulk*. Na terceira camada as moléculas possuem maior mobilidade do que na camada anterior e assim por diante.

A solvatação envolve diferentes tipos de interações intermoleculares, como as ligações de hidrogênio, que ocorrem em diferentes solventes polares como a água. A condição para que moléculas apolares se dissolvam em solventes como a água é o aumento da energia livre. A energia liberada quando moléculas interagem com as moléculas do solvente é chamada de energia livre de solvatação.³²

2.2. Energia livre

Em termodinâmica, a energia livre representa a quantidade de energia que pode ser extraída de um sistema e transformada em trabalho útil. As diferenças de energia livre

podem ser obtidas em condições termodinâmicas distintas. Nesta seção, discutiremos duas importantes classes de energia livre.³⁵

2.2.1. A energia livre de Helmholtz

O critério entrópico sobre espontaneidade de processos termodinâmicos não é aplicável em sistemas com temperatura constante, porque nestas condições o sistema não está isolado, pois deve estar conectado a um reservatório de temperatura.³⁵⁻³⁷ Desta forma, outro critério deve ser empregado para determinar a espontaneidade de processos que ocorram para sistemas com volume e temperatura constantes. Analisando a primeira lei da termodinâmica^{35,37,38}

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2.1)$$

onde $\delta W = -P_{ext}dV$ e $dV = 0$ (volume constante), então o trabalho é nulo ($\delta W = 0$). Rearranjando os termos e considerando a equação da entropia, teremos a relação:

$$dU \leq TdS \quad (2.2)$$

Se V e T são constantes, a relação pode ser escrita

$$d(U - TS) \leq 0 \quad (2.3)$$

uma nova função de estado termodinâmica pode ser definida a partir da relação 2.3. Esta nova função de estado é a energia livre de Helmholtz.^{35,37,38}

$$F = U - TS \quad (2.4)$$

Em um sistema com V e T constantes, temos $dF \leq 0$. Esta equação é análoga ao critério de espontaneidade baseada na entropia. A energia livre de Helmholtz diminui ao mínimo quando então o sistema atinge o equilíbrio. Na situação de equilíbrio, temos $dF = 0$. Para uma mudança isotérmica de um estado para outro, a energia livre será dada por

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (2.5)$$

Na expressão 2.5 para a energia livre de Helmholtz, notamos que se $\Delta U < 0$ e $\Delta S > 0$, a contribuição para a energia livre é negativa. A energia de Helmholtz representa a tendência de um sistema diminuir sua energia e aumentar sua entropia. Como temos $T\Delta S$, o sinal de ΔU é mais importante em baixas temperaturas, e o sinal de ΔS é mais importante em temperaturas maiores.

2.2.2. A energia livre de Gibbs

A variação total de entropia de um sistema é a soma da variação de entropia do sistema e as variações de entropia da vizinhança. Para processos que ocorrem sob pressão e temperatura constantes, a variação de entropia é dada por $\Delta S_{viz} = -\Delta H/T$. Sabendo que a entropia total é $\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{viz}$, a entropia total pode ser escrita como:^{35,37,38}

$$\Delta S_{tot} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} \quad (2.6)$$

Introduzimos a energia livre de Gibbs, onde G é definido como

$$G = H - TS \quad (2.7)$$

que assim como F , também é uma função de estado. Para um processo que ocorre à temperatura constante, a variação de energia livre será dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.8)$$

onde o sinal negativo significa que um aumento na entropia total corresponde a uma diminuição na energia livre. Desta forma, à temperatura e pressão constantes, a direção da mudança espontânea é a direção da diminuição da energia livre.

Analisando os valores de ΔH , ΔS e T na equação 2.8, uma condição para que tenhamos ΔG negativo é um alto valor negativo de ΔH . Altos valores negativos de ΔH correspondem a um aumento na entropia das vizinhanças. Entretanto, $\Delta G < 0$ também pode ocorrer mesmo se ΔH for positivo (reação endotérmica), desde que o termo $T\Delta S$ seja alto e positivo. O critério para equilíbrio é $\Delta S_{tot} = 0$. A condição de equilíbrio de um processo à temperatura e pressão constantes é dada por $\Delta G = 0$.

As leis da termodinâmica determinam a direção dos processos espontâneos, assegurando que se um grande número de interações está envolvido, portanto, a direção do processo sempre apontará na direção de máxima entropia. A espontaneidade de um processo é a evolução temporal de um sistema no qual a energia livre é liberada, normalmente em forma de calor, e o sistema tende a alcançar o estado de energia termodinamicamente mais estável.^{35,37,38}

2.3. Ligações de hidrogênio

A ligação de hidrogênio é definida como uma interação atrativa que ocorre quando um átomo de hidrogênio covalentemente ligado a um átomo eletronegativo, conhecido por doador de hidrogênio, forma uma segunda ligação com outro átomo também eletronegativo, como o nitrogênio, oxigênio e o flúor. Estes três representantes eletronegativos são aceitadores de ligações de hidrogênio, e esta segunda ligação é caracterizada como ligação de hidrogênio.^{32,34}

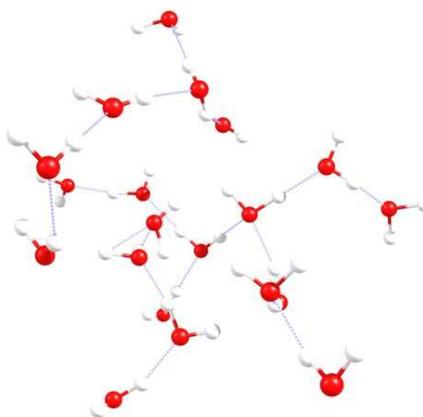


Figura 2.1. Ligações de hidrogênio entre moléculas de água.

Esta configuração pode se estender por toda a estrutura do líquido, pois a água pode realizar até quatro ligações de hidrogênio com as moléculas vizinhas, onde duas ligações ocorrem através dos pares de elétrons e as outras duas através dos hidrogênios.

Em líquidos, é recorrente a existência de grupos com um átomo de hidrogênio ligado a outro átomo com maior eletronegatividade. Normalmente, líquidos com essa característica possuem o ponto de ebulição diferenciado. Isso ocorre devido à existência de ligações de hidrogênio.^{32,34} As ligações de hidrogênio são responsáveis pelo alto ponto de ebulição e

fusão da água. O líquido de água possui alto ponto de ebulição, fusão e viscosidade que se comparam a outras moléculas que não interagem através de ligações de hidrogênio. O motivo dessa característica da água é porque há certa dificuldade para quebrar as ligações.

2.4. Efeito hidrofóbico

Espécies apolares tendem a se agregarem em solução aquosa com reconstituição da estrutura original da água.^{39,40} Do ponto de vista energético, a agregação de moléculas apolares quando dissolvidas em água é favorável, podendo ocorrer a expulsão de algumas moléculas deste solvente.^{39,41} De maneira geral, a introdução de moléculas ou grupos apolares em qualquer solvente de caráter polar provocará uma redução dos graus de liberdade das moléculas vizinhas ao soluto.³² Este fenômeno está associada ao efeito hidrofóbico.^{39,41}

O efeito hidrofóbico tem importância em um grande número de aplicações, com destaque na criação de microemulsões para produção de novos materiais, ou mesmo em estudos de estruturas de proteínas em solução.^{39,42} É uma manifestação de uma desfavorável energia livre de solvatação.⁴⁰ Este efeito é multifacetado, dependente da natureza das moléculas hidrofóbicas e se a hidratação ocorre em unidades individuais ou se o soluto hidrofóbico se agrega com outras moléculas formando estruturas maiores.^{39,41} Do ponto de vista termodinâmico, existem vários fatores que ainda não são completamente compreendidos sobre o efeito hidrofóbico. Para compreensão de algumas características termodinâmicas relevantes deste efeito, podemos tomar como exemplo a solvatação de uma espécie hidrofóbica hipotética.

A energia livre de transferência de um soluto apolar de um estado de referência (meio orgânico, por exemplo) para uma solução aquosa, em condições ambientes, é escrita segundo a relação

$$\Delta G_{trn} = \Delta H_{trn} - T\Delta S_{trn} \quad (2.9)$$

A entalpia de transferência da solução orgânica para o meio aquoso é um termo que pode ser desconsiderado, pois as interações entálpicas nestes dois ambientes são aproximadamente iguais. A entropia é negativa e a água tende a formar gaiolas ordenadas em torno da molécula apolar.⁴³ Este fenômeno leva à diminuição na entropia.

3. Metodologia

Para o estudo computacional dos processos de solvatação, em termos da estrutura, dinâmica e energética do sistema, nossa metodologia se baseou em simulações de dinâmica molecular clássica. A dinâmica molecular é um método extensivamente empregado em simulações computacionais de propriedades termodinâmicas e é amplamente aceito pela comunidade científica. Neste capítulo, descreveremos a estrutura deste método. Discutiremos também a fundamentação do cálculo da diferença de energia livre segundo o método da integração termodinâmica e os detalhes técnicos mais importantes relacionados tanto à simulação propriamente dita quanto às análises das propriedades.

3.1. Dinâmica Molecular

Dinâmica molecular é um método baseado na integração das equações de movimento, gerando várias configurações diferentes de posição e velocidade para cada partícula do sistema considerado. A trajetória de cada partícula é obtida mediante a solução da equação diferencial de movimento clássica de Newton.^{44,45}

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = - \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} U_{tot}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) \quad (3.1)$$

onde $i = 1, 2, \dots, N$, m_i é a massa do átomo i , r_i é a posição deste átomo e U_{tot} é a energia potencial total que depende das posições dos átomos. O modelo que descreve a energia potencial é um detalhe fundamental da simulação, pois as interações inter e intramoleculares entre os átomos são derivadas deste modelo.⁴⁶

Os modelos para o potencial de interação consistem de uma forma analítica e de um conjunto de parâmetros característicos de cada sistema molecular a ser simulado e são chamados campos de força. Neste trabalho, empregados o campo de força OPLS (*Optimized Potential for Liquid Simulations*).⁴⁶⁻⁴⁸ Este é sem dúvida um dos campos de força mais adequado para simulações de líquidos e solventes em geral.^{46,48} Existem duas variantes deste campo de força, OPLS-UA *united-atoms* e OPLS-AA *all-atoms*.⁴⁸ O primeiro tipo utiliza um modelo de átomos unidos, onde o número de sítios de interação é menor que no

modelo *all-atoms*,⁴⁸ onde todos os sítios são considerados. O modelo de átomos unidos é computacionalmente menos custoso, no entanto, algumas propriedades têm resultados mais realísticos quando todos os átomos são explicitamente considerados.⁴⁹

Nos campos de força, a energia total é escrita em função da contribuição das interações ligadas (intramoleculares) e interações não ligadas (intermoleculares). As interações ligadas compreendem, basicamente, o estiramento de ligações, abertura angular e os termos torsionais. Cada um destes componentes contribui para a energia total do campo de força e a forma analítica de cada contribuição é escrita de acordo com alguma aproximação. Os estiramentos de ligações são escritos utilizando a aproximação do potencial harmônico. Da mesma forma, nas deformações angulares a mesma aproximação também é utilizada. As contribuições dos termos torsionais também são consideradas na composição da energia total. A forma analítica para estes potenciais são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Formas analíticas do campo de força para descrição das interações ligadas e não ligadas.

Interações ligadas	
Estiramento de ligações	$U_{lig}(r) = \frac{k}{2}(r - r_0)^2$
Deformação angular	$U_{ang}(\theta) = \frac{k}{2}(\theta - \theta_0)^2$
Termo de torsão	$U_{dih}(\phi) = \sum_{n=0}^N k_{dih}(1 + \cos(n\phi - \phi_0))^2$
Interações não ligadas	
van der Waals	$U_{vdW}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$
Coulomb	$U_{coul} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$

Em um sistema molecular, os átomos interagem através de forças eletrostáticas, forças atrativas à longas distâncias e repulsivas à curtas distâncias.^{44,50} Para modelar essas interações, várias formas analíticas para os potenciais foram propostas. A forma mais empregada é o potencial de Lennard-Jones⁵¹ (LJ), comum em simulações de líquidos.⁵¹ As formas analíticas do potencial LJ U_{vdW} e do termo coulombiano U_{coul} são representados na Tabela 3.1. As constantes ε e σ são o poço de potencial e o diâmetro de colisão, q_i e q_j são

cargas eletrostáticas dos átomos i e j , r_{ij} é a distância entre os átomos e ε_0 é a constante dielétrica do meio.

No modelo LJ, o termo r^{-6} visa descrever as interações atrativas enquanto que, o termo r^{-12} do potencial é um termo repulsivo que opera à pequenas distâncias. Em curtas distâncias, a energia de interação entre dois átomos tem um grande crescimento, (tende ao infinito próximo de zero), variando proporcionalmente com o inverso da distância. A convergência do potencial eletrostático pode provocar problemas quando são usadas condições periódicas de contorno, podendo ser corrigidos com a técnica de somatória de Ewald.^{52,53}

Como mencionado anteriormente, as forças em dinâmica molecular são responsáveis pela descrição do movimento dos átomos durante a simulação e são obtidas a partir de uma função de energia potencial. Os potenciais intermoleculares são escritos matematicamente a partir das equações de Hamilton para cada partícula que compõe o sistema. A equação 3.2 é um exemplo de função potencial intermolecular de um sistema com N partículas.

$$U = \sum_i u_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (3.2)$$

Nesta equação, o primeiro termo representa uma interação de natureza externa. O segundo termo representa uma interação de pares de partículas. Isto significa que para um sistema de três moléculas A, B e C, a energia potencial será $U = U_{AB} + U_{AC} + U_{CA}$, onde U_{AB} é calculada como se a molécula C não estivesse presente. Contudo, a presença da molécula C afeta a interação entre as duas outras, logo, deve haver uma correção de três (ou mais corpos), tal que $U = U_{AB} + U_{AC} + U_{CA} + U_{ABC}$. Assim, o terceiro termo representa um potencial para três partículas.

A partir do quarto termo, as contribuições tornam-se muito pequenas para o potencial quando comparados aos segundos e terceiros termos. O terceiro termo é de difícil obtenção e geralmente não é computado nos cálculos, sendo importante apenas em casos atípicos. Deste modo, um sistema que geralmente é de muitos corpos, passa a ser representado de forma aproximada por um potencial de dois corpos.

