



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Alechania Misturini

Remoção de pesticidas da água por material híbrido de siloxano-poliéter: investigando a adsorção via Dinâmica Molecular

FLORIANÓPOLIS

2019

Alechania Misturini

Remoção de pesticidas da água por material híbrido de siloxano-poliéter: investigando a adsorção via Dinâmica Molecular

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Título de Mestre em Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori

Coorientador: Prof. Dr. Germano Heinzelmann

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Misturini, Alechania

Remoção de pesticidas da água por material híbrido de siloxano-poliéter : investigando a adsorção via Dinâmica Molecular / Alechania Misturini ; orientador, Giovanni Finoto Caramori, coorientador, Germano Heinzelmann, 2019. 133 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Química. 2. Agrotóxicos. 3. Polímeros. 4. Adsorção. 5. Dinâmica Molecular. I. Finoto Caramori, Giovanni. II. Heinzelmann, Germano. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Alechania Misturini

**Remoção de pesticidas da água por material híbrido de siloxano-poliéter:
Investigando a adsorção via Dinâmica Molecular**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Rodrigo Souza Banegas
Instituto Federal Catarinense – Balneário Camboriú

Prof. Dr. Thiago Ferreira da Conceição
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Físico-Química.

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
em Química

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori
Orientador

Florianópolis, 30 de julho de 2019.

Este trabalho é dedicado aos meus pais, Maria de Fátima Morelli Misturini e Ivo Misturini (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, sou grata pela infindável capacidade humana de aprender, se reconstruir e se reinventar, da qual nunca deve ser desacreditada. Inúmeros foram os percalços, mas a persistência (e por que não, teimosia?) me permitiu buscar as ferramentas necessárias para que o projeto que propus há dois anos estivesse contido nesta dissertação. Felizmente, este processo não é solitário. Várias pessoas estiveram presentes e facilitaram minha caminhada. Tive a sorte de trabalhar com profissionais que honram a denominação que lhes foi dada, e de fato me orientaram. Devo agradecer pela paciência e auxílio deles ao longo de todo o trabalho. Ao meu coorientador, prof. Germano Heinzelmann, pelo suporte durante esta trajetória, me ajudando a redirecionar a rota sempre que necessário. E ao meu orientador, por todo o apoio e contribuições significativas neste e demais trabalhos que já realizamos. O meu desenvolvimento como pesquisadora é atribuído em grande parte à competência e o exemplo diário que estes 5 anos de convivência com o prof. Giovanni Finoto Caramori me proporcionaram. Também devo agradecer meus colegas do <GE|EM> – UFSC. Este grupo de pesquisa que tem um ambiente saudável e acolhedor, onde a colaboração entre os colegas se dá de modo natural. Mesmo que neste trabalho nenhum colega pudesse me auxiliar na aplicação da metodologia escolhida, as conversas e descontração que tivemos contribuíram para aliviar a carga imposta pela pós graduação – que muitas vezes é extremamente pesada física e emocionalmente.

Sou grata por ter enfrentado todos os desafios que este trabalho me ofereceu, pois os aprendizados que vieram com eles vão além de aprender a programar ou realizar simulações com Dinâmica Molecular. Me ensinaram a não ter vergonha de perguntar, de buscar respostas, e me mostraram o valor da cooperação e colaboração entre pesquisadores. Não somos ilhas, e perdemos muito nos isolando. É através da troca de saberes que trabalhos incríveis são possíveis. Assim, devo agradecer diversos pesquisadores ao redor do mundo, que responderam meus questionamentos por *e-mail* ou nos fóruns. Graças a estas respostas, uma pesquisadora iniciante na Dinâmica Molecular pode concluir com sucesso uma etapa tão desafiadora quanto a geração de parâmetros para as simulações.

Fora do âmbito acadêmico, algumas pessoas tiveram papel fundamental nesta caminhada, acreditando no meu potencial mesmo quando eu duvidei. Agradeço minha amiga Mayan Cavalcanti Spach, pelo suporte e aprendizados, que contribuíram para minha evolução como ser humano. Ao Leandro Carvalho, por todo apoio e conversas, que tem contribuído demais nesta reta final, me dando motivos para sorrir e aquecer o coração. Ambos estão a milhares de quilômetros de distância, mas deixam evidente que, quando os laços são verdadeiros, eles perduram, não havendo distância suficiente para impossibilitar que o carinho e cuidado cheguem em quem gostamos. Ao Michel Tavares, que me acolheu em sua casa durante a escrita deste trabalho, fazendo com que meu fardo fosse mais leve. Agradeço a parceira e convivência tranquila.

Além das pessoas que contribuíram direta ou indiretamente, agradeço as agências de fomento CAPES, CNPq, FAPESP e minha mãe, pois uma pesquisa científica de qualidade exige recursos. Aos recursos computacionais do <GE|EM>, do prof. Germano Heinzelmann e suas GPUs, e da UNIFRAN, através do prof. Renato Parreira. Ademais, sou grata por todos os profissionais de extrema qualidade que impactaram minha trajetória até aqui. Minha formação na UFSC foi marcada por professores dedicados, competentes e que fazem a diferença na vida de seus alunos todos os dias. A todos, minha sincera gratidão!

*“Não dificulte o fácil, mas simplifique o difícil.
Se souber, faça; se não souber, aprenda; se aprender, ensine.
Se lhe pedirem ajuda, ajude; se não pedirem, se ofereça.”*
— Autor Desconhecido

*“Nós somos o que repetidamente fazemos.
A excelência, então, não é um ato, mas um hábito.”*
— Will Durant

RESUMO

Tendo em vista o uso massivo e muitas vezes indiscriminado de pesticidas nas práticas agrícolas convencionais, a poluição dos recursos hídricos por estas formulações já tem sido detectadas, inclusive em águas de abastecimento e mananciais subterrâneos brasileiros. Desta forma, busca-se encontrar novos métodos de remover agrotóxicos da água. Destacam-se os processos adsorptivos envolvendo materiais poliméricos, tanto por sua eficiência na remoção dos poluentes, recuperação dos resíduos e reutilização do polímero. Através de simulações com dinâmica molecular, foi analisada uma nova aplicação para o polímero híbrido ureasil polióxido de etileno (U-PEO800, **PEO**) na remoção de Glifosato, Atrazina e Dieldrin da água. O **PEO** teve sua porção orgânico-inorgânica, que contém o átomo de Silício, parametrizada com o programa Paramfit, e os novos termos ligados compatíveis com o campo de força GAFF foram obtidos. Foram realizadas 18 simulações no *software* AMBER, em GPUs, usando campo de força GAFF, águas do modelo TIP3P, e foram mantidas à 298,15 K e 1,0 bar, por tempos superiores a 300 ns cada. Foram realizadas simulações com concentração fixa de Glifosato e variando a quantidade de polímeros, onde foi verificada que para que seja completa a adsorção do pesticida no **PEO**, o polímero deve estar em concentração superior razão 10 **PEO** : 1 Glifosato. Outra série de simulações empregou concentração fixa de polímero, previamente simulado para que o filme obtido experimentalmente fosse representado, e os pesticidas Glifosato, Atrazina e Dieldrin tiveram suas adsorções analisadas. Os três pesticidas interagem com o polímero, e devido às diferentes naturezas químicas, a adsorção se dá por diferentes mecanismos. Para o Glifosato, há majoritariamente a formação de ligações de hidrogênio com o polímero, que também observadas, mas em menor quantidade, nas simulações com a Atrazina, e devido a baixa solubilidade do Dieldrin em água, sua adsorção é promovida por efeitos hidrofóbicos e dispersivos. O número de águas contidas na primeira camada de solvatação do polímero não é alterada significativamente pela interação estabelecida com os pesticidas.

Palavras-chave: agrotóxicos. polímero U-PEO800. adsorção. parametrização do silício. dinâmica molecular.

ABSTRACT

Given the widespread and often indiscriminate use of pesticides in conventional agricultural practices, water pollution by these formulations has already been detected, including in Brazilian drinking water and groundwater sources. Thus, we seek to find new methods of removing pesticides from water. Noteworthy are the adsorptive processes involving polymeric materials, either by their efficiency in pollutant removal, waste recovery and polymer reuse. Through molecular dynamics simulations, a new application for the hybrid polymer ureasil polyethylene oxide (U-PEO800, **PEO**) in the removal of Glyphosate, Atrazine and Dieldrin from water was analyzed. The **PEO** had its organic-inorganic portion, containing the silicon atom, parameterized with the Paramfit program, and the new bonded terms compatible with the GAFF force field were obtained. Eighteen simulations were performed in AMBER software, on GPUs, using GAFF force field, TIP3P waters and were maintained at 298.15 K and 1.0 bar for simulation times greater than 300 ns each. Simulations were performed with fixed concentration of glyphosate and varying the amount of polymers, where it was verified that in order to be complete the adsorption of the pesticide, the polymer should be in a ratio higher than 10 **PEO** : 1 Glyphosate. Another series of simulations use fixed concentration of polymer, previously simulated so that the film obtained experimentally was represented, and the pesticides Glyphosate, Atrazine and Dieldrin had their adsorptions analyzed. The three pesticides interact with the polymer, and due to their different chemical natures, the adsorption occurs by different mechanisms. For Glyphosate, by the formation of hydrogen bonds with the polymer, which are also observed, but in a smaller amount, in the simulations with Atrazine, and due to the low solubility of Dieldrin in water, its adsorption was promoted by hydrophobic and dispersive effects. The number of waters contained in the polymer's first layer of solvation is not significantly altered by the interaction established with the pesticides.

Keywords: pesticides. polymer U-PEO800. adsorption. silicon parameterization. molecular dynamics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estrutura do polímero híbrido U-PEO	30
Figura 2	– Estruturas dos pesticidas empregados no estudo.	31
Figura 3	– Gráfico do potencial de Lennard-Jones, em magenta, e de suas componentes atrativa e repulsiva, em azul e vermelho pontilhado, respectivamente.	38
Figura 4	– Representação de uma molécula considerando-a um sistema massa-mola, onde m refere-se às massas das partículas i, j, k e l , r_{ij} à distância, θ_{ijk} e ϕ_{ijkl} aos ângulos de ligação e torcional entre os átomos do índice.	39
Figura 5	– Representação esquemática do procedimento de geração das simulações com MD. Obtenção das trajetórias por meio do cálculo iterativo da energia potencial, forças atuantes no sistema, e atualização das velocidades e posições a partir de seus valores atuais, através do algoritmo de integração numérica.	41
Figura 6	– Condições periódicas de contorno aplicadas à célula primária (delimitada pela caixa de arestas azuis), composta por moléculas de água.	42
Figura 7	– Esquema do procedimento inicial para a realização de simulações MD.	43
Figura 8	– Representação esquemática do procedimento de geração das conformações de (a) distâncias e (b) ângulos de ligação fora dos valores de equilíbrio (r_0 e θ_0 , respectivamente) e (c) ângulos diedrais (variando o ângulo ϕ), para parametrização dos termos ligados.	47
Figura 9	– Curvas de energia (a) QM (E_{QM}) e MM (E_{MM}) das conformações geradas para o ângulo c3-J3-SI fora do equilíbrio (que é incrementado com o aumento de N) e (b) com E_{QM} acrescida da constante K ($E_{MM}+K$).	48
Figura 10	– Porção do polímero que foi parametrizada, e suas 3 fragmentações.	49
Figura 11	– Configuração inicial das caixas de simulação montadas com (a) 1 PEO [10 095 átomos] e (b) 30 PEO [126 135 átomos], em meio aquoso.	50
Figura 12	– Geometria do PEO (omitindo porções repetidas da cadeia) com tipos atômicos em verde e cargas RESP em azul (valores absolutos entre parênteses e médios entre colchetes).	51
Figura 13	– Mapa de Potencial Eletrostático Molecular na superfície de densidade eletrônica (0,03 u.a.) do PEO (omitindo porções repetidas da cadeia). Escala de energia em u.a.	51
Figura 14	– Geometria (a) do fragmento parametrizado e (b) da estrutura cristalográfica de referência (<i>YIBFEV</i>), com hidrogênios alifáticos omitidos para melhor visualização, e tipos atômicos assinalados em azul.	52
Figura 15	– Perfil da barreira torcional dos ângulos diedrais parametrizados. Curvas em azul tracejado referentes aos parâmetros iniciais e em vermelho após o ajuste com Paramfit.	55
Figura 16	– <i>QR codes</i> com link para visualização do vídeo das simulações contendo (a) 1 e (b) 30 PEO	57
Figura 17	– Gráficos de temperatura (em K), densidade (em g cm^{-3}) e energia total (roxo), cinética (vermelho) e potencial (azul), em kcal mol^{-1} , ao longo tempo (em ns) para as simulações com (a) 1 e (b) 30 PEO em água.	58
Figura 18	– Variação dos ângulos parametrizados ao longo da simulação contendo 1 PEO em água. Linhas pretas correspondem ao valor de equilíbrio (θ_0 , calculado com QM) e pontilhadas ao seu valor médio na simulação MD. Ângulos reportados em graus e tempo em ns.	59

Figura 19 – Exemplos das conformações adquiridas pela molécula de PEO ao longo da simulação, com crescente ocorrência de interações intramoleculares de (a) a (c).	60
Figura 20 – Exemplos das conformações adquiridas pelas 30 moléculas de PEO ao longo da simulação, (a) inicialmente dispersas, (b) “enoveladas”, e (c) em um processo dinâmico de saída de uma molécula do aglomerado.	61
Figura 21 – RMSD ao longo das simulações com (a) 1 PEO e (b) 30 PEO . Valor médio do RMSD e seu desvio ($\overline{\text{RMSD}}$) padrão reportado em Å, usando como estrutura de referência a média.	61
Figura 22 – Quantidade total de ligações de hidrogênio ao longo da simulação com 30 PEO e colorida com os tipos de interação que a compõem, sendo ciano referente a quantidade de HBs entre duas moléculas de PEO diferentes, e azul marinho para HBs intramoleculares.	62
Figura 23 – Quantidade total de ligações de hidrogênio ao longo do tempo de simulação no equilíbrio, com valor médio representado pela linha preta tracejada ($\overline{\text{HB}}$), e colorida com os tipos de interação que a compõem, sendo ciano referente a quantidade de HBs entre duas moléculas de PEO diferentes, e azul marinho para HBs intramoleculares.	62
Figura 24 – Representação esquemática das principais ligações de hidrogênio no PEO , com cargas RESP entre parênteses em azul (ou valor médio entre colchetes), distância média Doador–Aceitador de HB, em Å, ângulo médio Doador–H–Aceitador, em graus, e cargas em u.a.	63
Figura 25 – Exemplo dos tipos de ligação de hidrogênio formadas ao longo da simulação com 1 PEO : (a) $\text{o} \cdots \text{ho} - \text{QH}$ e $\text{os} \cdots \text{hn} - \text{n}$, (b) $\text{o} \cdots \text{hn} - \text{n}$	64
Figura 26 – Curvas de função de distribuição radial ($g(r)$) entre o hidrogênios da água e os átomos (a) das extremidades e (b) das unidades monoméricas do PEO ao longo de toda a simulação com 30 PEO em água (representação única de átomos equivalentes, reportados por seus tipos atômicos). A numeração crescente em tipos atômicos iguais corresponde a uma distância crescente em relação ao átomo de Silício. Valores de distância em Å.	66
Figura 27 – Conformação com RMSD médio das simulações com 1 e 30 PEO e águas adsorvidas. (a) Representação da superfície do PEO , (b) superfície transparente e primeira esfera de solvatação, (c) águas da primeira (cor sólida) e segunda esfera de solvatação (transparente).	67
Figura 28 – Quantidade de águas com contato inferior a 2,0 Å de distância do polímero durante a simulação no equilíbrio de (a) 1 PEO e (b) 30 PEO . Distância média e desvio padrão (\overline{d}) entre parênteses.	67
Figura 29 – Exemplo da configuração inicial das caixas de simulação com quantidade fixa (a) de Glifosato (GPS) e (b) PEO , em meio aquoso. Moléculas de GPS representadas em rosa, de PEO em ciano, e águas transparentes para melhor visualização.	70
Figura 30 – Geometrias dos pesticidas (a) Glifosato, (b) Dieldrin e (c) Atrazina, com tipos atômicos em verde e cargas RESP em azul (valores absolutos entre parênteses e médios entre colchetes).	71
Figura 31 – Mapas de Potencial Eletrostático Molecular na superfície de densidade eletrônica (0,03 u.a.) dos pesticidas (a) Glifosato, (b) Dieldrin e (c) Atrazina. Escala de energia em u.a.	72
Figura 32 – Conformações ao longo da simulação com (a) a (c) 50 PEO : 10 GPS e (d) a (g) 100 PEO : 10 GPS	73

Figura 33 – <i>QR codes</i> com <i>link</i> para visualização dos vídeos das simulações com concentração fixa de GPS e crescente de PEO	73
Figura 34 – Histogramas dos contatos entre PEO e GPS para as simulações contendo 10 moléculas de Glifosato. Um contato é considerado até uma distância máxima de 4,0 Å, avaliado nos últimos 200 ns de simulação. .	74
Figura 35 – Quantidade de águas com contato inferior a 2,0 Å de distância do polímero durante as simulações no equilíbrio com concentração fixa de GPS . Valor médio e desvio padrão ($\overline{n_{\text{WAT}}}$) entre parênteses.	75
Figura 36 – Quantidade de contatos entre PEO–GPS (em rosa, multiplicado por γ) e PEO–Água (WAT) (em azul) ao longo do tempo para as simulações com (a) 50 PEO : 10 GPS e (b) 100 PEO : 10 GPS , com distância máxima de 2,0 Å. Valores de γ e da covariância entre as séries ($\text{cov}[\text{G},\text{W}]$, sem multiplicação da série GPS por γ), com o coeficiente de correlação entre parênteses.	76
Figura 37 – Conformações ao longo da simulação com (a) e (b) 1 GPS : 30 PEO , (c) e (d) 10 GPS : 30 PEO , (e) e (f) 50 GPS : 30 PEO , (g) e (h) 100 GPS : 30 PEO	77
Figura 38 – <i>QR codes</i> com <i>link</i> para visualização do vídeo das simulações com concentração fixa de PEO e crescente de GPS	77
Figura 39 – Histograma de contatos entre PEO e GPS para as simulações contendo 30 moléculas de polímero. Um contato é considerado até uma distância máxima de 4,0 Å, avaliado nos últimos 200 ns de simulação.	78
Figura 40 – Quantidade de águas com contato inferior a 2,0 Å de distância do polímero durante as simulações no equilíbrio com concentração fixa de PEO e variável de GPS . Valor médio e desvio padrão ($\overline{n_{\text{WAT}}}$) entre parênteses.	78
Figura 41 – Quantidade de contatos entre PEO–GPS (em rosa, multiplicado por γ) e PEO–WAT (em azul) ao longo do tempo para as simulações com (a) 50 GPS : 30 PEO e (b) 100 GPS : 30 PEO , com distância máxima de 2,0 Å. Valores de γ e da covariância entre as séries ($\text{cov}[\text{G},\text{W}]$, sem multiplicação da série GPS por γ), com o coeficiente de correlação entre parênteses.	79
Figura 42 – Quantidade total de ligações de hidrogênio nos 200 ns finais das simulações com concentração fixa de GPS , colorida com os tipos de interação que a compõem. Valor médio representado pela linha preta tracejada ($\overline{\text{HB}}$), com desvio padrão na legenda. HBs GPS–GPS em rosa escuro, PEO–PEO em ciano, GPS–PEO em rosa claro e PEO–GPS em azul (onde a primeira molécula definida possui os átomos aceitadores, e a segunda os doadores de HB envolvidos).	80
Figura 43 – Quantidade total de ligações de hidrogênio nos 200 ns finais das simulações com concentração fixa de PEO , colorida com os tipos de interação que a compõem. Valor médio representado pela linha preta tracejada ($\overline{\text{HB}}$), com desvio padrão na legenda. HBs GPS–GPS em rosa escuro, PEO–PEO em ciano, GPS–PEO em rosa claro e PEO–GPS em azul (onde a primeira molécula definida possui os átomos aceitadores, e a segunda os doadores de HB envolvidos).	81

Figura 44 – Representação simplificada das principais ligações de hidrogênio entre PEO–GPS , com distâncias médias entre átomo doador (D) e aceitador (A) de HB, em Å, ângulo médio entre D–H–A, em graus, e cargas RESP de tais átomos entre parênteses em azul (entre colchetes para valor médio).	82
Figura 45 – Representação simplificada das principais ligações de hidrogênio entre GPS–PEO , com distâncias médias entre átomo doador (D) e aceitador (A) de HB, em Å, ângulo médio entre D–H–A, em graus, e cargas RESP de tais átomos entre parênteses em azul (entre colchetes para valor médio).	82
Figura 46 – Representação simplificada das principais ligações de hidrogênio entre GPS–GPS , com distâncias médias entre átomo doador (D) e aceitador (A) de HB, em Å, ângulo médio entre D–H–A, em graus, e cargas RESP de tais átomos entre parênteses em azul (entre colchetes para valor médio).	82
Figura 47 – Conformações ao longo da simulação com (a) e (b) 10 ATR : 30 PEO , (c) 50 ATR : 30 PEO e (d) e (e) 100 ATR : 30 PEO	83
Figura 48 – <i>QR codes</i> com link para visualização do vídeo das simulações com concentração fixa de PEO e crescente de Atrazina (ATR).	83
Figura 49 – Histograma de contatos entre PEO e ATR para as simulações contendo 30 moléculas de polímero. Um contato é considerado até uma distância máxima de 4,0 Å, avaliado nos últimos 200 ns de simulação.	84
Figura 50 – Quantidade de águas com contato inferior a 2,0 Å de distância do polímero durante as simulações no equilíbrio com concentração fixa de PEO e variável de ATR . Valor médio e desvio padrão ($\overline{n_{WAT}}$) entre parênteses.	84
Figura 51 – Quantidade de contatos entre PEO–ATR (em bordô, multiplicado por γ) e PEO–WAT (em azul) ao longo do tempo para as simulações com (a) 50 ATR : 30 PEO e (b) 100 ATR : 30 PEO , com distância máxima de 2,0 Å. Valores de γ e da covariância entre as séries ($\text{cov}[\mathbf{A},\mathbf{W}]$, sem multiplicação da série ATR por γ), com o coeficiente de correlação entre parênteses.	85
Figura 52 – Quantidade total de ligações de hidrogênio nos 200 ns finais das simulações com concentração fixa de PEO , colorida com os tipos de interação que a compõem. Valor médio representado pela linha preta tracejada (\overline{HB}), com desvio padrão na legenda. HBs ATR–ATR em bordô, PEO–PEO em ciano, ATR–PEO em vermelho e PEO–ATR em azul (onde a primeira molécula definida possui os átomos aceitadores, e a segunda os doadores de HB envolvidos).	86
Figura 53 – Representação simplificada das principais ligações de hidrogênio entre PEO–ATR , com distâncias médias entre átomo doador (D) e aceitador (A) de HB, em Å, ângulo médio entre D–H–A, em graus, e cargas RESP de tais átomos entre parênteses em azul (entre colchetes para valor médio).	86
Figura 54 – Representação simplificada das principais ligações de hidrogênio entre (a), (b) e (c) ATR–PEO e (d) ATR–ATR , com distâncias médias entre átomo doador (D) e aceitador (A) de HB, em Å, ângulo médio entre D–H–A, em graus, e cargas RESP de tais átomos entre parênteses em azul (entre colchetes para valor médio).	87
Figura 55 – Conformações ao longo da simulação com 100 DIE : 30 PEO	88

Figura 56 – <i>QR codes</i> com link para visualização do vídeo das simulações com concentração fixa de PEO e crescente de Dieldrin (DIE).	88
Figura 57 – Histograma de contatos entre PEO e DIE para as simulações contendo 30 moléculas de polímero. Um contato é considerado até uma distância máxima de 4,0 Å, avaliado nos últimos 200 ns de simulação.	88
Figura 58 – Quantidade de águas com contato inferior a 2,0 Å de distância do polímero durante a simulações no equilíbrio com concentração fixa de PEO e variável de DIE . Valor médio e desvio padrão ($\overline{n_{WAT}}$) entre parênteses.	89
Figura 59 – Quantidade de contatos entre PEO–DIE (em verde, multiplicado por γ) e PEO–WAT (em azul) ao longo do tempo para as simulações com (a) 50 DIE : 30 PEO e (b) 100 DIE : 30 PEO , com distância máxima de 2,0 Å. Valores de γ e da covariância entre as séries ($\text{cov}[\mathbf{D},\mathbf{W}]$, sem multiplicação da série DIE por γ), com o coeficiente de correlação entre parênteses.	90
Figura 60 – Quantidade total de ligações de hidrogênio nos 200 ns finais das simulações com concentração fixa de PEO , colorida com os tipos de interação que a compõem. Valor médio representado pela linha preta tracejada (\overline{HB}), com desvio padrão na legenda. HBs DIE–DIE em verde escuro, PEO–PEO em ciano, DIE–PEO em verde claro e PEO–DIE em azul (onde a primeira molécula definida possui os átomos aceitadores, e a segunda os doadores de HB envolvidos).	90
Figura 61 – Conformação nos 350 ns da simulação com 100 DIE : 30 PEO . Águas da primeira camada de solvatação, superfície formada pelo polímero (em ciano) e agregado de DIE (em verde). Demais águas foram omitidas para melhor visualização.	91
Figura 62 – Representação simplificada das principais ligações de hidrogênio entre DIE–PEO , com distâncias médias entre átomo doador (D) e aceitador (A) de HB, em Å, ângulo médio entre D–H–A, em graus, e cargas RESP de tais átomos entre parênteses em azul (entre colchetes para valor médio).	92
Figura 63 – Conformações finais das simulações contendo 50 pesticidas e 30 moléculas de Polímero U–PEO800 (PEO)	92
Figura A1 – Mensagem de ajuda do programa <i>Conffit</i> , ao utilizar a opção <i>-h</i>	102
Figura B1 – Curvas de função de distribuição radial entre o hidrogênios da água e os átomos (a) das extremidades e (b) das unidades monoméricas do PEO ao longo de toda a simulação com 1 PEO em água (representação única de átomos equivalentes, reportados por seus tipos atômicos). A numeração crescente em tipos atômicos iguais corresponde a uma distância crescente em relação ao átomo de Silício. Valores de distância em Å.	105
Figura B2 – Gráficos de temperatura (em K) e densidade (em g cm^{-3}) ao longo tempo (em ns) para as simulações com concentração fixa de GPS	106
Figura B3 – Gráficos de energia total (roxo), cinética (vermelho) e potencial (azul), em kcal mol^{-1} , ao longo tempo (em ns) para as simulações com concentração fixa de GPS	107
Figura B4 – Gráficos de temperatura (em K) e densidade (em g cm^{-3}) ao longo tempo (em ns) para as simulações com concentração fixa de PEO e variável de GPS	108

Figura B5 – Gráficos de energia total (roxo), cinética (vermelho) e potencial (azul), em kcal mol ⁻¹ , ao longo tempo (em ns) para as simulações com concentração fixa de PEO e variável de GPS	109
Figura B6 – Gráficos de temperatura (em K) e densidade (em g cm ⁻³) ao longo tempo (em ns) para as simulações com concentração fixa de PEO e variável de ATR	110
Figura B7 – Gráficos de energia total (roxo), cinética (vermelho) e potencial (azul), em kcal mol ⁻¹ , ao longo tempo (em ns) para as simulações com concentração fixa de PEO e variável de ATR	111
Figura B8 – Gráficos de temperatura (em K) e densidade (em g cm ⁻³) ao longo tempo (em ns) para as simulações com concentração fixa de PEO e variável de DIE	112
Figura B9 – Gráficos de energia total (roxo), cinética (vermelho) e potencial (azul), em kcal mol ⁻¹ , ao longo tempo (em ns) para as simulações com concentração fixa de PEO e variável de DIE	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Perdas totais máximas de pesticidas sob condições normais. ^{8,9}	26
Tabela 2 – Resultados de pesquisa ou estimativa da presença de agrotóxicos em amostras de água para consumo humano no Brasil, de 2000 a 2007. ¹²	28
Tabela 3 – Resultado das análises de águas de abastecimento de municípios de Santa Catarina, em que foram identificados resíduos de agrotóxicos. Todas as análises se deram em águas superficiais, exceto na cidade de Coronel Freitas, onde foi analisado um manancial subterrâneo. ¹³	28
Tabela 4 – Informações sobre os pesticidas empregados no estudo, como dados mais recentes de vendas no país (atualizados em 25/06/2018), ³⁸ tipo, classe, solubilidade em água ³⁹ a 20° C e Valores Máximos Permitidos (VMP) ⁴⁰ em água.	31
Tabela 5 – Parâmetros geométricos da estrutura cristalográfica YIBFEV e nos diferentes níveis de teoria propostos. Desvio médio, em módulo, de ligações ($ \overline{\mathbf{D}}_{ligs} $), ângulos ($ \overline{\mathbf{D}}_{angs} $) e torções ($ \overline{\mathbf{D}}_{tors} $), quando comparados com a estrutura de referência. Tempo gasto (dia:hora:minuto:segundo) durante os cálculos de otimização geométrica (Opt), utilizando 8 processadores na mesma CPU. Desvios e seus respectivos valores de distâncias de ligação expressos em Å, ângulos de ligação e torções em graus.	53
Tabela 6 – Parâmetros ligados obtidos para as oscilações harmônicas. Número de conformações usadas na amostragem (N_c), constantes de força de ligações (k_r , em kcal (mol Å) ⁻²) e ângulos (k_θ , em kcal (mol rad) ⁻²), valores de equilíbrio para distância (r_0 , em Å) e ângulos de ligação (θ_0 , em graus). Coeficiente de Determinação (R^2) referente ao ajuste do parâmetro (termos com - foram obtidos pela ferramenta Parmcal).	54
Tabela 7 – Parâmetros ligados obtidos para as torções. Número de conformações usadas na amostragem (N_c), barreira torcional (V_n , em kcal mol ⁻¹), periodicidade (n). R^2 relativo ao ajuste do parâmetro. Ângulo de fase (γ) para todas as torções parametrizadas é 0°.	54
Tabela 8 – Ângulos parametrizados, seus valores de equilíbrio (θ_0), médio durante a simulação de 1 PEO em água ($\overline{\theta_{MD}}$), com respectivo desvio padrão (σ_{MD}), e diferença entre valor médio e no equilíbrio ($\overline{\theta_{MD}} - \theta_0$). Todos os ângulos reportados em graus.	57
Tabela 9 – Critérios geométricos para classificação da força de ligações de hidrogênio. ¹²³ Distância entre doador de HB e H (d_{D-H}), doador e aceitador de HB (d_{D-A}) e ângulo entre doador-H-Aceitador de HB (A_{D-H-A}). Distâncias em Å e ângulos em graus.	63
Tabela 10 – Condições experimentais para os ensaios de adsorção entre PEO e GPS. Concentração das soluções de GPS, em mg L ⁻¹ , número de mols de GPS, PEO e águas (WAT), em mmol, razão mínima entre as moléculas, e número de átomos nas caixas montadas com esta razão.	69
Tabela 11 – Composição das caixas de simulação contendo quantidade fixa de GPS (10 moléculas), e de PEO (30 moléculas) frente aos pesticidas GPS, ATR e DIE. Tempo total de simulação e número de átomos na caixa entre parênteses.	70

- Tabela B1 – Ligações de Hidrogênio (HB) intra (**PEO-PEO_{intra}**) e intermoleculares (**PEO-PEO**) observadas na simulação com 1 e 30 **PEO**, no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns. 104
- Tabela B2 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 1 **PEO** : 10 **GPS** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns. 114
- Tabela B3 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 10 **PEO** : 10 **GPS** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns. 115
- Tabela B4 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 50 **PEO** : 10 **GPS** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns. 116
- Tabela B5 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 100 **PEO** : 10 **GPS** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns. 118
- Tabela B6 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 1 **GPS** : 30 **PEO** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns. 119

- Tabela B7 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 10 **GPS** : 30 **PEO** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{\alpha_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns. 120
- Tabela B8 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 50 **GPS** : 30 **PEO** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{\alpha_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns. 122
- Tabela B9 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 100 **GPS** : 30 **PEO** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{\alpha_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns. 124
- Tabela B10–Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 1 **ATR** : 30 **PEO** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{\alpha_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns. 126
- Tabela B11–Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 10 **ATR** : 30 **PEO** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{\alpha_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns. 127
- Tabela B12–Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 50 **ATR** : 30 **PEO** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{\alpha_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns. 127

- Tabela B13–Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 100 **ATR** : 30 **PEO** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns. 128
- Tabela B14–Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 1 **DIE** : 30 **PEO** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns. 130
- Tabela B15–Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 10 **DIE** : 30 **PEO** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns. 131
- Tabela B16–Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 50 **DIE** : 30 **PEO** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns. 132
- Tabela B17–Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 100 **DIE** : 30 **PEO** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns. 133

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\mu\text{g L}^{-1}$ Concentração em micrograma por litro.

ATR Atrazina.

DIE Dieldrin.

GPS Glifosato.

Opt Otimização geométrica.

PEO Polímero **U-PEO800**.

U-PEO Polímero híbrido ureasil-polióxido de etileno.

WAT Água.

6-311G* Função de base de Pople, de qualidade *triple-zeta* com polarização.

6-31G* Função de base de Pople, de qualidade *double-zeta* com polarização.

A Átomo aceitador de HB.

ADF Programa *Amsterdam Density Functional*.

AMBER Programa *Assisted Model Building with Energy Refinement*.

ANVISA Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

ATB *Site Automated Topology Builder*.

B3LYP Funcional de troca de Becke 88 combinado com o funcional de correlção de Lee, Yang and Parr.

cc-pVTZ Função de base de Dunning, de qualidade *triple-zeta* com polarização.

CHARMM *Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics*.

COMPASS *Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies*.

CPU *Central Processing Unit*.

CUDA *Compute Unified Device Architecture*.

D Átomo doador de HB.

def2-TZVP Função de base de Ahlrich, de qualidade *triple-zeta* com polarização.

DFT *Density Functional Theory*.

GAFF *General Amber Force Field*.

GAMESS Programa *General Atomic and Molecular Electronic Structure System*.

GPU *Graphics Processing Unit*.

GROMACS Programa *Groningen Machine for Chemical Simulation*.

HB *Hydrogen Bond.*

HF Método Hartree-Fock.

IBAMA Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis.

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.

kDa Quilo Dalton, equivalente à 10^3 Unidade de massa atômica (uma).

LJ Lennard-Jones.