Outro método que pode ser empregado para o estudo de sistemas solvatados é a dinâmica estocástica ou dinâmica de Langevin, que adiciona termos de fricção e de ruído na equação de movimento de Newton para um dado sistema.

$$m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = +F_i\{x_i(t)\} - \gamma_i \frac{dx_i(t)}{dt} m_i + R_i(t) \quad (3.3)$$

Na dinâmica estocástica, a força sobre uma partícula é escrita em função de três componentes. O primeiro termo da equação 3.3, $(F_i\{x_i(t)\})$ representa as interações da molécula de soluto i com as demais moléculas do solvente. A segunda contribuição $(-\gamma_i \frac{dx_i(t)}{dt} m_i)$ surge do movimento do soluto através do solvente e é equivalente ao arrasto sobre o soluto em função da presença do solvente. Esta força é proporcional à velocidade do soluto, onde a constante de proporcionalidade é o coeficiente de fricção. O termo γ^{-1} é o intervalo de tempo necessário para o soluto perder a memória de sua velocidade inicial. A terceira contribuição $(R_i(t))$ é um termo de ruído, devido às flutuações aleatórias causadas pelas interações com o solvente. A modelagem estocástica pode ser utilizada para simular sistemas solvatados, reduzindo o tempo computacional da simulação, e assim, permitindo que simulações mais longas sejam realizadas.⁴⁴

3.2. Função de distribuição radial e número de coordenação

A função de distribuição radial (RDF, do inglês *radial distribution function*) é uma ferramenta útil para o estudo das propriedades estruturais de sistemas atômicos e moleculares, como líquidos por exemplo. A RDF é uma função que descreve como a densidade de matéria varia em função da distância de um ponto de referência do sistema, com dependência da separação interatômica média r entre os átomos e diversas propriedades podem ser extraídas do seu cálculo.⁵⁴

Formalmente, a RDF fornece a probabilidade de encontrar um par de partículas a uma distância r entre si em relação ao sistema com a distribuição do gás ideal. Para o seu cálculo, tomamos uma camada esférica de espessura δr a uma distância r do átomo de referência tem seu volume dado por:

$$V = \frac{4}{3}\pi(r + \delta r)^3 - \frac{4}{3}\pi r^3 \approx 4\pi r^2 \delta r \quad (3.4)$$

Sabendo que o número de partículas por unidade de volume é ρ , então o número total de partícula na camada esférica $N(r)$ é obtido através da relação:

$$N(r) = 4\pi\rho r^2 \delta r, \rho = N/V \quad (3.5)$$

onde o número de átomos é diretamente proporcional a r^2 .⁴⁴ Matematicamente, a função de distribuição radial é calculada usando:

$$G(r) = \frac{N(r)}{4\pi\rho r^2 \delta r} \quad (3.6)$$

onde $G(r)$ é a RDF, $N(r)$ é o número médio de átomos em uma camada de largura δr à uma distância r e ρ é a densidade atômica média. O cálculo da RDF é realizado sobre a média de todos os átomos que compõe o sistema. Integrando esfericamente, é possível obter o número de moléculas que se distribui radialmente em torno da molécula de referência

$$N(r) = 4\pi \frac{N}{V} \int_0^r G(r) r^2 dr \quad (3.7)$$

O valor obtido para a integração do primeiro pico é conhecido como número de coordenação e forma a primeira camada de solvatação do sistema. Os demais picos definem as demais camadas de solvatação.^{32,44}

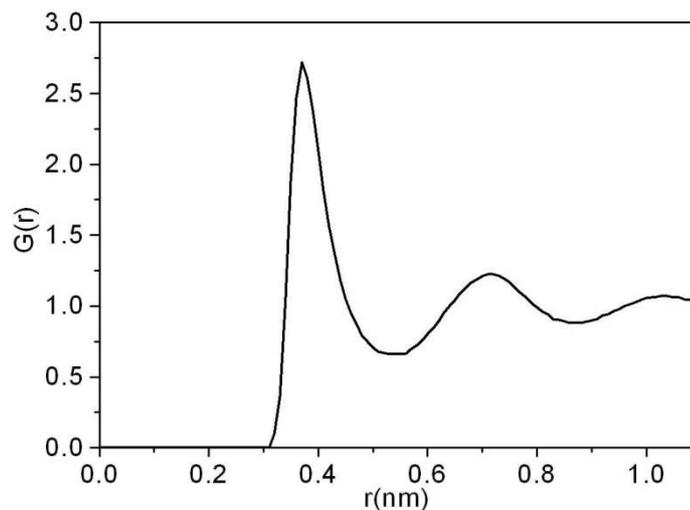


Figura 3.1. Função de distribuição radial do argônio líquido.

Características importantes podem ser inferidas a partir do perfil do gráfico da RDF. Como exemplo, no caso de uma curva típica da RDF, apresentadas na Figura 3.1., nas

interações à curtas distâncias, menores que o diâmetro atômico, a RDF é nula, devido às intensas forças repulsivas. Quanto à longas distâncias, a formação de picos são indicações de sistemas que pode ser altamente ordenados. Para distâncias muito longas, a RDF tende ao valor unitário.

3.3. Deslocamento quadrático médio (MSD)

O deslocamento quadrático médio (MSD - do inglês *mean square displacement*) é definido como a medida do quadrado da distância média de uma molécula que viaja no interior de um sistema em função do tempo.^{44,45,50} O valor do deslocamento quadrático médio é calculado a partir da equação:

$$\langle r^2 \rangle = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (3.8)$$

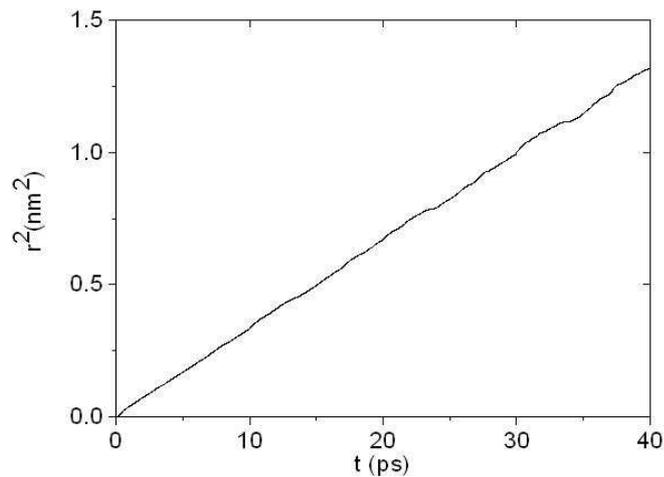


Figura 3.2. Deslocamento quadrático médio de uma molécula de água no *bulk* líquido.

Nesta definição, $\langle |r(t) - r(0)| \rangle$, é a distância percorrida pela molécula no intervalo de tempo t . O valor da raiz quadrada do módulo elevado ao quadrado desta distância é o deslocamento médio sobre o intervalo de tempo. Para sistemas com um número N de moléculas idênticas, a média do deslocamento é realizada sobre a soma de todas as moléculas.^{44,45,50} A distância percorrida por uma molécula durante o intervalo entre duas colisões consecutivas é chamado de livre caminho médio. Este deslocamento é proporcional ao intervalo de tempo. No caso de sistemas sólidos, o deslocamento quadrático médio tende

a um valor finito, enquanto que, para sistemas líquidos, o deslocamento cresce linearmente com o tempo.^{44,45,50}

O coeficiente de difusão D pode ser obtido graficamente a partir da curva $\langle r^2 \rangle \times t$, caracterizando o comportamento dinâmico do sistema. O valor do coeficiente é dado através da relação de Einstein:^{44,45}

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (3.9)$$

O gráfico da Figura 3.2. é uma curva típica do deslocamento quadrático. O cálculo do coeficiente de difusão é feito a partir do gráfico tomando um intervalo onde a curva apresenta comportamento aproximadamente linear.⁴⁴

3.4. Funções de autocorrelação da velocidade

As funções de correlação são tipos de funções que exploram as correlações entre propriedades de sistemas moleculares. Funções de autocorrelação de uma determinada propriedade $f(t)$ podem ser escritas matematicamente da seguinte forma:⁵⁵

$$C_f(t) = \langle f(\xi)f(\xi + t) \rangle_\xi \quad (3.10)$$

Podemos apontar as funções de correlação da velocidade (VACF) como um importante exemplo de funções de correlação dependente do tempo.^{44,45} Em um dado instante de tempo t_0 , a velocidade do átomo i , pode ser escrita em função do tempo t_0 para as três componentes do espaço como:

$$C_V(t = 0) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle v_i(t_0) \cdot v_i(t_0) \rangle \quad (3.11)$$

onde N átomos é escrita segundo a relação em um instante $t_0 + \delta t$.

A função de autocorrelação da velocidade será:^{44,45}

$$C_V(\delta t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle v_i(t_0) \cdot v_i(t_0 + \delta t) \rangle \quad (3.12)$$

Esta função descreve a capacidade do sistema em preservar a memória de valores anteriores.⁴⁵ Para instantes iniciais, normalmente a função de autocorrelação tem seu valor próximo de 1 e para instantes longos a correlação vai assumindo valores próximos de zero. Isto significa que o sistema está perdendo a correlação e o tempo necessário para que isso ocorra é chamado de tempo de correlação ou de relaxação.⁴⁵

$$\tau_f = \int_0^{\infty} C_v(t) dt \quad (3.13)$$

Propriedades com pequeno tempo de relaxação podem ser determinadas com razoável precisão estatística, uma vez que é possível incluir grande número de conjunto de dados na simulação. No entanto, quantidades com tempo de relaxação maior que o tamanho da simulação não são determinadas com adequada acurácia.⁴⁵

O comportamento de uma função de autocorrelação da velocidade depende da densidade do fluido em questão. Em baixas densidades, a correlação diminui lentamente até tender à zero. Para altas densidades, o coeficiente de correlação pode atingir valores negativos. Valor negativo do coeficiente de correlação significa simplesmente que a partícula se desloca em direção contrária à direção do deslocamento no instante inicial da simulação.⁴⁵

3.5. Integração termodinâmica

Os cálculos de diferenças de energia livre de sistemas termodinâmicos, utilizando as definições da mecânica estatística, são realizados a partir do uso da função de partição do sistema considerado.^{37,56} Do ponto de vista computacional, para descrever o espaço configuracional disponível ao sistema e necessário para determinar a diferença de energia livre, um número ideal infinito de cálculos é requerido.⁵⁷ Para tornar o cálculo computacional viável, o ensemble inteiro de configurações pode ser aproximado a um conjunto de configurações que são representativas para o ensemble nos cálculos de propriedades deste sistema. Desta forma, o tempo computacional é reduzido e os resultados são bastante razoáveis.⁵⁸ O espaço configuracional relevante é reduzido se os estados inicial e final não apresentarem diferenças significativas nos cálculos de energia livre.

Para definir estados intermediários entre dois determinados pontos da simulação pode ser empregada a aproximação do parâmetro de acoplamento, que permite a transformação de um sistema de interesse (*int*) descrito pelo Hamiltoniano H_{int} em um sistema de referência (*ref*) descrito pelo Hamiltoniano H_{ref} .⁵⁹ A diferença da energia livre pode ser definida como o trabalho necessário para exercer tal mudança entre estes estados.^{44,50,57,60} O parâmetro de acoplamento depende da posição e momento da partícula e também é uma função de alguma coordenada generalizada λ . Esse acoplamento pode ser realizado através de uma interpolação linear:

$$H(\lambda) = (1 - \lambda)H_{int} + \lambda H_{ref} \quad (3.14)$$

onde $H(\lambda)$ é o hamiltoniano acoplado.

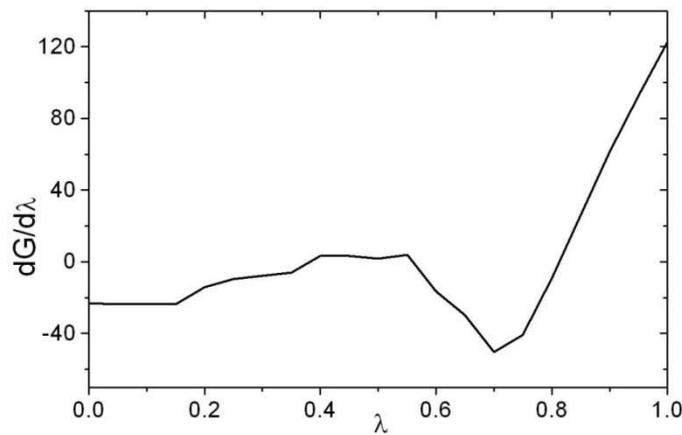


Figura 3.3. Típica curva da derivada do Hamiltoniano em função de λ . A diferença na energia livre é numericamente igual à área sob a curva.

Diversas metodologias foram desenvolvidas para calcular as diferenças de energia livre. Um dos métodos mais conceituados é a integração termodinâmica. A diferença de energia livre entre dois estados de interesse e de referência de um determinado sistema pode ser expresso segundo a equação:⁶¹

$$\Delta G = G(\lambda = \lambda_{ref}) - G(\lambda = \lambda_{int}) = \int_{\lambda_{int}}^{\lambda_{ref}} \left\langle \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} \quad (3.15)$$

onde $\left\langle \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda}$ é a primeira derivada do hamiltoniano em relação ao parâmetro de acoplamento. Os brackets representam a média sobre o ensemble obtida usando o hamiltoniano acoplado $H(\lambda)$. A equação fundamental do método da integração

termodinâmica envolve a estimativa da derivada $\langle \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \rangle_\lambda$ em diferentes pontos λ entre 0 e 1. O valor da diferença da energia livre entre os estados de interesse (*int*) e de referência (*ref*) pode ser obtido a partir da integração da curva obtida.^{58,62}

3.6. Potenciais *soft-core*

Como a energia livre é uma função de estado, a escolha do caminho de conversão do sistema entre os estados *int* e *ref* não deve influenciar o resultado final da diferença de energia livre. Entretanto, na prática, a escolha do caminho pode influenciar o resultado final, principalmente quando há criação e destruição de átomos, pois os acoplamentos lineares causam instabilidades numéricas que podem afetar a precisão do cálculo da energia livre. Para correção destes problemas, potenciais *soft-core* foram desenvolvidos.^{63,64}

Os potenciais *soft-core* são empregados para eliminar as singularidades que surgem nas simulações durante os cálculos de energia livre.⁶⁵ Na interação soluto-solvente, para valores extremos do parâmetro de acoplamento (ou seja, próximos de 0 ou 1) há o surgimento ou desaparecimento das moléculas do soluto. Ao mesmo tempo, surgem problemas originados das interpolações lineares dos potenciais coulombianos e de Lennard-Jones.⁵¹ Os potenciais *soft-core* são escritos como:^{63,64}

$$U_{SC} = (1 - \lambda)U^A(r_A) + \lambda U^B(r_B) \quad (3.16)$$

onde

$$r_A = (\alpha \sigma_A^P \lambda^P + r^6)^{1/6} \quad (3.17)$$

e

$$r_B = (\alpha \sigma_A^P (1 - \lambda^P) + r^6)^{1/6} \quad (3.18)$$

Os potenciais U^A e U^B são os potenciais de van der Waals ou eletrostáticos nos estados *A* e *B* (parâmetros de acoplamento 0 e 1, respectivamente). A constante α é o parâmetro *soft-core*, P é a potência e σ é o raio de interação. Para valores intermediários do parâmetro λ , entre os estados *A* e *B*, as posições r_A e r_B pouco alteram as interações para r maiores que $\alpha = 1/6$. Para r pequenos, o potencial *soft-core* é alterado para um valor finito e quase constante.

4. Resultados e Discussões

Neste capítulo descreveremos os resultados obtidos para a solvatação do C_{60} e do $C_{60}(OH)_{24}$. Primeiramente, apresentaremos nossos resultados sobre a estrutura e dinâmica de solvatação do fullereno para o C_{60} . Em seguida, discutiremos os resultados da energia livre de transferência. Na segunda parte do capítulo, descreveremos os resultados para o $C_{60}(OH)_{24}$, para o qual as mesmas propriedades foram investigadas.

4.1 Solvatação do C_{60}

4.1.1. Motivação

Esta parte do trabalho é voltada à solvatação do C_{60} em diferentes ambientes de solvatação através de simulações de dinâmica molecular.^{8,24,45,66} Atualmente, existem diversos modelos propostos para o potencial de interação do fullereno C_{60} disponíveis na literatura, parametrizados por diferentes autores e largamente utilizados. Seleccionamos seis dos modelos que têm sido comumente empregados na maioria das simulações atomísticas do fullereno C_{60} a fim de verificar quais modelos reproduzem adequadamente o comportamento dinâmico, energético em solventes orgânicos, como benzeno, o etanol e também a água.⁶⁶

4.1.2. Detalhes da simulação

As simulações do fullereno C_{60} em solução foram realizadas no ensemble isotérmico-isobárico em condições ambientes de temperatura e pressão ($T = 298 K$ e $P = 1 atm$). O sistema foi composto por uma molécula de C_{60} como soluto imerso em 1000 moléculas de solvente (água, benzeno ou etanol) dentro de uma caixa cúbica. Foram empregadas condições periódicas de contorno e o princípio da imagem mínima.⁴⁵ Nas soluções aquosas foi usado o modelo SPC (simple point charge)⁶⁷ para a água. Foram utilizados os modelos OPLS^{46,48} de seis e quatro sítios de interação para as moléculas de benzeno e etanol, respectivamente. Os parâmetros do potencial LJ empregados nos solventes são apresentados na Tabela 4.2. Para o fullereno foi empregado o modelo de sessenta sítios,

onde cada átomo apresenta carga nula. A Tabela 4.1. apresenta os modelos e os respectivos conjuntos de parâmetros do potencial de Lennard-Jones que foram compilados da literatura:

Tabela 4.1. Conjunto de parâmetros LJ dos modelos de potenciais compilados da literatura.

Potenciais	σ_c (nm)	ϵ_c (kJ/mol)	Ref
Modelo I	0.347	0.276	[68]
Modelo II	0.340	0.232	[69]
Modelo III	0.322	0.296	[70]
Modelo IV	0.350	0.3186	[30]
Modelo V	0.385	0.440	[71]
Modelo VI	0.355	0.293	[24]

Em cada simulação, o sistema foi submetido a acoplamentos de temperatura e pressão de acordo com as regras de Berendsen⁷² e Parrinello-Rahman,⁷³ respectivamente. Para controlar os vínculos nas ligações atômicas foi empregado o algoritmo SHAKE.⁷⁴ As interações de van der Waals, bem como as interações coulombianas foram truncadas a partir do raio de corte de 1.2 nm. As interações coulombianas foram tratadas utilizando o algoritmo PME (Particle Mesh Ewald).⁵³

Tabela 4.2. Parâmetros (LJ) empregados nos potenciais dos solventes.

Solventes	σ (nm)	ϵ (kJ/mol)	q
Benzeno – 6 sítios			
CH	0.350	0.318	0.000
Etanol – 4 sítios			
CH3	0.3775	0.8661	0.000
CH2	0.3905	0.4937	0.265
OH	0.3070	0.7113	-0.700
HO	0.0000	0.0000	0.435
Água – SPC			
OW	0.3166	0.6502	-0.82
HW1	0.0000	0.0000	0.41
HW2	0.0000	0.0000	0.41

4.1.3. Análise: Estrutura da solvatação do C₆₀

A estrutura das soluções aquosa e orgânica apresentam diferenças significativas quando comparados à estrutura dos respectivos líquidos puros.^{20,21,75} A presença da molécula C₆₀, que é volumosa, provoca alterações na estrutura do solvente. Portanto, é desejável compreender o comportamento estrutural do sistema, que pode revelar

informações importantes sobre a interação soluto-solvente²³ e a interação de átomos de carbono com outros elementos químicos.²⁰

A maioria das simulações do C₆₀ reportadas na literatura ocorre em água.²³ Assim, o ambiente aquoso foi escolhido para investigarmos a estrutura de solvatação do fullereno visando comparações com resultados existentes. Além disso, a água é um importante ambiente de solvatação, sendo desejável conhecer a interação do fullereno com este meio.^{23,24}

Informações estruturais sobre a ordenação do solvente ao redor do soluto foram inferidas a partir do cálculo da função de distribuição radial.⁴⁴ Estas funções descrevem graficamente a organização do solvente em torno de um grupo de referência (neste caso o centro de massa do C₆₀) visualizada através da altura dos picos e das posições de máximos e mínimos. Inicialmente, empregamos cálculos das funções de distribuição radial para comparar a estrutura da água e as camadas de solvatação em torno do fullereno para os seis modelos selecionados. Na Figura 4.1. são apresentadas as funções de distribuição obtidas para cada modelo de potencial que analisamos.

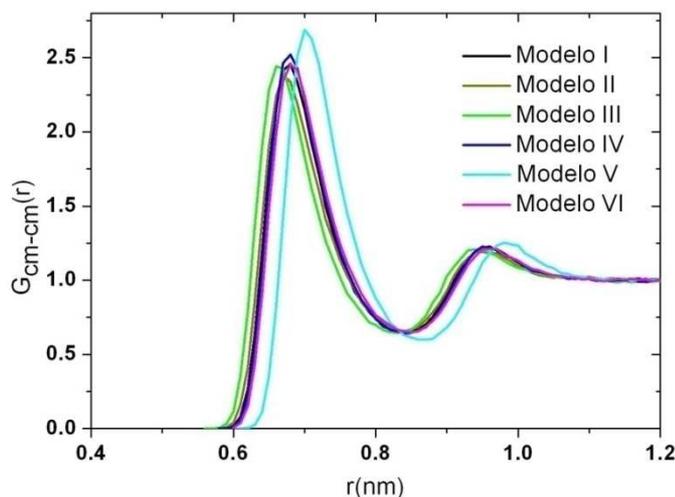


Figura 4.1. Função de distribuição radial em relação ao centro de massa do C₆₀ em solução aquosa.

Em média, foram observadas 60 moléculas de água na primeira camada de solvatação calculadas através da integração esférica da função de distribuição radial. O menor valor para a primeira camada foi obtido pelo potencial parametrizado por Qiao e Aluru,⁷⁰ 52 moléculas. Entretanto, maiores variações foram encontradas na segunda camada de solvatação pois há maior discrepância entre os valores da quantidade de moléculas de

solvente encontradas. Para os potenciais de Hotta et al.⁶⁹ e Weiss et al.²⁴ foram obtidos 116 e 115 moléculas de água, respectivamente, enquanto que, para os outros potenciais, esta quantidade esteve em torno de 160 moléculas de água.⁷⁶ Esta diferença é significativa e pode estar relacionada à imprecisão na definição dos limites da segunda camada de solvatação.

Tabela 4.3. Posições e altura de cada pico (em parênteses) das duas primeiras camadas de solvatação. O número de águas também foi obtido através de integração esférica das duas primeiras camadas.

Potenciais	1ª camada		2ª camada	
	Max	Min	Max	Min
Modelo I	0.67 (2.45)	0.84 (0.64)	0.96 (1.23)	1.09 (1.00)
Modelo II	0.67 (2.34)	0.84 (0.66)	0.95 (1.20)	1.11 (0.99)
Modelo III	0.66 (2.50)	0.82 (0.66)	0.94 (1.22)	1.10 (0.99)
Modelo IV	0.68 (2.48)	0.84 (0.64)	0.96 (1.23)	1.11 (1.00)
Modelo V	0.70 (2.66)	0.86 (0.60)	0.98 (1.25)	1.10 (1.00)
Modelo VI	0.68 (2.48)	0.86 (0.65)	0.96 (1.20)	0.99 (0.99)

As propriedades estruturais do fullereno em solução aquosa foram obtidas para o conjunto de modelos escolhidos. No entanto, é desejável conhecer também a estrutura do processo de solvatação para solventes orgânicos, como o benzeno e o etanol. De fato, o uso de solventes orgânicos em trabalhos experimentais é muito mais comum, dado a facilidade de uso destes solventes. Assim, os resultados obtidos aqui podem ser parcialmente úteis para uma eventual análise comparativa.

A função de distribuição radial em relação ao centro de massa do C₆₀ foi calculada em cada ambiente de solvatação. O número de moléculas de solvente na primeira camada de solvatação obtido para todos os modelos não mostrou valores discrepantes, tanto para o benzeno quanto para o etanol. Foram encontradas cerca de 24 e 30 moléculas de benzeno e etanol, respectivamente, em torno do C₆₀ na primeira camada de solvatação. A Tabela 4.4. apresenta a posição do primeiro mínimo que limita a primeira camada de solvatação do fullereno em cada solvente e nas Figuras 4.2. e 4.3. as curvas para a função de distribuição radial em benzeno e etanol são descritas.

Tabela 4.4. Posição do primeiro mínimo da função de distribuição radial para cada modelo e solvente investigados. Também está representado o número de moléculas de solvente na primeira camada de solvatação em torno do C₆₀.

Potencial	Água		Etanol		Benzeno	
	Min	# solv	Min	# solv	Min	# solv
Modelo I	0.84	61	0.95	32	1.00	24
Modelo II	0.84	61	0.94	31	0.99	24
Modelo III	0.82	52	0.93	29	0.98	23
Modelo IV	0.84	61	0.95	32	0.99	24
Modelo V	0.86	66	0.97	34	1.02	25
Modelo VI	0.86	65	0.97	31	1.00	24

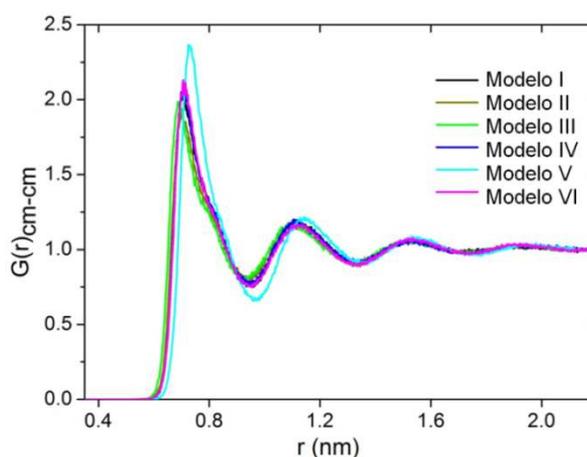


Figura 4.2. Função de distribuição radial entre em relação ao centro de massa do C₆₀ e o etanol para cada modelo estudado.

A função de distribuição radial do fullereno em etanol mostra um ambiente com maior número de camadas de solvatação em comparação ao fullereno em solução aquosa. As interações entre o fullereno e as moléculas da primeira camada de solvatação são responsáveis pela indução de mais três camadas de solvatação adicionais, onde as moléculas das camadas mais externas se rearranjam para interagir com as moléculas das camadas mais internas. A presença da molécula de C₆₀ em solução alcoólica induz a formação de uma estrutura localmente ordenada, onde as moléculas de etanol estão quase mono-orientadas em direção à superfície do fullereno, induzindo a formação camadas mais estendidas em comparação com a água.⁷⁷

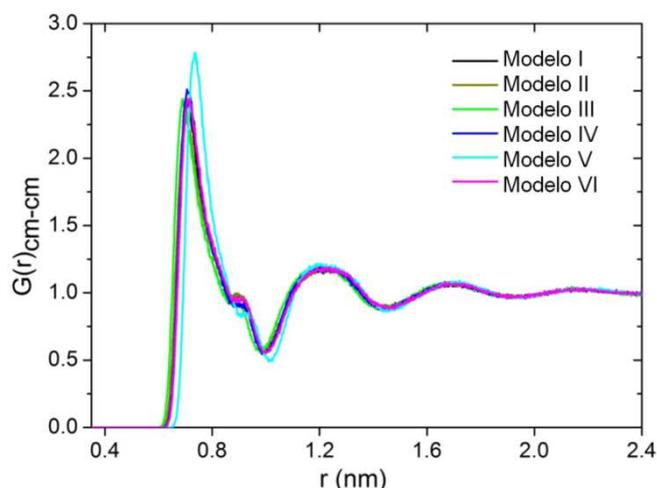


Figura 4.3. Função de distribuição radial entre em relação ao centro de massa do C_{60} e o benzeno para cada modelo estudado.

Na Tabela 4.5. apresentamos os valores calculados das interações soluto-solvente do fullereno solvatado em água e solventes orgânicos. Como podemos notar, as interações do fullereno com os líquidos orgânicos são maiores que a interação com a água. Desta forma, é esperado que a função de distribuição radial do fullereno em benzeno apresente camadas de solvatação adicionais, como de fato ocorre.

Tabela 4.5. Interações de Lennard-Jones de curto alcance (LJ – SR) entre o C_{60} e o solvente em cada ambiente de solvatação.

Interações	LJ – SR ($kJmol^{-1}$)
C_{60} – Água	-190 ± 10
C_{60} – Benzeno	-299 ± 13
C_{60} – Etanol	-234 ± 13

A interação hidrofóbica de solutos apolares em água ainda é um fenômeno que possui algumas lacunas no seu entendimento devido à natureza multifacetada da água.^{39,78} Deve ser considerado também o surgimento do efeito hidrofóbico, que dependem da forma e tamanho do soluto e das interações entre o soluto e água, além da temperatura, que está relacionada com a mudança de entropia do sistema.^{41,78} Parte destas considerações se baseia no modelo de cavidade proposto por Chandler,^{39,41} onde a hidrofobicidade varia de acordo com escalas de comprimento. Neste modelo, solutos grandes causam quebras nas ligações de hidrogênio sem a promoção de novas ligações, que pode tornar a superfície do soluto “seca”, favorecendo a agregação de grupos hidrofóbicos em solução.³⁹ A geometria

do soluto é um fator relevante para a ocorrência de efeitos hidrofóbicos, pois influencia a alteração da conformação da água ao acomodar o fullereno.⁴¹ O comportamento do soluto hidrofóbico em água dependerá do seu tamanho e formato. O C₆₀ é considerado um soluto com escala de tamanho intermediário, com área superficial e volume molecular relativamente grandes.²⁴

No entanto, os modelos tradicionais de hidrofobicidade, baseados no modelo de cavidade de Chandler^{39,41} não são adequados para descrever as interações C₆₀-Água, uma vez que estas interações são bastante significativas. Estas interações de dispersão, por exemplo, são responsáveis pela produção de soluções aquosas estáveis do fullereno.^{23,79}

A inserção de um soluto no interior do líquido provoca perturbações na rede ligações de hidrogênio formada no líquido, no qual algumas ligações são distorcidas, ou até mesmo são desfeitas, dependendo do tamanho do soluto.⁴¹

A fim de estudar o perfil das ligações de hidrogênio em cada camada de solvatação e no *bulk* líquido, definimos a quantidade $n_{O...H}$ que representa a quantidade de ligações de hidrogênio para cada hidrogênio da solução aquosa. Em água líquida pura, o valor esperado desta quantidade tende à unidade, uma vez que o cada átomo de H da água só faz uma ligação de hidrogênio com outras moléculas.^{23,24} A ruptura das ligações de hidrogênio nas primeiras camadas de solvatação em função da inserção do C₆₀ na água pode ser observada indiretamente através do gráfico da Figura 4.4.