MD *Molecular Dynamics.*

MEP *Molecular Electrostatic Potential map.*

mg L⁻¹ Concentração em miligrama por litro.

MM *Molecular Mechanics.*

MP2 *Second order Møller-Plesset perturbation theory.*

ng L⁻¹ Concentração em nanograma por litro.

PBE0 Funcional que mistura a energia de troca Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) e de Hartree-Fock.

pg L⁻¹ Concentração em picograma por litro.

PME *Particle Mesh Ewald*, método para computar interações a longa distância.

POP Poluente Orgânico Persistente.

QM *Quantum Mechanics.*

R² Coeficiente de Determinação.

RDF *Radial Distribution Function.*

RESP *Restrained ElectroStatic Potential.*

RMSD *Root Mean Square Deviation.*

TIP3P Modelo para a água como solvente *Transferable Intermolecular Potential with 3 Points.*

uma Unidade de massa atômica.

VMD Programa *Visual Molecular Dynamics.*

VMP Valor Máximo Permitido.

vV Algoritmo *velocity Verlet.*

YIBFEV Código da estrutura cristalográfica do 1,3-di-t-butoxi-1,3-dimetildisiloxano-1,3-diol.

LISTA DE SÍMBOLOS

A_{D-H-A} Ângulo entre D–H–A.

A_{ij} Notação para V_{LJ} entre os átomos i e j , equivalente à $4\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^{12}$ ou $\varepsilon_{ij}R_{min}^{12}$.

B_{ij} Notação para V_{LJ} entre os átomos i e j , equivalente à $4\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^6$ ou $2\varepsilon_{ij}R_{min}^6$.

E_{MM} Energia das conformações calculadas com MM.

E_{QM} Energia das conformações calculadas com QM.

F Força atuando sobre o átomo.

$H(\mathbf{r},\mathbf{p})$ Hamiltoniano do sistema, em função de \mathbf{r} e \mathbf{p} .

$K(\mathbf{p})$ Energia cinética, em função de \mathbf{p} .

N_c Número de conformações amostrando o termo.

N_{HB} Número de ocorrências da HB.

R_{min} Distância entre os átomos i e j na qual V_{LJ} é mínimo, equivalente à $2^{1/6}\sigma_{ij}$.

$V(\mathbf{r})$ Energia potencial, em função de \mathbf{r} .

V_n Barreira torcional.

$V_{Coulomb}$ Potencial Coulômbico.

V_{LJ} Potencial de Lennard-Jones.

$V_{ligação}$ Potencial harmônico de estiramento das ligações.

$V_{torção}$ Potencial torcional.

$V_{ângulo}$ Potencial harmônico de dobramento dos ângulos de ligação.

V_{tot} Energia potencial total.

γ Razão entre $\overline{n_{WAT}}$ e $\overline{n_{pest}}$.

ϵ_0 Permissividade no vácuo.

γ Ângulo de fase.

$|\overline{\mathbf{D}_{angs}}|$ Desvio médio, em módulo, dos ângulos de ligação.

$|\overline{\mathbf{D}_{ligs}}|$ Desvio médio, em módulo, das distâncias de ligação.

$|\overline{\mathbf{D}_{tors}}|$ Desvio médio, em módulo, das torções.

$\overline{A_{A-H-D}}$ Ângulo médio entre A–H–D.

$\overline{\theta_{MD}}$ Ângulo de ligação médio durante a simulação MD.

$\overline{d_{A-D}}$ Distância média entre A–D.

$\overline{n_{WAT}}$ Valor médio dos contatos de **PEO–WAT**.

$\overline{n_{pest}}$ Valor médio dos contatos de **PEO**-pesticida.

\bar{t} Tempo de vida médio da HB.

ϕ_{ijkl} Ângulo torcional entre os átomos i, j, k e l .

ϕ Ângulo torcional entre quatro átomos, equivalente à ϕ_{ijkl} .

σ_A Desvio padrão do ângulo entre A-H-D.

σ_t Desvio padrão do tempo de vida da HB.

σ_d Desvio padrão da distância A-D.

σ_{ij} Distância entre os átomos i e j na qual o V_{LJ} é nulo.

cov[A,W] Valor da covariância entre as curvas de contatos do polímero com **ATR** e com **WAT**.

cov[D,W] Valor da covariância entre as curvas de contatos do polímero com **DIE** e com **WAT**.

cov[G,W] Valor da covariância entre as curvas de contatos do polímero com **GPS** e com **WAT**.

p Momento da partícula.

r_i Posição do átomo i .

r Posição da partícula.

v_i Velocidade do átomo i .

θ_0 Ângulo de ligação no equilíbrio.

θ_{eq} Ângulo de equilíbrio ligação entre três átomos, equivalente à θ_0 .

θ_{ijk} Ângulo de ligação entre os átomos i, j e k .

θ Ângulo de ligação entre três átomos, equivalente à θ_{ijk} .

ε_{ij} Profundidade do poço de potencial para a interação descrita por V_{LJ} .

d_{D-A} Distância entre D-A.

d_{D-H} Distância entre D-H.

dt Passo de integração.

$g(r)$ Função de distribuição radial.

k_θ Constante de força para o dobramento do ângulo de ligação.

k_r Constante de força para o estiramento da ligação.

m Massa da partícula.

n Periodicidade da barreira rotacional.

q Carga da partícula.

r_0 Distância de ligação no equilíbrio.

r_{eq} Distância de equilíbrio entre dois átomos, equivalente à r_0 .

r_{ij} Separação entre os átomos i e j .

r Distância entre dois átomos, equivalente à r_{ij} .

t_{\max} Tempo de vida máximo da HB.

t_{tot} Tempo de vida total da HB.

t Tempo.

N Número de partículas.

P Pressão.

T Temperatura.

V Volume.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	26
1.1	Recursos Hídricos e Pesticidas	26
1.2	Remoção de Agrotóxicos da Água	29
1.3	Pesticidas Investigados	31
1.4	Estudo da Interação PEO–pesticida por Dinâmica Molecular	32
2	OBJETIVOS	34
2.1	Objetivos Gerais	34
2.2	Objetivos Específicos	34
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	35
3.1	Simulações Computacionais	35
3.2	Dinâmica Molecular	36
3.2.1	Campo de Força	37
3.2.2	Integração numérica	40
4	PARAMETRIZAÇÃO DO POLÍMERO PEO	44
4.1	Introdução	44
4.2	Metodologia	45
4.2.1	Parâmetros não ligados	46
4.2.2	Parâmetros ligados	46
4.2.3	Análise do Conjunto de Parâmetros Obtidos	49
4.3	Resultados e Discussão	51
4.3.1	Parâmetros Não Ligados: Cargas RESP	51
4.3.2	Parâmetros Ligados	52
4.3.3	Simulações PEO em água	56
5	SIMULAÇÕES PEO–PESTICIDAS	69
5.1	Metodologia	69
5.2	Resultados e Discussão	71
5.2.1	Parâmetros Não Ligados: Cargas RESP	71
5.2.2	Simulações PEO–Glifosato	72
5.2.3	Simulações PEO–Atrazina	83
5.2.4	Simulações PEO–Dieldrin	87
	Referências	94
	APÊNDICE A – DETALHES DA PARAMETRIZAÇÃO	101
	APÊNDICE B – RESULTADOS SUPLEMENTARES DAS SIMULAÇÕES	104

1 INTRODUÇÃO

1.1 RECURSOS HÍDRICOS E PESTICIDAS

Apesar de dois terços da superfície terrestre ser coberta por água, apenas 2,5% corresponde a água doce, que é crucial para a manutenção da vida e das atividades humanas. Entretanto, a maior parte das reservas de água doce encontra-se congelada nas geleiras e calotas polares, ou em mananciais subterrâneos, restringindo as reservas disponíveis para o consumo humano a uma ínfima fração distribuída entre rios e lagos (o equivalente a 0,3% da quantidade de água doce total).¹ Indústria, pecuária e agricultura também consomem água doce, e tais contribuem para a poluição dos recursos hídricos. A agricultura moderna, por exemplo, emprega elevadas quantidades de insumos agrícolas a fim de maximizar a produtividade das culturas e por conseguinte, o lucro. Entre estes insumos, destaca-se a problemática ambiental associada aos agrotóxicos. O uso intensivo e muitas vezes indiscriminado destas formulações provoca sérios impactos ao meio ambiente.^{2,3} Considera-se que a contaminação do ambiente aquático por pesticidas é a mais grave entre as provocadas por atividades antropogênicas, uma vez que atingem de forma letal tanto espécies consideradas *pragas*, como espécies não alvo.⁴

A poluição agrícola, de modo geral, pode ser considerada de difícil controle, uma vez que se dá de modo difuso, dificultando sua identificação e monitoramento.⁵ Após a aplicação da formulação, a porção que não atinge os organismos alvo acaba sendo dispersa no ar, solo, águas superficiais e subterrâneas. Estas perdas se dão por diferentes processos, podendo ser bem elevadas, conforme explicitado na Tabela 1. A destinação destes resíduos no ecossistema depende tanto das condições climáticas e características bióticas e abióticas do local, quanto das propriedades físico-químicas do pesticida, modo de aplicação e frequência no que é empregado.^{6,7}

Tabela 1 – Perdas totais máximas de pesticidas sob condições normais.^{8,9}

Processos	Perdas Totais Máximas (%)
Volatilização	10 a 90
Lixiviação	0 a 4
Escoamento Superficial	0 a 10
Absorção	1 a 10

Embora a dinâmica dos agrotóxicos no meio ambiente seja difícil de ser prevista,⁶ esta é governada por processos como os de retenção (sorção, dessorção e absorção); transferência, em que são realocados no ambiente sem sofrer alteração química (deriva, volatilização, lixiviação e escoamento superficial); transformação, sofrendo alterações em sua estrutura química (decomposição e degradação).^{4,10} Assim, a chegada dos agrotóxicos aos cursos d'água pode se dar tanto de modo direto, após a aplicação, como por resultado da capacidade destes compostos em se deslocar no ecossistema. Através da precipitação, os pesticidas em suspensão na atmosfera – advindos dos processos de deriva após a pulverização e de volatilização – circulam dentro do ambiente, alcançando o solo e águas superficiais.¹⁰ Já no solo, estes produtos podem ser absorvidos por plantas e microrganismos, além de sofrer os mecanismos de sorção – que engloba os processos de retenção do composto na fase sólida do solo – e dessorção – onde os pesticidas passam para a solução do solo.¹⁰ A permanência destes resíduos no solo influencia na chegada dos mesmos aos recursos hídricos. Através do escoamento superficial, água com resíduos de pesticidas

dissolvidos atinge os cursos d'água, que também podem ser contaminados através da erosão de solos tratados com agrotóxicos. O despejo de água utilizada na limpeza de equipamentos agrícolas e o descarte inadequado de embalagens de pesticidas também contribuem na contaminação de águas superficiais.¹⁰ Outro processo preocupante é o de percolação do solo, uma vez que os pesticidas lixiviados atingem águas subterrâneas, dificultando o monitoramento e a descontaminação destas áreas.^{10,11}

Todo o ecossistema aquático é impactado quando contaminado por pesticidas, ocasionando a morte de inúmeras espécies. A depender da toxicidade, quantidade e periodicidade na qual estas espécies são expostas a agrotóxicos, elas ficam suscetíveis ao desenvolvimento de intoxicações agudas – que se dão rapidamente e com efeitos imediatos – ou crônicas – quando os efeitos surgem a longo prazo devido a exposição continuada.³ Entretanto, independentemente da concentração do pesticida no ambiente aquático, as espécies expostas sofrem o processo de bioacumulação (através da ingestão de alimentos e água contaminados, e exposição dérmica), e ao longo da cadeia alimentar é observada sua biomagnificação, que depende tanto do tipo de cadeia alimentar, quanto da persistência, disponibilidade e propriedades físico-químicas do contaminante.⁴ Em peixes e invertebrados, por exemplo, a bioacumulação de agrotóxicos pode ser muito superior ao detectado nas águas que estes se encontram, uma vez que podem ingerir o pesticida ligado ao material particulado em suspensão.¹¹ Tal exposição e acumulação de substâncias tóxicas acaba por prejudicar e comprometer a diversidade de espécies do ambiente aquático, uma vez que além de afetar na reprodução dos mesmos, os agrotóxicos podem atuar como agentes mutagênicos, teratogênicos e carcinogênicos. Este desequilíbrio provocado estende-se às demais áreas do ecossistema.⁴

No Brasil, fertilizantes e agrotóxicos são a segunda causa de contaminação da água, estando atrás apenas do despejo de esgoto doméstico. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), 901 municípios apontam agrotóxicos ou fertilizantes como causadores da poluição dos recursos hídricos, totalizando 16,2% dos municípios brasileiros.⁴ Uma vez que a detecção de resíduos de pesticida tem sido frequente em águas naturais, e por serem potencialmente tóxicos aos seres vivos mesmo em concentrações muito pequenas (pg L^{-1} a ng L^{-1}), tal problemática denota a importância da regulamentação e monitoramento da água e os fatores que determinam sua potabilidade.¹⁴ Esta situação destaca-se em nosso país, que desde 2008 é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo.¹⁵ Sendo assim, a exposição e riscos a saúde ambiental e humana devido a águas contaminadas é uma realidade em todo o país, como exposto pela Tabela 2, em que análises durante os anos 2000 e 2007 já reportavam contaminação mananciais superficiais e subterrâneos de diversos estados.¹² Mais especificamente em Santa Catarina, em março de 2019 foi divulgado um parecer técnico solicitado pelo Ministério Público a respeito da presença de agrotóxicos nas águas de abastecimento de 90 municípios. Destes, 22 apresentaram contaminação por pesticidas (resultados reportados na Tabela 3), sendo que em 13 cidades, as amostras continham mais de um tipo de princípio ativo. Entre os agrotóxicos presentes nas amostras, observou-se a ocorrência de vários compostos que já são proibidos na União Europeia, como a Atrazina, o Metolacoloro, a Simazina e a Permetrina.¹⁶ Neste parecer, outro resultado que chama atenção diz respeito à contaminação de águas subterrâneas na cidade de Coronel Freitas por três pesticidas diferentes, sendo dois destes proibidos na União Europeia.

A poluição dos recursos hídricos brasileiros por pesticidas já é uma realidade, e por mais que as quantidades detectadas sejam pequenas – ainda atendendo normas de

Tabela 2 – Resultados de pesquisa ou estimativa da presença de agrotóxicos em amostras de água para consumo humano no Brasil, de 2000 a 2007.¹²

Substâncias estudadas/princípios ativos	Região de interesse	Tipo manancial	
		Superficial	Subterrâneo
Metomil, maneb, triadimefon, atrazina, metribuzina, simazina, clorimuron etil, flumetsulan, fomesafen, glifosato, imazaquin, imazetapir e metolaclo etc.	Primavera do Leste (MT)	×	×
Herbicida Tebuthiuron	Microbacia do córrego Espreado, Ribeirão Preto (SP)		×
Alfa-Endossulfan, Beta-Endossulfan, 2,4D, Sulfato de Endossulfan, Glifosato, Tetradifon e Triclorfon.	Nordeste brasileiro	×	×
Organofosforados, benzimidazóis, carbamatos, piretroides e compostos clorados	Petrolina (PE) e Juazeiro (BA)	×	×
Organoclorados	Bauru (SP)	×	
Aldicarbe, carbofurano e carbaril, simazina e atrazina e trifluralina	Região do rio Ribeira de Iguape (SP)	×	×
Organoclorados, organofosforados e piretroides	Principais bacias hidrográficas de MG, PR, SC, RS, MS, MT, RJ	×	
Princípios ativos: imidacloprid, atrazina, clomazone	Agudos (RS)	×	
Diversos organoclorados e metais	Região central do Estado de São Paulo	×	
Organofosforados e carbamatos	Paty do Alferes (RJ)	×	×
Herbicidas: clomazone, propanil e quinclorac	Rio Grande do Sul	×	

Tabela 3 – Resultado das análises de águas de abastecimento de municípios de Santa Catarina, em que foram identificados resíduos de agrotóxicos. Todas as análises se deram em águas superficiais, exceto na cidade de Coronel Freitas, onde foi analisado um manancial subterrâneo.¹³

Cidade	Poluente	Concentração $\mu\text{g L}^{-1}$	Cidade	Poluente	Concentração $\mu\text{g L}^{-1}$
Coronel Freitas	Atrazina	0,222	Joinville	Diurom	7,798
	Ciproconazol	0,066		Tiametoxam	0,181
	Simazina	0,312	Rio Negrinho	Atrazina	0,083
Taió	2,4-D	0,431		Ciproconazol	0,067
Ibirama	Diurom	0,112		Diurom	0,125
	Tiametoxam	0,204		Metolaclo	0,248
Ituporanga	Metalaxil-M	0,118	Schroeder	Atrazina	0,116
	Metolaclo	0,06		Metolaclo	0,109
Rio do Sul	Atrazina	0,135	Massaranduba	Propiconazol	0,139
	Diurom	0,072	Balneário Gaivota	Permetrina	0,19
	Imidacloprido	0,124	Tubarão	Diurom	0,106
	Metalaxil-M	0,139	Orleans	Diurom	0,237
	Metolaclo	0,169		Simazina	0,057
	Tebuconazol	0,137	Baln. Rincão	Diurom	0,217
	Triflumurom	0,377	Gravatal	Metalaxil-M	0,119
Porto União	Atrazina	0,105		Tiametoxam	0,131
	Diurom	0,054	Jaguaruna	Metolaclo	0,162
	Atrazina	0,335	Balneário Camboriú	2,4-D	0,644
Mafra	Ciproconazol	0,14		Bifentrina	0,01
	Diurom	0,261		Bromopropilato	0,01
	Metolaclo	0,265		Etufenproxi	0,02
	Simazina	0,268	Lambda-cialotrina	0,01	
Itaiópolis	Atrazina	0,056	Itapema	Permetrina	0,02
	Ciproconazol	0,052		Propargite	0,186
	Diurom	1,248		Balneário Piçarras	2,4-D
	Imidacloprido	0,927	Ilhota	Metolaclo	0,061
	Tiametoxam	3,132			

potabilidade, por exemplo – estamos diariamente sendo expostos a tais substâncias. Mesmo que a magnitude de seus impactos não seja plenamente conhecida, principalmente no que tange exposições prolongadas a estes compostos, inúmeros estudos tem comprovado os malefícios causados à saúde humana.¹⁷ Esta problemática tende a se intensificar, uma vez que além do uso incorreto, massivo e muitas vezes indiscriminado de pesticidas em nosso país, as políticas adotadas atualmente apontam na direção de flexibilizar e descomplicar a aprovação de novas formulações pelo Ministério da Agricultura, IBAMA e ANVISA. De janeiro a junho de 2019, já foram aprovados 239 novos agrotóxicos no país.¹⁸ Nunca foram concedidas tantas permissões e tão rapidamente, o que é alarmante, tendo em vista que aproximadamente 30% destas novas formulações já são proibidas pela União Europeia.¹⁸

1.2 REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS DA ÁGUA

Assim, haja vista a pequena disponibilidade, importância e vulnerabilidade que um recurso finito como a água possui, grande é a preocupação não apenas pela quantidade e distribuição, mas por sua qualidade. No que diz respeito ao tratamento de águas com resíduos de agrotóxicos, podem ser aplicados processos físicos, químicos e biológicos, de modo isolado ou combinado. Para uma descontaminação natural, um processo típico é o tratamento biológico, entretanto, nem todos os poluentes orgânicos são biodegradáveis.¹⁹ A biodegradabilidade de um composto assinala que este é passível ao processo de mineralização, e converte-se a compostos inorgânicos como H_2O , CO_2 e NH_3 pela ação de microrganismos.²⁰ Compostos orgânicos que não apresentam tal aptidão são denominados recalcitrantes, por resistirem intrinsecamente a qualquer grau de mineralização.²⁰ Já o termo persistente é atribuído a compostos que não são biodegradáveis em um conjunto de condições específicas, uma vez que tal molécula pode ser biodegradável, mas persistir em um ambiente que não possui microrganismos e/ou condições adequadas para tal.²⁰

Quando o tratamento biológico não é efetivo na degradação dos compostos de interesse, outros processos podem ser empregados, como por exemplo os métodos oxidativos avançados. Neles, ocorre a oxidação por O_3 , H_2O_2 , óxidos de Mn, reagente *photo-Fenton*, entre outras, a fim de formar a espécie radicalar altamente reativa $HO\bullet$.^{19,21,22} A qual ataca os compostos orgânicos do meio, gerando espécies menores, mais reativas e suscetíveis a biodegradação. Além de ser um processo com baixa seletividade e alto custo,¹⁹ os métodos oxidativos geram fragmentos de pesticida que pode promover o crescimento de bactérias no sistema de distribuição de água, bem como subprodutos tóxicos.²³ Como alternativa, a tecnologia de membranas pode ser empregada no tratamento de água, e os processos de ultrafiltração, microfiltração, nanofiltração e osmose reversa são técnica e comercialmente bem estabelecidos.¹⁴ Estas tecnologias têm se desenvolvido significativamente nos últimos anos, e entre as técnicas convencionais de separação, as membranas podem ser energeticamente mais eficientes e simples. Entretanto, podem ser danificadas uma vez que não são estruturalmente tão robustas, além de necessitar de cuidados especiais para evitar que formem-se incrustações – como a realização de um tratamento prévio da água.¹⁴ Um método amplamente utilizado são os filtros de carvão ativado, por serem muito eficientes.²⁴ São aplicados na remoção de uma variada gama de compostos orgânicos em água. Esta aplicação se deve a grande área superficial disponível tanto para reação química como adsorção destes compostos – processo que é facilitado devido a estruturas extremamente porosas.²⁵ No entanto, quando a água a ser tratada possui elevada quantidade de matéria orgânica, esta compete com os demais poluentes na adsorção, e a eficiência do carvão ativado é reduzida. Assim, o filtro acaba saturando mais rapidamente e encarecendo o processo, devido a frequente necessidade de regeneração do carvão.²³

Além disso, o tamanho das moléculas que devem ser removidas é um fator importante. Moléculas maiores, como pesticidas e corantes nem sempre conseguem penetrar nos microporos do filtro e serem adsorvidos, surgindo a necessidade de modificar a superfície do carvão para obter poros maiores (mesoporos).²⁶

Outros materiais têm sido empregados por suas propriedades adsorptivas, como resinas e sistemas poliméricos. Estes são interessantes não apenas por sua eficiência na remoção de resíduos da água, mas pela posterior recuperação destes compostos, possibilidade de sucessivas utilizações da mesma matriz polimérica, boa resistência mecânica e estruturas estáveis.²⁷⁻²⁹ É crescente o interesse nestes materiais adsorventes altamente eficientes para remoção de poluentes orgânicos dissolvidos em água – como solventes, óleos, corantes, pesticidas, poluentes emergentes – e recuperação de compostos valiosos.^{27,30,31} Devido ao progresso na remoção destes compostos, foi intensificada a busca por adsorventes cada vez mais avançados, que apresentem especificidade aos contaminantes alvo, sejam de fácil preparo e baixo custo.^{30,31} Com a evolução da ciência dos polímeros foi possível o desenvolvimento de materiais altamente porosos, semelhantes ao carvão ativado. Apesar destes materiais terem sido menos estudados quanto suas aplicações como adsorventes do que os filtros de carvão, apresentam vantagens como menores custos de regeneração ou renovação dos adsorventes.³² Para remoção de moléculas alvo orgânicas como pesticidas e fármacos em solução aquosa, as resinas poliméricas de *amberlite* já foram amplamente estudadas e apresentaram boa eficiência. Estas são polímeros de ésteres acrílicos (a exemplo das resinas XAD-2, XAD-4 e XAD-7) ou copolímeros de estireno-divinil-benzeno.³² Polímeros naturais ou sintéticos também foram empregados, com sucesso, no tratamento de água potável para a remoção de pesticidas, e na determinação e separação de agrotóxicos comerciais de forma quantitativa através da técnica de HPLC.³²

Uma classe interessante de compostos surgiu nas últimas décadas e aplica-se a processos avançados de separação, como filtragem de membrana, adsorção e troca de íons, são os compostos de ureasil-polióxido de etileno (**U-PEO**, como ilustrado na Figura 1).^{30,33} Estudos experimentais e teóricos revelaram a capacidade deste tipo de material híbrido em adsorver e separar seletivamente corantes e íons dissolvidos em meio aquoso,³⁰ e remover bisfenol A da água – já que é um poluente emergente.³³ Também apresentam aplicações como condutores iônicos,³⁴ dispositivos eletrocromáticos em estado sólido,³⁵ e na liberação controlada de fármacos como a cisplatina.³⁶ O reconhecido potencial como removedor de poluentes da água é reflexo de sua estrutura química (Figura 1), que apresenta diferentes sítios de interação. As extremidades de silanol permitem coordenação de grupos as hidroxilas, além de permitir a formação de agregados quando os siloxanos sofrem condensação. Os grupos ureia fazem a conexão do grupo inorgânico a cadeia polimérica, e possibilitam o estabelecimento de ligações de hidrogênio e coordenação de espécies catiônicas e aniônicas. Já a cadeia polimérica possibilita interações com compostos pouco polares.³⁷

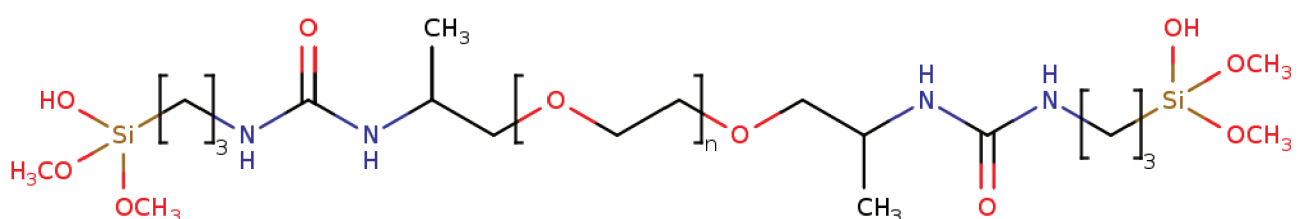


Figura 1 – Estrutura do polímero híbrido **U-PEO**.

Tais compostos estão disponíveis experimentalmente, e já foram empregados com sucesso na remoção de resíduos orgânicos do meio aquoso. Os corantes azul de metileno, *orange II* e *Ponceau S* foram removidos da água pelo **U-PEO500** (que contém 12 unidades de repetição de polióxido de etileno),³⁰ e o bisfenol A pelo **U-PEO800** (com 18 unidades de repetição de polióxido de etileno).³³ Devido as potencialidades dos materiais híbridos de siloxano-poliéter na adsorção de poluentes orgânicos em meio aquoso, o presente trabalho investigou uma nova aplicação do sistema polimérico **U-PEO800** (que será referido ao longo do trabalho pela sigla **PEO**), na remoção de pesticidas da água. Uma possível aplicação relevante, tendo em vista a importância de encontrar novas formas para remediar ambientes aquáticos já contaminados e novas opções de tratamento aplicáveis as estações de abastecimento de água, por exemplo. A escolha dos pesticidas estudados baseou-se em diversos fatores (alguns deles reunidos na Tabela 4), como a quantidade de consumo das formulações no país; a ocorrência como resíduo na água; por diferentes toxicidades, propriedades físico-químicas e naturezas químicas – compostos organofosforados, triazínicos e organoclorados. Tais classes de compostos foram representadas, respectivamente pelo Glifosato (**GPS**), Atrazina (**ATR**) e Dieldrin (**DIE**), com suas estruturas químicas ilustradas na Figura 2.

Tabela 4 – Informações sobre os pesticidas empregados no estudo, como dados mais recentes de vendas no país (atualizados em 25/06/2018),³⁸ tipo, classe, solubilidade em água³⁹ a 20° C e Valores Máximos Permitidos (VMP)⁴⁰ em água.

	Glifosato	Atrazina	Dieldrin
Vendas no Brasil	1° lugar	6° lugar	proibido em 1985 ⁴¹
Tipo	Herbicida (organofosforado)	Herbicida (triazina)	Inseticida (organoclorado)
Classe	IV (pouco tóxico)	III (medianamente tóxico)	I (extremamente tóxico)
Solubilidade, mg L⁻¹	10500	35	0,14
VMP, µg L⁻¹	500	2,00	0,03

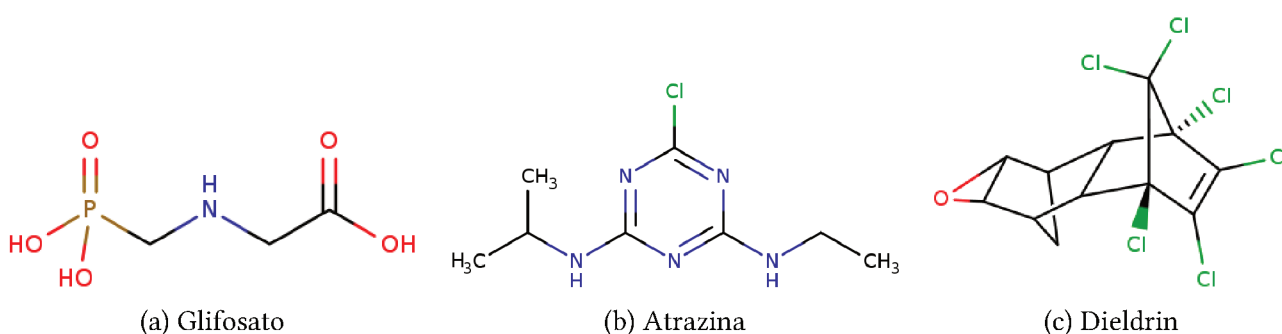


Figura 2 – Estruturas dos pesticidas empregados no estudo.

1.3 PESTICIDAS INVESTIGADOS

O Glifosato (Figura 2a) é o agrotóxico mais vendido no Brasil, totalizando 173.150,75 toneladas em 2017.⁴² Considerado pouco tóxico (classe IV), este herbicida organofosforado é empregado nas culturas de algodão, ameixa, arroz, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, coco, feijão, fumo, maçã, mamão, milho, nectarina, pastagem, pera, pêssigo, seringueira, soja, trigo e uva.⁴³ Pelo mais recente padrão de potabilidade – definido pela Portaria de Consolidação n° 5, de 28 de Setembro de 2017 – o Glifosato tem como VMP

500 $\mu\text{g L}^{-1}$.⁴⁴ Uma vez que é altamente hidrossolúvel, há relatos de sua presença em águas superficiais, sendo indicado como potencial contaminante ambiental. Já nas águas subterrâneas, há poucos relatos de contaminação, que podem estar relacionados à alta adsorção deste composto ao solo.⁴⁵ Inúmeros estudos tem este pesticida como enfoque, principalmente devido seu significativo uso como um herbicida de amplo espectro – sistêmico, pouco tóxico a animais, mas não seletivo.⁴⁶

A Atrazina (Figura 2b) é um herbicida de classe III (medianamente tóxico), empregado nas culturas de abacaxi, cana-de-açúcar, milho, pinus, seringueira, sisal e sorgo.⁴³ É o principal herbicida detectado como resíduo em águas de abastecimento¹¹ e ecossistemas aquáticos, afetando a reprodução da flora e fauna aquática, e por conseguinte, a estrutura das comunidades de espécies como um todo.⁴⁷ Devido a estes impactos causados ao meio ambiente, desde 2004 tem seu uso proibido na União Europeia.¹⁶ Seu valor máximo permitido para atender a norma de potabilidade é de 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.⁴⁴ A família das triazinas é responsável por aproximadamente 30% do mercado mundial de agrotóxicos, sendo um dos herbicidas mais antigos e frequentemente utilizados.¹¹ No relatório mais recente do IBAMA, a Atrazina ocupou o 6º lugar entre os ingredientes ativos mais vendidos de 2017, com 24.730,90 toneladas.⁴² É moderadamente tóxica para o ser humano e outros animais, e seus sintomas de intoxicação podem incluir dores abdominais, diarreia, vômito, irritação de olhos e mucosas, e reações de pele.⁴⁸

O Dieldrin (Figura 2c) é um composto organoclorado sintético, que juntamente com o Aldrin, foram amplamente utilizados como inseticida nas décadas de 1950 a 1970, principalmente nas culturas de algodão e milho.⁴⁹ O Dieldrin é o produto da epoxidação do Aldrin, que se dá rapidamente no ambiente, tornando-se ainda mais resistente à bio transformação e à degradação abiótica.⁵⁰ Ambos os compostos fazem parte da lista de poluentes orgânicos persistentes (POPs) da Convenção de Estocolmo, e desde 1985 foram proibidos no país devido à alta persistência no ambiente e capacidade de bioacumulação.⁴⁹ Aldrin e Dieldrin são de classe I, altamente tóxicos. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer classifica-os como prováveis cancerígenos ao ser humano.⁴⁹ Seu VMP é muito pequeno, 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$, devido sua periculosidade.⁴⁴ O contato humano com concentrações superiores a esta pode provocar náusea, tremor muscular, vômito, tontura e convulsões, em caso de intoxicação aguda. Já em quadros de intoxicação crônica, pode provocar o desenvolvimento de cânceres hepáticos e biliares.⁴⁸

1.4 ESTUDO DA INTERAÇÃO PEO–PESTICIDA POR DINÂMICA MOLECULAR

A interação entre os pesticidas selecionados e o **PEO** foi investigada teoricamente por meio de simulações com *Molecular Dynamics* (MD). Nas últimas décadas, as técnicas de simulação computacional se tornaram ferramentas importantes na ciência de polímeros, complementando tanto estudos experimentais quanto teóricos.⁵¹ A MD é um método determinístico em que o sistema segue uma trajetória bem definida no espaço de fase,⁵¹ e permite que a dinâmica temporal de um sistema seja acompanhada com um detalhamento atômico completo. A abordagem clássica com que a MD trata as interações intermoleculares do sistema e sua evolução no tempo permite que sistemas maiores, como os que envolvem cadeias poliméricas, possam ter suas trajetórias simuladas e conferir várias respostas a nível molecular aos fenômenos experimentais observados – o que seria inviável por metodologias que descrevem a estrutura eletrônica das moléculas em questão, por exemplo, por serem muito mais custosas computacionalmente. Os avanços na eficiência dos cálculos MD realizados em placas gráficas, abordados em maiores detalhes nos

capítulos seguintes, também é uma motivação para que esta metodologia seja empregada, por permitir que estes grandes sistemas sejam estudados por maiores períodos de tempo e, por conseguinte, tais fenômenos sejam melhor caracterizados e compreendidos. Assim, esta abordagem é interessante por permitir uma compreensão do fenômeno de adsorção a nível molecular, demonstrando os processos de associação entre as moléculas de interesse através de uma metodologia bem estabelecida para o estudo de fluidos moleculares.⁵¹

Na literatura já foram reportados alguns estudos, utilizando as simulações MD, das interações entre Glifosato e materiais como superfícies de goetita,⁵² bicamadas lipídicas⁵³ e nanopartículas como o fulereno C₆₀ e análogos.⁵⁴ Este último trabalho também investigou a interação da atrazina e outros 13 pesticidas com as nanopartículas propostas, em uma abordagem teórico-experimental. A atrazina também possui alguns estudos na literatura usando simulações MD para compreender sua adesão e difusão em modelos de areias,⁵⁵ sua adsorção pelas argilas minerais saponita e beidelita,⁵⁶ e formação de complexos de inclusão em ciclodextrinas.⁵⁷ Estes dois últimos trabalhos também aliam as simulações computacionais com a investigação experimental. Já o Dieldrin não possui estudos na literatura que empregassem as simulações MD para investigações de sua interação com algum tipo de material. O **PEO** já foi alvo de estudos teórico-experimentais quanto suas aplicações na remoção de resíduos da água, e as investigações teóricas aplicaram tanto métodos de estrutura eletrônica³⁰ quanto de dinâmica molecular.³³ Este tipo de abordagem teórico-experimental é extremamente interessante por permitir uma compreensão mais detalhada do problema investigado, e tem crescido em ocorrências na literatura. A nova aplicação do **PEO** proposta e investigada pelo presente estudo teórico também será avaliada experimentalmente pelo grupo do professor Dr. Eduardo Molina, da UNIFRAN (Franca – SP). Tais experimentos foram iniciados recentemente, e serão associados aos resultados das simulações em publicações futuras. Assim, as simulações MD contribuirão significativamente na elucidação dos processos de associação entre as moléculas de pesticida e polímero, no que diz respeito aos tipos de interações estabelecidas no sistema ao longo do tempo e grupos funcionais envolvidos nestas interações, por exemplo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho visa investigar a possível aplicação do **PEO**, ilustrado na Figura 1 (contendo 18 unidades de repetição de polióxido de etileno) como removedor de pesticidas da água. A adsorção neste polímero híbrido foi avaliada para os agrotóxicos Glifosato (Figura 2a), Atrazina (Figura 2b) e Dieldrin (Figura 2c), no que diz respeito a sua ocorrência e fatores que a influenciam, por meio de simulações com dinâmica molecular.