As curvas descritas na Figura 4.4. foram obtidas a partir da integração da função de distribuição radial $G_{O...H}(r)$ em cada camada de solvatação e no *bulk*. O ponto de inflexão em cada curva indica o número de coordenação $n_{O...H}$. O gráfico da Figura 4.4. mostra que, em média, próximo da superfície do C₆₀ os hidrogênios formam um menor número de ligações (aproximadamente 0.6). Este número, contudo, é crescente quando se afasta da superfície do fullereno e tende a 1 no *bulk* como esperado. Este padrão também foi encontrado em soluções alcoólicas de C₆₀.^{29,77}

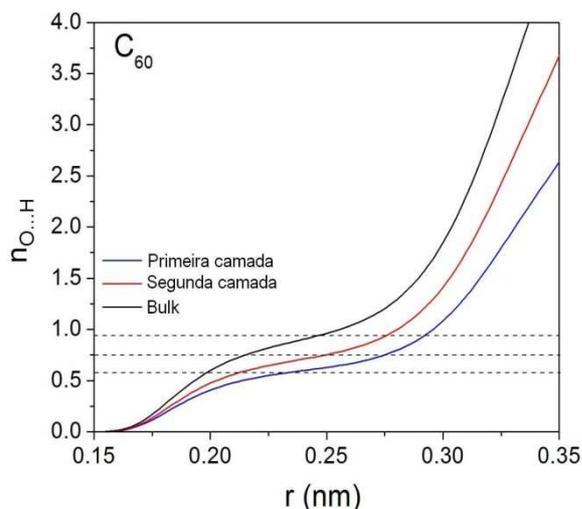


Figura 4.4. Variação da função do número de coordenação de pares $O \cdots H$ da primeira camada de solvatação até o limite do *bulk*.

Uma vez que todos os modelos apresentaram descrição semelhante para a estrutura do sistema soluto-solvente (embora variações entre alguns dados tenham sido notadas), podemos concluir que os seis modelos são semelhantes na predição das propriedades estruturais dos fullerenos das soluções simuladas. Assim, estas propriedades não foram determinantes para a validação de qualquer conjunto de parâmetros LJ testados.

4.1.4. Análise: Dinâmica da solvatação do C_{60}

O comportamento dinâmico do fullereno foi estudado a partir do movimento translacional realizado para cada conjunto de parâmetros LJ. A Figura 4.5. apresenta as curvas calculadas do MSD para os seis conjuntos de parâmetros LJ em função do tempo do C_{60} em meio aquoso.

A Tabela 4.6. apresenta o valor médio para as densidades das soluções. Observamos que para todos os modelos e solventes as densidades das soluções são ligeiramente inferior às densidades simuladas para os líquidos puros. Os resultados obtidos para o coeficiente de difusão do fullereno em água apresentaram expressivas diferenças entre os seis modelos. Como exemplos, podemos citar os potenciais de Girifalco e Weiss que apresentam difusividade semelhante, cujos coeficientes obtidos foram $1.27 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $0.82 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Os valores dos coeficientes de difusão do centro de massa do fullereno em água são dados na Tabela 4.6.

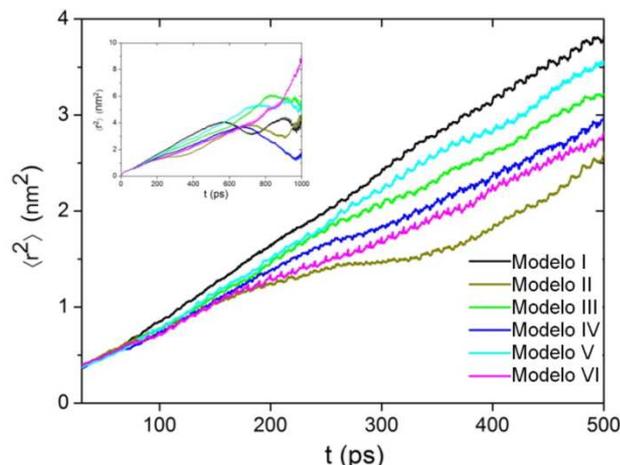


Figura 4.5. Deslocamento quadrático médio do centro de massa C_{60} em meio aquoso. O ajuste foi feito entre os instantes 0 e 500 ps. No canto superior à esquerda temos as curvas para as trajetórias completas.

Tabela 4.6. Valores da densidade das soluções e os coeficientes de difusão do C_{60} calculados para cada modelo estudado.

	Modelo I	Modelo II	Modelo III	Modelo IV	Modelo V	Modelo VI
Água						
ρ (kg m ⁻³)	995.6	994.2	996.4	994.2	992.4	993.8
D (10 ⁻⁵ cm ² /s)	1.27±0.06	0.85±0.10	1.02±0.14	0.89±0.11	1.15±0.09	0.82±0.05
Etanol						
ρ (kg m ⁻³)	818.2	819.8	819.3	817.8	818.2	820.1
D (10 ⁻⁵ cm ² /s)	0.17±0.14	0.25±0.05	0.44±0.29	0.66±0.38	0.24±0.08	0.18±0.08
Benzeno						
ρ (kg m ⁻³)	872.9	873.4	874.4	873.6	853.7	838.1
D (10 ⁻⁵ cm ² /s)	1.29±0.81	1.44±0.09	0.29±0.14	0.45±0.25	0.07±0.15	0.41±0.22

Notamos que, os nossos resultados apresentam divergência entre os valores obtidos para o coeficiente de difusão do fullereno em benzeno e em etanol. Essa divergência também é encontrada entre os valores obtidos das medidas experimentais da difusividade do fullereno em benzeno disponíveis na literatura. Dois valores experimentais são conhecidos: $0.83 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $2.38 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente,^{80,81} o que indica que o coeficiente de difusão é difícil de ser obtido com precisão tanto experimental quanto computacionalmente. Nossos valores obtidos em benzeno são discrepantes, variando desde $0.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para o modelo de Qiao e Aluru⁷⁰ até $1.44 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para o potencial de Hotta et al.⁶⁹ A Figura 4.6. apresenta o deslocamento quadrático médio do fullereno em benzeno para os seis modelos de potenciais. No detalhe do gráfico observamos que para tempos longos a estatística é insuficiente e o ajuste linear é comprometido.

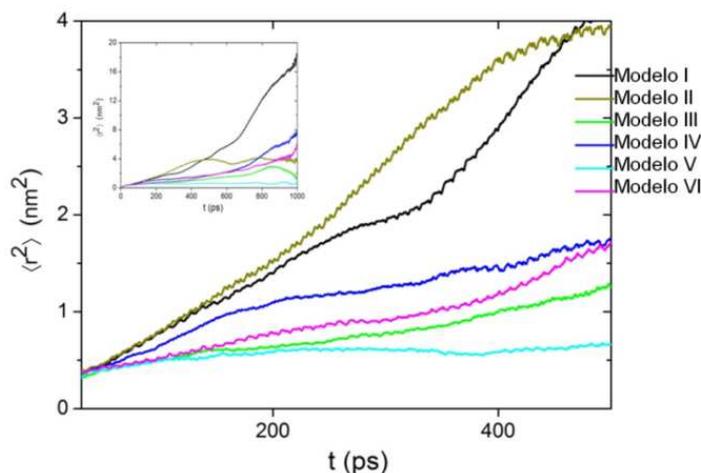


Figura 4.6. Deslocamento quadrático médio do centro de massa C_{60} em benzeno. O ajuste foi feito entre os instantes 30 e 500 ps. No canto superior à esquerda temos as curvas para as trajetórias completas.

Para o caso do fullereno em etanol, os valores obtidos para os modelos propostos por Girifalco et al.⁶⁸ e Weiss et al.²⁴ ($0.17 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $0.18 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e Hotta et al.⁶⁹ e Walther et al.⁶⁶ ($0.25 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $0.24 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) apresentaram semelhanças entre seus valores novamente. As curvas apresentaram diferentes padrões no intervalo tomado para ajuste do cálculo do coeficiente de difusão. A Figura 4.7. apresenta as curvas calculadas para os seis modelos.

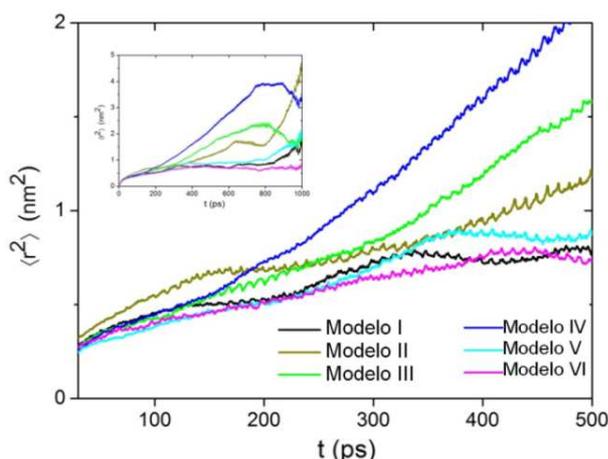


Figura 4.7. Deslocamento quadrático médio do centro de massa C_{60} em etanol. O ajuste foi feito entre os instantes 30 e 500 ps. No canto superior à esquerda temos as curvas para as trajetórias completas.

De forma geral, nossos resultados indicaram que a dinâmica de solvatação do fullereno é muito sensível às mudanças nos parâmetros LJ. Consideramos assim, que os resultados apresentados sobre o estudo da dinâmica do fullereno nestes ambientes mostraram que esta propriedade é um critério insuficiente para validar e selecionar quais

conjuntos de parâmetros LJ apresenta capacidade de predição das propriedades estruturais, dinâmicas e termodinâmicas do fullereno.⁷⁶

4.1.5. Análise: Energia livre de transferência do C₆₀

Como as propriedades estruturais e dinâmicas não formam um critério suficiente para avaliar e validar os conjuntos de parâmetros LJ compilados da literatura, propomos assim uma avaliação e validação termodinâmica dos parâmetros LJ selecionados através do cálculo da energia livre de transferência padrão de Gibbs (ΔG_{trn}^0) entre dois solventes apropriados.^{82,83}

A energia livre de transferência foi calculada através de simulações de dinâmica molecular combinadas com o método da integração termodinâmica.^{57,58} A energia livre de solvatação é calculada a partir do desacoplamento da molécula de soluto do solvente e o seu cálculo é realizado de acordo com a equação 3.15 onde o Hamiltoniano H foi parametrizado para dois estados de acoplamento. Em $\lambda = 0$, a simulação é realizada com o soluto interagindo completamente com o solvente, sendo este estado considerado acoplado. Quando $\lambda = 1$, o soluto não tem nenhuma interação com o meio e, portanto, este é um estado desacoplado.^{58,60,84} Para cada modelo selecionado e para cada solvente, foram realizadas 35 simulações com variação do parâmetro de acoplamento λ , entre 0 e 1. Foram empregados diferentes incrementos para o parâmetro de acoplamento $\Delta\lambda$ ao longo do perfil da curva $dG/d\lambda$ de acordo com a suavidade do gráfico. Nas simulações dos dois solventes orgânicos, foram usados três intervalos para os incrementos $\Delta\lambda$ do parâmetro de acoplamento. Estes valores estão descritos na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Intervalos para λ e os respectivos incrementos $\Delta\lambda$ para cada intervalo.

Benzeno		Etanol	
λ	$\Delta\lambda$	λ	$\Delta\lambda$
0.00-0.76	0.04	0.00-0.76	0.04
0.77-0.87	0.01	0.77-0.87	0.01
0.88-1.00	0.04	0.88-1.00	0.04

A Figura 4.8. apresenta o gráfico da derivada do hamiltoniano em função do parâmetro de acoplamento obtido pelos cálculos de energia livre utilizando o método da integração termodinâmica para o modelo de potencial proposto por Rivelino et al.^{30,79,85}

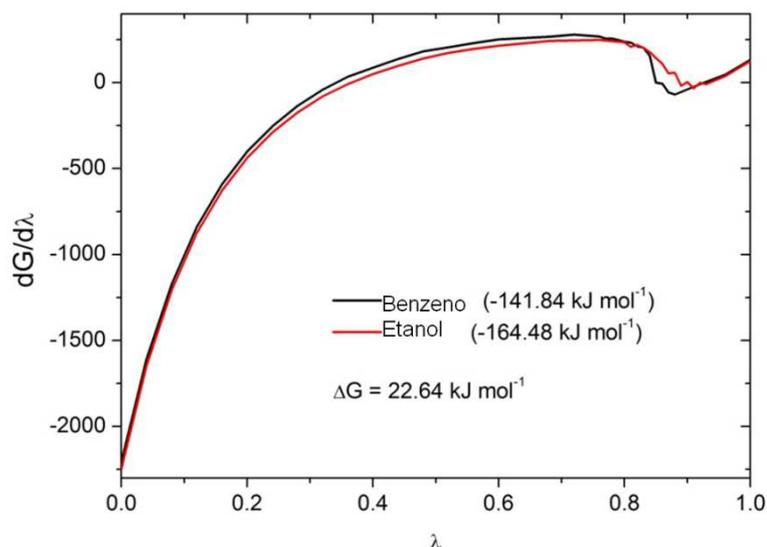


Figura 4.8. Gráfico da derivada potencial em função de λ . A área de cada curva corresponde à energia livre de solvatação. A diferença entre as integrais é a energia livre de transferência entre o benzeno e o etanol.

Em todas as simulações, o sistema foi submetido às fases de minimização de energia e equilíbrio. A fase de equilíbrio teve duração de 200 ps para cada simulação. Todas as simulações foram equilibradas para assegurar que a derivada do potencial pudesse convergir apropriadamente. Para simulações com valores de λ entre 0.77 e 0.87 empregamos um incremento fino ($\Delta\lambda = 0.01$) uma vez que a derivada do hamiltoniano neste intervalo flutua drasticamente, como mostra o gráfico da Figura 4.8.

Desta forma, as simulações da fase de produção nestes intervalos foram mais longas (1.5 ns) do que as simulações de outras regiões da curva. Nos demais pontos do gráfico e outros valores do parâmetro de acoplamento, as simulações foram mais curtas, com duração de 0.5 ns.

A energia livre de transferência corresponde ao trabalho necessário para mover uma espécie química hipotética de uma posição fixa em uma fase *int* para outra posição fixa em uma fase *ref*, refletindo apenas a diferença na energia de interação do soluto com os dois solventes.^{82,83} Conceitualmente, a energia de transferência é semelhante à energia livre de hidratação^{71,86,87} onde a molécula é trazida do ambiente de vácuo para a água. No entanto, a energia livre de hidratação é de difícil obtenção experimental, devido às dificuldades técnicas inerentes às medições de propriedades do fullereno em vácuo.⁸⁶

A solubilidade de fullerenos em meio não aquoso tem sido investigada experimentalmente em líquidos puros e misturas. Atualmente, as principais medições experimentais reportadas na literatura foram realizadas por Ruoff et al.²¹ e por Marcus et

al.²⁰ Ambos os autores investigaram a solubilidade do C₆₀ em diferentes espécies de solventes. Ao todo, foram mais de cem ambientes de solvatação investigados.²⁰

A validação termodinâmica de parâmetros atomísticos selecionados neste trabalho foi realizada através de simulações computacionais da energia livre de transferência entre dois solventes orgânicos: benzeno e etanol. O benzeno é um solvente utilizado nos processos de preparação e isolamento do C₆₀. O etanol é um importante solvente orgânico polar. Os resultados obtidos através dos cálculos computacionais foram diretamente comparados aos dados experimentais. Nesta etapa do trabalho, simulações sistemáticas foram realizadas para calcular a energia livre de transferência. A Tabela 4.8. apresenta os valores calculados para os seis modelos de potenciais em comparação com os dados experimentais de Ruoff et al.²¹ e Marcus et al.²⁰

Tabela 4.8. Resultados obtidos para a energia livre de transferência do C₆₀ do benzeno para o etanol em kJ mol⁻¹ para os seis conjuntos de parâmetros LJ em comparação com os dados experimentais. As medidas experimentais a e b correspondem aos resultados obtidos por Ruoff e Marcus, respectivamente.

Potenciais	ΔG_{trn}^0 (kJ mol ⁻¹)
Modelo I	16.89 ± 0.09
Modelo II	16.08 ± 0.10
Modelo III	17.99 ± 0.09
Modelo IV	22.64 ± 0.09
Modelo V	41.58 ± 0.12
Modelo VI	18.23 ± 0.10
Experimental	19.08 ^a e 22.91 ^b

Estes valores mostram que pequenas mudanças nos parâmetros atomísticos dos potenciais levam à significativas diferenças nos valores da energia livre de transferência. Os resultados obtidos para o conjunto de parâmetros LJ propostos por Qiao e Aluru et al.⁷⁰ e por Weiss et al.²⁴ foram 17.99 kJ mol⁻¹ e 18.23 kJ mol⁻¹ respectivamente. Estes valores são próximos do valor experimental obtido por Ruoff et al.²¹ Os valores obtidos para os modelos propostos por Girifalco⁶⁸ e Hotta e Sasai⁸⁸ foram 16.89 kJ mol⁻¹ e 16.08 kJ mol⁻¹, aproximadamente 2 e 3 kJ mol⁻¹ da medida de Ruoff et al.²¹ O resultado obtido para o modelo proposto por Walther et al.¹⁷ foi 41.58 kJ mol⁻¹, um valor extremamente alto em comparação aos resultados obtidos pelos outros modelos e os valores experimentais.^{20,21}

Por último, temos o modelo proposto por Rivelino et al,³⁰ cujo resultado da energia livre de transferência foi 22.64 kJ mol⁻¹. Assim, podemos apontar o modelo proposto por

Rivelino et al.³⁰ como o modelo com maior capacidade de predição das propriedades estruturais, dinâmicas e termodinâmicas do fullereno em água e em solventes orgânicos, cujo resultado da energia livre de transferência está em plena concordância com os dados recentes da solubilidade do C₆₀ obtidos por Marcus et al.,²⁰ e aproximadamente 3 kJ mol^{-1} da medida de Ruoff et al.²¹

Estes resultados mostraram que quase todos os modelos apresentaram resultados próximos na energia livre de transferência e, portanto, descrevem com aceitável aproximação o comportamento termodinâmico do C₆₀ em solventes orgânicos, com exceção do modelo de Walther et al.¹⁷ que também apresentou discrepância no perfil da função de distribuição radial onde o primeiro pico desta função se apresentou levemente deslocado, e mais pronunciado em comparação aos outros modelos.

4.2 Solvatação do C₆₀(OH)₂₄

4.2.1. Motivação

Os fullerenos hidroxilados, também conhecidos por fullerenóis, formam uma classe de espécies fullerênicas que apresentam propriedades únicas e diferenciadas,⁸⁹ em comparação aos fullerenos puros e outros materiais nanoestruturados.^{90,91} Os fullerenóis são moléculas formadas a partir da adsorção de grupos hidroxilados na superfície do fullereno.⁹² O fullereno puro possui alta reatividade quando interage com espécies radicais²⁵ e, portanto, a funcionalização é um processo quimicamente favorecido, e o C₆₀ pode ser considerado uma “esponja” de grupos radicalares.²⁵

A funcionalização de estruturas proporciona à estrutura funcionalizada melhorias das propriedades existentes ou o surgimento de novas.²⁵ A solubilidade de fullerenóis em água é uma das propriedades mais apreciadas, e extremamente importantes para aplicações biomédicas.^{12,27,28,93}

Experimentalmente, tem sido possível estimar a quantidade de hidroxilas de uma molécula isolada do fullerenol, mesmo embora seja difícil estimar a disposição destes grupos na superfície do C₆₀ e assim caracterizar a estrutura geométrica da molécula³¹ e a interação intermolecular em diversos solventes. Na tentativa de clarificar questões pertinentes sobre a interação do fullerenol, com o meio solvente, realizaremos aqui simulações computacionais o que permitirá uma análise detalhada de sua termodinâmica.

Neste trabalho foram investigadas as propriedades de solvatação do representante mais estável dos fullerenóis com vinte e quatro hidroxilas, o $C_{60}(OH)_{24}$. Estudamos as propriedades estruturais, dinâmicas e termodinâmicas do $C_{60}(OH)_{24}$ e comparamos ao comportamento do fullereno puro, uma vez que não há medidas experimentais destas propriedades para serem comparados com os resultados computacionais.

4.2.2. Detalhes da simulação

As simulações computacionais foram realizadas para soluções aquosas do C_{60} e do $C_{60}(OH)_{24}$ no ensemble isotérmico-isobárico em condições normais de temperatura e pressão ($T = 298 K$ e $P = 1 atm$). As soluções eram constituídas de 1000 moléculas de água e única molécula de soluto (fullereno ou fulleranol) localizadas em uma caixa cúbica de simulação, onde empregados condições periódicas de contorno e o princípio da imagem mínima.^{44, 45} Assim como na solvatação do C_{60} , foi adotado o modelo SPC (simple charge point) para a molécula de água.⁶⁷ Os parâmetros LJ do potencial usados estão listados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Parâmetros LJ do $C_{60}(OH)_{24}$.

$C_{60}OH_{24}$	$\sigma(nm)$	$\epsilon(kJ/mol)$	q
C(sp ²) isobuteno	0.380	0.2092	Ver apêndice
C(sp ³) neopentano	0.375	0.43932	Ver apêndice
O (OPLS)	0.3070	0.7113	Ver apêndice
H (OPLS)	0.0000	0.0000	Ver apêndice

O potencial usado para o $C_{60}(OH)_{24}$ foi construído usando sítios do campo de força OPLS.^{46,48} As hidroxilas foram modeladas a partir dos mesmos parâmetros dos átomos O e H empregados na molécula de metanol.⁴⁸ Neste fulleranol os átomos de carbono possuem dois tipos de hibridizações, logo conjuntos de parâmetros LJ distintos. Os sítios não ligados à hidroxila possuem hibridização do tipo sp³ e foram utilizados os parâmetros do carbono central da molécula de neopentano.⁹⁴ Os sítios dos carbonos ligados às hidroxilas possuem hibridização do tipo sp² e os parâmetros do isobuteno.⁹⁵

A geometria de referência do para o $C_{60}(OH)_{24}$ foi obtida a partir da otimização em nível B3LYP/6-31G⁹⁶ dada no apêndice. A partir desta geometria, um conjunto de cargas parciais foi obtido no mesmo nível através do esquema ChelpG. O programa Gaussian 03⁹⁷ foi empregado na otimização e no cálculo das cargas.

As cargas obtidas neste cálculo foram usadas nas simulações para descrever a interação eletrostática entre o fullerenol e os solventes e são dados no apêndice.

4.2.3. *Análise: Estrutura da solvatação do $C_{60}(OH)_{24}$*

A estrutura do processo de solvatação do $C_{60}(OH)_{24}$ foi investigada usando a mesma metodologia adotada nos cálculos das propriedades do C_{60} . Primeiramente, foram realizadas simulações computacionais do $C_{60}(OH)_{24}$ em meio aquoso. Além do fato de a água ser um importante solvente e grande parte das aplicações de fullerenóis ocorrer neste meio, as interações soluto-solvente neste caso propiciam um complexo sistema para o qual as análises feitas anteriormente para o C_{60} serão drasticamente afetadas. Portanto, ao longo desta seção faremos um paralelo entre as propriedades de solvatação do fullerenol e do fullerenol.

Inicialmente, estudamos como as moléculas de água se organizam em torno da molécula de fullerenol analisando a função de distribuição radial adotando o $C_{60}(OH)_{24}$ como grupo de referência. A Figura 4.9. apresenta a função de distribuição radial do $C_{60}(OH)_{24}$ em água em comparação com a RDF do C_{60} . A integração do primeiro pico das funções de distribuição radial mostrou que existem 63 e 48 moléculas na primeira camada de hidratação para o C_{60} e $C_{60}(OH)_{24}$, respectivamente. A Figura 4.10. ilustra uma configuração desta primeira camada para cada soluto.

De fato, como pode ser visto no gráfico da Figura 4.9. o primeiro pico da RDF do C_{60} é mais alto e alargado que o correspondente pico do $C_{60}(OH)_{24}$. Podemos observar também que o primeiro pico da função de distribuição radial do $C_{60}(OH)_{24}$ é mais estreito que o mesmo pico da função de distribuição radial do C_{60} , indicando que a primeira camada do $C_{60}(OH)_{24}$ possui maior ordenação que a primeira camada de hidratação em torno do C_{60} . Nas segundas e terceiras camadas de hidratação foram encontradas 183 e 418 moléculas de água para o C_{60} e 121 e 229 moléculas de água para o $C_{60}(OH)_{24}$, respectivamente. A Tabela 4.10. resume o número de moléculas de água encontradas em cada camada de solvatação para os dois solutos.

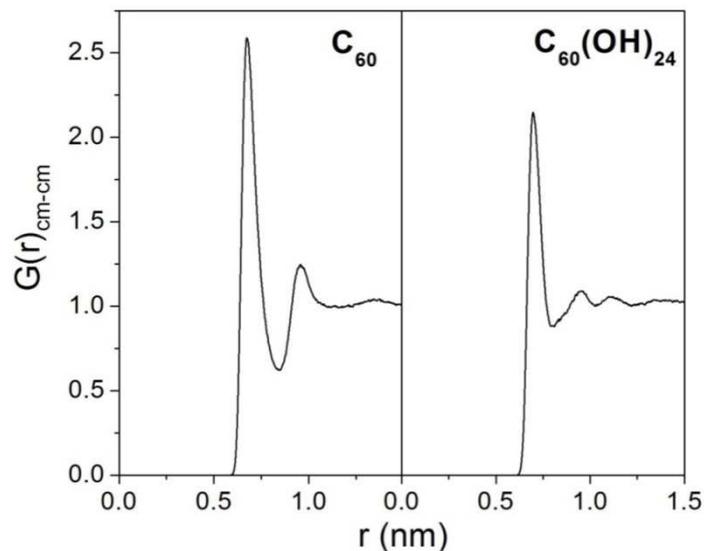


Figura 4.9. RDF em relação ao centro de massa dos solutos e a água do C_{60} e $C_{60}(OH)_{24}$. Três picos são observados indicando o aumento do número de moléculas de água em torno do soluto, obtidos por integração esférica da $G(r)_{cm-cm}$ do centro de massa do soluto. O modelo do potencial do C_{60} empregado neste estudo foi proposto por Rivelino.

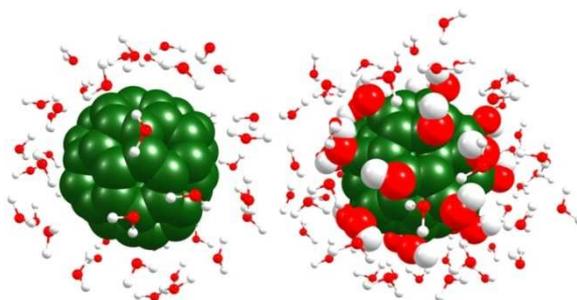


Figura 4.10. Fullerenol e fullereno (com as esferas de van der Waals) e suas respectivas primeiras camadas de hidratação.

A diferença entre a quantidade de moléculas de água em tornos dos dois solutos é uma evidência das intensas interações entre a água e o $C_{60}(OH)_{24}$. A forte interação entre o $C_{60}(OH)_{24}$ e a água resulta em uma diminuição da distância de corte do fullereno em comparação ao fullereno puro (1.21 nm e 1.473 nm para o fullereno e fullereno puro, respectivamente), implicando em uma maior densidade para a solução para o fullereno (1012 kg m^{-3}) em relação ao fullereno puro (997 kg m^{-3}).

O solvente sofre mudanças significativas na sua estrutura em função da presença do soluto. Nas soluções aquosas de fullerenos, há redução do número de ligações de hidrogênios na primeira camada de hidratação. O C_{60} provoca rupturas nas ligações de hidrogênio das moléculas vizinhas em função do seu tamanho.

Tabela 4.10. Posição e altura (entre parênteses) dos picos das três camadas de hidratação e número de moléculas de água em cada camada para cada soluto.

Solutos	1ª camada		2ª camada		3ª camada	
	Max	Min	Max	Min	Max	Min
C_{60}	0.676	0.846	0.959	1.140	1.354	1.473
	(2.79)	(0.61)	(1.24)	(0.99)	(1.05)	(1.00)
$C_{60}(OH)_{24}$	0.699	0.802	0.955	1.026	1.120	1.231
	(2.15)	(0.88)	(1.10)	(0.99)	(1.06)	(1.00)
# águas	1ª camada		2ª camada		3ª camada	
C_{60}	63		183		418	
$C_{60}(OH)_{24}$	48		121		229	

As interações intermoleculares entre o fullereno puro e água são originadas das forças de dispersão originadas da grande densidade atômica na superfície do C_{60} .²³ No caso do $C_{60}(OH)_{24}$, as interações com as moléculas de águas vizinhas se dão preponderantemente através de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas do fullerenol e as moléculas de água.

Para analisar a estrutura da água líquida em função do padrão das interações intermoleculares através de ligações de hidrogênio entre o $C_{60}(OH)_{24}$ e a água propomos o uso da função de distribuição radial para o par $O \cdots H$ em dois casos diferentes. No primeiro caso, calculamos a função de distribuição radial entre o oxigênio da água e o hidrogênio da hidroxila do fullerenol ($O_W \cdots H_F$), e, no segundo caso, o hidrogênio da água e o oxigênio do fullerenol ($O_F \cdots H_W$). As moléculas de água mais próximas do fullerenol interagiram com o soluto através de ligações de hidrogênio, como esperado para este sistema. A Figura 4.11. é a função de distribuição radial entre os pares $O \cdots H$ ($G_{O \cdots H}(r)$) que representa a densidade de probabilidade das ligações de hidrogênio.

O pico da RDF entre $O_W \cdots H_F$ é muito mais alto que o pico para o par $O_F \cdots H_W$. Este comportamento é contra-intuitivo, pois, como o fullerenol possui vinte e quatro hidroxilas e, cada hidroxila pode formar três ligações de hidrogênio (duas para o oxigênio e uma para o hidrogênio), o número de moléculas na primeira camada de hidratação poderia ser igual à três vezes o número de hidroxilas. Porém, a RDF mostra que existe uma tendência do hidrogênio do fullerenol se ligar ao oxigênio da água com maior probabilidade que a ligação entre o oxigênio do fullerenol e o hidrogênio da água. Esta primeira configuração é a mais comum e as moléculas de água que se ligam ao hidrogênio acabam impedindo a aproximação de outras moléculas de água distribuídas em torno do fullerenol.

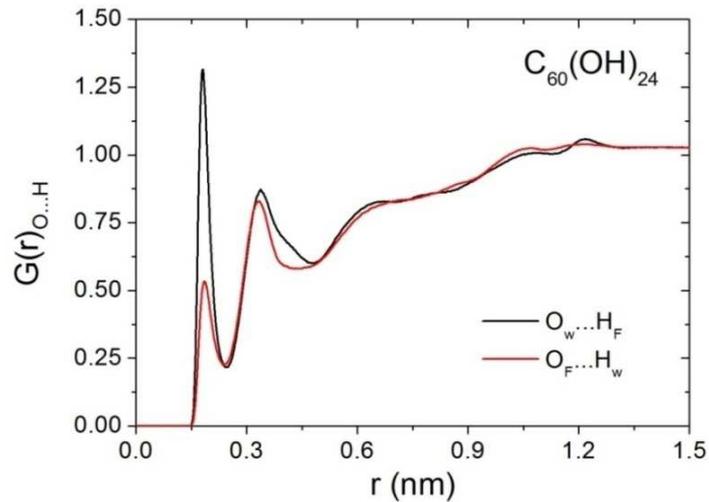


Figura 4.11. RDF entre os átomos de O e H para o $C_{60}(OH)_{24}$ em água $O_W \cdots H_F$ indica a distribuição para o oxigênio da água com o hidrogênio do fullereno e $O_F \cdots H_W$ indica a distribuição para o hidrogênio da água com o oxigênio do fullereno.