Uma vez que a metodologia empregada tem sua qualidade altamente dependente dos parâmetros que descrevem os átomos do sistema, a ausência de bons parâmetros na literatura para a estrutura do polímero tornou imprescindível a parametrização da porção orgânico-inorgânica do **PEO**.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter os parâmetros necessários para o polímero que gerem simulações estáveis;
- Verificar através das simulações a ocorrência da adsorção dos pesticidas no material híbrido;
- Analisar como se dá a adsorção dos pesticidas, no que diz respeito a conformações adotadas, modos e tipos de interações estabelecidas;
- Avaliar influência da natureza do agrotóxico na adsorção com o **PEO**;
- Examinar o efeito da concentração de ambas as espécies no estabelecimento da interação, bem como a saturação do polímero;
- Avaliar o efeito do solvente (água) na adsorção dos pesticidas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS

Em uma das definições mais comuns encontradas para a Química, caracterizam-na como a ciência dedicada ao estudo da matéria, suas transformações e relação com a energia. Com o passar dos séculos, o desenvolvimento deste campo da ciência trouxe a compreensão de que os fenômenos macroscópicos observados estavam diretamente ligados ou eram implicações do que compõe a matéria: os átomos.⁵⁸ Estes, associados de diferentes modos através das ligações químicas, formam unidades maiores: as moléculas.⁵⁸ Tais agregados atômicos e moleculares interagem entre si por uma variada gama de interações, que são as forças motrizes para os mais diversos processos reversíveis ou não que ocorrem no universo.⁵⁸ Para melhor compreender o objeto de estudo da química, os fenômenos envolvendo a matéria são investigados tanto através de experimentos, a luz da teoria, ou pela junção de ambos, visando estudar suas propriedades, transformações ao longo do tempo, e respostas mediante as condições impostas.

Estudos puramente teóricos envolvem a busca por equações capazes de modelar, com maior ou menor grau de acurácia, o comportamento do sistema de interesse. No entanto, a depender do grau de dificuldade na solução das descrições inferidas, uma solução direta pode se tornar inviável. Deste modo, são introduzidas aproximações e simplificações dos problemas, que são muito eficientes e têm vasta aplicabilidade, mas que podem falhar na descrição de determinados sistemas.⁵⁹ Há ainda casos onde é difícil construir teorias aproximadas que sejam úteis, surgindo a necessidade de uma resolução completa dos modelos propostos, principalmente por advirem de uma consolidada base teórica.⁵⁹ Neste sentido, os significativos avanços da computação nas últimas quatro décadas contribuíram ativamente para a resolução de problemas teóricos, no desenvolvimento de novas metodologias e ampliando substancialmente a gama de sistemas passíveis de serem investigados teoricamente.⁶⁰ As simulações computacionais, por exemplo, permitem dar resultados “exatos” para problemas que antes só poderiam ser solucionados por métodos aproximados ou que não poderiam ser resolvidos.⁵⁹

Uma vez definido o sistema de interesse como uma grande coleção de átomos e/ou moléculas interagentes, e que tem sua dinâmica intrinsecamente depende das interações entre as partículas que o compõem, o tratamento mais rigoroso para modelar sistemas atômicos é através da Mecânica Quântica (*Quantum Mechanics* (QM)). A estrutura eletrônica pode ser resolvida por meio de métodos de Primeiros Princípios, ou pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT), por exemplo, lidando com as funções de onda e considerando todos os efeitos eletrônicos. Quando o fenômeno envolve mecanismos de quebra e formação de ligações, por exemplo, a descrição das estruturas eletrônicas é crucial para possibilitar as interações orbitais. Este tipo de modelagem também deve ser empregada em sistemas nos quais efeitos quânticos dinâmicos não sejam desprezíveis, como para átomos leves a baixas temperaturas.⁶¹ No entanto, uma descrição total da estrutura eletrônica, que já é custosa computacionalmente, quando propagada ao longo do tempo, pode se tornar praticamente inviável a medida que cresce o sistema. Restringindo o sistema a uma centena de átomos, as escalas de tempo simuláveis utilizando uma modelagem com QM não são superiores a centenas de pico segundos.

Atentando-se ao compromisso entre a simplicidade do modelo e sua eficiência em descrever o sistema, propagá-lo no tempo empregando uma descrição mais simples para

as partículas, como através da Mecânica Molecular (MM), é uma aproximação amplamente utilizada e adotada no presente trabalho. Uma vez que a MM que emprega funções simples para a energia potencial,⁶² a simulação de sistemas com tal descrição permite que as escalas de tempo simuláveis sejam significativamente ampliadas (entre nano e micro segundos) e comportando sistemas maiores – 50 e 100 mil átomos são rotineiramente simulados, e havendo recurso computacional, simulações com aproximadamente 500 mil átomos são comuns.⁶³ Considerando-se que o comportamento dos átomos similar ao de entidades clássicas, e que portanto, obedecem as equações de movimento de Newton, a acurácia desta premissa dependerá do sistema de estudo e condições da simulação, podendo ser uma boa aproximação quando escolhido adequadamente os termos que descrevem a energia potencial.⁶¹

Tal abordagem clássica tem sido empregada com sucesso nas últimas décadas em diversas áreas da ciência,⁶⁴ servindo para a investigação de interações entre moléculas de modo geral, como em estudos conformacionais, de macromoléculas biológicas, relação entre pequenas moléculas (como fármacos) e proteínas, DNA ou membranas (para *design* racional de drogas),⁶² e sistemas poliméricos.⁵¹ É importante ressaltar que a aplicação das simulações MD é de extrema valia na interpretação de resultados experimentais, mas não se limita a isso. A simulação de sistemas de difícil manipulação experimental (por empregar reagentes de alto custo, envolver fenômenos perigosos ou que exijam condições extremas), realização de estudos sistemáticos envolvendo centenas de analitos e subsequente seleção dos sistemas mais promissores para estudos experimentais, proposições de novas aplicações para materiais (como realizado pelo presente trabalho) são empregos extremamente interessantes destas técnicas computacionais. Esta abordagem teórica permite que sejam infundáveis os sistemas estudados, ou limitados apenas pelos recursos computacionais disponíveis e pela criatividade do pesquisador.

3.2 DINÂMICA MOLECULAR

Selecionadas as leis que regem as interações entre os átomos do sistema, as simulações por Dinâmica Molecular (MD) envolvem cálculo numérico iterativo das forças instantâneas e movimento do sistema de partículas, por meio da integração das equações de movimento clássicas.^{61,62} Haja vista que um estado microscópico do sistema pode ser especificado em termos de momento e posição, para sistemas clássicos, o Hamiltoniano do sistema $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ pode ser escrito em termos da soma das contribuintes cinética, $K(\mathbf{p})$, e potencial, $V(\mathbf{r})$ (Equação 3.1).⁵⁹ Enquanto que o termo cinético é definido pela Equação 3.2, onde m_i é a massa da i -ésima partícula e α representa as várias componentes do momento, a energia potencial depende da interações intermoleculares. Na Equação 3.3, v_1 representa o efeito de um campo externo sobre cada átomo do sistema, e v_2 são as interações entre os pares de potencial. Maiores ordens podem ser consideradas, mas como a contribuição mais importante é advinda de v_2 , costuma-se não considerar termos superiores como v_3 (devido ao grande incremento no custo computacional).⁵⁹

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = K(\mathbf{p}) + V(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

$$K(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{p}_{i\alpha}^2}{2m_i} \quad (3.2)$$

$$V(\mathbf{r}) = \sum_i v_1(r_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i>j} v_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} v_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (3.3)$$

Tendo a informação sobre o Hamiltoniano, o sistema evolui ao longo do tempo regido pela equação de movimento Newtoniana (Equação 3.4). Como a evolução temporal depende da força entre as partículas – que é dada pelo oposto das derivadas parciais da energia potencial nas componentes espaciais das posições atômicas (Equação 3.5) – e esta origina-se nas interações intermoleculares, parte crucial para a qualidade e validade das simulações MD é a descrição adequada do potencial interatômico $V(\mathbf{r})$, que é feita pelo campo de força escolhido.⁵⁹

$$\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -\nabla V(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

$$F_i(\mathbf{r}) = -\nabla V(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

3.2.1 Campo de Força

O campo de força define as equações que descrevem a energia potencial e os parâmetros necessários para estas equações (que são dependentes dos tipos de átomos envolvidos). A energia potencial total (V_{tot}) é um somatório das contribuintes que forem consideradas para as interações entre as partículas do sistema, a exemplo da Equação 3.6.

$$V_{tot} = V_{vdW} + V_{elstat} + V_{ligação} + V_{ângulo} + V_{torção} \quad (3.6)$$

O primeiro termo refere-se as forças de van der Waals. Estas são comumente descritas por meio do potencial empírico de Lennard-Jones (LJ) (V_{LJ} , curva magenta do gráfico da Figura 3). O potencial V_{LJ} é dado pela Equação 3.7, onde r_{ij} é a separação entre os átomos interagentes i e j , ε_{ij} é a profundidade do poço de potencial para a interação, e σ_{ij} é a distância onde o potencial é nulo (a partir da qual a repulsão começa a ser sentida pelos dois átomos). Seu perfil descreve a interação entre dois átomos inicialmente separados a uma distância infinita. A medida que estes vão aproximando-se, surgem forças atrativas advindas das interações entre os dipolos induzidos, até que é alcançada uma distância onde há a maior estabilização da interação entre as partículas. Continuando a aproximá-las, forças repulsivas surgem da sobreposição forçada de ambas as nuvens eletrônicas. Este potencial é a soma das curvas pontilhadas vermelha e azul no gráfico da Figura 3, e cada uma delas representa o termo que descreve as interações repulsivas e atrativas, respectivamente.

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.7)$$

$$= \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{R_{min}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{min}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.8)$$

$$= \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (3.9)$$

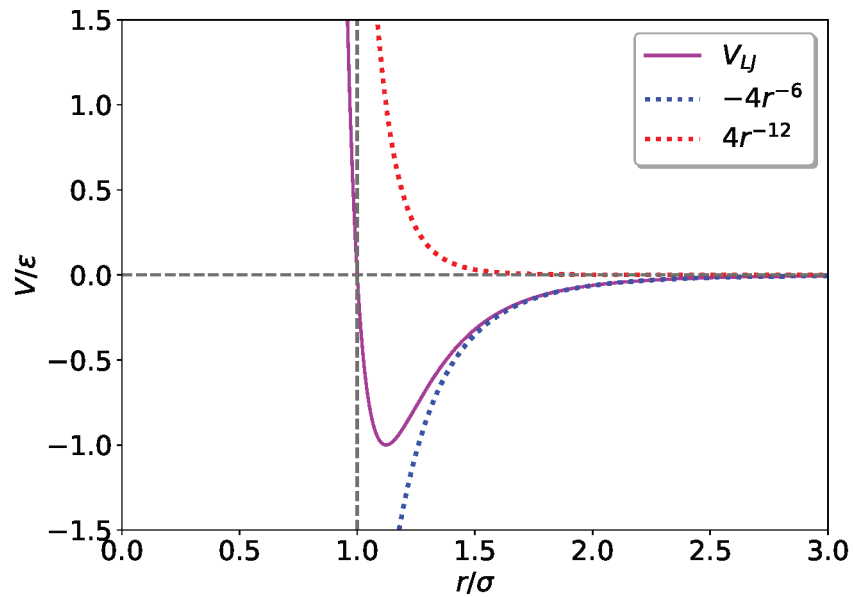


Figura 3 – Gráfico do potencial de Lennard-Jones, em magenta, e de suas componentes atrativa e repulsiva, em azul e vermelho pontilhado, respectivamente.

No entanto, este potencial também pode ser expresso em relação a R_{min} (Equação 3.8), que é distância onde há o menor potencial, e que seria equivalente à soma dos raios de van der Waals de cada um dos átomos. Já a notação mais comumente usada nos campos de força é a da Equação 3.9, em que o potencial está em função de $A_{i,j}$ e $B_{i,j}$, notações que incorporam R_{min} e ϵ_{ij} .⁶⁵ Nos campos de força, os parâmetros LJ (R_{min} e ϵ) são definidos para pares de átomos iguais, e o termo cruzado entre os átomos i e j é obtido pela regras de combinação de Lorentz (média aritmética) e Bertelot (média geométrica), das Equações 3.10 e 3.11, respectivamente.

$$R_{min} = \frac{1}{2}(R_{min,i} + R_{min,j}) \quad (3.10)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj}} \quad (3.11)$$

A contribuição que as interações eletrostáticas tem no V_{tot} se dá pela lei de Coulomb ($V_{Coulomb}$), Equação 3.12, onde q é a carga puntual definida para cada átomo e ϵ_0 é a permissividade no vácuo.

$$V_{Coulomb}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.12)$$

Enquanto que as duas primeiras contribuições para V_{tot} são chamados de termos não ligados, os demais são referidos como termos ligados, por garantirem que a topologia das moléculas do sistema seja mantida ao longo da simulação. Devido ao tratamento clássico, as moléculas são consideradas um sistema massa-mola (como ilustrado pela Figura 4), de modo que o estiramento de ligações e dobramento dos ângulos de ligação sejam descritos pelos potenciais harmônicos das Equações 3.13 e 3.14, respectivamente. Uma vez que estas oscilações são descritas pela Lei de Hooke, os parâmetros contidos nos campos de força para ambos os termos são as constantes de mola (k_r e k_θ), e os valores dos termos no equilíbrio (r_0 e θ_0).

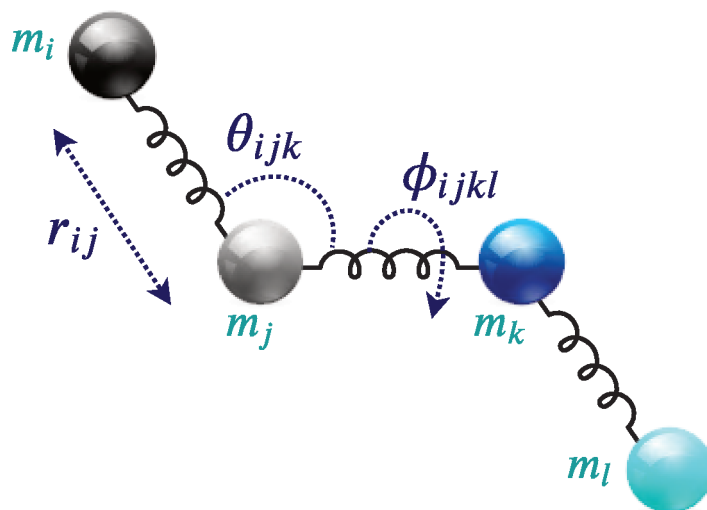


Figura 4 – Representação de uma molécula considerando-a um sistema massa-mola, onde m refere-se às massas das partículas i , j , k e l , r_{ij} à distância, θ_{ijk} e ϕ_{ijkl} aos ângulos de ligação e torcional entre os átomos do índice.

$$V_{\text{ligação}}(r_{ij}) = \frac{1}{2}k_r(r_{ij} - r_0)^2 \quad (3.13)$$

$$V_{\text{ângulo}}(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2}k_\theta(\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (3.14)$$

$$V_{\text{torção}}(\phi_{ijkl}) = \sum_n \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi_{ijkl} - \gamma)] \quad (3.15)$$

O termo $V_{\text{torção}}$ é expresso através de uma série de Fourier truncada que descreve a rotação do ângulo ϕ_{ijkl} (Equação 3.15), onde V_n é a barreira torcional, n é a periodicidade da barreira rotacional, e γ é o ângulo de fase. Todos estes valores são parâmetros contidos no campo de força. Também podem ser adicionados termos torcionais impróprios, a fim de garantir a planaridade de grupos com insaturações, por exemplo. Assim, cada um dos termos que compõem a energia potencial total são somados para cada par de átomos do sistema. O presente trabalho empregou o campo de força *General Amber Force Field* (GAFF), e sua forma funcional para a energia potencial do sistema é definida por:⁶⁶

$$\begin{aligned} V_{\text{tot}}^{\text{AMBER}} = & \sum_{\text{ligações}} k_r(r - r_{eq})^2 \\ & + \sum_{\text{ângulos}} k_\theta(\theta - \theta_{eq})^2 \\ & + \sum_{\text{torções}} \frac{V_n}{2} \times [1 + \cos(n\phi - \gamma)] \\ & + \sum_{i < j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \end{aligned}$$

Todos os parâmetros reunidos pelo campo de força, mencionados acima, podem ser obtidos por meio de resultados experimentais e/ou cálculos com Mecânica Quântica

(QM), para um conjunto de moléculas usadas como referência durante a parametrização do campo de força. Todos os átomos podem ser considerados separadamente, o que corresponde a uma simulação atomística, abordagem adotada no presente trabalho. Para as águas que solvatam o sistema, foi utilizado o modelo TIP3P.⁶⁷ Nele, a molécula de água é rígida, mantendo apenas a descrição dos termos não ligados (cargas coulômbicas e potencial LJ), que são considerados em 3 pontos, correspondentes a localização dos três átomos da água. Uma vez que a quantidade de solvente costuma ser considerável, deixar de computar os termos ligados de centenas/milhares de moléculas confere uma eficiência computacional significativa durante as simulações.

Posto que, ao montar o sistema, as posições iniciais de todas as partículas de interesse são arbitrárias, uma minimização energética do sistema é fundamental para que não haja sobreposição entre átomos, produzindo simulações instáveis. Existem inúmeros algoritmos de otimização, a fim de encontrar a configuração entre átomos que seja um mínimo local/global na superfície de energia potencial. Os métodos iterativos de primeira ordem, como o *Steepest Descent*,^{68,69} por exemplo, utilizam o gradiente da energia potencial para guiar a busca do caminho para o mínimo de energia na superfície de energia potencial. A cada passo, as posições atômicas são modificadas, a energia potencial é avaliada – comparada com o passo anterior, visando sua diminuição – e isso se dá iterativamente até a obtenção do mínimo mais próximo (mínimo local).⁶²

Para estudos que visam investigar sistemas experimentais, em não haja troca de massa com a vizinhança, e estejam sujeitos às condições ambiente de temperatura e pressão (ou confinados em um sistema termalizado, com pressão e temperatura constante), estes encontram-se em macroestado definido por NTP (detalhes sobre estes conceitos da Mecânica Estatística podem ser encontrados em detalhes nos trabalhos de McQuarrie^{70,71}). Conseqüentemente, suas simulações computacionais devem refletir os microestados de um *ensemble* isotérmico-isobárico. Neste trabalho todos os cálculos foram realizados mantendo a pressão em 1,0 bar e temperatura em 298,15 K. O controle de temperatura durante as simulações foi garantido através do termostato de Langevin,⁷² e da pressão pelo barostato de Monte Carlo.⁷³ As caixas de simulação, já minimizadas energeticamente, passam pela etapa de termalização do sistema – onde a temperatura é acrescida até o valor que permanecerá constante – atingindo o *ensemble* NVT. Na sequência, a caixa tem sua pressão equilibrada para obtenção do *ensemble* NTP, e só então a simulação MD pode ser iniciada.

3.2.2 Integração numérica

A evolução do sistema é computada seguindo o esquema da Figura 5. Partindo das posições iniciais dos átomos da caixa, já no *ensemble* isotérmico-isobárico, calcula-se a energia potencial do sistema, utilizando as equações e parâmetros do campo de força escolhido. A partir de $V(\mathbf{r})$ são obtidas as forças (F_i) que atuam em cada um dos átomos (suas componentes em cada uma das direções). Utilizando a velocidade ($\mathbf{v}_i(t)$) e posição atual ($\mathbf{r}_i(t)$) de cada átomo, um algoritmo de integração calcula as posições e velocidades no instante seguinte ($t + dt$), onde dt é o chamado passo de integração. Atualizada a configuração dos átomos, as novas informações do sistema podem ser salvas – gerando arquivos com a trajetória do sistema ao longo do tempo – e é reiniciado o ciclo de cálculo da energia potencial, forças e integração numérica das equações de movimento.

A etapa de integração numérica pode ser realizada por diversos algoritmos, que utilizam diferentes expressões para obtenção das velocidades e posições nos instantes

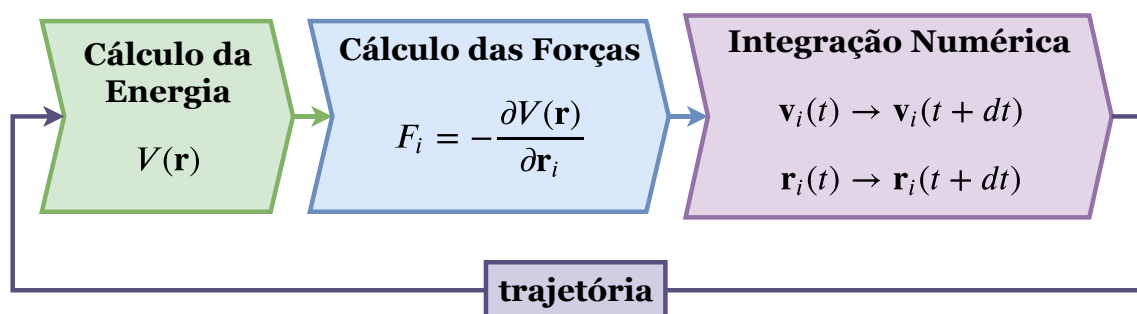


Figura 5 – Representação esquemática do procedimento de geração das simulações com MD. Obtenção das trajetórias por meio do cálculo iterativo da energia potencial, forças atuantes no sistema, e atualização das velocidades e posições a partir de seus valores atuais, através do algoritmo de integração numérica.

seguintes. O Algoritmo *velocity Verlet* (vV),⁷⁴ por exemplo, utiliza a velocidade no instante $(t+dt/2)$ (Equação 3.16) para atualizar as posições dos átomos (Equação 3.17), e a força no instante seguinte para atualização da velocidade de cada partícula (Equação 3.18).

$$\mathbf{v}_i(t + dt/2) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{F_i(t) dt}{m_i} \quad (3.16)$$

$$\mathbf{r}_i(t + dt) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + dt/2)dt \quad (3.17)$$

$$\mathbf{v}_i(t + dt) = \mathbf{v}_i(t + dt/2) + \frac{F_i(t + dt) dt}{m_i} \quad (3.18)$$

A escolha do passo de integração depende da escala de tempo dos modos vibracionais de todos os átomos do sistema, devendo ser pequeno o suficiente para que todos estes sejam observados. Deste modo, o dt está limitado a vibração das ligações com H – que por ser o átomo mais leve, está envolvido nas vibrações com maiores frequências. Conseqüentemente, o passo de integração não pode ser superior a 1,0 fs para que a energia do sistema continue sendo conservada.⁵⁹ No entanto, quanto menor o valor de dt , maior a quantidade de iterações realizadas pelo algoritmo, e por conseguinte, maior custo computacional para obtenção de um mesmo tempo total de simulação. Uma abordagem para aumentar o passo de integração é através do uso do algoritmo SHAKE,⁷⁵ que restringe as ligações envolvendo H, de modo que não vibrem. Tal algoritmo foi utilizado nas simulações do presente trabalho, permitindo o uso de um passo de integração de 2,0 fs.

Em uma simulação MD, além das interações entre as partículas do sistema, são computados também os chamados efeitos de borda, advindos da interação entre os átomos da superfície e as paredes da caixa. Apesar dos sistemas tratados classicamente parecerem grandes, a nível macroscópico, um sistema com milhares de átomos é muito pequeno. Sendo assim, parte considerável dos átomos passa mais tempo interagindo com as bordas da caixa, do que entre si, fazendo com que o comportamento ao longo do tempo não represente as propriedades do sistema macroscópico (em que predominam as interações entre as partículas do sistema). Para que sejam descartados os efeitos de borda quando estes não são o fenômeno de interesse, surgem as condições periódicas de contorno, que introduzem uma periodicidade artificial ao sistema.⁷⁶ Nesta abordagem, a caixa de simulação montada (caixa de bordas azuis ilustrada na Figura 6), chamada de célula primária, é replicada periodicamente em todas as direções, de modo a formar uma amostra

macroscópica do sistema de estudo. Tais réplicas, também chamadas de imagens, não possuem barreiras entre si, permitindo que os átomos transcorram entre as imagens livremente. No entanto, para que as imagens tenham sempre um número constante de partículas (igual ao da célula primária), ao passo que uma partícula sai de uma célula, concertadamente, outra adentra no face oposta de uma célula vizinha.⁵⁹

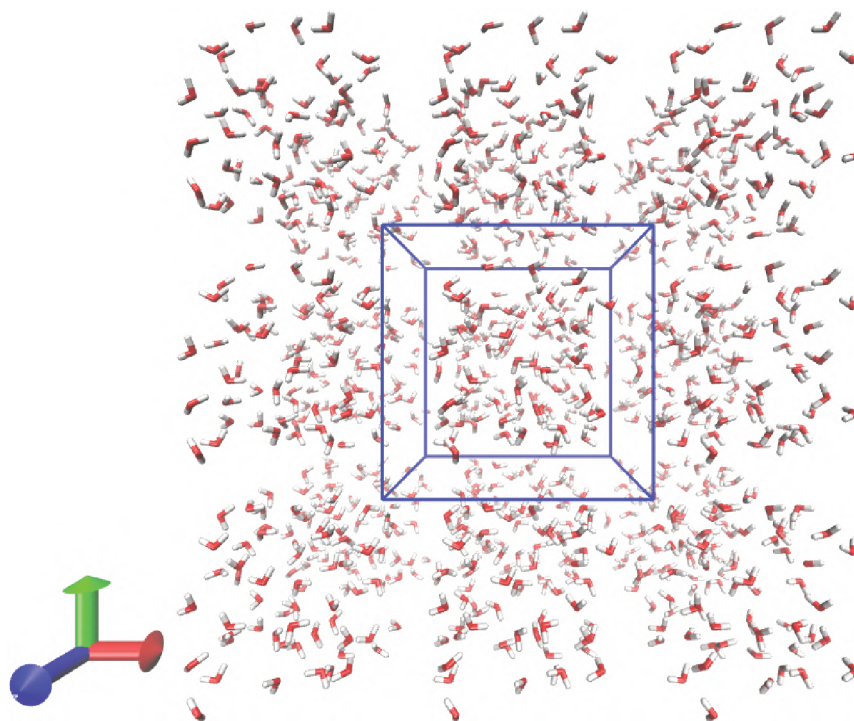


Figura 6 – Condições periódicas de contorno aplicadas à célula primária (delimitada pela caixa de arestas azuis), composta por moléculas de água.

A introdução das condições periódicas de contorno implica em um tratamento diferente para contabilizar as interações não ligadas. Uma vez que estas são contabilizadas aos pares, por todos os átomos do sistema, a introdução das imagens periódicas torna impraticável o custo de computar os termos não ligados. Como para os potenciais LJ a maior contribuição se dá entre a vizinhança próxima do átomo de interesse, utiliza-se um raio de corte onde a interação é truncada, e para que não haja uma descontinuidade energética abrupta, este potencial é gradualmente reduzido.⁵⁹ Já as interações coulômbicas, a curto alcance, são calculadas pela equação clássica que as define, e em maiores distâncias são tratadas por métodos baseados na soma de Ewald, como por exemplo, o *Particle Mesh Ewald*, método para computar interações a longa distância (PME).⁷⁷

Assim, as condições necessárias para realização das simulações estão ilustradas no esquema da Figura 7. Se faz necessária a seleção do campo de força, para geração dos arquivos de topologia que conterão a descrição do modelo escolhido e parâmetros para todos os átomos presentes no sistema (Figura 7a). Além disso, é necessária a montagem do sistema, com a configuração inicial dos átomos e seleção do modelo para o solvente – no caso de sistemas condensados (Figura 7b). Por fim, selecionado um *software* de MD para realizar a simulação, são gerados os arquivos de *input* com as definições para que o algoritmo do programa escolhido realize as etapas de minimização energética do sistema, seguido da equilibração do sistema nos *ensemble* NVT e NPT, e por fim a simulação propriamente dita seja efetuada (Figura 7c).

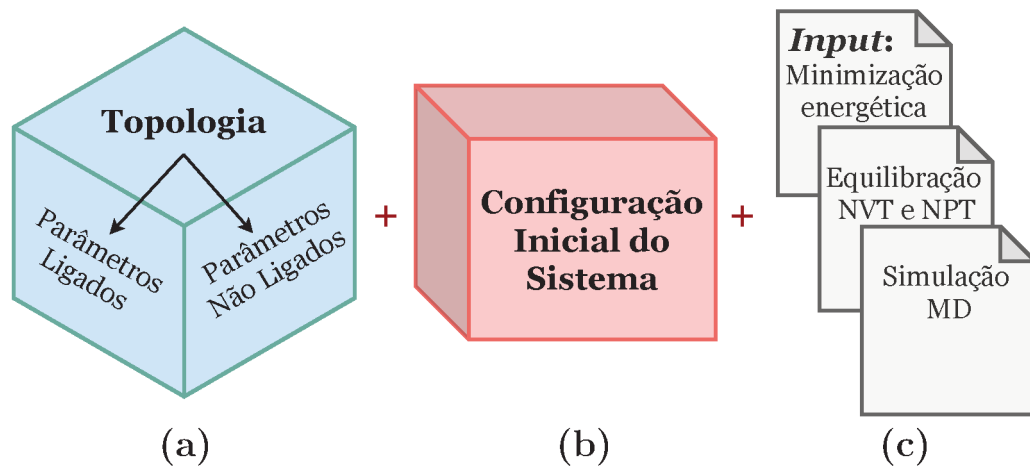


Figura 7 – Esquema do procedimento inicial para a realização de simulações MD.

4 PARAMETRIZAÇÃO DO POLÍMERO PEO

4.1 INTRODUÇÃO

Para o estudo da interação entre polímero e pesticida, por meio de simulações MD, buscou-se um campo de força que contivesse os parâmetros necessários para a descrição de todos os átomos envolvidos nos sistemas propostos. A presença de átomos de Silício nas extremidades do polímero restringiu estas opções, uma vez que campos de força que o contemplem são parametrizados principalmente para descrevê-lo em sistemas exclusivamente inorgânicos como silicatos e zeólitas, a por exemplo dos campos de força COMPASS,⁷⁸ LFF (compatível com campo de força CHARMM),⁷⁹ ClayFF,⁸⁰ entre outros modelos.⁸¹ Além disso, as formas funcionais nas quais tais campos de força descrevem a energia potencial podem ser muito diferentes das utilizadas no *software* escolhido para realização das simulações,⁸¹ impossibilitando uma conversão direta destes parâmetros.

A princípio, as simulações seriam realizadas com o campo de força GROMOS 54A7,⁸² tanto por possuir parâmetros para o átomo de Silício e fácil obtenção dos arquivos de topologia através do *software* ATB,⁸³ quanto pela realização dos cálculos, que se daria no *software* GROMACS.⁸⁴ Deste modo, o estudo foi iniciado com a tentativa de simular uma molécula de PEO e um glifosato, mas foram experienciados problemas tipicamente observados em sistemas altamente instáveis. Em suma, a força experienciada pelo sistema tornava-se muito grande e incoerente para o passo de integração utilizado, fazendo com que as partículas adquirissem uma movimentação descontrolada e até mesmo sobrepondo-se, fazendo com que a força no passo seguinte torne-se ainda maior, levando a falhas no integrador.⁸⁵ Avisos de interações 1-4 problemáticas – isto é, interações entre um átomo e seu vizinho a 3 ligações de distância – também eram recorrentes, indicando que parâmetros ligados como ângulos de ligação e torcionais poderiam estar sendo descritos incorretamente. Analisando os arquivos de topologia para o PEO, foram encontradas discrepâncias quanto as definições dos parâmetros ligados para átomos equivalentes, especificamente nas extremidades do polímero. Esta descrição incongruente dos tipos atômicos* da porção que possui uma interface orgânica-inorgânica é um problema grave, uma vez que compromete o comportamento de todo o polímero em solução, e por conseguinte, a possível interação com pesticidas que será avaliada. Então, pela inexistência na literatura atual de campos de força que contivessem o átomo de Silício parametrizado para todas as ligações realizadas no PEO, fez-se necessária uma nova etapa no trabalho, que antecede a averiguação inicialmente proposta, mas que é crucial para seu sucesso: a parametrização da porção do PEO que contém o átomo de Silício.