Esta densidade de probabilidade está relacionada com a estruturação da água na direção radial do fullereno e a orientação ordenada da água nas primeira e segunda camadas de hidratação. Esta característica sugere que as estruturadas camadas de hidratação são estabilizadas pelas ligações de hidrogênio que são formadas com o fullereno e também entre as próprias moléculas de água das mesmas camadas de hidratação.

4.2.4. Análise: Dinâmica de solvatação do $C_{60}(OH)_{24}$

A dinâmica do $C_{60}(OH)_{24}$ foi caracterizada através do cálculo dos coeficientes de difusão a partir do deslocamento quadrático médio do fullereno em água, e da função de autocorrelação da velocidade. Além disso, também investigamos a dinâmica de ligações de hidrogênio em duas situações: nas interações soluto-solvente, na região de interface, pois as hidroxilas da superfície do fullereno interagem com a água através de ligações de hidrogênio e também nas interações intermoleculares entre as moléculas de água no *bulk* líquido.

O coeficiente de difusão foi obtido através da inclinação da curva do deslocamento quadrático médio em um intervalo de tempo onde foi encontrado um comportamento linear em função do tempo, aplicando a relação de Einstein.^{44,45}

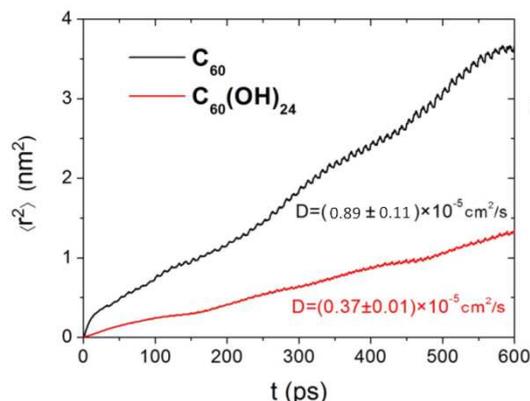


Figura 4.12. Deslocamento quadrático médio em função do tempo das moléculas de C_{60} e $C_{60}(OH)_{24}$. O coeficiente de difusão foi obtido dentro do ajuste linear de 40 até 400 ps.

Observamos que o C_{60} apresenta difusividade bem maior que o $C_{60}(OH)_{24}$. Os valores do coeficiente de difusão para C_{60} e $C_{60}(OH)_{24}$ respectivamente $0.89 \text{ nm}^2 \text{ ns}^{-1}$ e $0.37 \text{ nm}^2 \text{ ns}^{-1}$. Não existem medidas experimentais do coeficiente de difusão do fullereno em solução aquosa. No entanto, os resultados estão em concordância com outros cálculos teóricos de outras simulações do C_{60} .²⁴ Os nossos resultados sugerem que a menor difusividade para o fullereno seja devido às intensas interações com o meio, sustentando a idéia de que quanto maior o número de grupos hidroxila presente no soluto, menor será o seu coeficiente de difusão.⁹⁸

Informações adicionais sobre a dinâmica de moléculas de soluto em solução podem ser obtidas a partir das funções de autocorrelação da velocidade. No caso do $C_{60}(OH)_{24}$, o gráfico da Figura 4.13. apresenta região de correlação negativa menos pronunciada em comparação ao C_{60} que ocorre em um intervalo de tempo entre 0.90 e 2.4 ps. Estudos estatísticos de difusão de outras classes de nanopartículas estão em concordância com os nossos resultados. Esse estudo estima a função de autocorrelação da velocidade para sistemas no qual o tamanho e a massa das nanopartículas diferem das moléculas do solvente por um fator de 10 (por exemplo, o próprio C_{60}) e as propriedades de transporte de tais partículas poderiam diferir do esperado para pequenas moléculas bem como também para partículas brownianas.⁹⁹

As escalas de tempo das funções de correlação com o tempo para os dois solutos são semelhantes. No entanto, em uma pequena região da função de correlação do C_{60} , temos um valor negativo para $t = 1.0 \text{ ps}$. Esta região de correlação negativa indica que, após esse instante de tempo, a molécula de C_{60} sofre várias colisões com as águas que estão mais

próximas de sua superfície, na primeira camada de hidratação e, em média, o fullereno esta se movimentando na direção oposta à posição original.⁹⁹

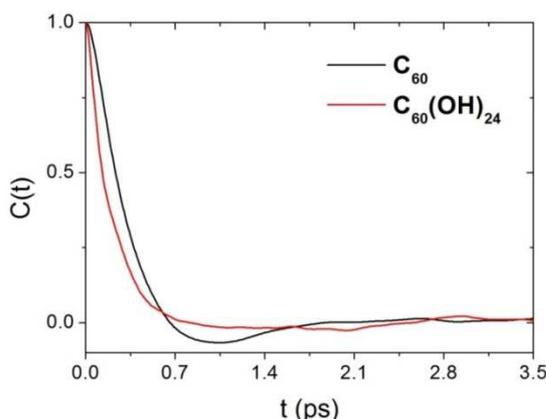


Figura 4.13. Função de autocorrelação da velocidade (VACF) em função do tempo e o para o fullereno e o fullerenol.

Para estudar a dinâmica das ligações de hidrogênio, empregamos funções de correlação^{45,55} para analisar o tempo de vida médio destas ligações nas duas situações descritas.⁶⁰ O perfil da curva da função de correlação mostra o decaimento acentuado do tempo de vida médio das ligações de hidrogênio no *bulk* líquido em comparação com o mesmo decaimento (menos acentuado) das ligações de hidrogênio originadas das interações soluto-solvente. A Figura 4.14. apresenta as curvas obtidas pelos cálculos da função de correlação.

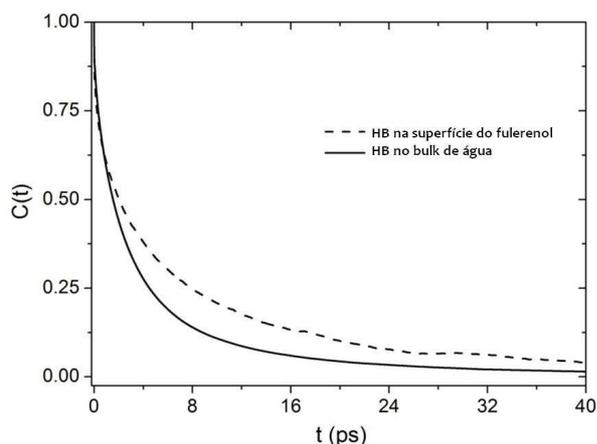


Figura 4.14. Funções de decaimento do tempo de vida médio da ligação de hidrogênio para a ligação de hidrogênio na superfície do fullereno (linha pontilhada) e na região *bulk* da água (linha sólida).

Esta é uma indicação que as ligações de hidrogênio formadas na interface de hidratação são mais intensas que as ligações de hidrogênio formadas no *bulk* líquido.¹⁰⁰

Além disso, pode-se concluir também que a formação de ligações de hidrogênio na interface desempenha um papel importante na adsorção da água em superfícies hidrofílicas.

4.2.5. Análise: Energia livre de transferência do $C_{60}(OH)_{24}$

A solubilidade de fullerenóis em água e em outros líquidos é um problema aberto do ponto de vista experimental e, portanto, a caracterização das propriedades termodinâmicas é bastante desejável.

Para investigação da solubilidade de fullerenóis calculamos a energia livre de transferência do $C_{60}(OH)_{24}$ entre dois solventes apropriados.¹⁰¹ Para conduzir nosso estudo, foi proposto o uso de uma rotina de cálculos computacionais de energia livre, que combinam métodos de dinâmica estocástica e integração termodinâmica,^{44,50} semelhantes aos cálculos empregados nas simulações do C_{60} , para determinar a energia livre de transferência entre o benzeno e etanol.

A diferença de energia livre de transferência do $C_{60}(OH)_{24}$ foi calculada usando condições semelhantes do caso anterior. Para cada solvente (benzeno e etanol), foram realizadas séries de 51 simulações. O parâmetro de acoplamento variou seus valores, não uniformemente, entre 0 e 1, de acordo com o ambiente de solvatação. No etanol, a derivada do potencial em $\lambda = 0$ apresentou um pico alto e estreito devido à formação de ligações de hidrogênio entre o soluto e as moléculas de etanol.¹⁰² Deste modo, nessa região um incremento mais refinado, para descrever adequadamente a curva da derivada do potencial foi requerido. A Tabela 4.11. apresenta os intervalos do parâmetro de acoplamento e os respectivos incrementos adotados nas simulações do benzeno e do etanol.

Tabela 4.11. Intervalos para λ e seus respectivos incrementos $\Delta\lambda$ para as simulações do $C_{60}(OH)_{24}$.

Benzeno		Etanol	
λ	$\Delta\lambda$	λ	$\Delta\lambda$
0.00-1.00	0.02	0.00-0.02	0.001
		0.04-1.00	0.02

Esse procedimento é usado para assegurar a acurácia, pois a derivada do potencial é uma propriedade de difícil convergência. Após a equilibração de 200 ps, iniciou-se a fase de produção. No intervalo de menor incremento, $\Delta\lambda = 0.001$, onde há grandes flutuações da

derivada, as simulações da fase de produção tiveram maior duração (1.5 ns), enquanto que nos outros intervalos, as simulações foram mais curtas (0.5 ns).

O ciclo termodinâmico da Figura 4.15. foi empregado no cálculo para estimar a energia de transferência entre o benzeno e o etanol.³⁶ Este método é uma ferramenta útil para visualização da transferência dos solutos entre os dois solventes escolhidos, mesmo embora, processos não físicos também possam ocorrer, como a mutação do C_{60} em $C_{60}(OH)_{24}$.³⁶

A energia livre de transferência relativa, $\Delta\Delta G_{trn}$ do C_{60} com respeito ao $C_{60}(OH)_{24}$ foi estimada utilizando o ciclo termodinâmico^{36, 55} representado na Figura 4.15.

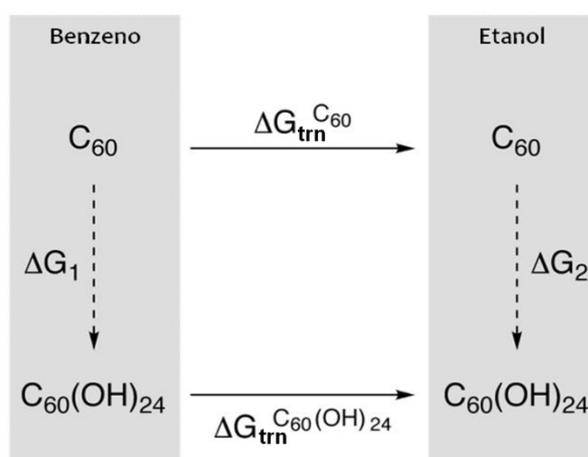


Figura 4.15. Ciclo termodinâmico da energia livre de solvatação C_{60} e do $C_{60}(OH)_{24}$ em benzeno e etanol.

Na figura 4.15., $\Delta G_{trn}^{C_{60}}$ e $\Delta G_{trn}^{C_{60}(OH)_{24}}$ representam a energia livre de transferência do C_{60} e do $C_{60}(OH)_{24}$, respectivamente, e ΔG_1 e ΔG_2 representam o custo energético associadas a uma mutação não física do C_{60} em $C_{60}(OH)_{24}$ em benzeno e em etanol, respectivamente.¹⁰³

A energia livre de Gibbs é uma função de estado e, portanto, a sua variação em um ciclo fechado é zero,³⁷ independente do caminho escolhido e/ou dos processos intermediários envolvidos. A diferença $\Delta\Delta G_T$ pode ser estimada a partir do cálculo de ΔG_1 e ΔG_2 ou pelo cálculo de $\Delta G_{trn}^{C_{60}(OH)_{24}}$ e $\Delta G_{trn}^{C_{60}}$. Assim, através do ciclo termodinâmico, teremos a seguinte relação:

$$\Delta\Delta G_{trn} = \Delta G_{trn}^{C_{60}(OH)_{24}} - \Delta G_{trn}^{C_{60}} = \Delta G_2 - \Delta G_1 \quad (4.1)$$

A energia livre de transferência do fullereno entre o benzeno e o etanol, $\Delta G_{trn}^{C_{60}}$, tem sido estudada experimentalmente e, neste trabalho, como descrito na seção 4.1.3. Os resultados são sumarizados na Tabela 4.12. Aqui, a energia livre é decomposta nas suas componentes entálpicas e entrópicas e seus valores são listados na mesma tabela.

Tabela 4.12. A energia livre de transferência ΔG_{trn} e as contribuições da entalpia ΔH_{trn} e da entropia $T\Delta S_{trn}$ para o C_{60} e do $C_{60}(OH)_{24}$, respectivamente. A energia livre de transferência relativa também é reportada.

	ΔH_{trn}	$(-T\Delta S_{trn})$	ΔG_{trn}	$\Delta\Delta G_{trn}$
C_{60}	81.00	-58.36	22.64	
$C_{60}(OH)_{24}$	-49.70	88.24	38.54	-15.90

No caso do estudo da energia livre de transferência do fullerenol, observamos que o custo energético para transferi-lo do benzeno para o etanol (energia livre de transferência) é $38.54 \text{ kJ mol}^{-1}$. No entanto, as contribuições da entalpia e a entropia desta transferência possuem sinais opostos aos obtidos no caso do C_{60} .⁸⁵ O valor obtido para a entalpia foi $-49.70 \text{ kJ mol}^{-1}$, e a para a componente entrópica, foi obtido o valor $88.24 \text{ kJ mol}^{-1}$. O valor encontrado para a entropia é consistente com as fortes interações eletrostáticas que devem ocorrer entre o fullerenol e o etanol.

A partir dos valores calculados da energia livre de transferência do C_{60} e do $C_{60}(OH)_{24}$, obtivemos também a energia livre de transferência relativa entre estas duas moléculas, $\Delta\Delta G_{trn}$, também representada na Tabela 4.12. O correspondente valor, $\Delta\Delta G_{trn} = -15.90 \text{ kJ mol}^{-1}$ é uma indicação de que a transferência entre o benzeno e o etanol é mais favorável para o C_{60} do que para o $C_{60}(OH)_{24}$. O custo energético necessário para trazer o C_{60} do benzeno até o etanol é $22.64 \text{ kJ mol}^{-1}$. A contribuição entálpica da transferência do C_{60} entre os solventes é positiva (81 kJ mol^{-1}), diferente da componente entrópica, que é negativa ($-58.36 \text{ kJ mol}^{-1}$), sendo a componente entálpica a contribuição dominante para a energia livre.

5. Conclusões

Neste trabalho, investigamos as propriedades de solvatação do fullereno C_{60} e do fullerenol $C_{60}(OH)_{24}$ em água e em dois solventes orgânicos. Numa primeira etapa, estudamos a solvatação do fullereno C_{60} , com o objetivo de avaliar e validar modelos de potenciais de interação para este fullereno em uso na literatura. Para isso, empregamos estes modelos no cálculo de propriedades (estruturais, dinâmicas e termodinâmicas), via simulação de dinâmica molecular.

Nossos resultados mostraram que a maioria dos modelos está em concordância com as medidas experimentais disponíveis e/ou resultados computacionais disponíveis. As investigações sobre as propriedades estruturais e dinâmicas do fullereno em água e em solventes orgânicos forneceram importantes informações relacionadas às interações soluto-solvente, estruturação local do solvente e sobre a difusividade do C_{60} . Contudo, essas informações se mostraram insuficientes para garantir a qualidade dos modelos empregados. Desta forma, investigamos a energia livre de transferência, que é uma propriedade para a qual as medidas experimentais apresentam confiabilidade e os potenciais de interação precisam ser altamente refinados.

A segunda etapa da nossa investigação consistiu no estudo do derivado hidroxilado mais estável dos fullerenos, o fullerenol $C_{60}(OH)_{24}$. Atualmente, este derivado tem sido largamente investigados dado ao seu alto potencial para aplicações tecnológicas e biomédicas.

Nossos cálculos foram realizados sob condições semelhantes as que foram relatadas para o fullereno puro. O fullerenol é solvatado por uma quantidade menor de moléculas. Isto ocorre porque as hidroxilas interagem com a água através de ligações de hidrogênio. Existe uma preferência das ligações de hidrogênio que ocorre entre o hidrogênio do fullerenol e o oxigênio da água. A presença das moléculas de água que interagem com cada grupo hidroxilado inibe a aproximação de novas águas. Quando comparamos ao C_{60} puro, verificamos que este sistema apresenta maior número de moléculas na primeira camada, o que justifica a altura e formato do pico na função de distribuição radial.

A possível interação do solvente com a superfície da fullereno através das ligações de hidrogênio justifica também a reduzida mobilidade do soluto dentro em água. O fullereno puro é quase três vezes mais difusivo que o fullereno em solução. As hidroxilas são capazes de interagir com as moléculas de água e, assim, o deslocamento aleatório deste soluto acaba sendo menor que o fullereno. Os resultados destas propriedades apresentam consistência com o que era esperado.

A energia livre de transferência foi um cálculo realizado utilizando resultados obtidos anteriormente para o C_{60} . O ciclo termodinâmico mostrou que há um maior favorecimento energético da transferência de ambientes (benzeno e etanol) para o C_{60} ao invés do $C_{60}(OH)_{24}$.

De forma geral, consideramos que estes resultados são importantes para a compreensão da físico-química de sistemas fullerênicos, além de abrir um horizonte de possíveis estudos computacionais associados com a formação de aglomerados de C_{60} e também a solvatação de sistemas fullerênicos halogenados. Espera-se que os resultados aqui apresentados possam contribuir com o entendimento sobre várias características desta classe de fullerenos modificados.

6. Bibliografia

1. S. Reich; C. Thomsen; Maultzsch, J., *Carbon Nanotubes Basic Concepts and Physical Properties*. Wiley: 2004.
2. Charles P. Poole Jr; Owens, F. J., *Introduction to Nanotechnology*. Wiley-Interscience: New York, 2003.
3. Hirsch, A., *The chemistry of the fullerenes*. Thieme: 1994.
4. Gogotsi, Y., *Nanomaterials Handbook*. CRC Press: 2006.
5. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, 318, (604), 162-163.
6. Darwish, A. D., Fullerenes. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A* **2008**, 104, 360-378.
7. Sayes C.M, M. A. A., Reed K.L, Warheit D.B., Comparative pulmonary toxicity assessments of C₆₀ water suspensions in rats: few differences in fullerene toxicity in vivo in contrast to in vitro profiles. *Nano Letters* **2007**, 7, 2399-2406.
8. Bedrov, D.; Smith, G. D.; Davande, H.; Li, L., Passive Transport of C₆₀ Fullerenes through a Lipid Membrane: A Molecular Dynamics Simulation Study. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 2078-2084.
9. Ekkabut, J. W.; Baoukina, S.; Triampo, W.; Tang, I. M.; Tieleman, D. P.; Monticelli, L., Computer simulation study of fullerene translocation through lipid membrane. *Nature Nanotechnology* **2008**, 3, (363-368).
10. Maguire, J. F.; Amer, M. A.; Busbee, J., Exploring two-dimensional soap-foam films using fullerene (C₆₀) nanosensors. *Applied Physics Letters* **2003**, 82, 2592.
11. Drori, T.; Sheng, C.-X.; Ndobe, A.; Singh, S.; Holt, J.; Vardeny, Z. V., Below-Gap Excitation of p-Conjugated Polymer-Fullerene Blends: Implications for Bulk Organic Heterojunction Solar Cells. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101, 037401.
12. E. Nakamura; Isobe, H., Functionalized Fullerenes in Water. The First 10 Years of Their Chemistry, Biology, and Nanoscience. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 807.
13. Fortner, J. D.; Lyon, D. Y.; Sayes, C. M.; Boyd, A. M.; Falkner, J. C.; Hotze, E. M.; Alemany, L. B.; Tao, Y. J.; Guo, W.; Ausman, K. D.; Colvin, V. L.; Hughes, J. B., C₆₀ in Water: Nanocrystal Formation and Microbial Response. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, (11), 4307-4316.

14. Sayes, C. M.; Marchione, A. A.; Reed, K. L.; Warheit, D. B., Comparative pulmonary toxicity assessments of C₆₀ water suspensions in rats: few differences in fullerene toxicity in vivo in contrast to in vitro profiles. *Nano Letters* **2007**, *7*, 2399-2406.
15. Lyon, D. Y.; Brunet, L.; Hinkal, G. W.; Wiesner, M. R.; Alvarez, P. J. J., Antibacterial Activity of Fullerene Water Suspensions (nC₆₀) Is Not Due to ROS-Mediated Damage. *Nano Letters* **2008**, *8*, (2), 1539-1543.
16. Choudhury, N., A molecular dynamics simulation study of buckyballs in water: Atomistic versus coarse-grained models of C₆₀. *Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, 034502.
17. J.H. Walther, R. L. J., E.M. Kotsalis, T. Werder, T. Halicioglu, P. Koumoutsakos, Hydrophobic hydration of C₆₀ and carbon nanotubes in water *Carbon* **2004**, *42*, (5-6), 1185–1194.
18. Kulkarni, P. P.; Jafvert, C. T., Solubility of C₆₀ in Solvent Mixtures. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 845-851.
19. Sawamura, S.; Fujita, N., High-pressure solubility of fullerene C₆₀ in toluene *Carbon* **2007**, *42*, (5), 965-970.
20. Marcus, Y.; Smith, A. L.; Korobov, M. V.; Mirakyan, A. L.; Avramenko, N. V.; Stukalin, E. B., Solubility of C₆₀ Fullerene. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, (13), 2499-2506.
21. Ruoff, R. S.; Tse, D. S.; Malhotra, R.; Lorents, D. C., Solubility of C₆₀ in a variety of solvents. *Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 3379-3383.
22. R. Rivelino; Mota, F. d. B., Band Gap and Density of States of the Hydrated C₆₀ Fullerene System at Finite Temperature. *Nano Letters* **2007**, *7*, (6), 1526-1531.
23. Li, L.; Bedrov, D.; Smith, G. D., Repulsive solvent-induced interaction between C₆₀ fullerenes in water. *Phys. Rev. E* **2005**, *71*, 011502.
24. Weiss, D. R.; Raschke, T. M.; Levitt, M., How Hydrophobic Buckminsterfullerene Affects Surrounding Water Structure. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, (10), 2981-2990.
25. Kokubo, K.; Matsubayashi, K.; Tategaki, H.; Takada, H.; Oshima, T., Facile Synthesis of Highly Water-Soluble Fullerenes More Than Half-Covered by Hydroxyls Groups. *ACS Nano* **2008**, *2*, (2), 327-33.
26. Chiang, L. Y.; Lu, F. J.; Lin, J. T., Free Radical Scavenging Activity of Water-Soluble Fullerenols. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1995**, (12), 1283-1284.
27. Qun-Fen, Z.; Ying, Z.; Tie-Cheng, R.; Jun-Gang, L.; Qing-Nuan, L.; Wen-Xin, L., Cytotoxicity of fullerenols on *Tetrahymena pyriformis*. *Nuclear Science and Techniques* **2006**, *17*, (5), 280-284.

28. Yang, S. T.; Wang, H.; Guo, L.; Gao, Y.; Liu, Y.; Cao, A., Interaction of fullerenol with lysozyme investigated by experimental and computational approaches. *Nanotechnology* **2008**, 19.
29. Malaspina, T.; Fileti, E. E.; Rivelino, R., Structure and UV-Vis spectrum of C₆₀ fullerene in ethanol: A sequential molecular dynamics/quantum mechanics study. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, (41), 11935-11939.
30. Rivelino, R.; Maniero, A. M.; Prudente, F. V.; Costa, L. S., Theoretical calculations of the structure and UV-vis absorption spectra of hydrated C₆₀ fullerene. *Carbon* **2006**, 44, (14), 2925-2930.
31. Fileti, E. E.; Rivelino, R.; Mota, F. B.; Malaspina, T., Effects of hydroxyl group distribution on the reactivity, stability and optical properties of fullerenols. *Nanotechnology* **2008**, 19, 365703.
32. Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Wiley-VCH: New York, 2003.
33. Marcus, Y., *The Properties of Solvents*. John Wiley and Sons: New York, 1998; Vol. 4.
34. Israelachvili, J., *Intermolecular and surface forces*. Academia Press/ Elsevier: San Diego, 1991.
35. MacQuarrie, D. A.; Simon, J. D., *Molecular Thermodynamics*. University Science Books: Sausalito, 1999.
36. Atkins, P., *Princípios de Química*. Bookman: 2001.
37. Callen, H. B., *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. second ed.; John Wiley & Sons: 1985.
38. Dill, K. A.; Bromberg, S., *Molecular driving forces: statistical thermodynamics in chemistry and biology*. Garland Science: New York, 2002.
39. Chandler, D., Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly. *Nature* **2005**, 437, (29), 640-647.
40. Bedeaux, D.; Koperb, G. J. M.; Ispolatovc, S.; Widom, B., Multi-particle interaction in a model of the hydrophobic interaction. *Physica A* **2001**, 291, 39-48.
41. Lum, K.; Chandler, D.; Weeks, J. D., Hydrophobicity at Small and Large Length Scales. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4570-4577.
42. Hummer, G.; Garde, S.; Garcia, A. E.; Pohorille, A.; Pratt, L. R., An information theory model of hydrophobic interactions. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, 93, 8951-8955.
43. Shimizu, S., The hydrophobic effect and the excess free energy of solvation *Chemical Physics Letters* **2004**, 392, (4-6), 456-459.

44. Leach, A. R., *Molecular Modelling Principles and Applications*. second ed.; 2001.
45. Allen, M. P.; Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press 1987.
46. Jorgensen, W. L., "OPLS Force Fields". *The Encyclopedia of Computational Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd: Athens, 1998.
47. Jorgensen, W. L.; Madura, J. D.; Swenson, J. C., Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, 106, 6638.
48. Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J., Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, 11225.
49. Quiñonero, D.; Tomàs, S.; Frontera, A.; Garau, C.; Ballester, P.; Costa, A.; Deyà, P. M., OPLS all-atom force field for squaramides and squaric acid *Chemical Physics Letters* **2001**, 350, (3-4), 331-338.
50. Cramer, C., *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*. Second ed.; Wiley: 2007.
51. Lennard-Jones, J. E., The Liquid State. *The Proceedings of the Physical Society* **1940**, 52, 729-746.
52. Darden, T.; York, D.; Pedersen, L., Darden, T.; York, D.; Pedersen, L., Particle mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ method for Ewald sums in large systems. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98.
53. Ewald, P. P., *Ann. Phys. (Leipzig)* **1921**, 64, 253.
54. K.Coutinho, "Método Monte Carlo Aplicado à Simulação de Líquidos". In *VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica*, 2000.
55. D. van der Spoel, E. L., Berk Hess, A. R. van Buuren, E. Apol, P. J. Meulenhoff, D. P. Tieleman, A. L. T. M. Sijbers, K. A. Feenstra, R. van Drunen, H. J. C. Berendsen *Gromacs User Manual version 3.3*, www.gromacs.org, 2005.
56. Salinas, S., *Introdução à Física Estatística*. Edusp: 1997.
57. van Gunsteren, W. F.; Daura, X.; Mark, A. E., Computation of Free Energy. *Helvetica Chimica Acta* **2002**, 85, (10), 3113-3129.
58. Koning, M.; Cai, W.; Antonelli, A.; Yip, S., Efficient Free-energy calculations by the simulation of nonequilibrium process. *Computer in Science and Engineering* **2000**.
59. M. de Koning, W. C., A. Antonelli, S. Yip, Efficient Free-energy calculations by the simulation of nonequilibrium process. *Computer in Science and Engineering* **2000**.

60. Jun Wang, Y. W. T., and X. C. Zeng, Solid-Liquid Interfacial Free Energy of Water: A Molecular Dynamics Simulation Study. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2007**, 3, (4), 1494-1498.
61. Prasad, M. A.; Sangaranarayanan, M. V., Estimation of the Gibbs free energy of transfer of electrolytes from aqueous to organic solvents - a novel application of the quadratic activation-driving force relationship. *Chemical Physics Letters* **2003**, 382, (3 e 5), 325-331.
62. Denti, T. Z. M.; Gunsteren, W. F. v.; Diederich, F., Computer Simulations of the Solvent Dependence of Apolar Association Strength: Gibbs Free Energy Calculations on a Cyclophane–Pyrene Complex in Water and Chloroform. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, (25), 6044-6051.
63. Hornak, V.; Simmerling, C., Development of softcore potential functions for overcoming steric barriers in molecular dynamics simulations. *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **2004**, 22, 405-4013.
64. Huber, T.; Torda, A. E.; van Gunsteren, W. F., Structure Optimization Combining Soft-Core Interaction Functions, the Diffusion Equation Method, and Molecular Dynamics. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 5926-5930.
65. Beutler, T. C., et al., Avoiding singularities and numerical instabilities in free energy calculations based on molecular simulations. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 222.
66. Kotsalis, E. M.; Jaffe, R. L.; Walther, J. H.; Werder, T.; Koumoutsakos, P., Buckyballs in water: structural characteristics and energetics. *Center for Turbulence Research, Annual Research Briefs* **2001**.
67. Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; Hermans, J., *Intermolecular Forces*. B. Pullman 1981.
68. Girifalco, L. A., Molecular properties of fullerene in the gas and solid phases. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96, 858-861.
69. Hotta, T.; Kimura, A.; Sasai, M., Fluctuating Hydration Structure around Nanometer-Size Hydrophobic Solutes. I. Caging and Drying around C₆₀ and C₆₀H₆₀ Spheres. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (39), 18600-18608.
70. Qiao, R.; Aluru, N. R., Atypical Dependence of Electroosmotic Transport on Surface Charge in a Single-wall Carbon Nanotube. *Nano Letters* **2003**, 3, (8), 1013-1017.
71. Walther, J. H.; Jaffe, R. L.; Kotsalis, E. M.; Werder, T.; Halicioglu, T.; Koumoutsakos, P., Hydrophobic hydration of C₆₀ and carbon nanotubes in water *Carbon* **2004**, 42, (5-6), 1185–1194.
72. Berendsen, H. J. C., et al., Molecular dynamics with coupling to an external bath. *Journal of Chemical Physics* **1984**, 81.