O desenvolvimento de parâmetros não é uma tarefa trivial ou com metodologias estritamente definidas, sendo dificultada pela escassez de literatura a respeito dos protocolos a serem seguidos. Cada campo de força é desenvolvido baseando-se numa filosofia, que depende das classes de compostos que serão consideradas na parametrização e que variam de acordo com a aplicação do mesmo em simulações, como por exemplo, para macromoléculas biológicas, metaloproteínas ou superfícies de materiais inorgânicos. Também há dependência dos dados experimentais disponíveis para ajustar os parâmetros gerados. A metodologia adotada para a realização da parametrização está diretamente ligada ao *software* onde as simulações serão desempenhadas, devido a forma funcional da

*Tipos atômicos são utilizados para designar uma classe de átomos equivalentes, descritos pelos mesmos parâmetros no campo de força. Por exemplo, uma molécula de etano possui 2 carbonos alifáticos com hibridização sp^3 , designados no GAFF pelo tipo atômico c3.

energia potencial que o programa emprega e os termos que a compõem. Além disso, por se tratar da expansão dos parâmetros de um campo de força já existente, deve haver um cuidado extra na geração de novos termos que sejam consistentes com todos os demais parâmetros do campo de força em questão.

O acesso ao pacote AMBER 16 nesta fase de desenvolvimento do trabalho foi extremamente oportuno, tendo em vista as vantagens que o mesmo possui. Apesar de ser um *software* pago, o coorientador do projeto, prof. Dr. Germano Heinzemann, conseguiu acesso a uma licença do programa para toda a universidade, concedida para fins de pesquisa científica. Assim, o pacote AMBER foi adotado para todo o trabalho aqui reportado, principalmente devido ao seu notável desempenho no que diz respeito à velocidade de cálculo das simulações. Tal programa está em constante avanço no que diz respeito ao uso de placas gráficas (GPUs) para realização de cálculos com alto desempenho. E isto, graças ao *software* CUDA, que permite a realização destes cálculos, da mesma forma como seriam realizados em CPUs. A técnica de MD se torna cada dia mais atraente devido a esse aperfeiçoamento no desempenho dos cálculos, que viabiliza maiores escalas de tempo passíveis de ser simuladas, permitindo que inúmeros novos fenômenos experimentais venham a ser observados e compreendidos a nível molecular. A exemplo deste grande avanço, para um sistema com 23.558 átomos, é possível calcular 70,53 ns/dia utilizando 32 *cores*, enquanto que esse valor pode ser 8 vezes maior com o uso de uma GPU GTX 1080 TI,⁸⁶ que custa aproximadamente 4 mil reais. Isto também faz com que a metodologia de MD seja mais acessível quando comparada ao altíssimo valor investido na montagem e manutenção de *clusters* com supercomputadores. Já com uma placa de vídeo V100 PCIE, é possível calcular 913,49 ns/dia deste mesmo sistema, mostrando um enorme salto na capacidade de simulação. A realização das simulações no AMBER permitiu que sistemas grandes fossem avaliados (em torno de 200 mil átomos), e por escalas de tempo bem maiores do que quando comparado à simulações feitas em outros programas de dinâmica que não tem suporte para cálculos em *Graphics Processing Unit* (GPU)s – tempos superiores a 300 ns por caixa de simulação. Desta forma, pôde ser investigada não apenas a dinâmica do polímero em solução, como o processo de associação entre ele e os diferentes pesticidas empregados no estudo por considerável tempo de simulação.

4.2 METODOLOGIA

Uma vez definida a utilização do pacote AMBER, foi adotado o campo de força GAFF,⁶⁶ para a expansão dos parâmetros do Silício e nas simulações subsequentes. Tal campo de força foi desenvolvido pelo AMBER para ligantes, substratos e moléculas menores (quando comparadas a macromoléculas de sistemas biológicos que possuem massas moleculares superiores à centenas de kDa), sendo compatível com o problema investigado pelo presente trabalho.

No procedimento de parametrização, busca-se derivar parâmetros que possam reproduzir resultados experimentais como estruturas cristalográficas e energias, espectro vibracional ou micro-ondas, por exemplo.⁸⁷ Na ausência do aporte experimental, estes parâmetros podem ser estimados estritamente através de cálculos QM, ou ainda pela combinação de ambos,⁸⁷ auxiliando na busca de um maior refinamento da descrição das interações e demais comportamentos micro/macrocópicos. Quanto a precisão da parametrização, esta deve refletir a finalidade na qual se está aplicando tal campo de força, seja na reprodução das geometrias de interesse em um estudo conformacional,

ou propriedades moleculares como capacidade calorífica, calor de formação e espectro vibracional.⁸⁷ Desta forma, mesmo não sendo realizada a parametrização, é importante conhecer como esta foi realizada no campo de força escolhido, para que ele modele adequadamente o sistema que se busca investigar.

As moléculas usadas como referência na parametrização são de extrema importância, principalmente por considerar-se que os parâmetros obtidos para um determinado tipo de átomo, em moléculas pequenas, podem ser aplicados diretamente, ou seja, ser transferidos a sistemas maiores em tamanho e complexidade – aproximação que nem sempre é verdadeira. Nestes casos, o refinamento dos parâmetros preexistentes através de uma nova parametrização pode ser a maneira de contornar tal problema.⁸⁸ Outra aproximação realizada neste tipo de procedimento é considerar que os parâmetros ligados sejam independentes entre si, permitindo que os termos sejam parametrizados separadamente, o que também pode ser problemático, já que as moléculas têm seus modos vibracionais acoplados e interdependentes entre si em maior ou menor grau.⁸⁸ Visando garantir a autoconsistência dos parâmetros obtidos, bem como sua confiabilidade, é necessário o emprego do mesmo formalismo e rigor aplicado no desenvolvimento do campo de força, tanto dos cálculos MM quanto QM.⁸⁷ O refinamento dos campos de força AMBER se dá através de cálculos QM em níveis de teoria e funções de base apropriados, em geral, utilizando os maiores níveis de teoria possíveis de serem realizados em uma escala de tempo razoável. Já a validação de tais melhorias no conjunto de parâmetros se dá pela comparação de valores obtidos nas simulações e experimentalmente.⁸⁹

4.2.1 Parâmetros não ligados

Deste modo, buscou-se estratégias similares as realizadas na parametrização do campo de força GAFF para geração de parâmetros do Silício e sua primeira vizinhança, que fossem compatíveis com ele. Quanto aos parâmetros não ligados, as cargas para o termo Coulômbico foram obtidas através do método *Restrained ElectroStatic Potential* (RESP) e os parâmetros de LJ do Silício foram os encontrados no campo de força Parm99⁹⁰ estendido para *docking* – mantendo-se assim a consistência, já que os parâmetros LJ gerados para o GAFF seguem a mesma filosofia de obtenção aplicada no campo de força Parm99.⁶⁶ Para o cálculo das cargas RESP, as moléculas previamente otimizadas com o nível de teoria B3LYP⁹¹/6-31G*,⁹²⁻¹⁰¹ tiveram os pontos da superfície de potencial eletrostático calculados no nível de teoria padrão definido para tal método (HF¹⁰²/6-31G*). Ambos os cálculos foram realizados no *software* Gaussian g09 rev C.01.¹⁰³ As cargas RESP são derivadas das cargas obtidas no cálculo anterior pela ferramenta Antechamber¹⁰⁴ do AMBER.

4.2.2 Parâmetros ligados

Entre os termos ligados, os valores de equilíbrio para distâncias e ângulos de ligação foram advindos da estrutura de mínimo energético calculada com QM. Para tanto, se fez necessário um *benchmark* para seleção de um nível de teoria que melhor descrevesse o fragmento parametrizado, quando comparado à uma estrutura cristalográfica de referência – que contivesse ambiente químico similar ao experienciado pelo átomo de Silício no fragmento parametrizado, uma vez que o exato fragmento não possui tal resultado experimental. Esta estrutura de referência foi pesquisada no banco de dados *Cambridge Structural Database*, empregando-se os *softwares* ConQuest¹⁰⁵ e Mercury.¹⁰⁶ No *Benchmark* foram realizados cálculos de otimização geométrica e frequência vibracional (para garantir que a estrutura otimizada é uma geometria de mínimo na superfície de energia

potencial), utilizando os métodos MP2¹⁰⁷ e funcionais B3LYP e PBE0,¹⁰⁸ combinados com as funções de base 6-31G*, 6-311G*,¹⁰⁹ def2-TZVP^{110,111} ou cc-pVTZ.^{112,113} Entre os métodos comparados, além do modelo MP2 e função de base *double-zeta* com polarização do Pople, que é muito utilizado em artigos de parametrização, foram escolhidas funções de base maiores – de qualidade *triple-zeta* – e mantendo-se a polarização, a fim de garantir uma melhor descrição do átomo de Silício; e funcionais híbridos, que tornariam os cálculos menos custosos do que realizando-os com métodos perturbativos como o MP2. Neste caso, o compromisso entre a qualidade na qual o modelo descreve os parâmetros geométricos do fragmento parametrizado e seu custo computacional é um fator importante, devido a posterior aplicação do nível de teoria selecionado à milhares de cálculos de ponto simples para derivar as constantes de força dos parâmetros ligados.

Os valores de distância (r_0) e ângulo de ligação de equilíbrio (θ_0) utilizados devem ser os da geometria de mínimo na superfície de energia potencial, uma vez que a aproximação harmônica para descrever distâncias e ângulos de ligação só é válida próximo a região dos seus valores de equilíbrio. Já as constantes do potencial harmônico que descrevem distâncias (k_r) e ângulos de ligações (k_θ) e o termo que descreve a barreira potencial para as torções foram obtidas através do *software* Paramfit.⁸⁹ Este programa está incluso no pacote AMBER, o que possibilita a geração de novos parâmetros compatíveis com o campo de força GAFF.

O procedimento de parametrização com Paramfit possui 2 etapas. *i) Amostragem:* dada a estrutura do fragmento a ser parametrizado, otimizada com QM no nível de teoria selecionado no *benchmark*, são geradas geometrias nas quais um ou mais termos (distância ou ângulo de ligação) são variados de seus valores de equilíbrio, sendo reduzidos ou acrescidos, como ilustrado nas Figuras 8a e b. Esta amostragem do parâmetro ligado tem por finalidade obter o perfil energético associado a tal oscilação, através de cálculos de ponto simples (empregando o mesmo nível de teoria QM selecionado no *benchmark*) de todas as conformações geradas com os termos de interesse fora do equilíbrio. O mesmo se dá para os ângulos diedrais, que são variados de 0 a 180° (Figura 8c) para que se tenha o perfil completo da barreira torcional.

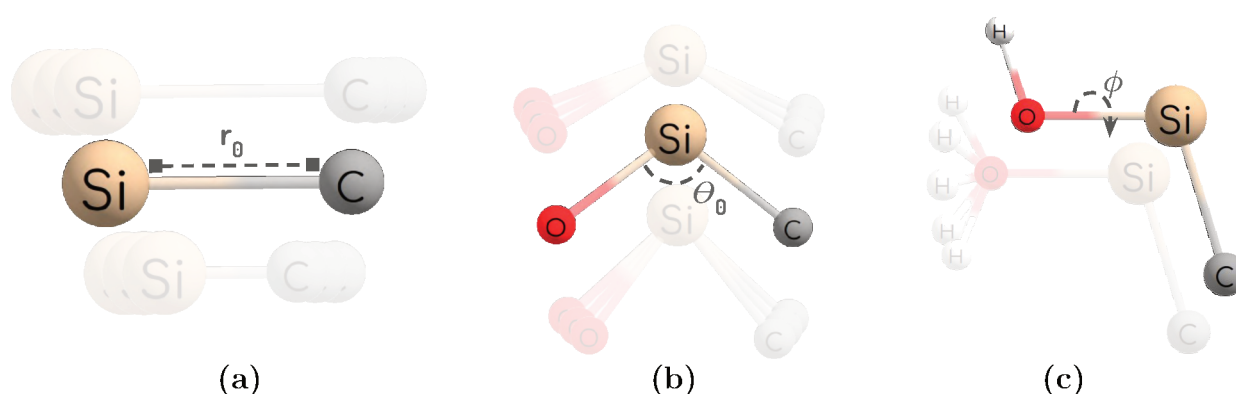


Figura 8 – Representação esquemática do procedimento de geração das conformações de (a) distâncias e (b) ângulos de ligação fora dos valores de equilíbrio (r_0 e θ_0 , respectivamente) e (c) ângulos diedrais (variando o ângulo ϕ), para parametrização dos termos ligados.

ii) Ajuste dos parâmetros: o Paramfit otimiza os parâmetros de modo a minimizar a função de mínimos quadrados (Equação 4.1), combinando o algoritmo genético híbrido – para conduzir a minimização – e simplex – para um refinamento e aceleração

da convergência.⁸⁹

$$f(N, E_{MM}, K) = \sum_{i=1}^N [(E_{MM}(i) - E_{QM}(i) + K)^2] \quad (4.1)$$

Assim, é minimizada a diferença de energia entre as N conformações calculadas com QM (E_{QM}) e MM (E_{MM}), a fim de encontrar a melhor constante MM que reproduza o perfil que E_{QM} apresenta ao se oscilar tal parâmetro. No entanto, antes da realização do ajuste dos parâmetros propriamente ditos, é necessário derivar a constante K, que é adicionada a equação dos quadrados mínimos de modo a equalizar a diferença entre as origens dos conjuntos de energias (Figura 9a). Uma vez definida tal constante, é possível ajustar as constantes MM para que ambas as curvas tenham o melhor ajuste possível, como exemplificado na Figura 9b.

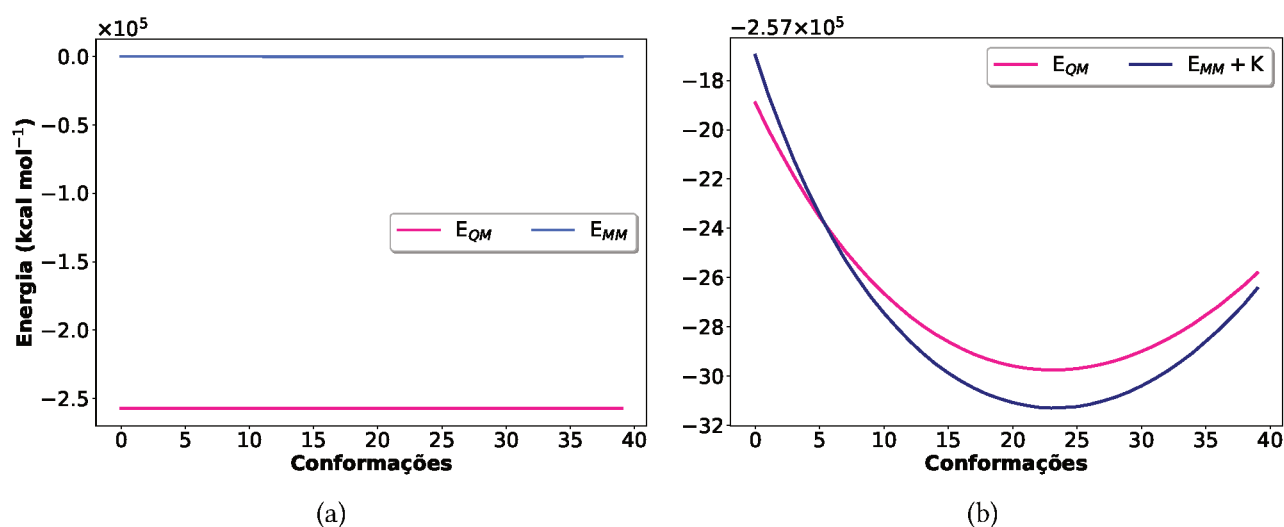


Figura 9 – Curvas de energia (a) QM (E_{QM}) e MM (E_{MM}) das conformações geradas para o ângulo c3–J3–SI fora do equilíbrio (que é incrementado com o aumento de N) e (b) com E_{QM} acrescida da constante K ($E_{MM}+K$).

O procedimento de amostragem (descrito em mais detalhes no Apêndice A), como indicado pelo tutorial do Paramfit,¹¹⁴ se dava de modo pouco automatizado – tornando-se um trabalho repetitivo e demorado, tendo em vista a quantidade de termos que foram parametrizados – e muito suscetível a erros devido a manipulação de inúmeros arquivos. Tais erros acabavam por prejudicar a amostragem realizada, e por conseguinte, os parâmetros ajustados pelo programa. Desta forma, preparou-se um programa na linguagem de programação *bash*, chamado “*Conffit*” (maiores detalhes no Apêndice A e na página do *GitHub*, onde o código se encontra disponível¹¹⁵), visando otimizar o procedimento de parametrização ao torná-lo o mais automatizado possível. Nele, também foram implementadas algumas estratégias para que a amostragem dos termos parametrizados fosse melhorada, uma vez que diversos problemas foram enfrentados (vide Apêndice A), e uma amostragem adequada do termo desejado ao longo de toda a oscilação simulada com as geometrias QM é parte crucial para o sucesso na obtenção dos parâmetros de interesse.

A porção parametrizada do polímero possui muitos graus de liberdade, fazendo com que grupos grandes, ao serem deslocados de suas posições de equilíbrio, venham a se chocar com átomos vizinhos ou gerar estruturas altamente tensionadas/impedidas estericamente. Assim, tais conformações de mais alta energia em comparação as demais

acabavam por ser removidas da amostragem. Esta problemática é intensificada ao variar simultaneamente mais de um termo, aumentando o número de pontos removidos da amostragem. A ausência de amostragem destes valores de distância, ângulo de ligação e diedral contidos nas conformações removidas impactam diretamente a qualidade do ajuste das constantes. Três medidas visaram sanar os problemas: inspirando-se no protocolo de parametrização descrito por Hopfinger e Pearlstein,⁸⁷ a porção parametrizada foi fragmentada visando uma quantidade mínima de estruturas que contivessem todos os parâmetros desejados e que pudesse simplificar as vizinhanças de forma a reduzir o impedimento estérico durante a variação dos termos ligados, e isso foi possível através das 3 fragmentações ilustradas na Figura 10; cada um dos termos ligados foi parametrizado isoladamente, evitando que o ajuste simultâneo de termos muito impedidos provocasse a perda de tais conformações; a janela da oscilação de distâncias e ângulos de ligação foi restringida, uma vez que em solução não seriam observadas variações superiores a $r_0 \pm 0,4 \text{ \AA}$ e $\theta_0 \pm 20^\circ$. Já as torções foram amostradas de $0-180^\circ$ para que toda a barreira torcional fosse descrita.

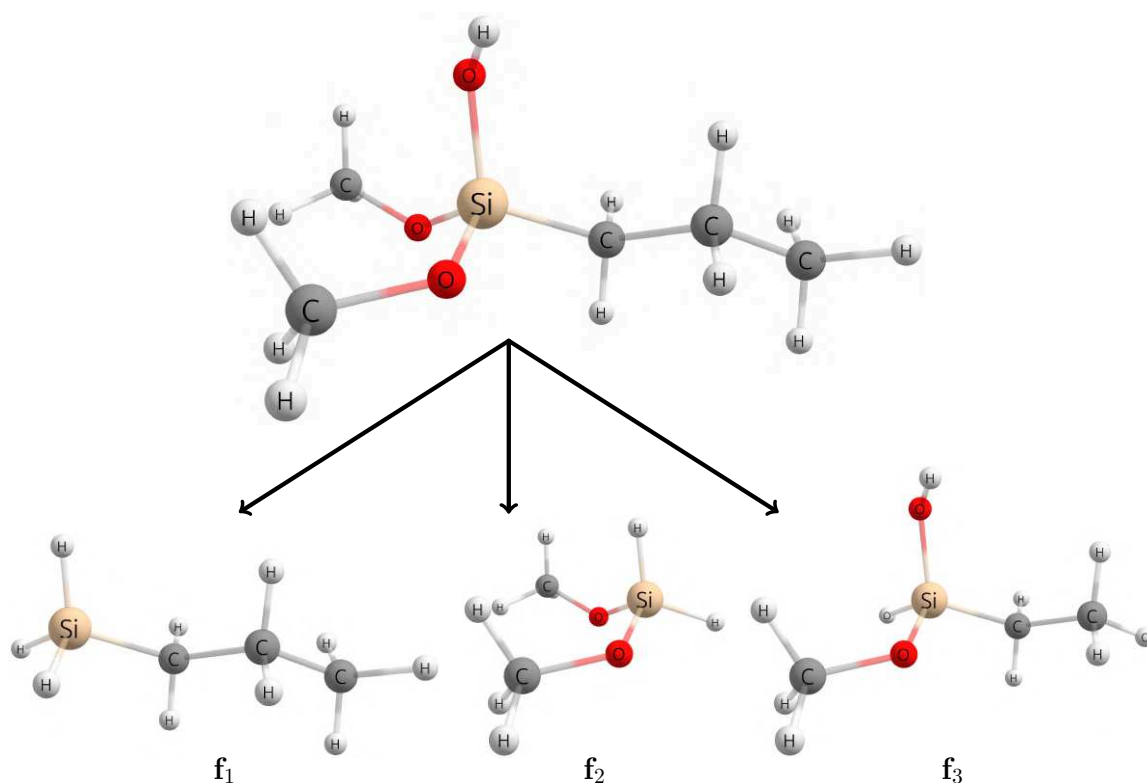


Figura 10 – Porção do polímero que foi parametrizada, e suas 3 fragmentações.

As constantes de ligação e ângulos envolvendo os átomos aqui parametrizados e sua primeira vizinhança (definida pelos parâmetros pré existentes no GAFF) tiveram seus parâmetros reajustados através da ferramenta Parmcal, presente no AMBER. Com ela, as constantes do GAFF são reajustadas baseado-se em novos valores de equilíbrio (advinhos da estrutura do fragmento, otimizada com QM), baseado-se nas regras empíricas utilizadas durante o desenvolvimento do campo de força GAFF.⁶⁶ Na estimativa inicial dos parâmetros do Silício, para que o Paramfit realizasse o ajuste, foram considerados os parâmetros de carbono sp^3 (tipo atômico **c3** no GAFF).

4.2.3 Análise do Conjunto de Parâmetros Obtidos

Uma vez obtidos os parâmetros ajustados, duas simulações MD foram realizadas a fim de avaliar a parametrização e observar o comportamento do polímero em meio

aquoso, empregando-se dois sistemas: o primeiro constituído de uma única molécula de PEO e o segundo contendo 30 moléculas de PEO, com configurações iniciais ilustradas na Figura 11. A quantidade de água adicionada as caixas foi realizada de modo que a simulação contendo 1 PEO tivesse o mínimo de átomos possível (gerando uma caixa com aproximadamente 10 mil, o equivalente a uma distância de 9,6 Å do PEO a borda da caixa), e que os 30 PEO fossem solvatados por uma camada de 15,0 Å de distância entre os átomos das extremidades do polímero e a borda da caixa.

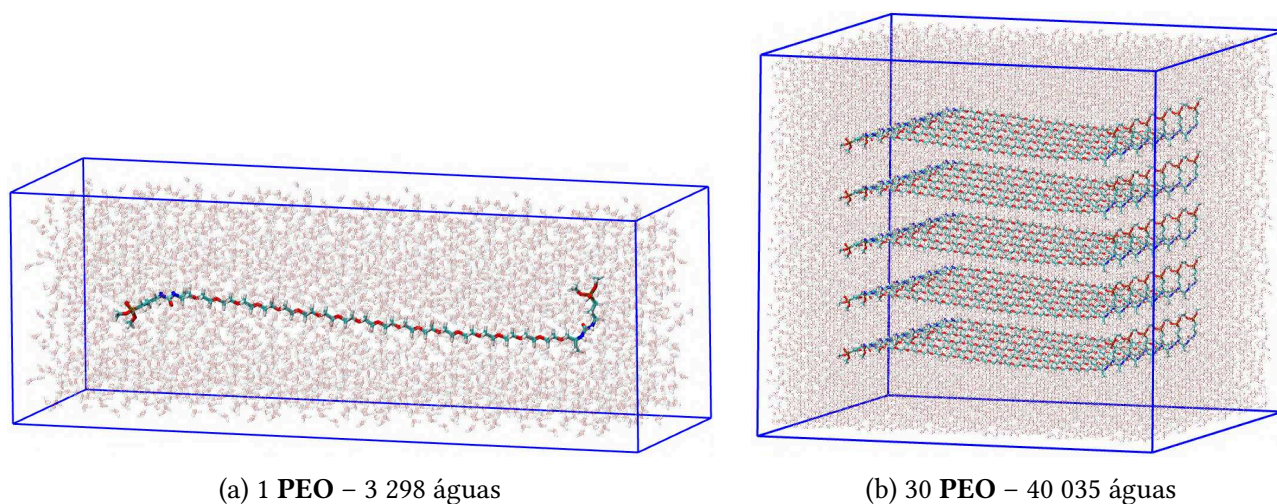


Figura 11 – Configuração inicial das caixas de simulação montadas com (a) 1 PEO [10 095 átomos] e (b) 30 PEO [126 135 átomos], em meio aquoso.

Todos os sistemas foram montados através de *scripts* em *tcl* para gerar as réplicas das moléculas de polímero (e também de pesticida, nos sistemas seguintes) com o programa VMD, sendo então solvatadas e simuladas pelo programa AMBER 16. As caixas de simulação foram minimizadas energeticamente e equilibradas nos *ensembles* NVT e NPT, de modo a permanecerem com temperatura de aproximadamente 298,15 K e pressão de 1 atm durante toda a simulação. Enquanto as moléculas de PEO foram descritas pelo GAFF (contando com os novos parâmetros gerados), utilizou-se águas do modelo TIP3P,⁶⁷ condições periódicas de contorno, distância de corte das interações não ligadas de 9,0 Å, e passo de integração de 2,0 fs.

As trajetórias das simulações foram analisadas quanto a variação das cadeias de PEO a partir do desvio padrão (RMSD) das posições atômicas ao longo da simulação – cálculo realizado pelo *software* VMD.¹¹⁶ Analisou-se também a Função de Distribuição Radial (RDF, $g(r)$), que é uma função de par correlação que descreve como os átomos de um sistema estão radialmente organizados, em média.¹¹⁷ Para tal, utilizou-se a ferramenta *cpptraj* do AMBER. Com ela, também foram contabilizadas todas as ligações de hidrogênio (HB) estabelecidas ao longo das trajetórias, utilizando como critérios a distância máxima de 3,0 Å entre átomos doadores (D) e aceptores (A) de HB e ângulo mínimo de 135° entre os átomos A···H–D. Todas as simulações foram analisadas quanto ao número de contatos estabelecidos entre dois tipos de moléculas diferentes, que são consideradas em contato caso ambas se encontrem com distância inferior ou igual a um valor limite, mencionado em cada análise. Para tanto, foi utilizado um *script* na linguagem *tcl*, disponível na lista de e-mails do VMD,¹¹⁸ e tais resultados processados por um *script* escrito em *bash*, para garantir que as moléculas tivessem cada contato contabilizado apenas uma vez. Todos os gráficos foram realizados por meio da biblioteca *Matplotlib* do *Python*.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Parâmetros Não Ligados: Cargas RESP

Na Figura 12 encontram-se as cargas RESP calculadas para os tipos atômicos do PEO. Já a Figura 13 reúne os mapas de Potencial Eletrostático Molecular (MEP) calculados sobre a superfície de densidade eletrônica, que ilustra a distribuição da densidade de carga ao longo da molécula. Em tais mapas é possível observar os centros de elevada densidade de carga eletrônica – correspondendo as áreas tendendo ao vermelho, sobre os átomos carregados negativamente – e o oposto ocorrendo para as áreas tendendo ao azul. A distribuição de cargas no polímero é de fundamental importância, por apresentar regiões aptas a interagir tanto com porções muito e pouco polares de analitos adsorvidos, e estas observações serão consideradas na avaliação da interação com os pesticidas, no capítulo seguinte. As regiões coloridas em vermelho, por exemplo, encontram-se sobre os átomos aceitadores de ligação hidrogênio, como será discutido a seguir.

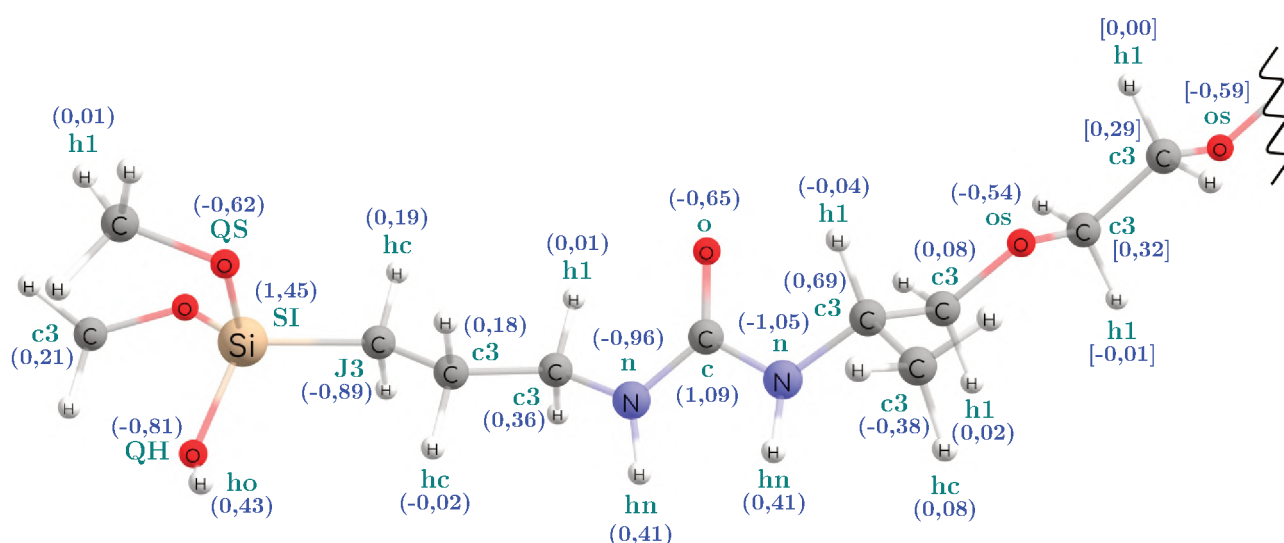


Figura 12 – Geometria do PEO (omitindo porções repetidas da cadeia) com tipos atômicos em verde e cargas RESP em azul (valores absolutos entre parênteses e médios entre colchetes).

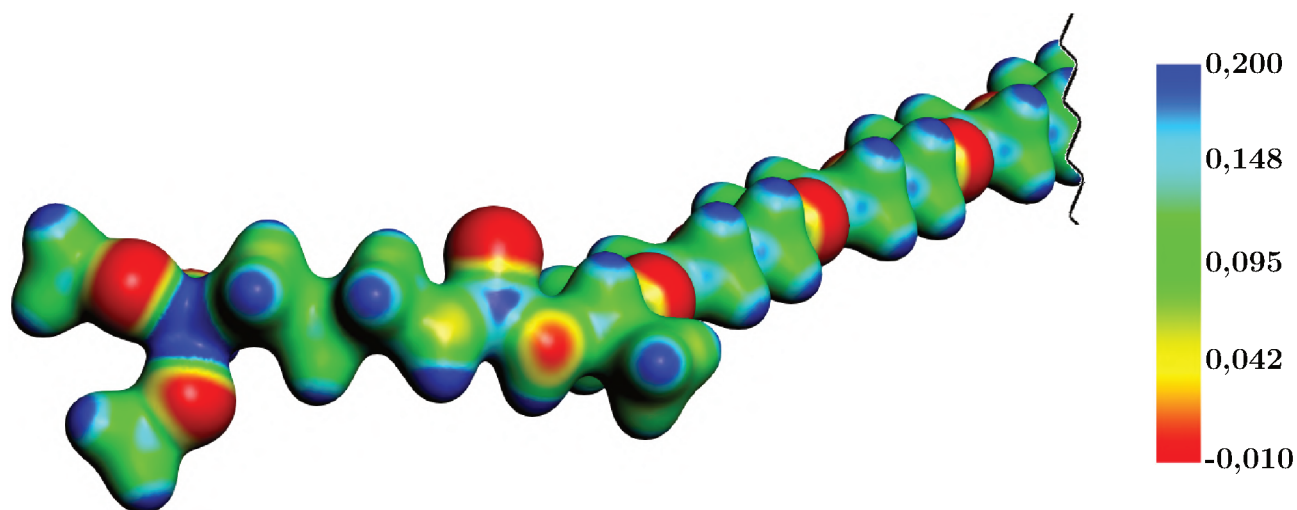


Figura 13 – Mapa de Potencial Eletrostático Molecular na superfície de densidade eletrônica (0,03 u.a.) do PEO (omitindo porções repetidas da cadeia). Escala de energia em u.a.

Tabela 5 – Parâmetros geométricos da estrutura cristalográfica YIBFEV e nos diferentes níveis de teoria propostos. Desvio médio, em módulo, de ligações ($|\overline{\mathbf{D}}_{ligs}|$), ângulos ($|\overline{\mathbf{D}}_{angs}|$) e torções ($|\overline{\mathbf{D}}_{tors}|$), quando comparados com a estrutura de referência. Tempo gasto (dia:hora:minuto:segundo) durante os cálculos de otimização geométrica (**Opt**), utilizando 8 processadores na mesma CPU. Desvios e seus respectivos valores de distâncias de ligação expressos em Å, ângulos de ligação e torções em graus.

Termo	YIBFEV	MP2				B3LYP				PBE0			
		6-31G*	6-311G*	def2-TZVP	cc-pVTZ	6-31G*	6-311G*	def2-TZVP	cc-pVTZ	6-31G*	6-311G*	def2-TZVP	cc-pVTZ
J3-SI	1,841	1,858	1,852	1,851	1,855	1,865	1,862	1,859	1,863	1,858	1,853	1,851	1,856
SI-QH	1,637	1,675	1,661	1,656	1,662	1,670	1,666	1,656	1,663	1,665	1,659	1,650	1,657
SI-QS	1,619	1,659	1,649	1,641	1,647	1,654	1,650	1,638	1,646	1,650	1,645	1,635	1,642
QS-c3	1,445	1,430	1,423	1,421	1,420	1,421	1,420	1,418	1,418	1,411	1,409	1,407	1,408
	$ \overline{\mathbf{D}}_{ligs} $	0,028	0,022	0,019	0,023	0,029	0,027	0,021	0,026	0,028	0,024	0,019	0,024
J3-SI-QH	111,27	114,06	114,11	113,97	114,16	114,00	114,06	113,96	114,20	114,30	114,38	114,16	114,37
J3-SI-QS	105,79	107,55	107,62	107,70	107,60	107,44	107,72	107,53	107,49	107,51	107,74	107,52	107,51
SI-QS-c3	132,50	123,03	123,83	124,14	123,85	125,78	127,60	127,98	127,38	124,40	126,20	126,47	125,95
QH-SI-QS	111,48	107,51	107,48	107,34	107,29	107,64	107,46	107,54	107,46	107,41	107,22	107,38	107,30
	$ \overline{\mathbf{D}}_{angs} $	4,50	4,34	4,28	4,39	3,73	3,41	3,22	3,44	4,23	3,91	3,69	3,89
J3-SI-QS-c3	167,60	158,18	158,44	161,34	162,90	158,07	156,28	159,80	160,34	159,85	158,92	162,19	162,59
QH-SI-QS-c3	55,63	48,43	50,07	48,14	47,98	48,69	44,81	45,00	44,92	49,07	46,94	46,56	45,99
	$ \overline{\mathbf{D}}_{tors} $	8,31	7,36	6,88	6,17	8,23	11,07	9,21	8,99	7,16	8,68	7,24	7,32
Tempo Cálculo	Opt	0:03:03:10	0:05:23:50	2:08:22:28	4:06:30:50	0:00:37:39	0:00:53:42	0:17:21:29	0:12:09:53	0:00:32:47	0:00:50:35	0:16:32:03	0:15:38:28

Ajuste dos termos ligados com Paramfit

Os melhores parâmetros obtidos para os termos ligados encontram-se nas Tabelas 6 e 7. De modo geral, foi possível obter parâmetros com bom ajuste, sendo os menores valores de R^2 referentes a termos ligados onde a amostragem é dificultada por grupos vizinhos volumosos. Isto é exemplificado pela torção QH-SI-QS-c3, que obteve o pior ajuste, com R^2 de 0,57 mesmo que sua amostragem contasse com 270 conformações. Os ângulos parametrizados apresentaram os melhores ajustes com R^2 ente 0,76 e 0,99, mesmo para os que tiveram amostragens por apenas 40 conformações, como no caso do termo c3-J3-SI. Já as ligações tiveram ajustes consideravelmente bons, com R^2 entre 0,73 e 0,81.

Tabela 6 – Parâmetros ligados obtidos para as oscilações harmônicas. Número de conformações usadas na amostragem (N_c), constantes de força de ligações (k_r , em kcal (mol Å)⁻²) e ângulos (k_θ , em kcal (mol rad)⁻²), valores de equilíbrio para distância (r_0 , em Å) e ângulos de ligação (θ_0 , em graus). R^2 referente ao ajuste do parâmetro (termos com - foram obtidos pela ferramenta Parmcal).

ligação	N_c	k_r	r_0	R^2	ângulo	N_c	k_θ	θ_0	R^2
J3-SI	200	316,3231	1,852	0,7314	c3-J3-SI	40	36,7968	114,588	0,9992
SI-QH	300	460,3512	1,650	0,8056	J3-SI-QH	120	67,2548	114,051	0,9390
SI-QS	60	400,4759	1,634	0,7475	J3-SI-QS	120	63,4218	107,542	0,9071
c3-J3	-	309,5690	1,528	-	hc-J3-SI	41	31,2193	107,560	0,9392
J3-hc	-	333,1540	1,095	-	SI-QH-ho	200	47,4290	117,185	0,7753
QH-ho	-	400,1280	0,957	-	SI-QS-c3	41	34,8574	126,711	0,9642
QS-c3	-	333,4290	1,407	-	QH-SI-QS	200	71,0251	107,529	0,7553
					QS-SI-QS	200	78,0062	112,812	0,8222
					hc-J3-hc	-	39,7610	105,990	-
					c3-J3-hc	-	46,4760	110,410	-
					hc-c3-J3	-	46,2710	111,430	-
					QS-c3-h1	-	51,3840	110,410	-
					c3-c3-J3	-	62,8600	111,510	-

Tabela 7 – Parâmetros ligados obtidos para as torções. Número de conformações usadas na amostragem (N_c), barreira torcional (V_n , em kcal mol⁻¹), periodicidade (n). R^2 relativo ao ajuste do parâmetro. Ângulo de fase (γ) para todas as torções parametrizadas é 0°.

torção	N_c	V_n	n	R^2
c3-J3-SI-QH	90	0,1266	3	0,8984
c3-J3-SI-QS	90	0,1347	3	0,9703
J3-SI-QH-ho	61	0,1667	3	0,9126
J3-SI-QS-c3	61	0,3833	3	0,7462
hc-J3-SI-QH	90	0,2641	-1	0,9695
hc-J3-SI-QH	90	-0,0240	3	0,9695
hc-J3-SI-QS	90	0,2866	-1	0,8814
hc-J3-SI-QS	90	-0,0595	3	0,8814
QH-SI-QS-c3	270	0,2211	3	0,5722
QS-SI-QH-ho	180	0,1164	3	0,6180

As barreiras torcionais tiveram seus perfis lançados em gráfico, antes (onde os parâmetros do Silício são os mesmos de um C sp³) e depois do ajuste pelo Paramfit (Figura 15). Os ângulos diedrais tiveram os perfis das barreiras torcionais mantidos, como

desejado, sendo apenas variada a amplitude da barreira, para que as características da barreira rotacional não fossem perdidas.

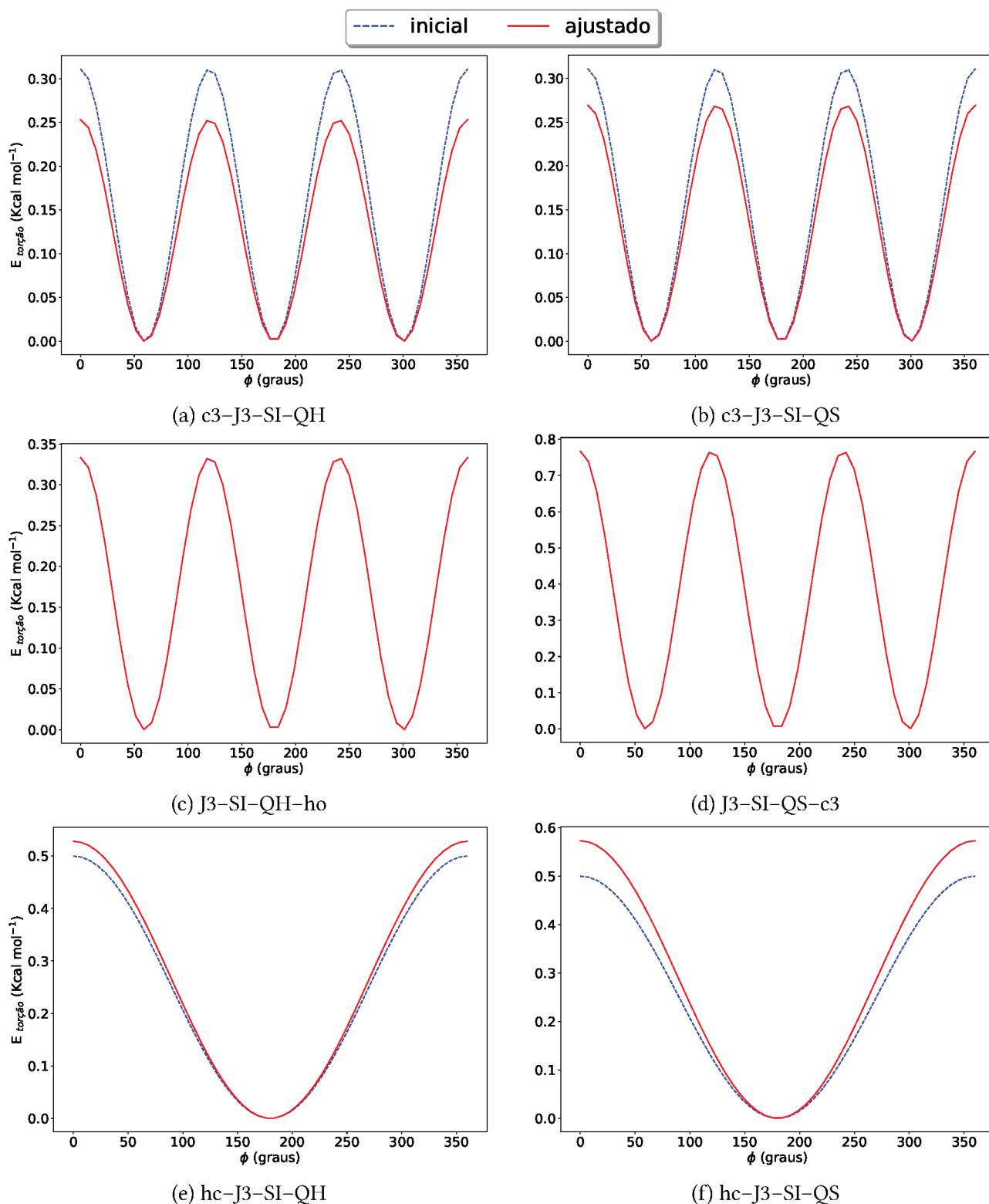


Figura 15 – Perfil da barreira torcional dos ângulos diedrais parametrizados. Curvas em azul tracejado referentes aos parâmetros iniciais e em vermelho após o ajuste com Paramfit.

As torções que são descritas por apenas uma função de cosseno (haja vista que a Equação 3.15, que descreve $V_{\text{torção}}$, envolve o somatório de funções cossenoidais com diferentes valores de n) apresentaram redução da barreira torcional após o ajuste dos parâmetros na maioria dos casos (como exemplificado na Figura 15g), ou permaneceram

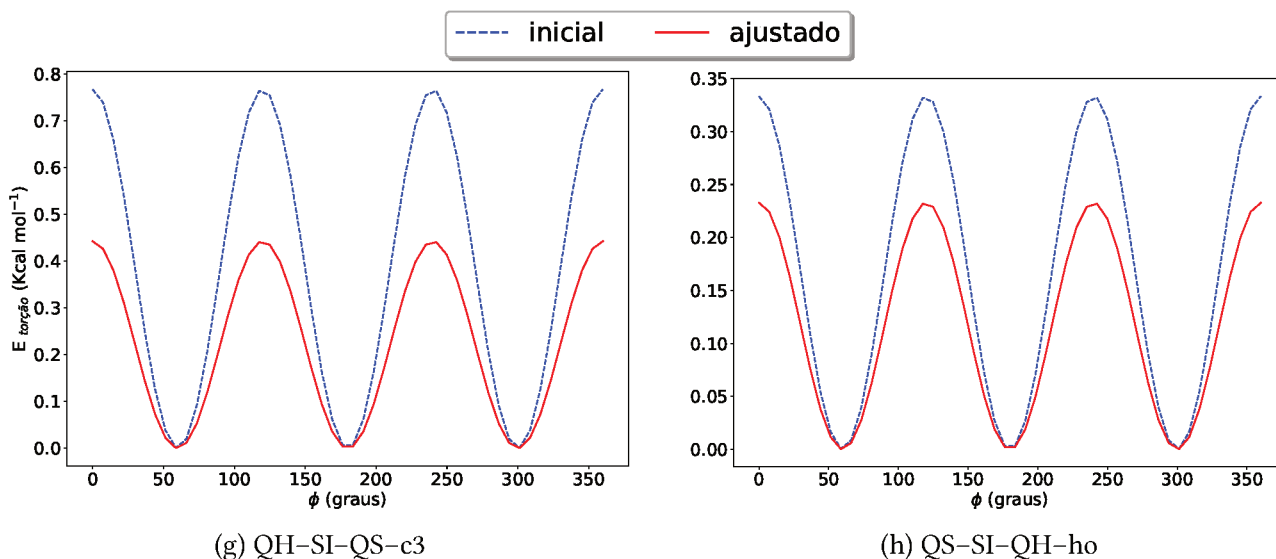


Figura 15 (cont.) – Perfil da barreira torcional dos ângulos diedrais parametrizados. Curvas em azul tracejado referentes aos parâmetros iniciais e em vermelho após o ajuste com Paramfit.

praticamente iguais (torções das Figuras 15c e d). Em contrapartida, as torções envolvendo a soma de duas funções de cosseno (hc-J3-SI-QS e hc-J3-SI-QH) apresentaram barreiras torcionais superiores as descritas pelos parâmetros iniciais. Sendo assim, a parametrização da porção contendo Silício contribuiu para uma melhor descrição das torções, pois os parâmetros obtidos são majoritariamente diferentes do que se considerássemos que os parâmetros de um Carbono sp^3 são suficientes para descrever tais torções. Esta aproximação, que leva em conta apenas a geometria tetraédrica do átomo de Silício, perde qualidade ao tentar descrever um átomo maior e mais polarizável como o Silício, e que por conseguinte, estabelece interações ligadas com diferentes estabilizações. Isto é evidenciado por não haver um padrão único – todas as barreiras sendo superestimadas ou subestimadas –, o que facilitaria uma correção geral desta aproximação, mostrando que o refinamento individual de tais parâmetros é o procedimento mais adequado por descrever estes diferentes comportamentos dos ângulos diedrais.

4.3.3 Simulações PEO em água

Ambas as simulações podem ser visualizadas na íntegra através dos *QR codes** presentes na Figura 16, ou pelo link embutido às legendas dos mesmos, no caso de acesso à versão digital da presente dissertação. A primeira evidência de que os parâmetros gerados para a porção parametrizada a modelam de modo mais adequado, está no êxito em simular o polímero em meio aquoso por tempo considerável sem ocorrência das instabilidades enfrentadas com o campo de força GROMOS 54A7. Na Figura 17 estão reportados o comportamento da temperatura, densidade, energia total e suas componentes cinética e potencial ao longo das simulações de 1 e 30 PEO em água. Todas as variáveis plotadas atingiram a convergência, com flutuações aceitáveis das observáveis físicas em questão. A temperatura permaneceu equilibrada em aproximadamente 298,15 K, como desejado, e a densidade dos sistemas em aproximadamente 1 g cm⁻³, já que as caixas de simulação são compostas majoritariamente por água. Já as curvas de energia apresentaram convergência sem maiores flutuações durante todo o tempo de simulação. Tal comportamento indica a estabilidade das observáveis e consequentemente refletem a qualidade dos parâmetros.

*Os *QR codes* podem ser abertos por aplicativos gratuitos como *Leitor de QR Code*¹²⁰ e *QR code & código de barras*,¹²¹ para android e *QR code reader for iPhone*,¹²² para iOS.

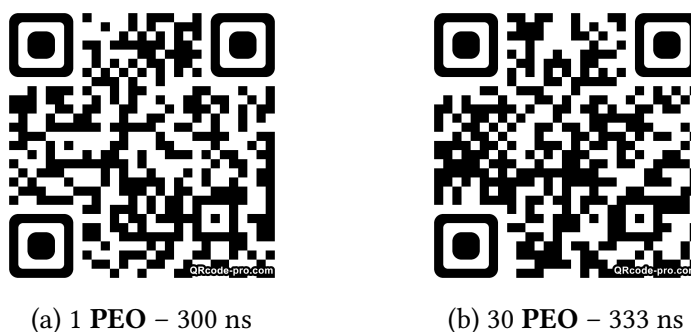


Figura 16 – QR codes com link para visualização do vídeo das simulações contendo (a) 1 e (b) 30 PEO.

O comportamento dos ângulos parametrizados durante a simulação estão ilustrados na Tabela 8 e na Figura 18. As diferenças entre o ângulo θ_0 (referente a estrutura de mínimo energético otimizada com PBE0/def2-TZVP) e ângulo médio durante a simulação em meio aquoso ($\overline{\theta_{MD}}$) são pequenas para todos os ângulos parametrizados, sendo a maior variação observada no ângulo SI-QH-ho. Tal ângulo sofre redução média de $8,6^\circ$, comportamento que está relacionada tanto as interações estabelecidas entre a hidroxila e o solvente, quanto as interações intramoleculares do PEO durante a simulação, que não ocorrem na estrutura QM (que envolve a estrutura de mínimo energético do fragmento que foi parametrizado, no vácuo). Estas modificações estruturais são esperadas, principalmente tendo em vista a natureza das ligações de hidrogênio envolvendo um grupo pouco impedido estericamente como a hidroxila, que possui mobilidade suficiente para propiciar ligações de hidrogênio ainda mais direcionais e, por conseguinte, mais estabilizantes.

Tabela 8 – Ângulos parametrizados, seus valores de equilíbrio (θ_0), médio durante a simulação de 1 PEO em água ($\overline{\theta_{MD}}$), com respectivo desvio padrão (σ_{MD}), e diferença entre valor médio e no equilíbrio ($\overline{\theta_{MD}}-\theta_0$). Todos os ângulos reportados em graus.

Ângulo	θ_0	$\overline{\theta_{MD}}$	σ_{MD}	$\overline{\theta_{MD}}-\theta_0$
SI-QH-ho	117,185	108,531	4,699	-8,654
hc-J3-SI	107,560	103,734	5,268	-3,826
J3-SI-QH	114,051	111,939	3,830	-2,112
SI-QS-c3	126,711	125,638	4,748	-1,073
QH-SI-QS	107,529	107,146	3,745	-0,383
J3-SI-QS	107,542	107,627	3,727	0,085
QS-SI-QS	112,812	114,742	3,617	1,930
c3-J3-SI	114,588	117,546	4,153	2,958

Considerando como átomo central o Silício, os ângulos envolvendo grupos volumosos como metoxilas e a cadeia alifática apresentaram pequeno aumento em seu valor médio durante a simulação ao comparar-se com θ_0 , em contrapartida a diminuição envolvendo a hidroxila. Este comportamento é condizente com o esperado, uma reorganização de modo a minimizar as repulsões estéricas de grupos volumosos próximos. Além disso, pequenas variações são esperadas por se tratar de uma comparação direta entre os parâmetros geométricos de apenas um microestado no vácuo e uma média de valores da dinâmica molecular com solvente explícito. A capacidade da oscilação média ser mantida próxima do valor de θ_0 durante toda a simulação denota a qualidade do conjunto de parâmetros

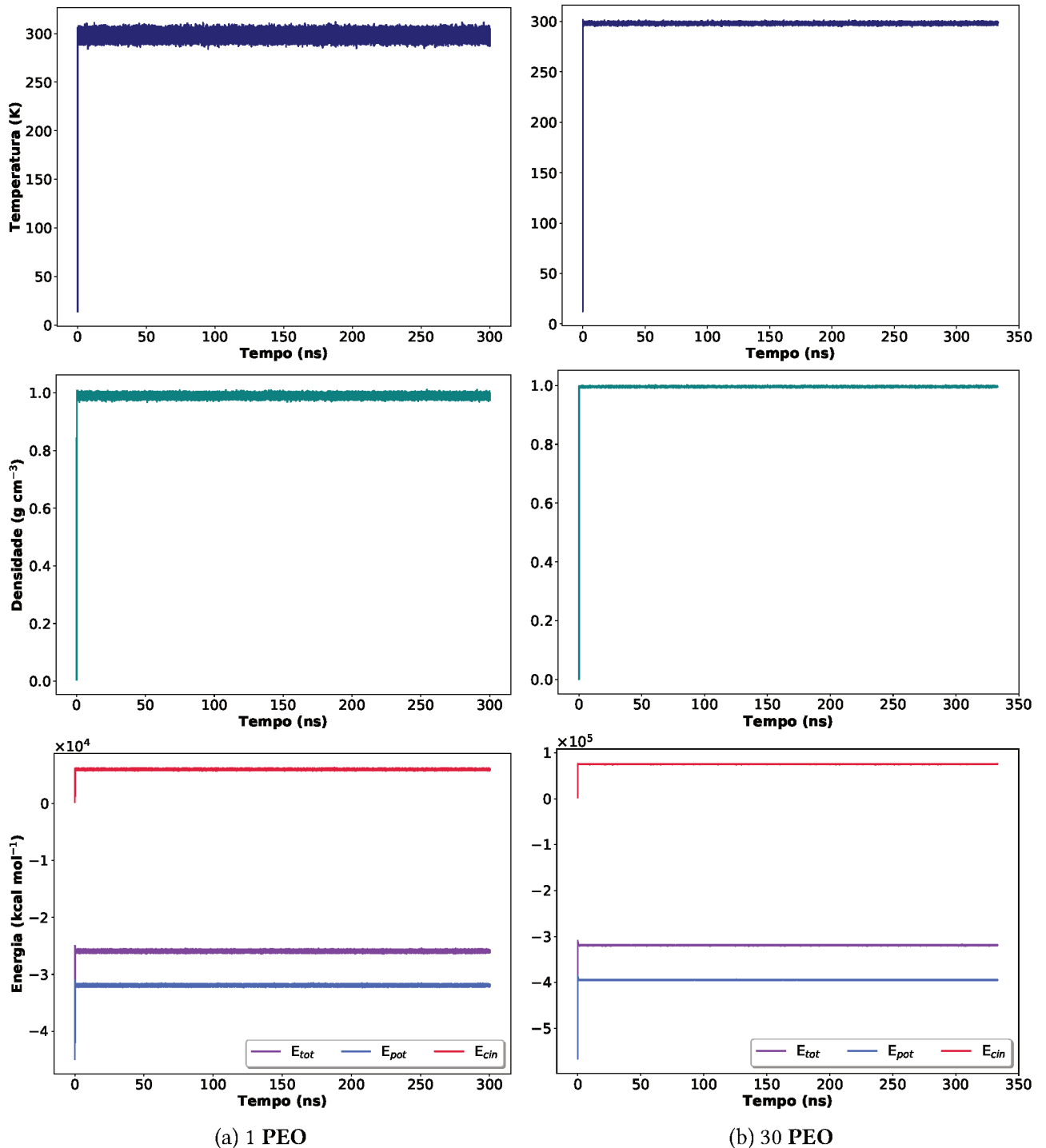


Figura 17 – Gráficos de temperatura (em K), densidade (em g cm⁻³) e energia total (roxo), cinética (vermelho) e potencial (azul), em kcal mol⁻¹, ao longo tempo (em ns) para as simulações com (a) 1 e (b) 30 PEO em água.

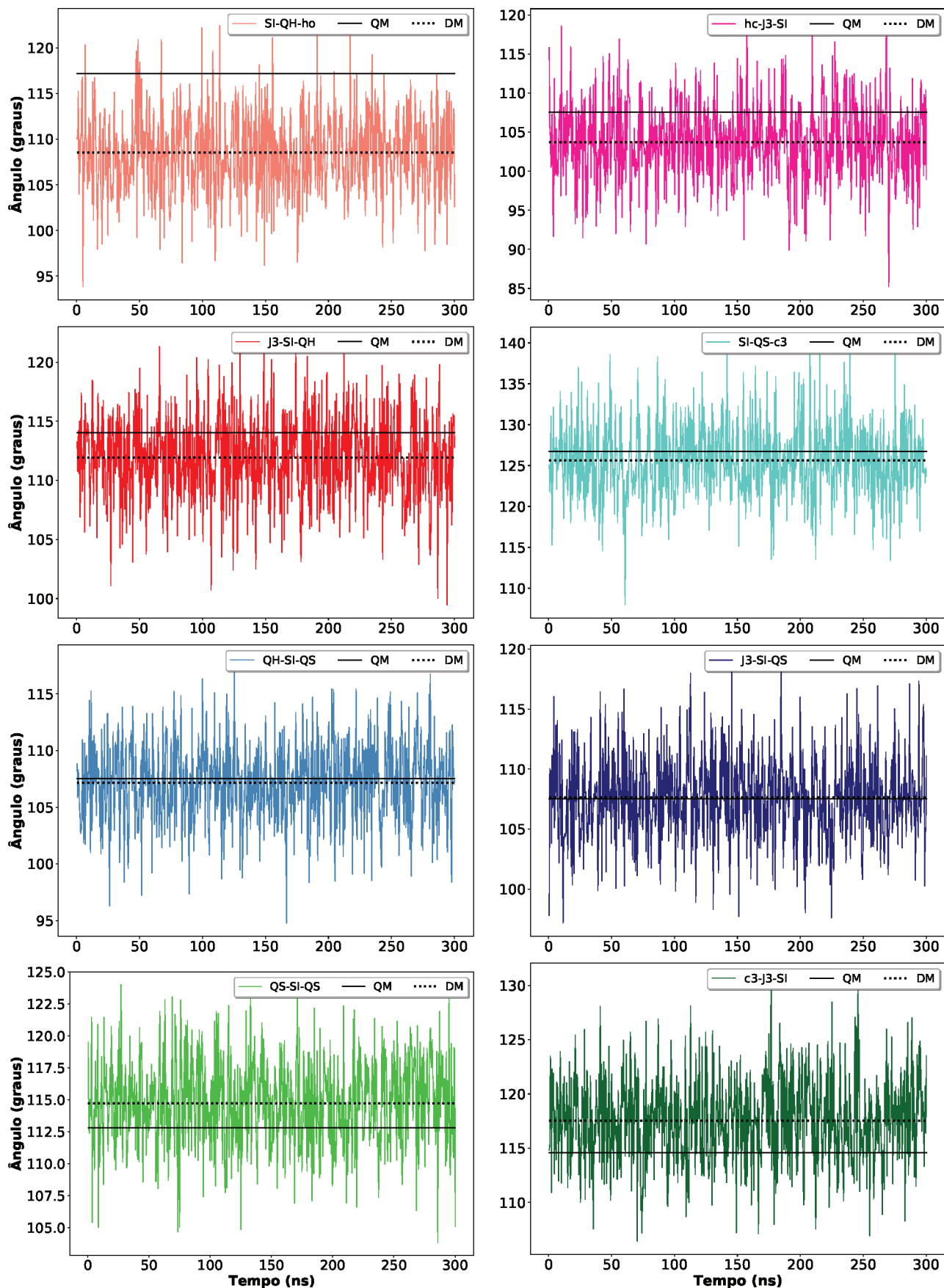


Figura 18 – Variação dos ângulos parametrizados ao longo da simulação contendo 1 PEO em água. Linhas pretas correspondem ao valor de equilíbrio (θ_0 , calculado com QM) e pontilhadas ao seu valor médio na simulação MD. Ângulos reportados em graus e tempo em ns.

obtidos, uma vez que apenas nas proximidades do valor de equilíbrio a aproximação do oscilador harmônico consegue dar uma descrição adequada ao ângulo que se está modelando. A qualidade dos parâmetros também está evidenciada nos desvios padrão para os ângulos durante a simulação terem permanecido entre 3,6 e 5,3°, indicando que não há ocorrência de oscilações bruscas ou incompatíveis com a dinâmica de um sistema estável em solução aquosa, como evidenciado durante o uso dos parâmetros do campo de força GROMOS 54A7.

Devido ao elevado número de graus de liberdade, o PEO apresenta estrutura bem flexível. Analisando a trajetória de uma molécula do polímero em meio aquoso, esta não apresenta uma conformação preferencial. As interações intramoleculares são estabelecidas e desconectadas rapidamente. Assim, ao longo do tempo da simulação com 1 PEO, ele oscila entre conformações mais abertas, onde a interação com solvente é favorecida – como exemplificado na Figura 19a, ou com crescente quantidade de interações intramoleculares, como observado nas Figuras 19b e c. Já em maior quantidade, o surgimento das interações intermoleculares PEO-PEO faz com que haja convergência a uma conformação “enovelada”, como ilustrado na Figura 20. No início desta simulação as 30 moléculas de PEO estão dispersas no solvente (Figura 20a) e começam a aglomerar-se, até que esse processo se dê por inteiro aos 62 ns (Figura 20b). Entretanto, no restante da simulação observa-se o desprendimento de uma molécula de PEO da superfície do aglomerado aos 215 ns de simulação (Figura 20c), que permanece dispersa no solvente pelos 65 ns seguintes, sendo então reincorporada ao agregado de PEO. É desejado que se observe tal processo dinâmico, mostrando que a conformação adotada pelo polímero não é um estado fixo ou que a dinâmica tenha ficado presa em determinada configuração. A simulação deve ser capaz de acessar os inúmeros microestados possíveis, afim de que os eventos observados na simulação sejam condizentes com o real comportamento do sistema.

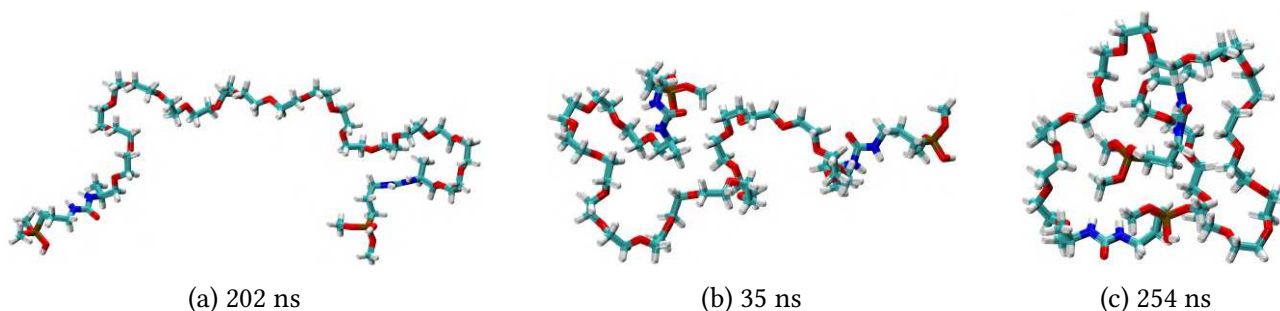


Figura 19 – Exemplos das conformações adquiridas pela molécula de PEO ao longo da simulação, com crescente ocorrência de interações intramoleculares de (a) a (c).

As observações realizadas acima para as conformações do polímero em ambas as caixas são reforçadas pelos gráficos de RMSD da Figura 21, onde foi adotada como estrutura de referência a média de cada trajetória. Para a caixa com 1 PEO, o RMSD oscila de modo similar durante toda a simulação, perfil compatível com as variações constantes da conformação adotada pelo polímero em água – uma vez que os picos do gráfico referem-se as estruturas mais abertas, e os mínimos às conformações mais emaranhadas do PEO em si mesmo (Figura 21a). Da mesma forma, pode-se observar na Figura 21b que, após o enovelamento inicial, os picos no RMSD são referentes às configurações nas quais uma molécula de PEO encontra-se completamente desvinculado dos demais polímeros, como reportado acima, bem como aos 120 ns da simulação, em que um polímero vai para da solução por apenas 1 ns. Já os menores valores de RMSD estão relacionadas as estruturas

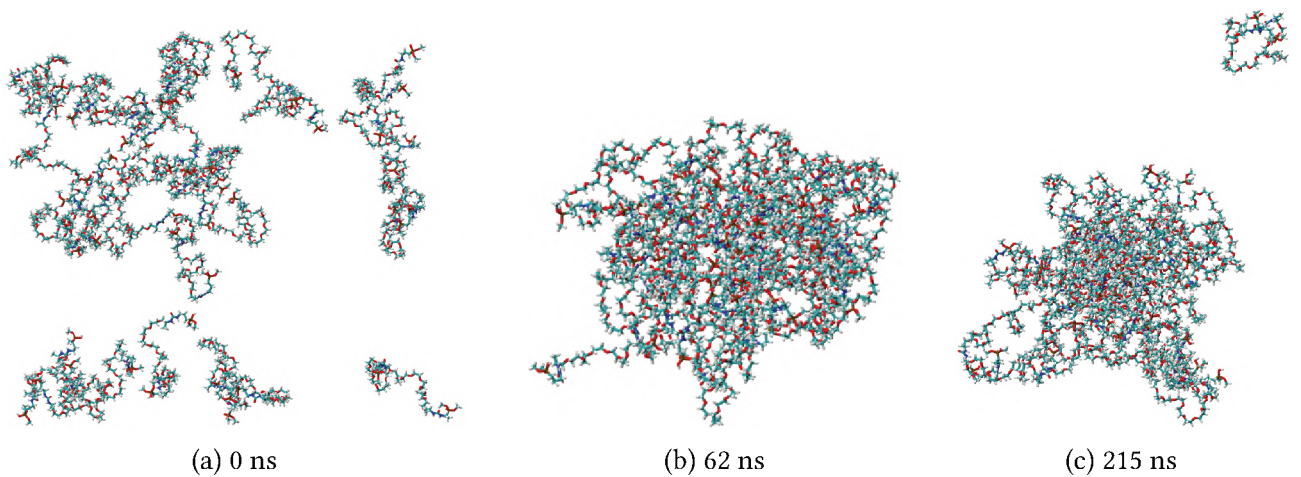


Figura 20 – Exemplos das conformações adquiridas pelas 30 moléculas de PEO ao longo da simulação, (a) inicialmente dispersas, (b) “enoveladas”, e (c) em um processo dinâmico de saída de uma molécula do aglomerado.

mais aglomeradas entre as moléculas do polímero. Neste gráfico também é possível atentar-se ao fato de que a dinâmica de saída e retorno de um PEO de seu aglomerado tende a continuar repetindo-se, caso o tempo de simulação fosse estendido, haja visto seu padrão após o período no qual o polímero termina seu procedimento de enovelamento (aos 62 ns).

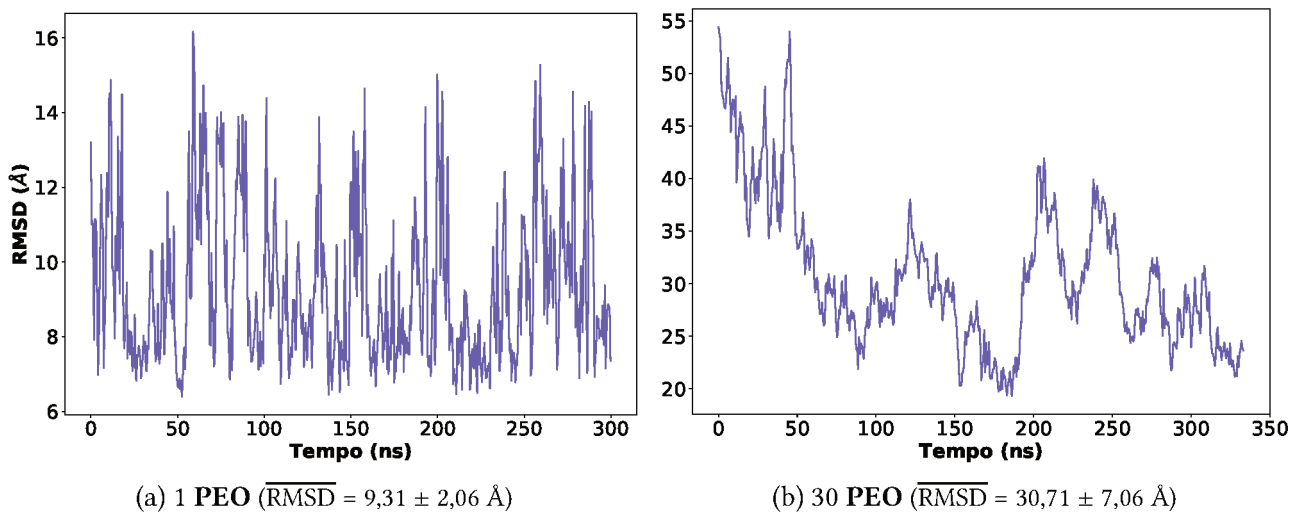


Figura 21 – RMSD ao longo das simulações com (a) 1 PEO e (b) 30 PEO. Valor médio do RMSD e seu desvio ($\overline{\text{RMSD}}$) padrão reportado em Å, usando como estrutura de referência a média.