73. Parrinello, M.; Rahman, A., Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied Physics* **1981**, 52, 7182.
74. Ryckaert, J.-P.; Ciccotti, G.; Berendsen, H. J. C., Numerical Integration of the Cartesian Equations of Motion of a System with Constraints: Molecular Dynamics of n-Alkanes. *Journal of Computational Physics* **1977**, 23, 327.
75. Jorgensen, W. L. C., J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L., Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *Journal of Chemical Physics* **1983**, 79, (2), 926-935.
76. Choudhury, N., Dynamics of Water in Solvation Shells and Intersolute Regions of C₆₀: A Molecular Dynamics Simulation Study. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (6), 2565 - 2572.
77. Cao, Z.; Peng, Y.; Li, S.; Liu, L.; Yan, T., Molecular Dynamics Simulation of Fullerene C₆₀ in Ethanol Solution. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 3096-3104.
78. Ben-Amotz, D.; Underwood, R., Unraveling Water's Entropic Mysteries: A Unified View of Nonpolar, Polar, and Ionic Hydration. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, (8), 957-967.
79. Li, H.; Jia, X.; Li, Y.; Shi, X.; Hao, J., A Salt-Free Zero-Charged Aqueous Onion-Phase Enhances the Solubility of Fullerene C₆₀ in Water. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 68.
80. Kato, T.; Kikuchi, K.; Achiba, Y., Measurement of the self-diffusion coefficient of fullerene C₆₀ in benzene-d₆ using carbon-13 pulsed-gradient spin echo. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, (40), 10251-10253.
81. Castillo, R.; Garza, C.; Ramos, S., Brownian Motion at the Molecular Level in Liquid Solutions of C₆₀. *J. Phys. Chem* **1994**, 98, (15), 4188-4190.
82. Vitha, M. F.; Carr, P. W., Chemical Meaning of the Standard Free Energy of Transfer. 2. Use of van der Waals' Equation of State To Evaluate the Enthalpic and Entropic Contributions of Free Volume and Attractive Forces to Chemical Potentials. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, (25), 6290-6293.
83. Vitha, M. F.; Carr, P. W., The Chemical Meaning of the Standard Free Energy of Transfer: Use of van der Waals' Equation of State To Unravel the Interplay between Free Volume, Volume Entropy, and the Role of Standard States. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, (22), 5343-5349.
84. Jorgensen, W. L.; Thomas, L. L., Perspective on Free-Energy Perturbation Calculations for Chemical Equilibria. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2008**, 4, (12), 869-876.
85. Maciel, C.; Fileti, E. E.; Rivelino, R., Note on the free energy of transfer of fullerene C₆₀ simulated by using classical potentials. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, (20), 7045-7048.

86. Heymann., D., Solubility of C₆₀ in alcohols and alkanes. *Carbon* **1996**, 34, 627-631.
87. Bruscolini, P.; Casetti, L., Model for the hydration of nonpolar compounds and polymers. *Phys. Rev. E* **2001**, 64, 051805.
88. T. Hotta, A. K., M. Sasai, Fluctuating Hydration Structure around Nanometer-Size Hydrophobic Solutes. I. Caging and Drying around C₆₀ and C₆₀H₆₀ Spheres. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (39), 18600-18608.
89. Xing, G.; Zhang, J.; Zhao, Y.; Tang, J.; Zhang, B.; Gao, X.; Yuan, H.; Qu, L.; Cao, W.; Chai, Z.; Ibrahim, K.; Su, R., Influences of Structural Properties on Stability of Fullerenols. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, (31), 11473–11479.
90. Husebo, L. O.; Sitharaman, B.; Furukawa, K.; Kato, T.; Wilson, L. J., Fullerenols Revisited as Stable Radical Anions. *J. Am. Chem Soc.* **2004**, 126, (38), 12055-12064.
91. Z. Chena, K. M., G. Wang, X. Zhao, A. Tang, Structures and stabilities of C₆₀(OH)₄ and C₆₀(OH)₆ fullerenols. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **2000**, 498, 227-232.
92. Rivelino, R.; Malaspina, T.; Fileti, E. E., Structure, stability, depolarized light scattering, and vibrational spectra of fullerenols from all-electron density-functional-theory calculations. *Phys. Rev. A* **2009**, 79, 013201.
93. Rade, I.; Natasa, R.; Biljana, G.; Aleksandar, D.; Borut, S., Bioapplication and activity of fullereneol C₆₀(OH)₂₄. *African Journal of Biotechnology* **2008**, 7, (25), 4940-4050.
94. Andrew S. Thomas; Elcock, A. H., Molecular Dynamics Simulations of Hydrophobic Associations in Aqueous Salt Solutions Indicate a Connection between Water Hydrogen Bonding and the Hofmeister Effect. *J. Am. Chem Soc.* **2007**, 129, (48), 14887-14898.
95. Bourasseau, E.; Haboudou, M.; Boutin, A.; Fuchs, A. H.; Ungerer, P., New optimization method for intermolecular potentials: Optimization of a new anisotropic united atoms potential for olefins: Prediction of equilibrium properties. *Journal of Chemical Physics* **2003**, 118, (7), 3020.
96. Foresman, J. B.; Frisch, M. J., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. 2nd. ed. ed.; Gaussian Inc.: Pittsburgh, 1998.
97. Frish, M. J. *Gaussian 03.*, Wallingford CT.: 2003.
98. Songa, T.; Daib, S.; Tamb, K. C.; Leea, S. Y.; Goha, S. H., Aggregation behavior of two-arm fullerene-containing poly(ethylene oxide). *Polymer* **2003**, 44, 2529-2536.
99. Cukier, R. I.; Deutch, J. M., Microscopic Theory of Brownian Motion: The Multiple-Time-Scale Point of View. *Phys. Rev. A* **1969**, 177, 240.

100. Markovitch, O.; Agmon, N., The distribution of acceptor and donor hydrogen-bonds in bulk liquid water. *Molecular Physics* **2008**, 106, 485.
101. Xi-Lian, W.; Bao-Lin, Y.; Jie, L.; De-Zhi, S.; Gan-Zuo, L., Solubilization and transfer free energy of some organic compounds from bulk aqueous phase to micelle of a new type of surfactant. *Journal of dispersion science and technology* **2005**, 26, (6), 659-663.
102. Fileti, E. E., et al., Electronic changes due to thermal disorder of hydrogen bonds in liquids: Pyridine in an aqueous environment. *Physical Review E* **2003**, 67, (6).
103. Beveridge, D. L.; DiCapua, F. M., Free Energy via molecular simulation: Applications to Chemical and Biomolecular Systems. *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* **1989**, 18, 431-492.

Apêndices

Tabela I. Geometria de referencia para o fullerenol $C_{60}(OH)_{24}$ calculada em nível B3LYP/6-31G(d,p). Coordenadas x, y e z em angstroms.

#	Elemento	x	y	z
1	C	-0.327820	3.416.101	1.752.541
2	C	2.369.909	-3.025.295	-0.285743
3	C	0.000000	3.518.645	0.240690
4	C	1.713.344	-2.711.822	-1.661.678
5	C	-1.091.070	3.315.146	-0.542837
6	C	0.327820	-3.416.101	-1.752.541
7	C	-2.369.909	3.025.295	0.285743
8	C	0.000000	-3.518.645	-0.240690
9	C	-1.713.344	2.711.822	1.661.678
10	C	1.091.070	-3.315.146	0.542837
11	C	0.663439	2.469.811	2.428.806
12	C	3.047.236	-1.759.322	0.240690
13	C	1.435.027	3.565.049	-0.285743
14	C	2.076.498	-1.674.662	-2.438.258
15	C	-1.024.961	3.092.435	-2.053.694
16	C	-0.663439	-2.469.811	-2.428.806
17	C	-3.047.236	1.759.322	-0.240690
18	C	-1.435.027	-3.565.049	0.285743
19	C	-2.076.498	1.674.662	2.438.258
20	C	1.024.961	-3.092.435	2.053.694
21	C	0.300665	1.421.015	3.212.176
22	C	3.122.340	-1.424.150	1.752.541
23	C	2.325.466	2.602.467	0.542837
24	C	3.190.608	-0.658575	-2.053.694
25	C	0.412051	2.635.632	-2.438.258
26	C	-0.300665	-1.421.015	-3.212.176
27	C	-3.122.340	1.424.150	-1.752.541
28	C	-2.325.466	-2.602.467	-0.542837
29	C	-3.190.608	0.658575	2.053.694
30	C	-0.412051	-2.635.632	2.438.258
31	C	-2.165.646	-2.433.860	-2.053.694
32	C	-3.416.535	0.712679	0.542837
33	C	-1.491.835	-2.839.710	1.661.678
34	C	-1.149.745	1.051.628	3.522.493
35	C	1.807.199	-1.809.461	2.428.806
36	C	2.165.646	2.433.860	2.053.694

37	C	3.416.535	-0.712679	-0.542837
38	C	1.491.835	2.839.710	-1.661.678
39	C	1.149.745	-1.051.628	-3.522.493
40	C	-1.807.199	1.809.461	-2.428.806
41	C	1.485.609	0.469894	3.522.493
42	C	3.205.179	0.127888	1.661.678
43	C	3.047.236	1.759.322	-0.240690
44	C	2.470.638	0.660350	-2.428.806
45	C	0.335864	1.521.522	-3.522.493
46	C	-1.485.609	-0.469894	-3.522.493
47	C	-3.205.179	-0.127888	-1.661.678
48	C	-3.047.236	-1.759.322	0.240690
49	C	-2.470.638	-0.660350	2.428.806
50	C	-0.335864	-1.521.522	3.522.493
51	C	-2.488.549	-0.960969	-2.438.258
52	C	-3.804.937	-0.539754	-0.285743
53	C	-2.794.520	-1.991.951	1.752.541
54	C	-1.380.968	-0.450124	3.212.176
55	C	1.080.302	-0.970891	3.212.176
56	C	2.488.549	0.960969	2.438.258
57	C	3.804.937	0.539754	0.285743
58	C	2.794.520	1.991.951	-1.752.541
59	C	1.380.968	0.450124	-3.212.176
60	C	-1.080.302	0.970891	-3.212.176
61	O	-5.161.473	-0.842604	-0.320475
62	H	-5.697.519	-0.094070	-0.546562
63	O	-2.862.961	-3.376.372	-2.805.349
64	H	-3.775.053	-3.433.098	-2.552.679
65	O	-4.257.229	1.997.601	-2.317.879
66	H	-4.188.411	2.088.563	-3.258.858
67	O	-1.979.442	-0.515325	-4.821.714
68	H	-2.057.214	-1.399.221	-5.155.034
69	O	2.862.961	3.376.372	2.805.349
70	H	3.775.053	3.433.098	2.552.679
71	O	5.161.473	0.842604	0.320475
72	H	5.697.519	0.094070	0.546562
73	O	1.979.442	0.515325	4.821.714
74	H	2.057.214	1.399.221	5.155.034
75	O	4.257.229	-1.997.601	2.317.879
76	H	4.188.411	-2.088.563	3.258.858
77	O	0.398641	-4.685.669	-2.317.879

78	H	0.285456	-4.671.552	-3.258.858
79	O	1.436.005	-1.456.585	-4.821.714
80	H	2.240.368	-1.081.989	-5.155.034
81	O	3.310.453	-4.048.665	-0.320475
82	H	2.930.226	-4.887.161	-0.546562
83	O	4.355.504	-0.791211	-2.805.349
84	H	4.860.677	-1.552.743	-2.552.679
85	O	-3.310.453	4.048.665	0.320475
86	H	-2.930.226	4.887.161	0.546562
87	O	-4.355.504	0.791211	2.805.349
88	H	-4.860.677	1.552.743	2.552.679
89	O	-0.398641	4.685.669	2.317.879
90	H	-0.285456	4.671.552	3.258.858
91	O	-1.436.005	1.456.585	4.821.714
92	H	-2.240.368	1.081.989	5.155.034
93	O	1.851.020	4.891.268	-0.320475
94	H	2.767.293	4.981.231	-0.546562
95	O	3.858.588	2.688.068	-2.317.879
96	H	3.902.954	2.582.988	-3.258.858
97	O	0.543437	1.971.910	-4.821.714
98	H	-0.183154	2.481.210	-5.155.034
99	O	-1.492.544	4.167.583	-2.805.349
100	H	-1.085.624	4.985.841	-2.552.679
101	O	1.492.544	-4.167.583	2.805.349
102	H	1.085.624	-4.985.841	2.552.679
103	O	-0.543437	-1.971.910	4.821.714
104	H	0.183154	-2.481.210	5.155.034
105	O	-3.858.588	-2.688.068	2.317.879
106	H	-3.902.954	-2.582.988	3.258.858
107	O	-1.851.020	-4.891.268	0.320475
108	H	-2.767.293	-4.981.231	0.546562

Tabela II. Cargas parciais (em unidades de carga elementar) do $C_{60}(OH)_{24}$ calculadas pelo método ChelpG usando o funcional híbrido B3LYP/6-31G(d,p)

#	Ele	q (e)		#	Ele	q (e)		#	Ele	q (e)
1	C	0.869922		37	C	-0.57284		73	O	-0.67732
2	C	0.788327		38	C	-0.39557		74	H	0.406767
3	C	-0.18519		39	C	0.790146		75	O	-0.70319

4	C	-0.40584	40	C	-0.41277	76	H	0.418138
5	C	-0.53285	41	C	0.764775	77	O	-0.6965
6	C	0.869922	42	C	-0.4419	78	H	0.416896
7	C	0.788327	43	C	-0.14936	79	O	-0.68457
8	C	-0.18519	44	C	-0.39097	80	H	0.410208
9	C	-0.40584	45	C	0.884701	81	O	-0.66948
10	C	-0.53285	46	C	0.764775	82	H	0.396189
11	C	-0.43104	47	C	-0.4419	83	O	-0.71969
12	C	-0.15295	48	C	-0.14936	84	H	0.413547
13	C	0.842168	49	C	-0.39097	85	O	-0.66948
14	C	-0.39023	50	C	0.884701	86	H	0.396189
15	C	0.880463	51	C	-0.35497	87	O	-0.71969
16	C	-0.43104	52	C	0.808115	88	H	0.413547
17	C	-0.15295	53	C	0.81691	89	O	-0.6965
18	C	0.842168	54	C	-0.35753	90	H	0.416896
19	C	-0.39023	55	C	-0.32999	91	O	-0.68457
20	C	0.880463	56	C	-0.35497	92	H	0.410208
21	C	-0.28114	57	C	0.808115	93	O	-0.67519
22	C	0.894869	58	C	0.81691	94	H	0.396031
23	C	-0.5658	59	C	-0.35753	95	O	-0.69197
24	C	0.9303	60	C	-0.32999	96	H	0.418003
25	C	-0.41586	61	O	-0.66464	97	O	-0.69742
26	C	-0.28114	62	H	0.394635	98	H	0.407486
27	C	0.894869	63	O	-0.70946	99	O	-0.71269
28	C	-0.5658	64	H	0.412701	100	H	0.415362
29	C	0.9303	65	O	-0.70319	101	O	-0.71269
30	C	-0.41586	66	H	0.418138	102	H	0.415362
31	C	0.892239	67	O	-0.67732	103	O	-0.69742
32	C	-0.57284	68	H	0.406767	104	H	0.407486
33	C	-0.39557	69	O	-0.70946	105	O	-0.69197
34	C	0.790146	70	H	0.412701	106	H	0.418003
35	C	-0.41277	71	O	-0.66464	107	O	-0.67519
36	C	0.892239	72	H	0.394635	108	H	0.396031

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)