Interações PEO–PEO

Visando compreender melhor as interações estabelecidas entre as moléculas do polímero, foi analisada a quantidade de ligações de hidrogênio ao longo das simulações. Foram lançadas em gráfico, sendo coloridas de acordo com os diferentes tipos de HB observadas, na Figura 22. Nesta simulação, é possível observar que, por volta dos 60 ns iniciais, o sistema ainda não se encontra no *equilíbrio*^{*}, havendo uma crescente na quantidade de HBs formadas. Tal período inicial corresponde com o enovelamento do

^{*}O sistema é considerado no *equilíbrio* quando as conformações por ele adotadas independem da configuração inicial entre as partículas da simulação.

PEO (Figuras 20a e b), e que ainda guarda consigo uma dependência das posições iniciais das quais o sistema foi montado.

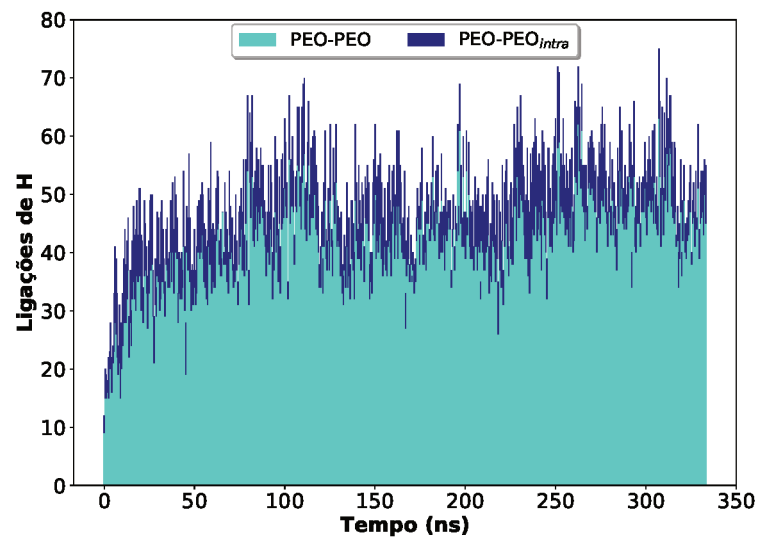


Figura 22 – Quantidade total de ligações de hidrogênio ao longo da simulação com 30 PEO e colorida com os tipos de interação que a compõem, sendo ciano referente a quantidade de HBs entre duas moléculas de PEO diferentes, e azul marinho para HBs intramoleculares.

Deste modo, todos os gráficos de HB aqui analisados conterão 200 ns nos quais a simulação já tenha atingido uma condição de equilíbrio, e que, no caso das caixas com apenas PEO e água, correspondem aos últimos 200 ns calculados (Figura 23). Nas demais simulações, caso o equilíbrio não tenha sido alcançado até os primeiros 100 ns, o tempo de simulação total (inicialmente de 300 ns) foi estendido. Os tipos atômicos envolvidos nas HB formadas, parâmetros geométricos e tempos de vida das interações podem ser consultadas na Tabela B1 do Apêndice B.

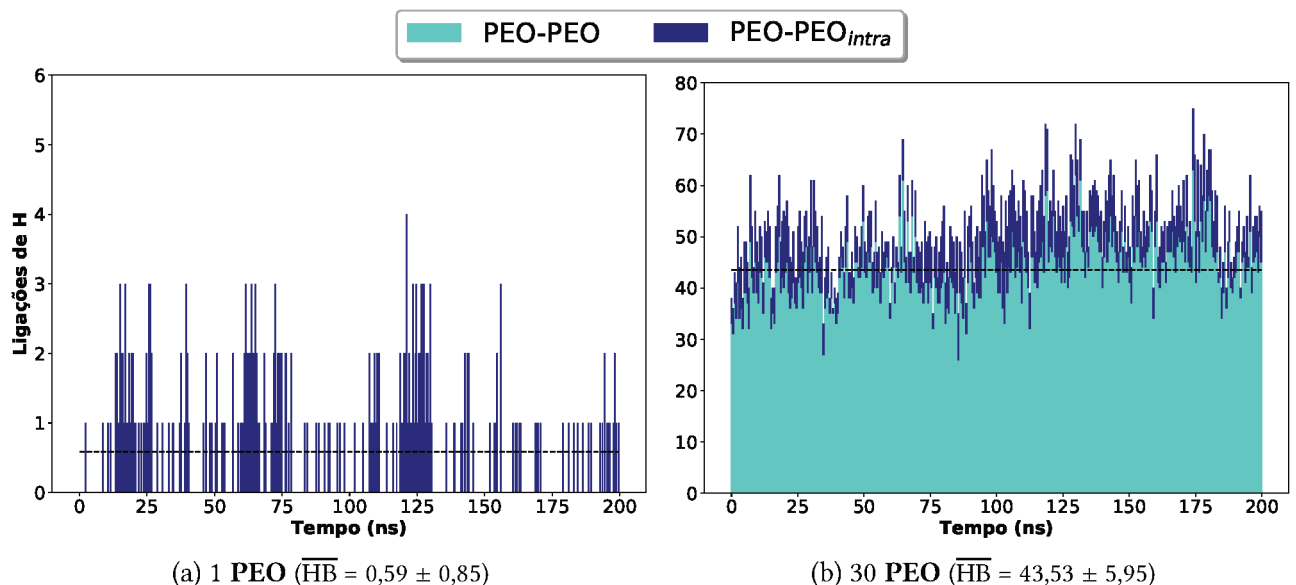


Figura 23 – Quantidade total de ligações de hidrogênio ao longo do tempo de simulação no equilíbrio, com valor médio representado pela linha preta tracejada (\overline{HB}), e colorida com os tipos de interação que a compõem, sendo ciano referente a quantidade de HBs entre duas moléculas de PEO diferentes, e azul marinho para HBs intramoleculares.

Uma vez que a força da HB pode ser estimada por meio de alguns parâmetros geométricos¹²³ (como explicitado na Tabela 9), o critério adotado para as HBs – distância entre doador e aceitador de HB de 3,0 Å e ângulo mínimo entre aceitador, H e doador de HB de 135° – contabilizou apenas as ligações de hidrogênio estabelecidas nas trajetórias que são consideradas fortes e moderadas.

Tabela 9 – Critérios geométricos para classificação da força de ligações de hidrogênio.¹²³ Distância entre doador de HB e H (d_{D-H}), doador e aceitador de HB (d_{D-A}) e ângulo entre doador–H–Aceitador de HB (A_{D-H-A}). Distâncias em Å e ângulos em graus.

HB	d_{D-H}	d_{D-A}	A_{D-H-A}
<i>fraca</i>	3,2–2,2	4,0–3,2	90–150
<i>moderada</i>	2-2–1,5	3,2–2,5	130–180
<i>forte</i>	1,5–1,2	2,5–2,2	165–180

Tendo em vista os critérios geométricos reportados na Tabela B1, todas as HB contabilizadas durante as simulações envolvendo o PEO são moderadas (em média). Para a simulação contendo um polímero apenas, a quantidade média de HBs ao longo dos 200 ns no equilíbrio inferior a 1 indica que a HB intramolecular não se mantém em todos instantes da simulação, reflexo das conformações variarem livremente (como observado pelo RMSD). Tais interações possuem tempo de vida médio muito curto, de 0,5 ns em média (exceto para a HB $\text{o} \cdots \text{hn}-\text{n}$, que é de 1,3 ns). Para a simulação com 30 moléculas de PEO, é observada 43,5 HBs, em média, ao longo dos 200 ns de simulação no equilíbrio, fazendo com que a razão de ligações de hidrogênio por PEO seja de 1,45. São majoritariamente intermoleculares ($\overline{\text{HB}}_{inter} = 43,27 \pm 6,81$), mas ainda há ocorrência das interações intramoleculares ($\overline{\text{HB}}_{intra} = 8,29 \pm 3,04$), estando em uma de razão 1 $\overline{\text{HB}}_{intra}$: 5,2 $\overline{\text{HB}}_{inter}$. Com a formação de um aglomerado de polímeros, as HB estabelecidas têm um aumento no seu tempo de vida, apesar de ainda ser pequeno (inferiores a 1,8 ns).

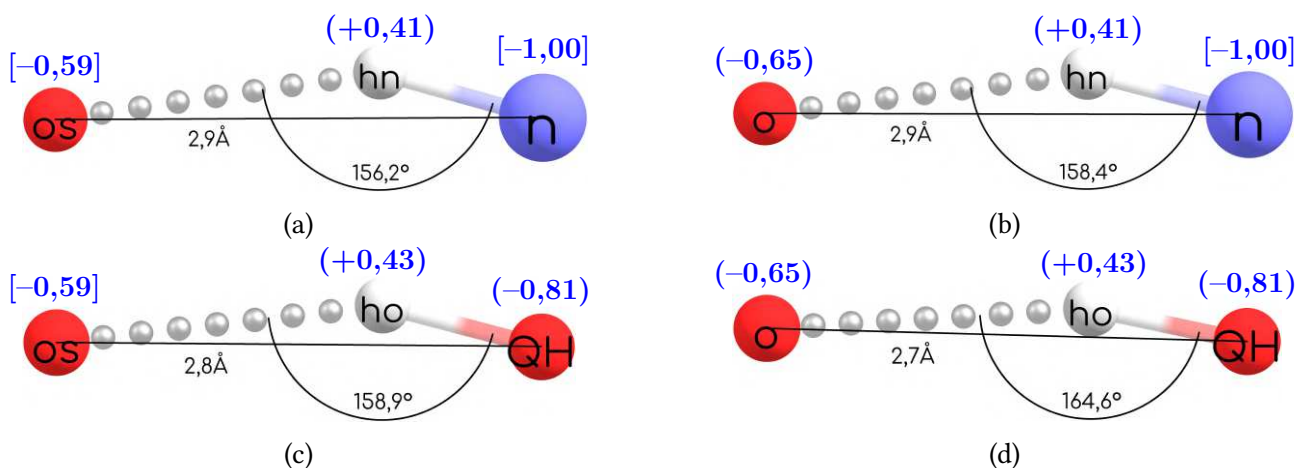


Figura 24 – Representação esquemática das principais ligações de hidrogênio no PEO, com cargas RESP entre parênteses em azul (ou valor médio entre colchetes), distância média Doador–Aceitador de HB, em Å, ângulo médio Doador–H–Aceitador, em graus, e cargas em u.a.

As 4 interações de maior ocorrência para ambas as simulações estão representadas na Figura 24, sendo três delas ilustradas na Figura 25 por meio de suas ocorrências durante a simulação com 1 PEO. Para todas as HB observadas nas duas simulações com PEO em

água, é possível observar que a direcionalidade (refletida no ângulo $A-H-B$ tendendo a 180°) e proximidade dos contatos HB cresce a medida que a magnitude das densidades de carga positiva no H e negativas nos átomos doadores e aceptores de HB aumenta. Este fato é esperado, tendo em vista a natureza física das ligações de hidrogênio, e é consistente com o maior tempo de vida médio ser observado para a interação $o \cdots ho-QH$. No entanto o determinante para o número de interações observadas é a quantidade de átomos doadores e aceptores disponíveis na cadeia do polímero. A interação que mais ocorre em ambas as caixas se dá entre os oxigênios das unidades monoméricas e os hidrogênios da porção com ureia ($os \cdots hn-n$, Figura 24a).

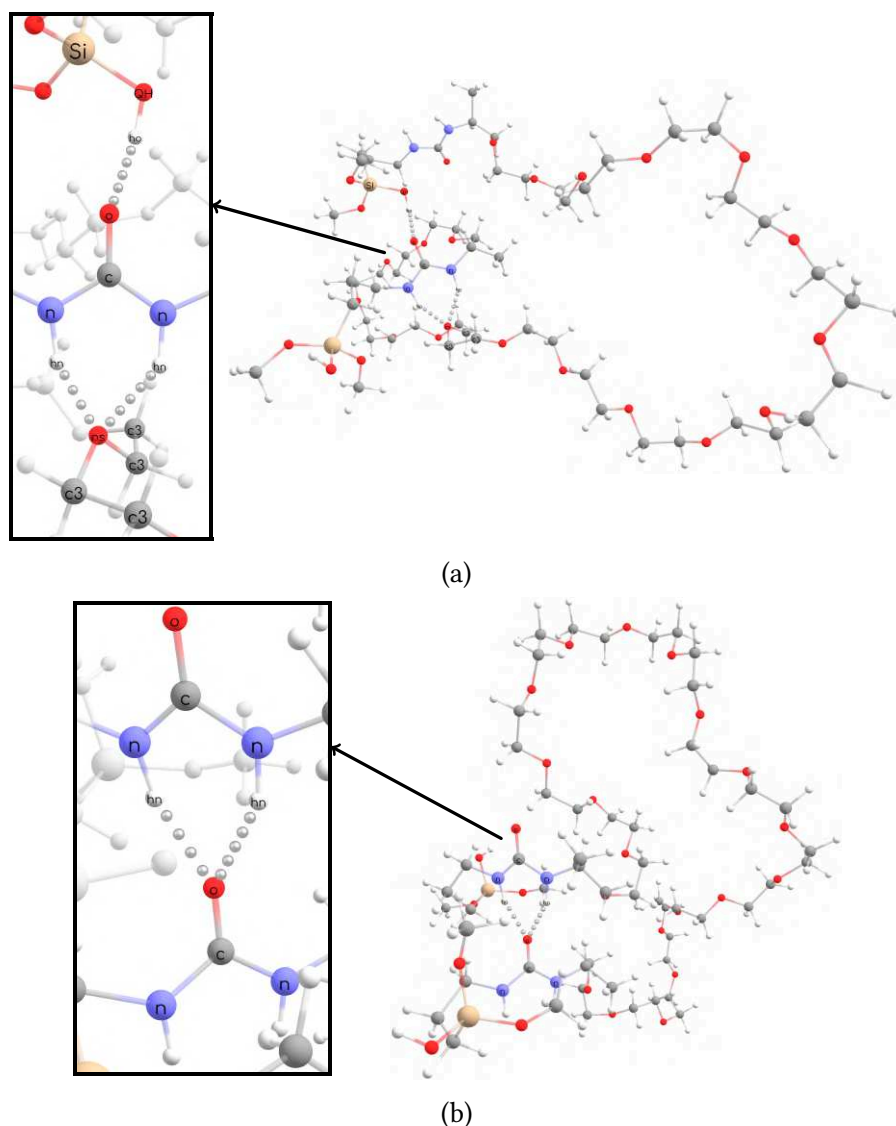


Figura 25 – Exemplo dos tipos de ligação de hidrogênio formadas ao longo da simulação com 1 PEO: (a) $o \cdots ho-QH$ e $os \cdots hn-n$, (b) $o \cdots hn-n$.

Os novos tipos atômicos QH e QS estão envolvidos nas HB formadas entre o PEO, fazendo com que a parametrização se mostre ainda mais importante por dar uma melhor descrição a tais átomos, e por conseguinte, às interações inter e intramoleculares do PEO. Quão melhor modelado o sistema polimérico, mais próximas da realidade serão as simulações visando investigar a adsorção dos pesticidas, objetivo inicial do trabalho.

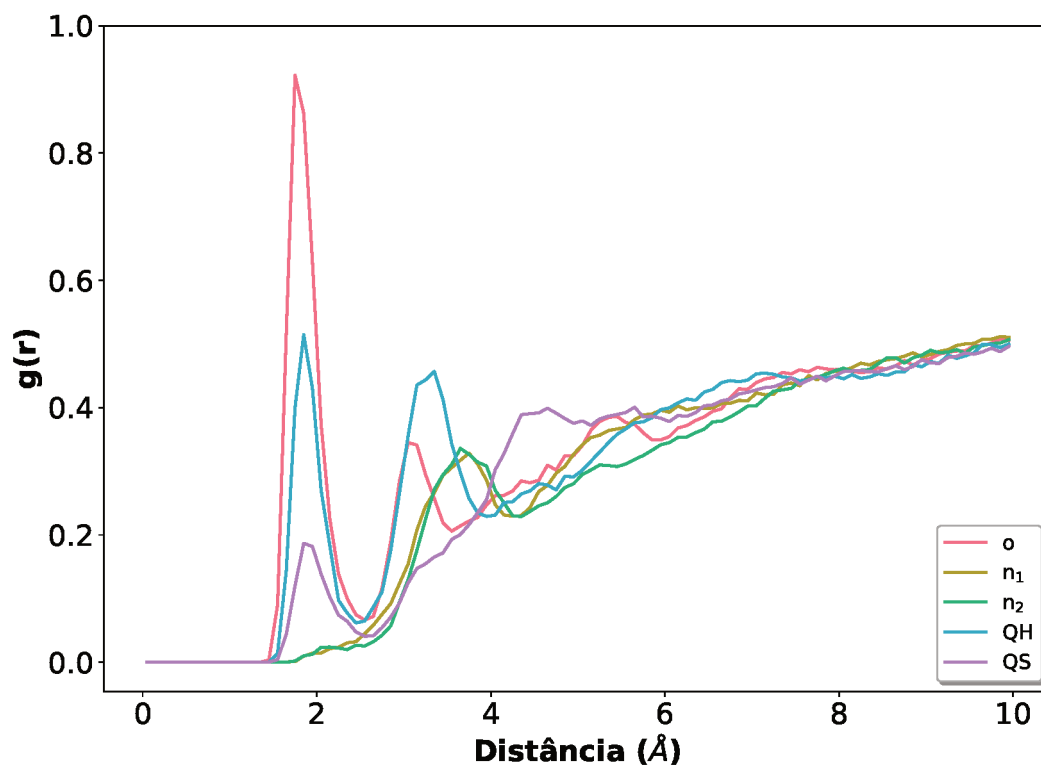
Interações PEO–Água

Experimentalmente é observado o entumescimento do filme polimérico quando exposto a uma solução, adsorvendo seletivamente as moléculas presentes.³⁰ Deste modo, além das interações entre as moléculas de PEO, foi analisada sua interação com o solvente, já que pode ter papel importante durante a adsorção dos pesticidas (que será discutido em detalhes no capítulo seguinte). Na Figura 26 estão as curvas de Função de Distribuição Radial da simulação com 30 PEO (por ter perfil muito similar, o gráfico de RDF da simulação com 1 PEO encontra-se na Figura B1 do Apêndice B). Através delas, é possível compreender como os hidrogênios das moléculas de água se distribuem ao redor de diferentes átomos do polímero, descrevendo assim suas camadas de solvatação.

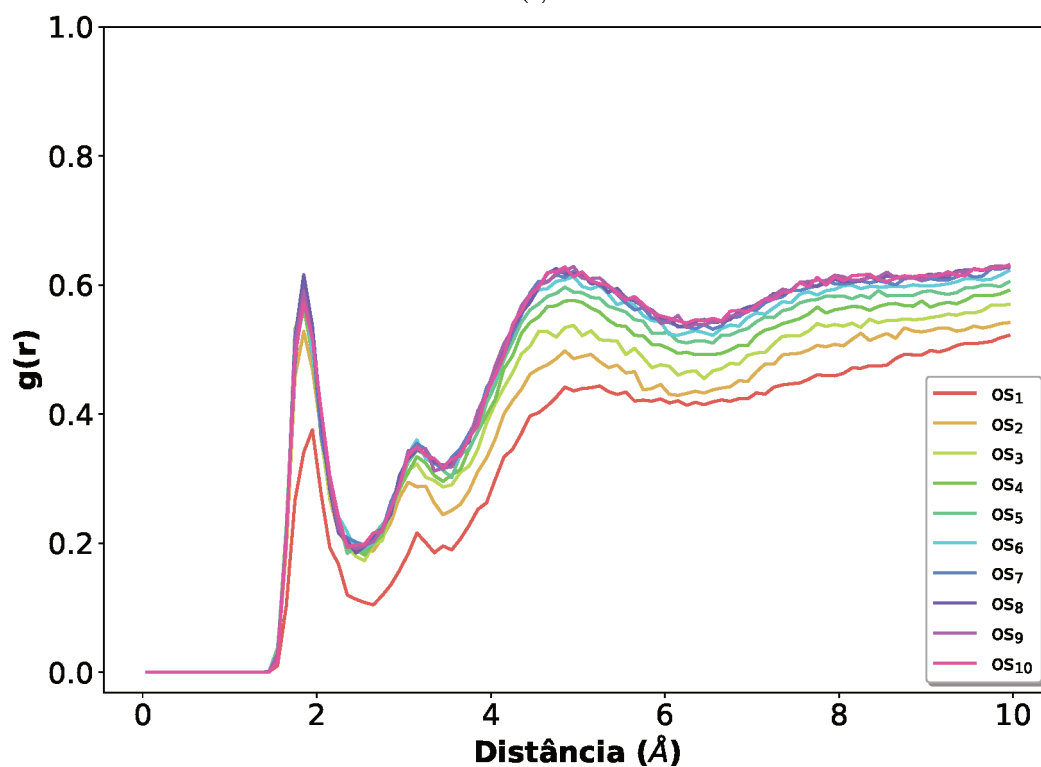
Para ambas as simulações do polímero em água, observa-se que a primeira camada de solvatação ocorre em aproximadamente 1,8–2,0 Å para todos os átomos de oxigênio analisados, e entre 3,7–4,0 Å para os nitrogênios do grupo ureia. Através da magnitude de $g(r)$ é possível verificar que, nas extremidades do polímero, o oxigênio do grupo ureia é o mais exposto ao solvente, seguido do das hidroxilas do grupo siloxano e em menor proporção, dos grupos metoxila, devido ao maior impedimento estérico que tais metilas conferem. Já as segundas camadas variam de acordo com o grupo, se dando em aproximadamente 3,0 Å para o oxigênio de carbonila do grupo ureia, 3,4 Å para o oxigênio da hidroxila e 4,45 para oxigênio do grupo metoxila, reforçando que a exposição dos oxigênios ao solvente está relacionada ao volume e impedimento provocado por seus ligantes. Para as unidades monoméricas, a segunda camada de solvatação se dá entre 3,0–3,2 Å, e uma terceira entre 4,9–5,2 Å de distância. Há uma diminuição na magnitude de $g(r)$ observado para todos os átomos na simulação com 30 PEO, uma vez que as interações anteriormente formadas com a água passam a ser estabelecidas entre as cadeias de polímero. É observada ainda uma pequena aproximação das águas na esfera de solvatação quando o polímero encontra-se no aglomerado, com diminuição média de 0,1 Å na distância para todos os pares.

As duas primeiras camadas de solvatação estão representadas na Figura 27c, onde a estrutura de RMSD médio de ambas as simulações teve sua superfície ilustrada pela Figura 27a. Na cavidade do aglomerado de PEO estão contidas as águas da primeira esfera de solvatação, e devido ao tamanho da cavidade não ser constante, águas da segunda camada também podem estar contidas. A quantidade de águas contidas na primeira esfera de coordenação (em até 2 Å de distância do polímero) foram contabilizadas ao longo das simulações e tal resultado encontra-se na Figura 28. A distância PEO–água média observada, de 1,8 Å, é levemente encurtada quando há um aumento no número de moléculas de PEO na simulação. Enquanto que o sistema contendo 1 PEO tem uma distribuição máxima equivalente a 19 águas em contato com sua cadeia, para a caixa com 30 PEO, a razão de águas por polímero é reduzida com o envelhecimento do polímero passando para 13,3 águas/PEO, em média. Ambas as considerações corroboram os resultados de RDF.

Considerando a estabilidade das simulações, bem como comportamento uniforme das moléculas de polímero em solução, fica evidenciada a qualidade dos parâmetros gerados para a porção parametrizada. Principalmente pelo rigor com o qual se buscou realizar a parametrização, no que diz respeito à compatibilidade com o campo de força GAFF, como pelo método QM selecionado utilizando como critério uma estrutura cristalográfica e comparação de 12 níveis de teoria em um *benchmark*. Esta etapa, que se fez necessária com o desenvolvimento do presente trabalho, se mostra de suma importância para que



(a)



(b)

Figura 26 – Curvas de função de distribuição radial ($g(r)$) entre o hidrogênios da água e os átomos (a) das extremidades e (b) das unidades monoméricas do PEO ao longo de toda a simulação com 30 PEO em água (representação única de átomos equivalentes, reportados por seus tipos atômicos). A numeração crescente em tipos atômicos iguais corresponde a uma distância crescente em relação ao átomo de Silício. Valores de distância em \AA .

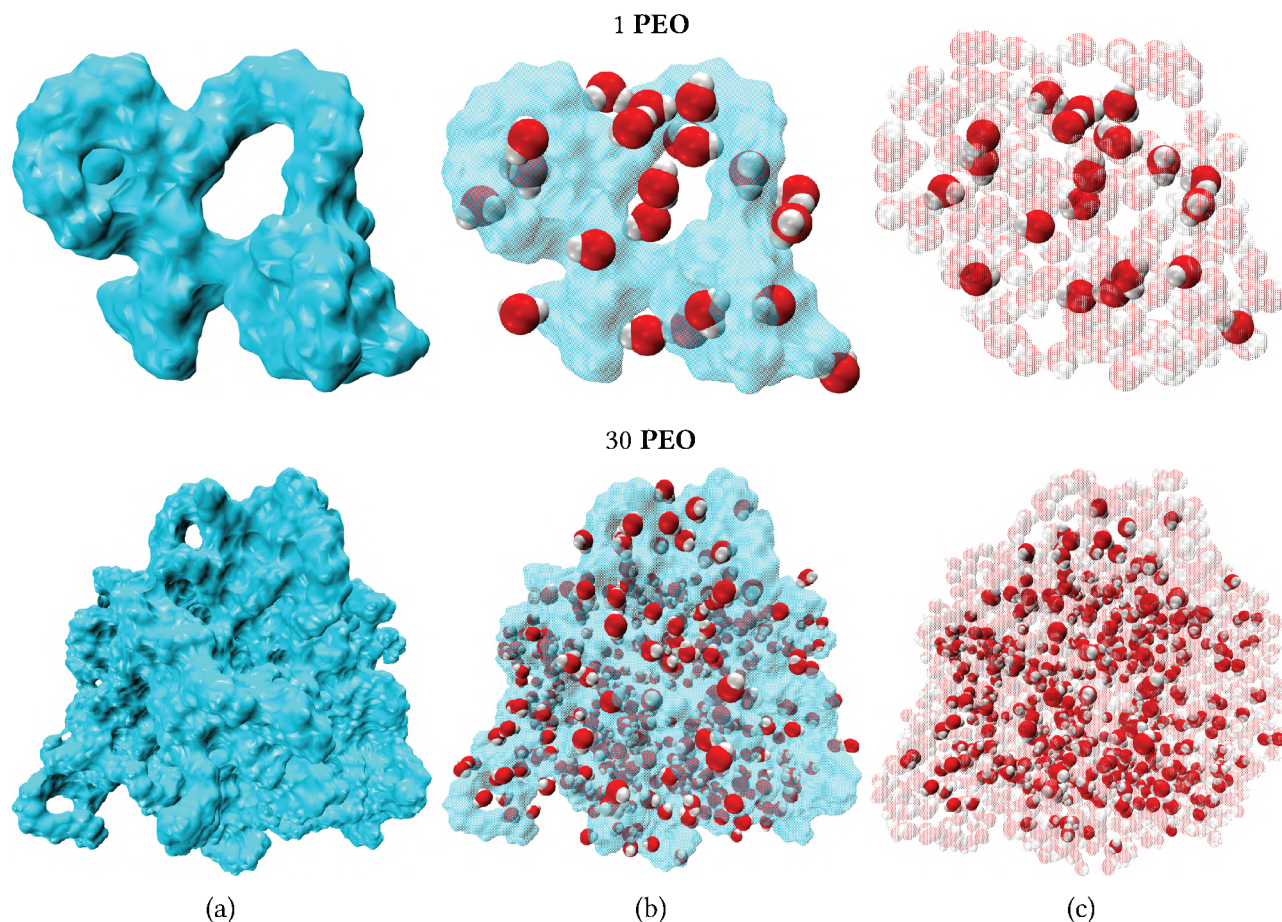


Figura 27 – Conformação com RMSD médio das simulações com 1 e 30 PEO e águas adsorvidas. (a) Representação da superfície do PEO, (b) superfície transparente e primeira esfera de solvatação, (c) águas da primeira (cor sólida) e segunda esfera de solvatação (transparente).

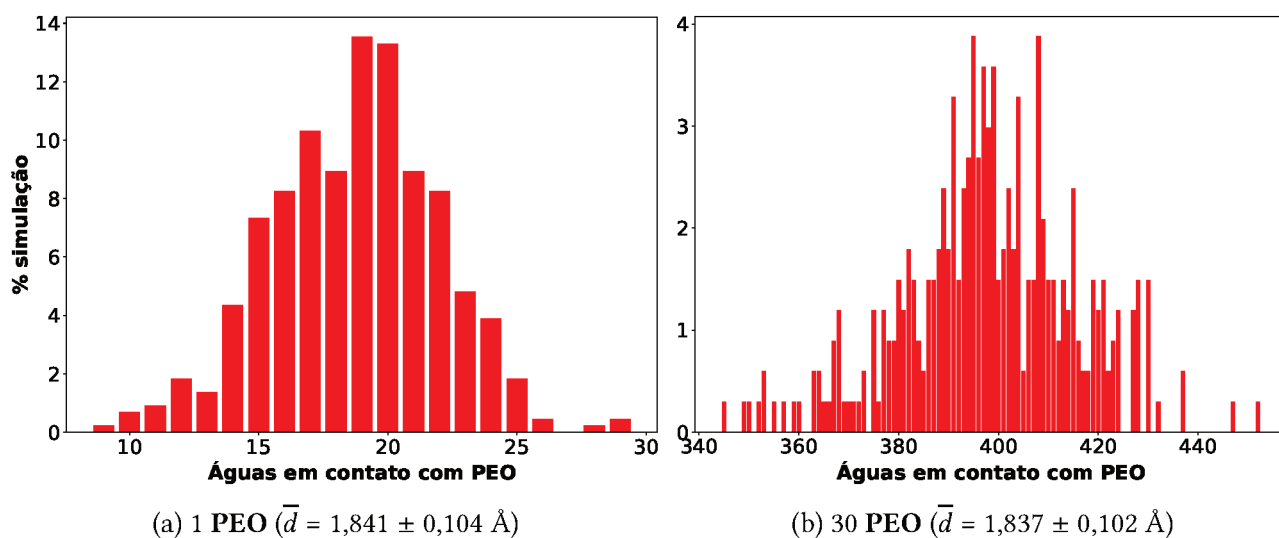


Figura 28 – Quantidade de águas com contato inferior a $2,0 \text{ \AA}$ de distância do polímero durante a simulação no equilíbrio de (a) 1 PEO e (b) 30 PEO. Distância média e desvio padrão (\bar{d}) entre parênteses.

as interações entre o polímero e os 3 pesticidas estudados sejam descritas da melhor forma. Tal afirmação está embasada no papel que o fragmento parametrizado tem nas interações estabelecidas entre as moléculas de polímero, mas também com o solvente, e consequentemente, com quaisquer outros analitos que venham a ser testados. Estando o filme polimérico bem modelado, mais próximo do evidenciado experimentalmente será o comportamento observado nas simulações MD.

5 SIMULAÇÕES PEO-PESTICIDAS

5.1 METODOLOGIA

Os parâmetros ligados e LJ utilizados nas simulações foram os do campo de força GAFF, e para uma melhor descrição do termo coulômbico, também foram calculadas as cargas RESP para os pesticidas do estudo. Nas simulações iniciais com Glifosato, observou-se a sobreposição dos átomos de hidrogênio e oxigênio das hidroxilas do grupo fosfato. Tal problema já foi reportado na literatura e sanado mediante a modificação dos parâmetros de Lennard-Jones do oxigênio ligado ao fósforo.¹²⁴ Assim, os arquivos de topologia do Glifosato foram refeitos, aumentando-se o valor de raio de van der Waals dos oxigênios ligados ao fósforo em 0,0881 Å.¹²⁴

Uma vez estabelecida a colaboração com os experimentalistas, as simulações seriam planejadas de modo a reproduzir as concentrações experimentais. Atualmente, o trabalho experimental está envolvendo também uma adequação das metodologias de detecção dos analitos, mas as condições experimentais preliminares envolveriam o uso de uma quantidade fixa de PEO para todas as análises (100 mg do filme), e alíquotas de 25 mL de soluções com crescente concentração de pesticida (5, 50 e 100 mg L⁻¹). Na Tabela 10 é possível observar que tais condições experimentais são muito diluídas para serem reproduzidas pelas simulações. Mesmo utilizando a proporção mínima entre as moléculas, as caixas de simulação chegariam a conter mais de 5,6 milhões de átomos, o que é computacionalmente inviável.

Tabela 10 – Condições experimentais para os ensaios de adsorção entre PEO e GPS. Concentração das soluções de GPS, em mg L⁻¹, número de mols de GPS, PEO e águas (WAT), em mmol, razão mínima entre as moléculas, e número de átomos nas caixas montadas com esta razão.

C GPS (mg L ⁻¹)		GPS	PEO	WAT	n° átomos na caixa
5	n (mmol)	0,00074	0,07647	1385,23452	5.641.747
	<i>razão moléculas</i>	1	: 103	: 1873646	
50	n (mmol)	0,00739	0,07647	1385,23449	564.191
	<i>razão moléculas</i>	1	: 10	: 187365	
100	n (mmol)	0,01479	0,07647	1385,23445	282.104
	<i>razão moléculas</i>	1	: 5	: 93682	

Tamanha diluição também faria com que os tempos de simulação fossem muito longos para que o polímero e uma única molécula de pesticida pudessem entrar em contato e interagir. Mesmo se houvesse recurso computacional para simulá-las, as razões entre PEO e pesticida nas duas soluções mais concentradas não seriam capazes de reproduzir o fenômeno experimental do melhor modo, já que a adsorção se dá pelo contato da solução contaminada com o filme de pesticida, que sofre entumescimento, removendo ou não tais analitos. Sendo assim, uma maior quantidade de PEO deve ser simulada, para que a formação do aglomerado ocorra – como observado na simulação com 30 moléculas de PEO – e as cavidades sejam observadas, pois são cruciais nos fenômenos adsorptivos de tal material.

A fim de simular o efeito do envelhecimento do polímero, se multiplicássemos por dez

a razão entre as moléculas da menor caixa proposta, por exemplo, o sistema gerado conteria 2,8 milhões de átomos, sendo novamente inviável. Deste modo, definiu-se um tamanho padrão de caixa e foram avaliadas apenas as razões entre **PEO** e pesticida. Durante a solvatação das caixas os sistemas foram modelados de modo a conter aproximadamente 200 mil átomos. As 16 simulações realizadas entre **PEO** e pesticidas estão enunciadas na Tabela 11, bem como tempos totais de simulação e tamanho das caixas. As caixas com 10 **GPS**: 50 e 100 **PEO** correspondem às proporções experimentais dos dois sistemas mais concentrados, com as razões de **PEO** e **GPS** multiplicadas por dez.

Tabela 11 – Composição das caixas de simulação contendo quantidade fixa de **GPS** (10 moléculas), e de **PEO** (30 moléculas) frente aos pesticidas **GPS**, **ATR** e **DIE**. Tempo total de simulação e número de átomos na caixa entre parênteses.

10 GPS :		30 PEO :	
1 PEO 300 ns (200112)	1 GPS 350 ns (200499)	1 ATR 410 ns (200098)	1 DIE 320 ns (200115)
10 PEO 300 ns (200094)	10 GPS 300 ns (200310)	10 ATR 340 ns (200404)	10 DIE 300 ns (200268)
50 PEO 410 ns (200103)	50 GPS 300 ns (200238)	50 ATR 300 ns (200228)	50 DIE 400 ns (200517)
100 PEO 460 ns (200199)	100 GPS 300 ns (200190)	100 ATR 300 ns (200338)	100 DIE 350 ns (200166)

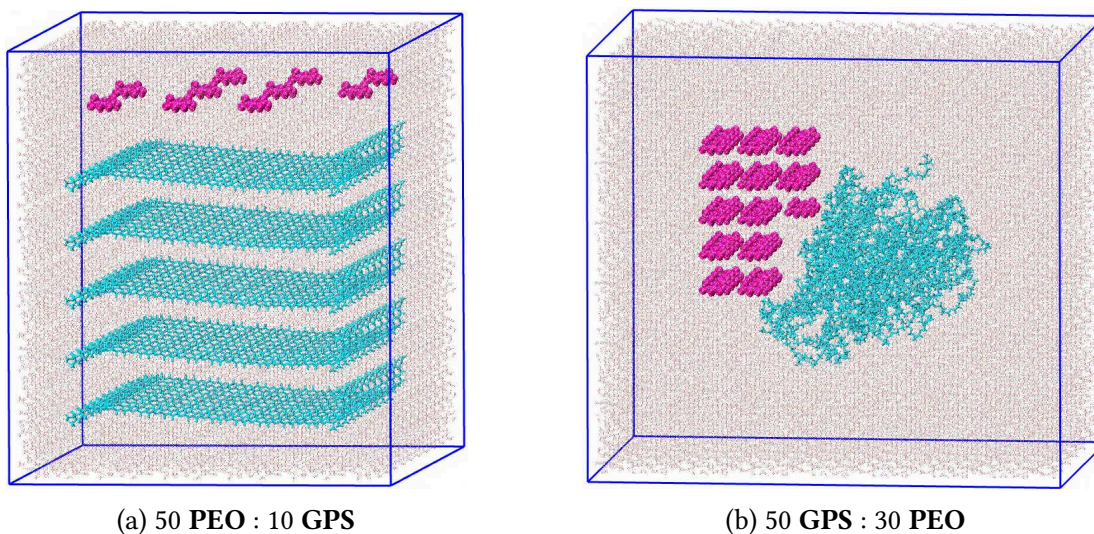


Figura 29 – Exemplo da configuração inicial das caixas de simulação com quantidade fixa (a) de **GPS** e (b) **PEO**, em meio aquoso. Moléculas de **GPS** representadas em rosa, de **PEO** em ciano, e águas transparentes para melhor visualização.

Para compreender a possível adsorção dos pesticidas, duas abordagens foram utilizadas, uma envolvendo a concentração crescente de **PEO** a fim de verificar sua possível saturação ou o modo com o qual a adsorção se dá, testada apenas para o **GPS**. A configuração inicial de tais caixas está ilustrada na Figura 29a, onde as moléculas foram dispostas de modo organizado, uma fase contendo todas as moléculas de **GPS**, e em outra as moléculas **PEO**. A segunda abordagem envolve reproduzir como se dá o experimento, através de uma quantidade fixa de **PEO**, que foi previamente simulado. Assim, a solução com pesticida entra em contato com as moléculas de polímero já enoveladas, como o filme se encontra (Figura 29b). Esta conformação enovelada foi obtida da simulação com 30

PEO, aos 186 ns – por encontrar-se bem aglomerada, conformação entre as de menor RMSD.

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.1 Parâmetros Não Ligados: Cargas RESP

Da mesma forma que foram computadas as cargas RESP para o PEO, as cargas para os pesticidas estão reportadas na Figura 30. Também foram gerados os MEPs dos três analitos estudados, que estão reunidos na Figura 31. Ambos os resultados ilustram as diferentes polaridades das moléculas de pesticida, refletidas nas expressivas diferenças de solubilidade em água observadas na Tabela 4. Os principais átomos aceitadores de HB podem ser observadas nos MEPs pelas regiões em vermelho, e regiões mais azuis sobre os hidrogênios envolvidos.

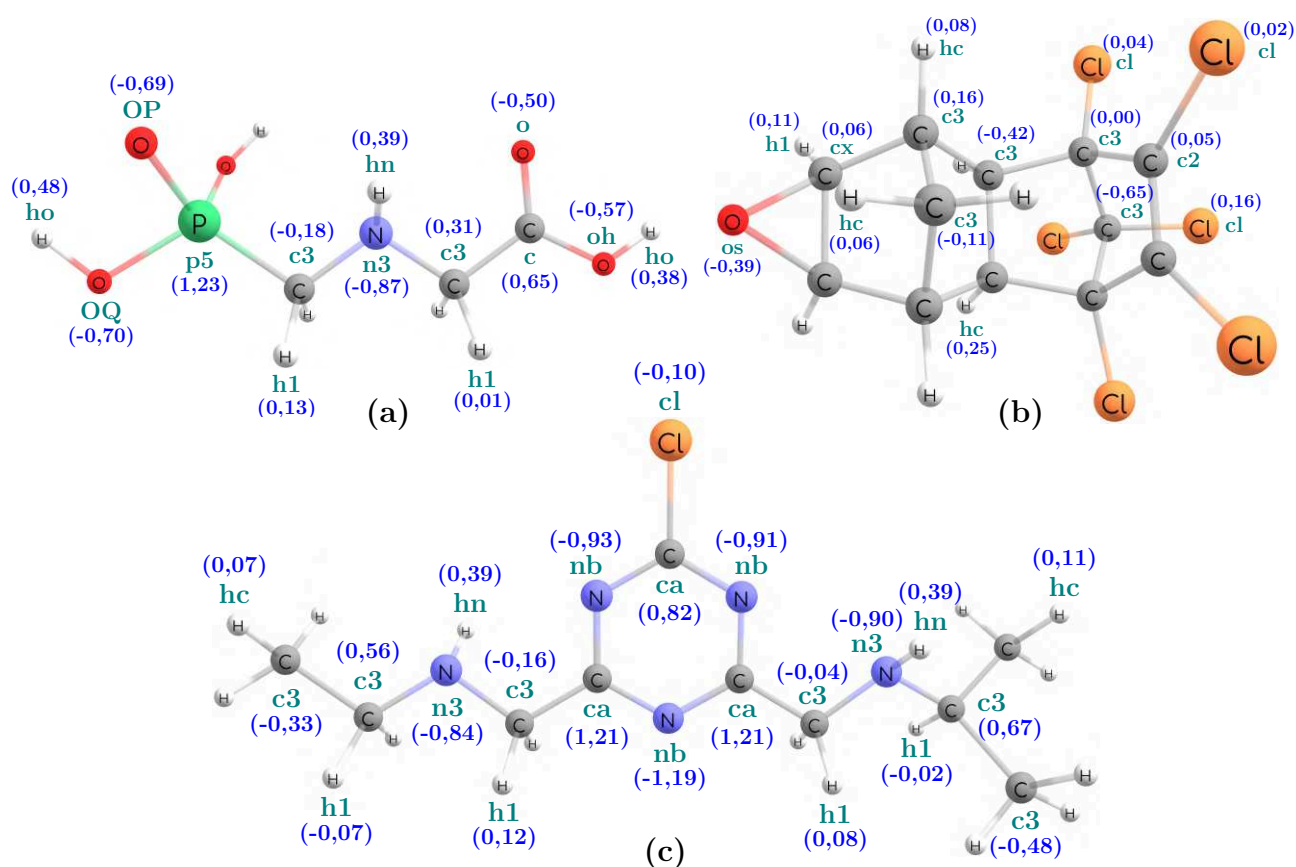


Figura 30 – Geometrias dos pesticidas (a) Glifosato, (b) Dieldrin e (c) Atrazina, com tipos atômicos em verde e cargas RESP em azul (valores absolutos entre parênteses e médios entre colchetes).

O GPS apresenta ambas as regiões ao longo de toda a sua geometria, com separações de carga bem definidas (regiões coloridas com ambos os extremos da escala). Estas características indicam uma elevada quantidade de ligações de hidrogênio passível de ser estabelecida, já que pode atuar como doador e aceitador de HB, em ambas as extremidades e pelo grupo N–H central. Com menor polarização, a molécula de ATR já apresenta uma quantidade reduzida de sítios para realização de ligações de hidrogênio, que é ainda menor para o DIE. Os átomos de Cloro de ambas as moléculas não são bons aceitadores de ligação de hidrogênio, como seriam cogitados, caso não obtivéssemos informações quanto a distribuição de cargas das moléculas. Tais grupos apresentam cargas RESP de -0,1 u.a. na ATR, e chegam a ser levemente positivos no DIE (até 0,16 u.a.).

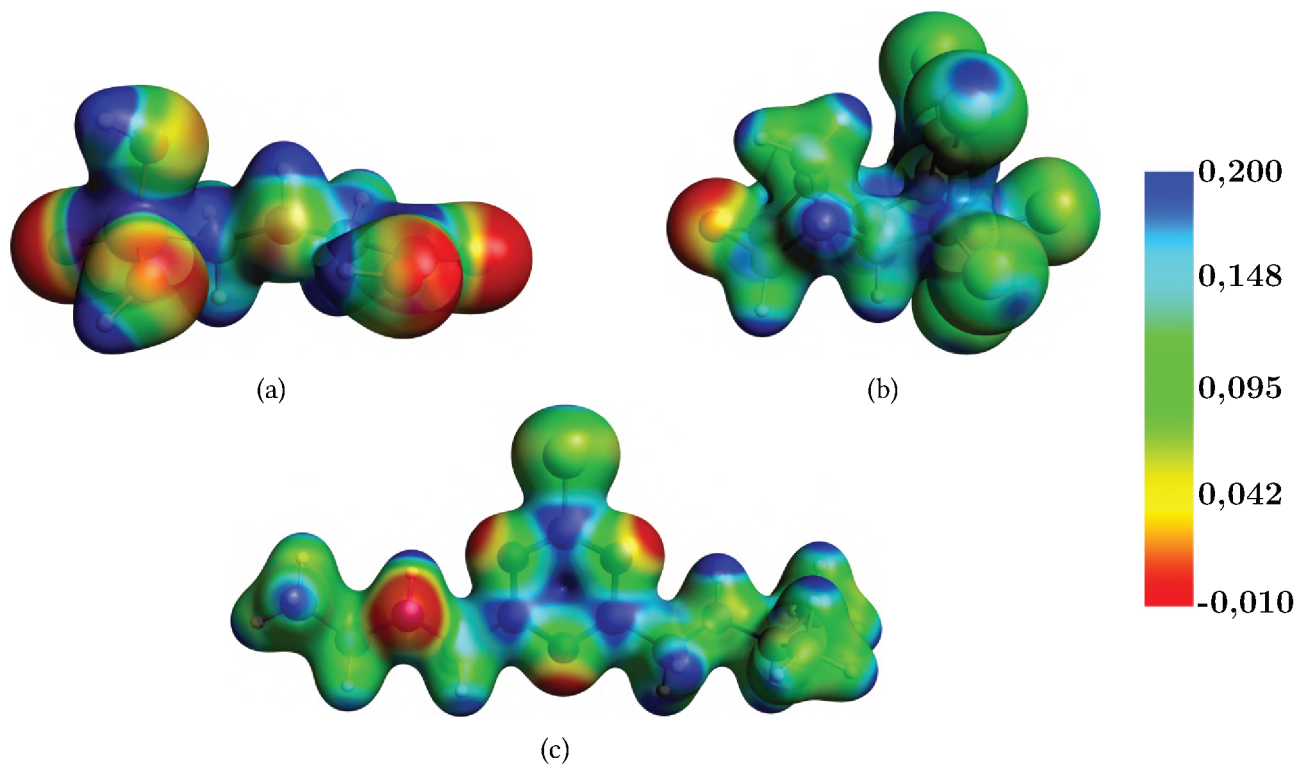


Figura 31 – Mapas de Potencial Eletrostático Molecular na superfície de densidade eletrônica (0,03 u.a.) dos pesticidas (a) Glifosato, (b) Dieltrin e (c) Atrazina. Escala de energia em u.a.

A partir da distribuição de cargas dos pesticidas e polímeros, é esperada uma maior interação envolvendo os grupos polares do **GPS**, se dando em menor quantidade com as moléculas de **ATR**. Já para o **DIE**, há indícios que as interações tenham um caráter mais dispersivo, com as regiões mais apolares das unidades monoméricas de **PEO**. Também levando em consideração a baixa solubilidade que as moléculas de **DIE** têm em água, são esperados que efeitos hidrofóbicos contribuam para sua interação com o polímero.

5.2.2 Simulações PEO–Glifosato

Todas as simulações realizadas apresentaram comportamento uniforme da temperatura, densidade e energia (componentes cinética, potencial e total) ao longo das simulações, denotando estabilidade dos sistemas montados. Todos estes gráficos encontram-se reportados nas Figuras B2 a B9 do Apêndice B.

Simulações com Concentração Fixa de Glifosato

Nas simulações com concentração fixa de Glifosato, 10 moléculas de **GPS** foram simuladas com 1, 10, 50 e 100 moléculas de **PEO**. Analisou-se as configurações adotadas pelas moléculas de polímero ao longo destas simulações. Na simulação com 1 **PEO** : 10 **GPS** o polímero apresenta o mesmo comportamento observado quando isolado no solvente. Por ser uma solução muito diluída, os analitos encontram-se bem dispersos e o **PEO** majoritariamente não entra em contato com o pesticida. Quando 10 moléculas de **PEO** são dispostas na caixa, ambos os analitos iniciam bem dispersos, e o aglomerado de **PEO** se estabelece aos 117 ns. O comportamento previamente observado (na simulação contendo apenas 30 **PEO** em água) de saída de uma molécula de **PEO** para a solução também pode ser observado e se dá dos 129 aos 158 ns. Da mesma forma, com 50 moléculas do polímero dispersas na caixa (partindo da conformação da Figura 32a), a formação completa

do aglomerado contendo 50 **PEO** leva 219 ns (Figura 32b), também havendo a saída de uma molécula do enovelado, por 4 vezes de 2,5 ns, em média, e uma última ocorrência (ilustrada na Figura 32c) durante 9,2 ns. Por fim, na caixa de maior concentração de **PEO**, devido a conformação inicial ter sido montada com 2 blocos de 50 **PEO** (Figura 32d), estes se mantêm sozinhos durante a simulação (Figura 32e) por 232 ns, quando começam a fundir-se (Figura 32f), e o aglomerado já está formado no fim da simulação (Figura 32g).

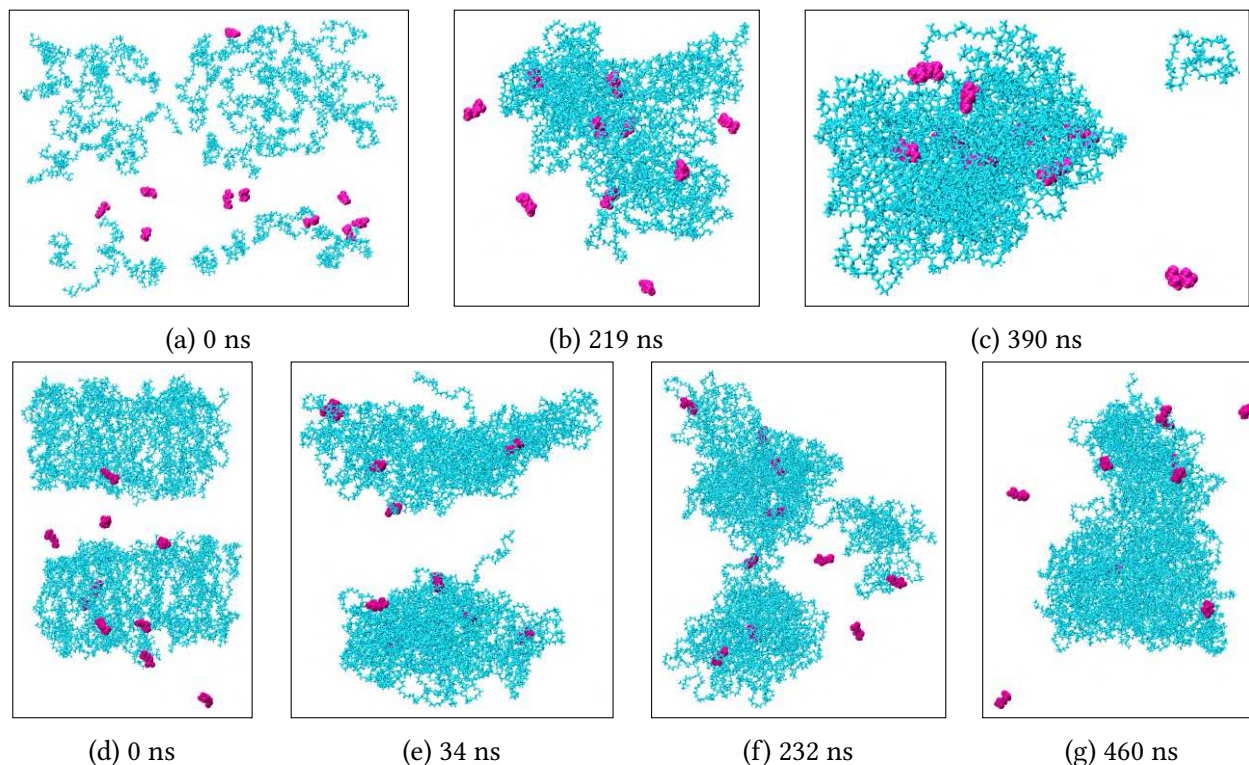


Figura 32 – Conformações ao longo da simulação com (a) a (c) 50 **PEO** : 10 **GPS** e (d) a (g) 100 **PEO** : 10 **GPS**.

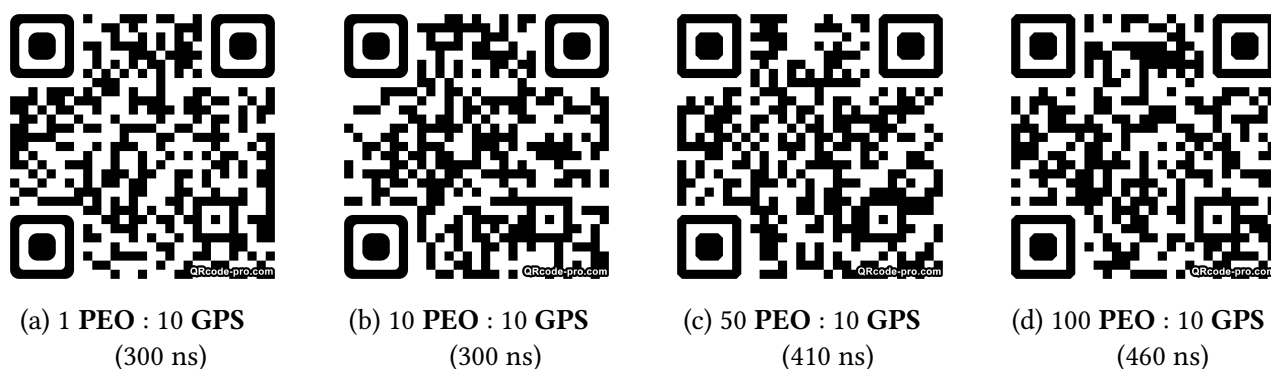


Figura 33 – *QR codes* com *link* para visualização dos vídeos das simulações com concentração fixa de **GPS** e crescente de **PEO**.

Nestas simulações (que podem ser visualizadas na íntegra através dos *links* associados as *QR codes* da Figura 33), o processo de associação do **PEO** sempre ocorre, da mesma forma que observado na simulação contendo apenas 30 moléculas de **PEO** em água (Figura 16b), durando mais tempo até que esteja completamente aglomerado a medida que mais moléculas de polímero estejam na caixa. A dinâmica de saída de uma molécula do polímero para a solução também foi evidenciada, e sua reincorporação pelo emaranhado tende a ser mais demorada nas simulações onde há menor concentração de **PEO**. Deste modo, a presença das moléculas de pesticida não interfere significativamente na dinâmica previamente avaliada do polímero em água.

No que diz respeito a interação das moléculas de **GPS** com o aglomerado formado pelo polímero, estas foram mensuradas considerando que uma molécula de pesticida encontra-se em contato com o **PEO** se estiver a até 4,0 Å de distância. Tais histogramas foram reunidos na Figura 34, e a contagem foi realizada nos 200 ns finais. Foram incluídos os resultados da simulação 10 **GPS** : 30 **PEO**, já que encaixa-se na quantidade fixa de **GPS**, e pela contagem ter se dado no trecho onde a simulação foi considerada no equilíbrio. É possível verificar a importância do enovelamento de **PEO** para a adsorção do **GPS**, uma vez quando há apenas 1 molécula de polímero na caixa, não é observado contato com o pesticida em 87% da simulação no equilíbrio. Estando **PEO** e **GPS** em razões iguais, 41% da simulação no equilíbrio apresenta apenas 1 contato (correspondendo a uma adsorção de 10%). Na simulação contendo uma razão 3 **PEO** : 1 **GPS**, a adsorção observada está entre 20–30%, e que chega a 70–80% na simulação que contém 5 vezes mais polímero que Glifosato. Na caixa com a maior concentração de **PEO**, a distribuição máxima também indica adsorção entre 70–80%. No entanto, há um aumento nas ocorrências de adsorções de 90 e 100% do **GPS**, indicando estar próximo da saturação. Seria necessária a realização de mais uma simulação contendo quantidade ainda maior de **PEO**, mas os resultados apresentados indicam que uma adsorção máxima envolverá razões de polímero superiores à 10 **PEO** : 1 **GPS**.

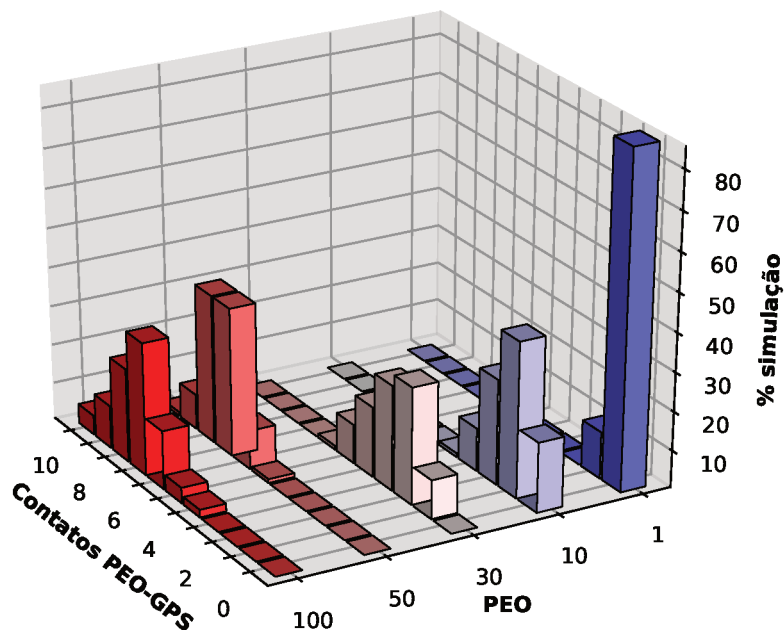


Figura 34 – Histogramas dos contatos entre **PEO** e **GPS** para as simulações contendo 10 moléculas de Glifosato. Um contato é considerado até uma distância máxima de 4,0 Å, avaliado nos últimos 200 ns de simulação.

A quantidade de águas na primeira camada de solvatação do **PEO** (que se dá em aproximadamente 2,0 Å, como determinado previamente pela análise de RDF, Figura 26) para as simulações com concentração fixa de **GPS** estão explicitadas nos histogramas da Figura 35. A crescente quantidade de moléculas de **PEO** na caixa é proporcional a uma diminuição de moléculas de água solvatando cada **PEO**, que vai de 19 águas por **PEO** (na simulação com 1 **PEO** : 10 **GPS**) para apenas 12 (na simulação com 100 **PEO** : 10 **GPS**), com o aumento da concentração. Esta diminuição na quantidade de águas da primeira esfera de solvatação corresponde principalmente a maior interação entre as moléculas do polímero e seu enovelamento.

Da mesma forma, os contatos do **PEO** com água e **GPS** foram analisados ao longo do tempo, de modo a observar como o sistema se associa, e as curvas obtidas foram

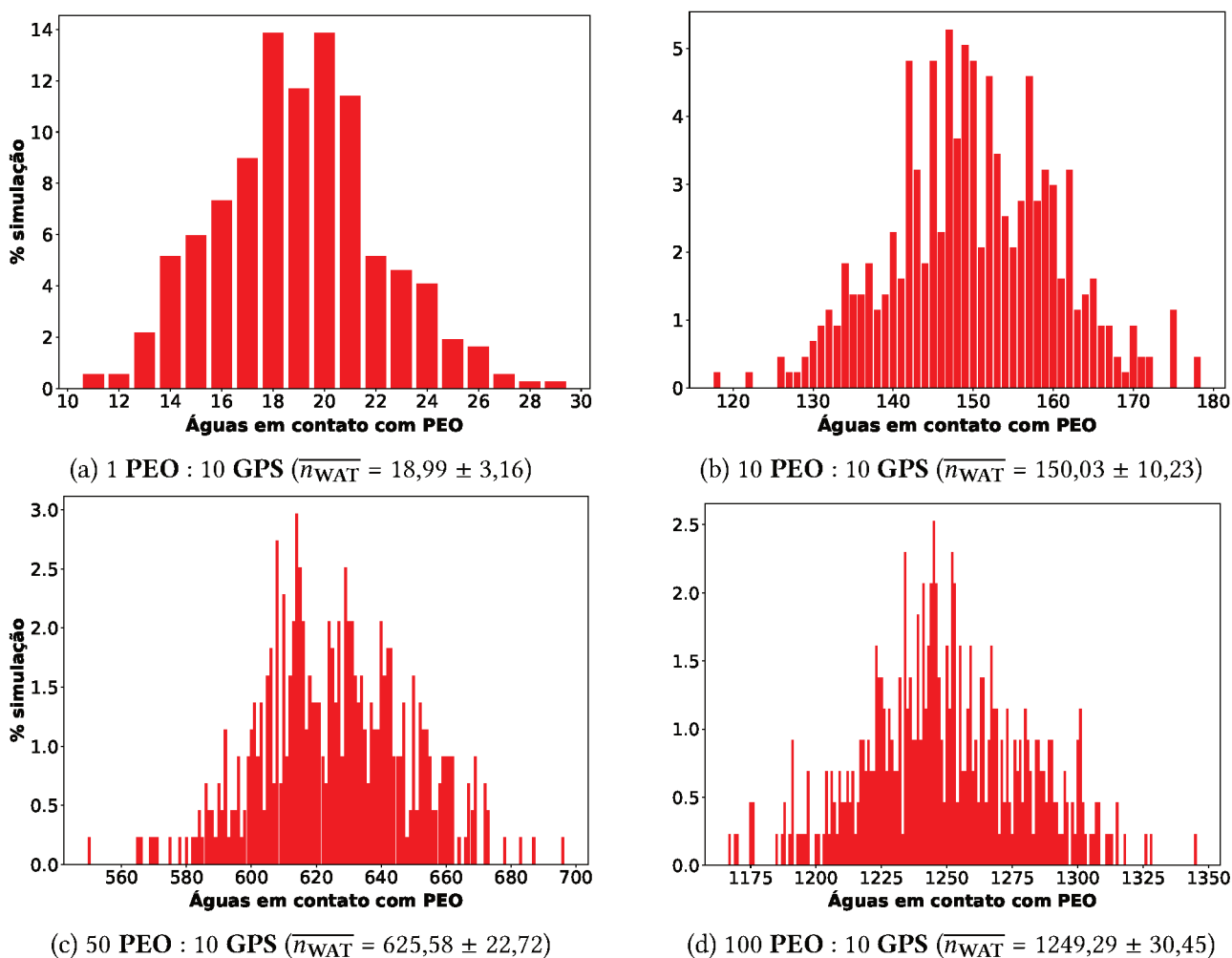


Figura 35 – Quantidade de águas com contato inferior a 2,0 Å de distância do polímero durante as simulações no equilíbrio com concentração fixa de **GPS**. Valor médio e desvio padrão ($\overline{n_{\text{WAT}}}$) entre parênteses.

expressas na Figura 36. Foram reportados os resultados envolvendo as duas caixas mais concentradas, uma vez que possuem as interações **PEO**–**GPS** em maior quantidade, facilitando o comparativo com o elevado número de contatos **PEO**–**WAT**. Contudo, é significativa diferença entre a quantidade de contatos do polímero com pesticida e águas. Deste modo, os valores de contatos com o pesticida foram multiplicados por um fator γ , que consegue ampliar o sinal desta série e permite observar ambas as curvas juntas. O valor de γ é dado de modo a igualar a média de ambos os conjuntos de valores (Equação 5.1), através da razão entre a média dos contatos de **PEO** com água ($\overline{n_{\text{WAT}}}$) e pesticida ($\overline{n_{\text{pest}}}$).

$$\overline{n_{\text{WAT}}} > \overline{n_{\text{pest}}} \quad \overline{n_{\text{WAT}}} = \gamma \times \overline{n_{\text{pest}}} \quad \gamma = \frac{\overline{n_{\text{WAT}}}}{\overline{n_{\text{pest}}}} \quad (5.1)$$

Também foram analisadas tais curvas para distâncias de corte de 3,0 e 3,5 Å, e ambos os gráficos apresentaram o mesmo perfil observado em 2,0 Å, havendo apenas o aumento na quantidade de contatos. Sendo assim, serão discutidos apenas os gráficos para a menor distância de corte, que corresponderia a troca das moléculas de água da primeira camada de solvatação do **PEO** por moléculas de **GPS**. Em ambas as simulações, o período inicial envolve o decréscimo nos contatos com água, quando as moléculas de **PEO**

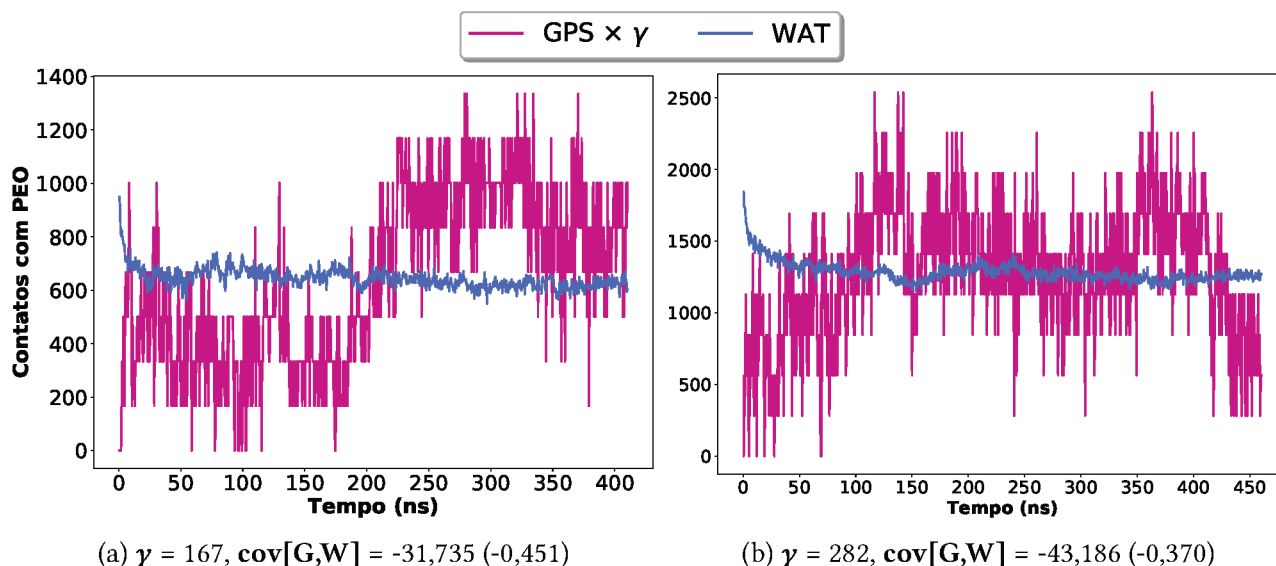


Figura 36 – Quantidade de contatos entre PEO–GPS (em rosa, multiplicado por γ) e PEO–WAT (em azul) ao longo do tempo para as simulações com (a) 50 PEO : 10 GPS e (b) 100 PEO : 10 GPS, com distância máxima de 2,0 Å. Valores de γ e da covariância entre as séries ($\text{cov}[G,W]$, sem multiplicação da série GPS por γ), com o coeficiente de correlação entre parênteses.

e GPS começam a se organizar e associar entre si. Também é observado um coeficiente de correlação negativo entre as curvas de contatos do PEO com GPS e com WAT, de aproximadamente -0,4, que devido a pequena magnitude não indica forte anticorrelação* entre as variáveis, mas pode sugerir que há uma diminuição da solvatação do polímero a medida que ele passa a interagir mais com o pesticida.

Qualitativamente, é possível observar na simulação contendo 50 PEO : 10 GPS o aumento nos contatos com GPS quando o polímero termina de enovelar-se (aos 219 ns). Após atingida uma quantidade máxima de contatos, verifica-se em ambas as simulações um perfil que oscila próximo deste valor, indicando que, caso a simulações fossem estendidas, este perfil continuaria sendo observado. Tal comportamento corresponde ao processo dinâmico de entrada e saída de moléculas de GPS do aglomerado de PEO, principalmente observado para as que estejam interagindo de modo superficial com o PEO.

Concentração fixa de PEO

Nestas simulações, o PEO já iniciou a simulação aglomerado, simulando o experimento (onde é utilizado o filme já formado). Isto poupou tempo de simulação até que este processo se desse, como observado nas simulações com concentração fixa de GPS. Analisando a dinâmica entre as 30 moléculas de PEO e 1, 10, 50 e 100 de GPS, quando há uma única molécula de GPS, esta interage com o emaranhado de PEO em quatro momentos ao longo de toda a simulação, sempre se dando de modo superficial, (como ilustrado na Figura 37a), sendo 3 delas de curta duração (1, 5 e 17 ns), e outra com um total de 159 ns. Nas duas simulações menos concentradas de GPS, com 1 e 10 moléculas de pesticida, foi possível observar o processo de saída de uma molécula de PEO do aglomerado, como exemplificado pela Figura 37b, o mesmo não se dá nas duas caixas com maior

*Entre duas séries de dados, estas passam a ter comportamento correlacionado ou anticorrelacionado (coeficiente de correlação positivo e negativo, respectivamente) significativo quando a magnitude do coeficiente de correlação seja superior à 0,8. Tais valores, quando iguais a 1 (em módulo) correspondem a uma perfeita correlação/anticorrelação entre as curvas, e não são correlacionados quando equivalente a 0.¹²⁵

concentração de pesticida. Havendo mais de uma molécula de **GPS**, estas, que começam juntas (Figuras 37c, 37e e g) vão difundindo-se na solução. São adsorvidas pelo polímero, mas tal processo que não se dá completamente, como observado nas Figuras 37d, 37f e h. As caixas de simulação contendo quantidades fixas de **PEO** podem ser visualizadas em vídeo através dos *links* nos *QR codes* da Figura 38, e a quantidade de contatos estabelecidos entre **PEO** e **GPS** estão representadas graficamente na Figura 39.

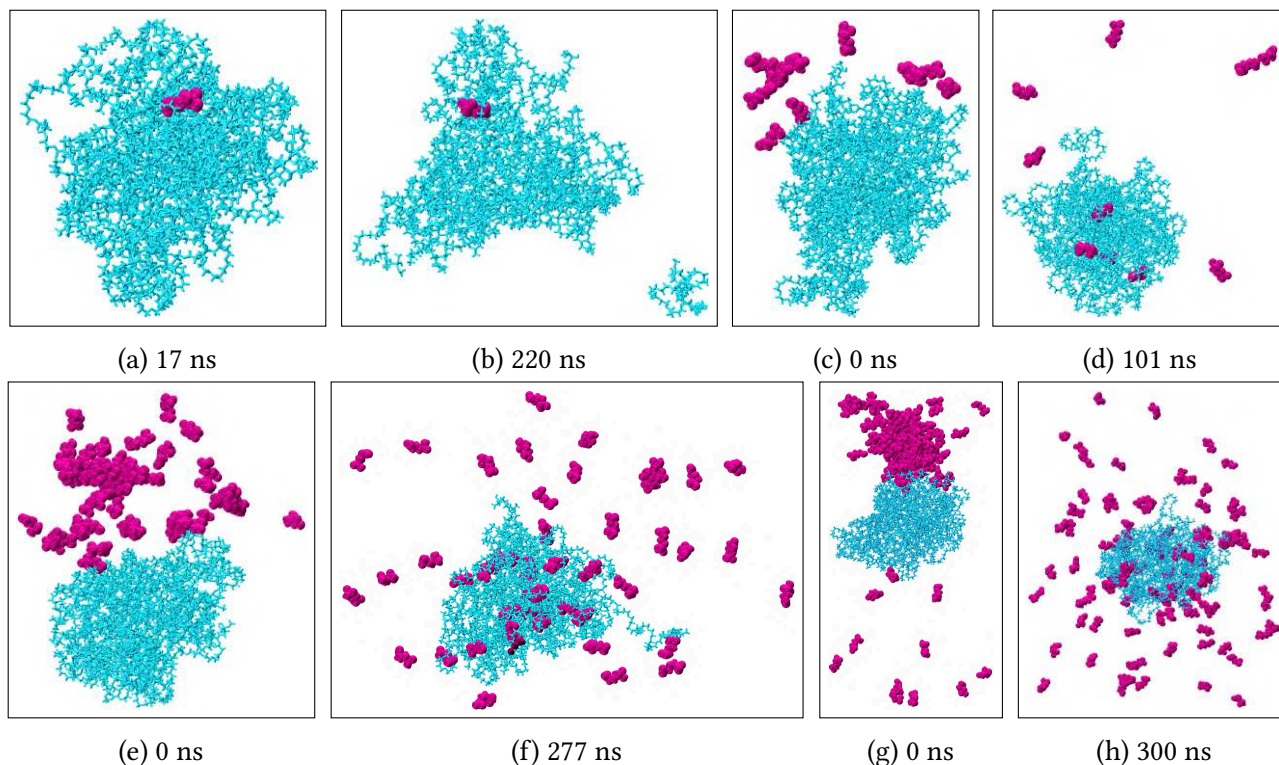


Figura 37 – Conformações ao longo da simulação com (a) e (b) 1 **GPS** : 30 **PEO**, (c) e (d) 10 **GPS** : 30 **PEO**, (e) e (f) 50 **GPS** : 30 **PEO**, (g) e (h) 100 **GPS** : 30 **PEO**.



Figura 38 – *QR codes* com *link* para visualização do vídeo das simulações com concentração fixa de **PEO** e crescente de **GPS**.

Analisando os contatos entre polímero e pesticida, considerando as simulações nos seus 200 ns finais, na caixa com 1 **GPS** : 30 **PEO** o pesticida encontra-se aderido ao polímero em 73% da simulação. Estando em uma razão 1 **GPS** : 3 **PEO**, a distribuição máxima de contatos ao longo da simulação indica adsorção de 20–30% do pesticida, que aumenta para 38–44% numa proporção 5:3 e é reduzida para 35–36% na caixa de maior concentração de **GPS**. Este decréscimo na capacidade adsortiva indica que o polímero deve estar sempre em razões superiores ao **GPS**, corroborando a mesma análise realizada nas simulações com concentração fixa de **GPS**.

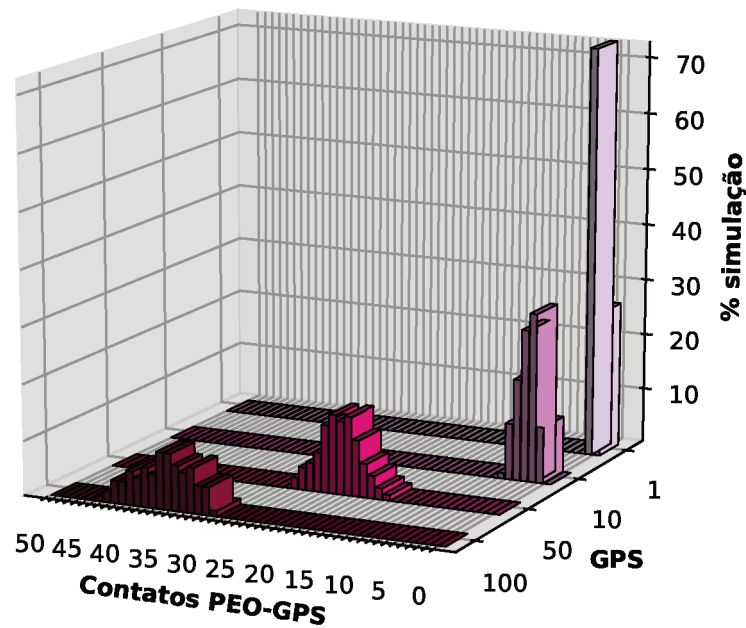


Figura 39 – Histograma de contatos entre PEO e GPS para as simulações contendo 30 moléculas de polímero. Um contato é considerado até uma distância máxima de 4,0 Å, avaliado nos últimos 200 ns de simulação.

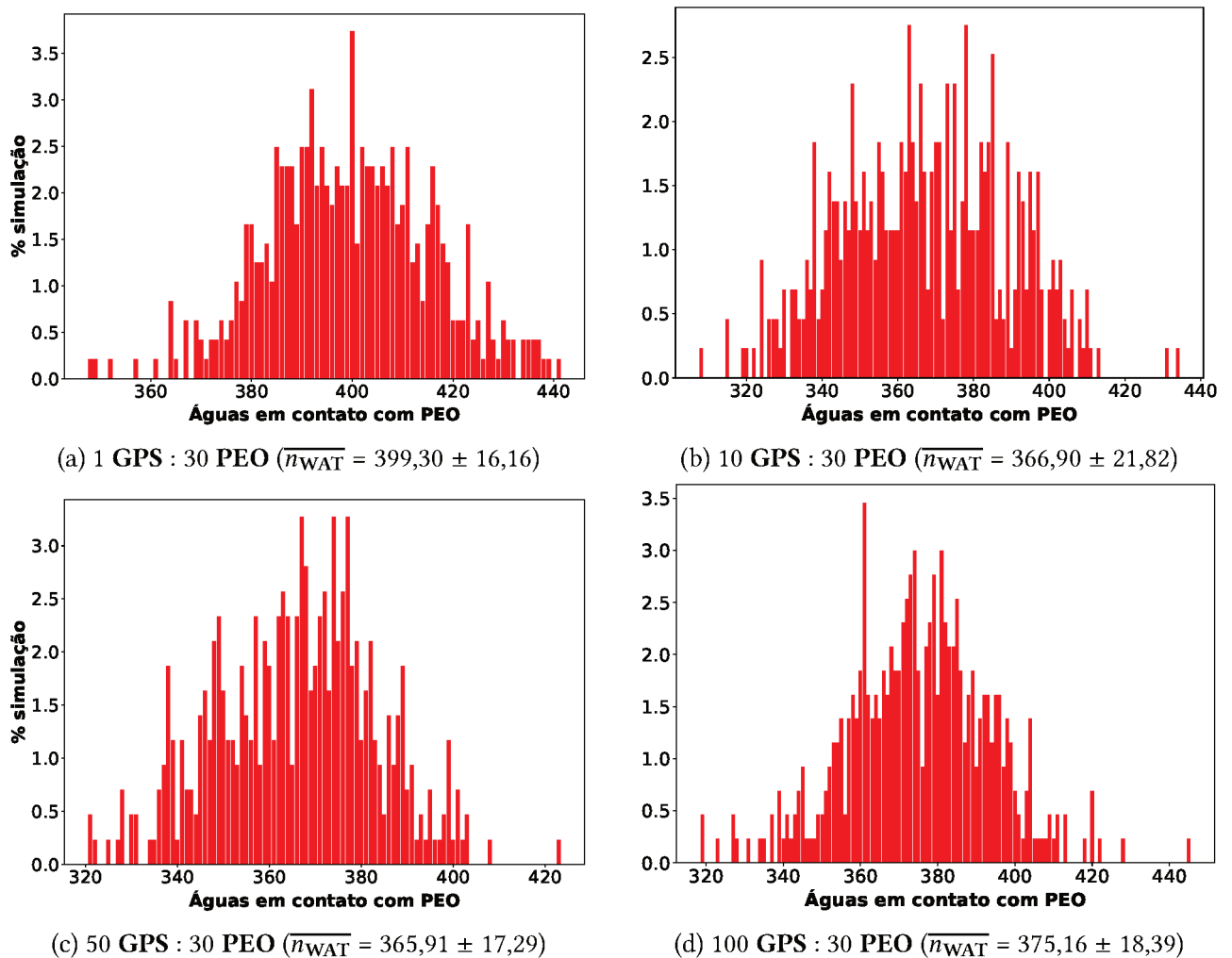


Figura 40 – Quantidade de águas com contato inferior a 2,0 Å de distância do polímero durante as simulações no equilíbrio com concentração fixa de PEO e variável de GPS. Valor médio e desvio padrão ($\overline{n_{WAT}}$) entre parênteses.

A partir dos histogramas da Figura 40, onde são contabilizados os contatos entre o polímero e a águas contidas na primeira camada de solvatação do PEO, a menor quantidade de águas por polímero se dá na caixa contendo 50 GPS (em média 7 WAT/PEO), corroborando uma maior porcentagem de moléculas adsorvidas, enquanto que esta mesma razão nas demais simulações é de 12 a 13 águas (similar ao observado nas simulações com apenas 30 moléculas de PEO em água).

As curvas de contatos do polímero com pesticida e água ao longo do tempo estão reunidas na Figura 41 para as duas simulações mais concentradas em GPS. Os coeficientes de correlação tendendo a zero indicam não haver correlação entre ambas as curvas. Deste modo, não é possível afirmar que a adsorção das moléculas de Glifosato impactam na solvatação do polímero, o que é plausível quando compara-se a quantidade de moléculas de WAT em contato próximo do polímero, que é muito superior a de GPS. Além disso, devido ao tamanho das moléculas de Glifosato, poucas águas perdem seus contatos com o polímero para que a interação com o pesticida ocorra.

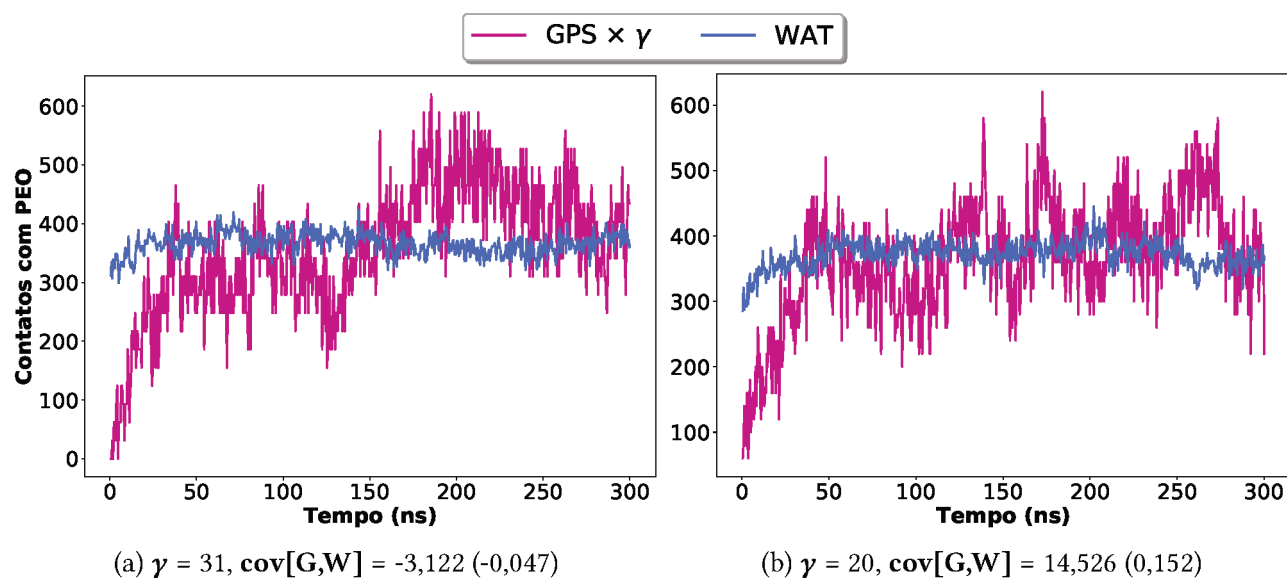


Figura 41 – Quantidade de contatos entre PEO–GPS (em rosa, multiplicado por γ) e PEO–WAT (em azul) ao longo do tempo para as simulações com (a) 50 GPS : 30 PEO e (b) 100 GPS : 30 PEO, com distância máxima de 2,0 Å. Valores de γ e da covariância entre as séries ($\text{cov}[G,W]$, sem multiplicação da série GPS por γ), com o coeficiente de correlação entre parênteses.

Ligações de Hidrogênio PEO–GPS

Uma vez observados contatos entre PEO e GPS, todas as simulações tiveram suas ligações de hidrogênio contabilizadas nos últimos 200 ns de simulação e representadas graficamente nas Figuras 42 e 43. As tabelas contendo os tipos atômicos envolvidos nas HB contabilizadas durante as simulações com pesticidas, parâmetros geométricos e tempo de vida destas interações estão reunidas no Apêndice B (Tabela B2 a B17). Observando os gráficos da Figura 42, as ligações de hidrogênio entre polímero e GPS (coloridas em rosa claro e azul escuro) se dão, mas são muito inferiores em magnitude quando comparadas às interações intermoleculares entre o PEO (coloridas em ciano). Deste modo, o decréscimo dos contatos PEO–WAT nestas simulações, que provoca a pequena anticorrelação observada entre as séries (gráficos da Figura 36), tem por origem o envelhecimento do polímero, haja vista a crescente e significativa quantidade de HBs PEO–PEO estabelecidas. A ausência de uma relação direta entre a saída das moléculas de água para adsorção do GPS

no polímero é confirmada pelas mesmas análises nas simulações contendo concentração fixa do polímero já envelorado, que não apresentaram correlação significativa (Figura 41).

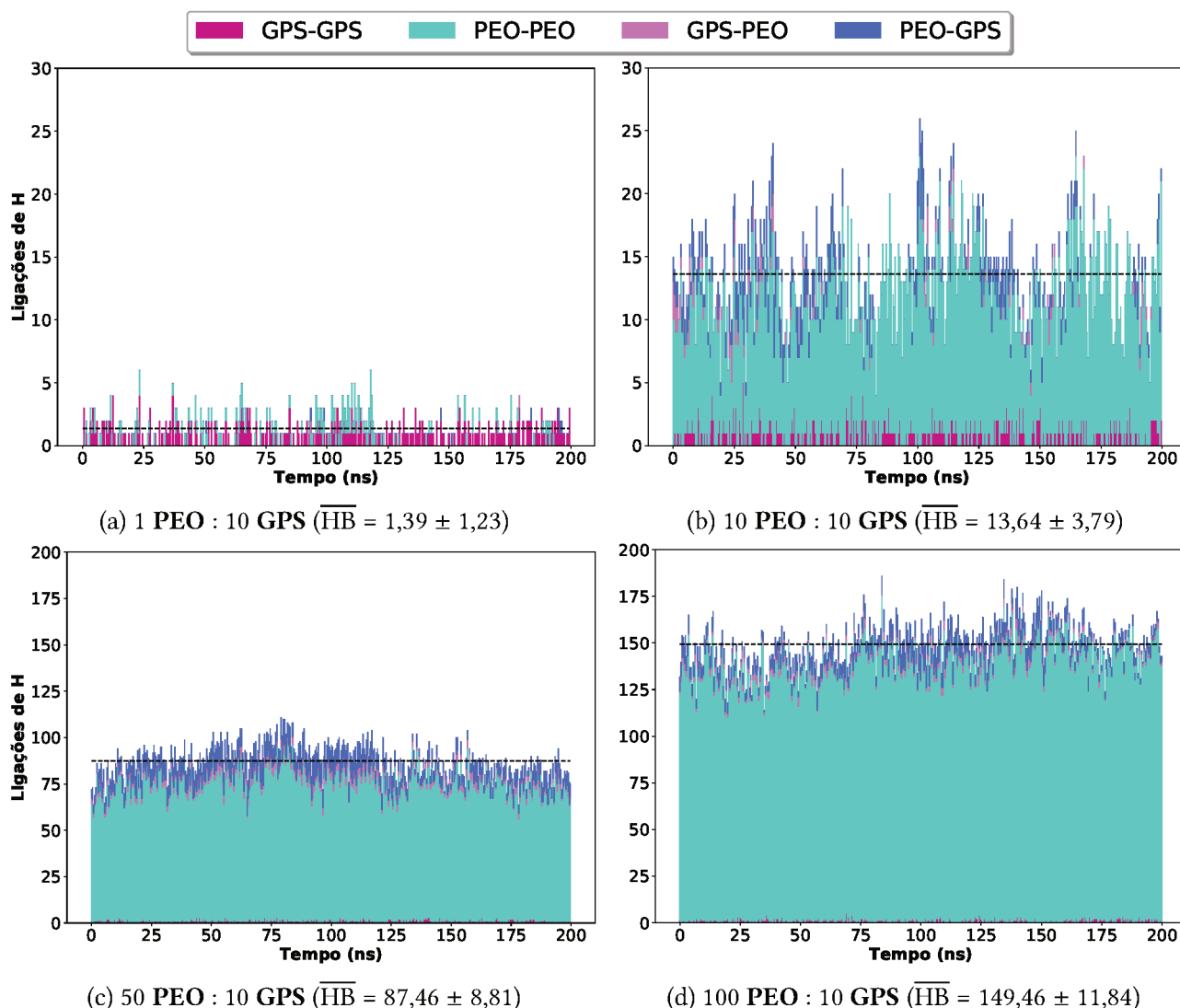


Figura 42 – Quantidade total de ligações de hidrogênio nos 200 ns finais das simulações com concentração fixa de **GPS**, colorida com os tipos de interação que a compõem. Valor médio representado pela linha preta tracejada (\overline{HB}), com desvio padrão na legenda. HBs **GPS**-**GPS** em rosa escuro, **PEO**-**PEO** em ciano, **GPS**-**PEO** em rosa claro e **PEO**-**GPS** em azul (onde a primeira molécula definida possui os átomos aceitadores, e a segunda os doadores de HB envolvidos).

Quantitativamente, nas simulações com concentração fixa de **PEO** é possível observar que o número médio de ligações de hidrogênio realizadas dobra da caixa menos para mais concentrada em **GPS** (respectivamente Figuras 43a e d). Tal crescimento está atribuído tanto às HBs estabelecidas entre polímero e pesticida, quanto entre as moléculas de Glifosato. Para todas as simulações com **GPS**, a maior contribuição para as ligações de hidrogênio se dá entre as moléculas de **PEO**. As interações entre o polímero e pesticida são pouco expressivas nas simulações com quantidade constante e pequena de **GPS** (Figura 42), mas aumentam significativamente na série de simulações em que o número de pesticidas é aumentado (Figura 43). Entre estas, em maior quantidade estão as HBs onde o polímero fornece o átomo aceitador de ligação de hidrogênio (série em azul dos gráficos das Figuras 42 e 43).

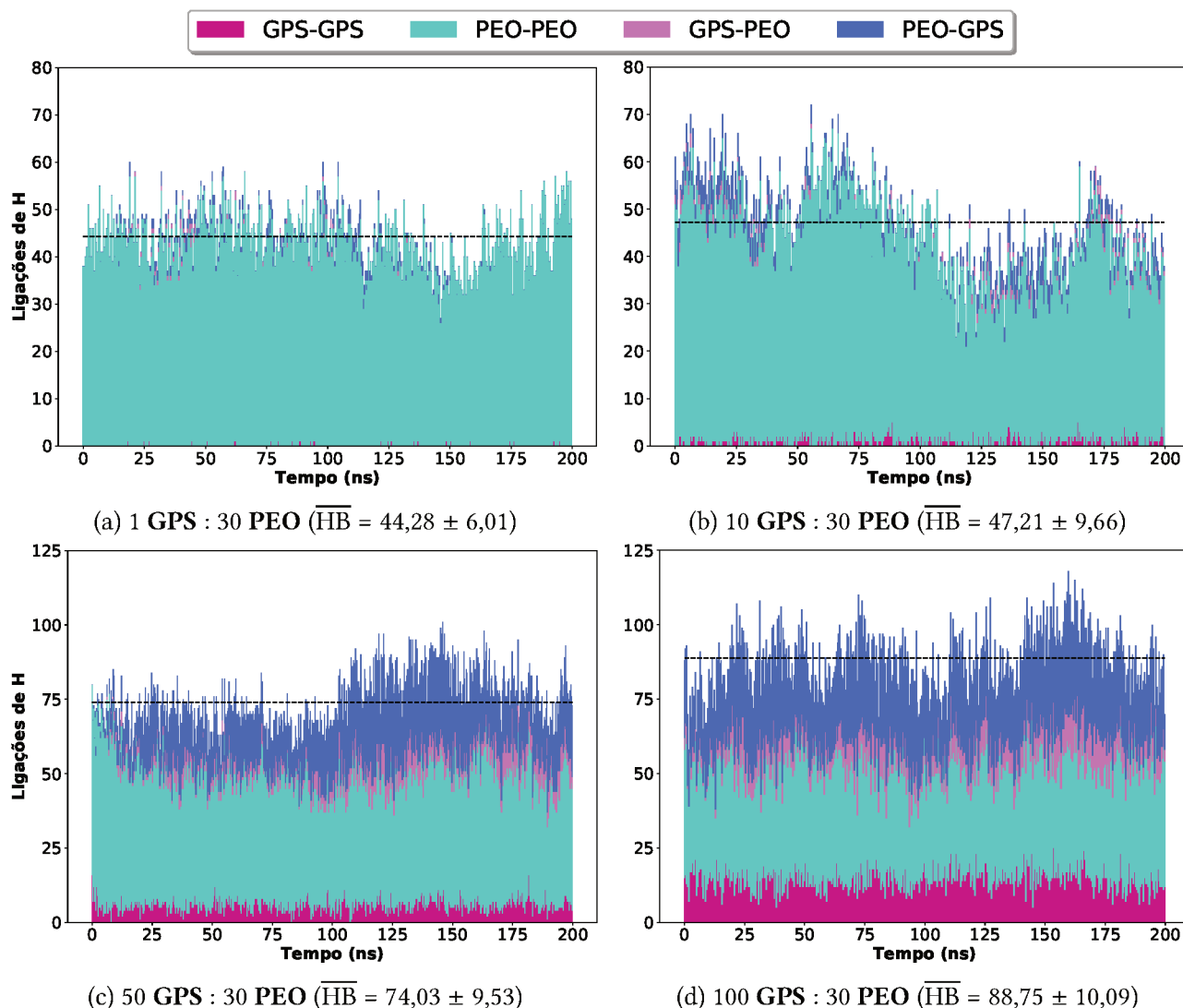


Figura 43 – Quantidade total de ligações de hidrogênio nos 200 ns finais das simulações com concentração fixa de **PEO**, colorida com os tipos de interação que a compõem. Valor médio representado pela linha preta tracejada (\overline{HB}), com desvio padrão na legenda. HBs **GPS–GPS** em rosa escuro, **PEO–PEO** em ciano, **GPS–PEO** em rosa claro e **PEO–GPS** em azul (onde a primeira molécula definida possui os átomos aceitadores, e a segunda os doadores de HB envolvidos).

As principais ocorrências de HBs foram ilustradas nas imagens a seguir, com os valores médios de alguns parâmetros geométricos e cargas RESP dos átomos envolvidos. Todas podem ser consideradas interações de força moderada, tendo em vista critérios geométricos, e possuem tempos de vida médio muito curtos, predominantemente inferiores a 1 ns. As maiores contribuições para as interações entre Glifosato e polímero ocorrem nas interações **PEO–GPS**, com as 3 principais HBs ilustradas na Figura 44. As maiores ocorrências de tais interações devem-se a maior quantidade dos átomos aceitadores de HB envolvidos, por se tratar dos oxigênios das unidades monoméricas do **PEO**. A HB **os...ho–OQ** é a de maior ocorrência (Figura 44a), favorecia tanto por ser a interação mais direcional, em média, e envolver o átomo de H com carga RESP mais positivo. Já as interações **os...hn–n3** e **os...ho–oh** (Figuras 44b e c) apresentam número de ocorrências similares na maior parte das simulações, oscilando entre qual é a segunda e terceira HB entre **PEO–GPS** mais observada.

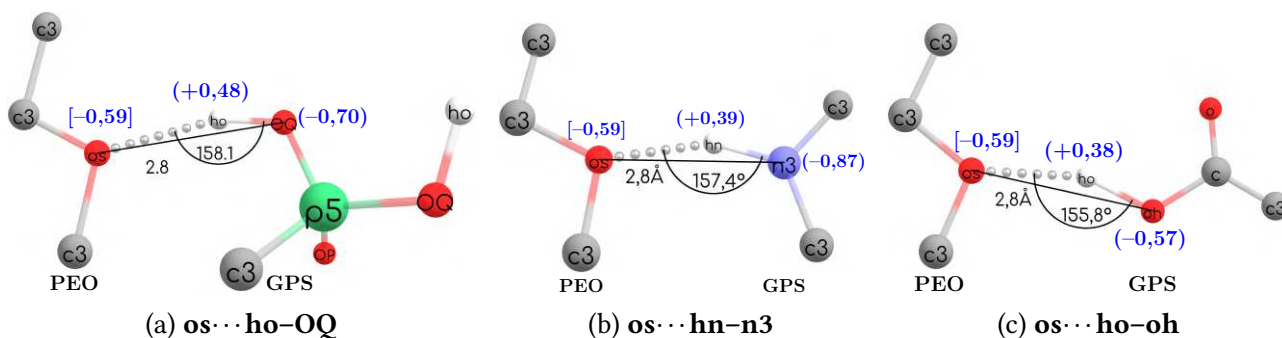


Figura 44 – Representação simplificada das principais ligações de hidrogênio entre **PEO–GPS**, com distâncias médias entre átomo doador (D) e aceitador (A) de HB, em Å, ângulo médio entre D–H–A, em graus, e cargas RESP de tais átomos entre parênteses em azul (entre colchetes para valor médio).

Já as HBs **GPS–PEO** se dão em menor quantidade, devido a menor disponibilidade de átomos aceitadores, quando comparados ao polímero. Estes envolvem principalmente o oxigênio ligado ao fósforo do **GPS** e as extremidades do polímero, como ilustrado na Figura 45. Entre os possíveis átomos aceitadores de HB no Glifosato, o tipo atômico **OP** é o menos impedido para interagir. Ambas as HBs ilustradas na Figura 45 apresentam número de ocorrências similares.

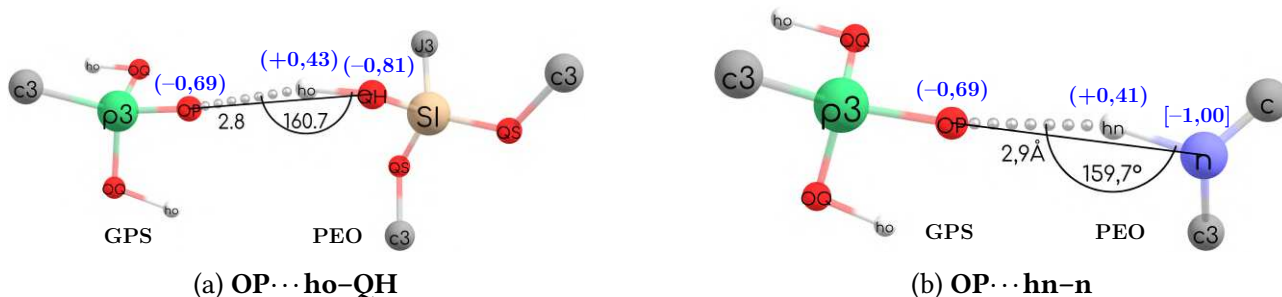


Figura 45 – Representação simplificada das principais ligações de hidrogênio entre **GPS–PEO**, com distâncias médias entre átomo doador (D) e aceitador (A) de HB, em Å, ângulo médio entre D–H–A, em graus, e cargas RESP de tais átomos entre parênteses em azul (entre colchetes para valor médio).

As interações entre as moléculas de **GPS** são majoritariamente intramoleculares, se dando através da HB $n3 \cdots ho-oh$ (Figura 46a). Já entre duas moléculas do pesticida, são os grupos fosfato que interagem entre si, por meio da HB $OP \cdots ho-OQ$ (Figura 46b).

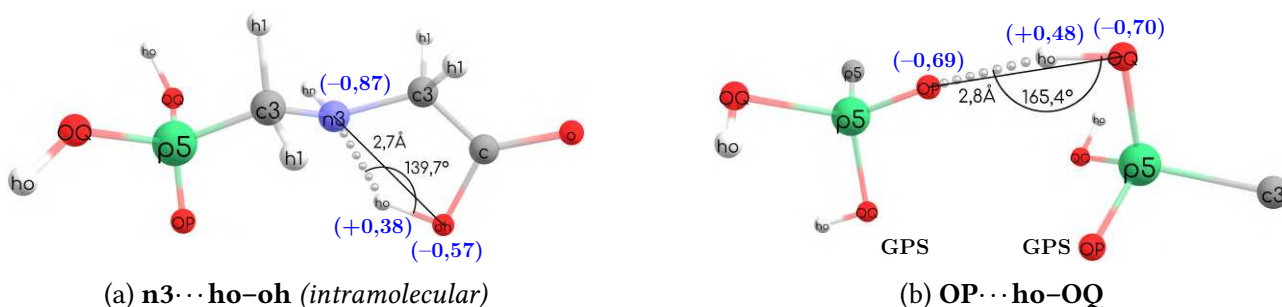


Figura 46 – Representação simplificada das principais ligações de hidrogênio entre **GPS–GPS**, com distâncias médias entre átomo doador (D) e aceitador (A) de HB, em Å, ângulo médio entre D–H–A, em graus, e cargas RESP de tais átomos entre parênteses em azul (entre colchetes para valor médio).

Já os principais tipos de HBs estabelecidas entre as moléculas de polímero não são modificadas na presença do pesticida, mantendo similares também os parâmetros geométricos médios associados das simulações contendo apenas PEO em água (Figura 25, do Capítulo 4). Em maior quantidade encontram-se as interações intermoleculares, envolvendo os grupos **n–hn** ou **QH–ho** das extremidades e oxigênios das unidades monoméricas (**os**) ou da carbonila do grupo ureia. As duas principais ocorrências de interações intramoleculares também continuaram sendo observadas (**os···hn–n** e **o···ho–QH**).

5.2.3 Simulações PEO–Atrazina

A Atrazina teve sua adsorção no aglomerado formado por 30 moléculas de PEO avaliada para 1, 10, 50 e 100 moléculas. Estas simulações apresentaram comportamento muito similar ao observado com GPS, como ilustrado na Figura 47. As moléculas de pesticida começam a difundir pela caixa e estabelecer contatos com o aglomerado de PEO. Todas as simulações apresentam pelo menos uma ocorrência de uma molécula do polímero indo para a solução, mas sendo incorporada novamente depois – na Figura 47b tal fenômeno se dá com a saída de 2 PEO. A adsorção da Atrazina também se dá de modo parcial, como pode ser observado pelas Figuras 47c e e. Todas as simulações podem ser vistas através dos *links* nos QR codes da Figura 48.

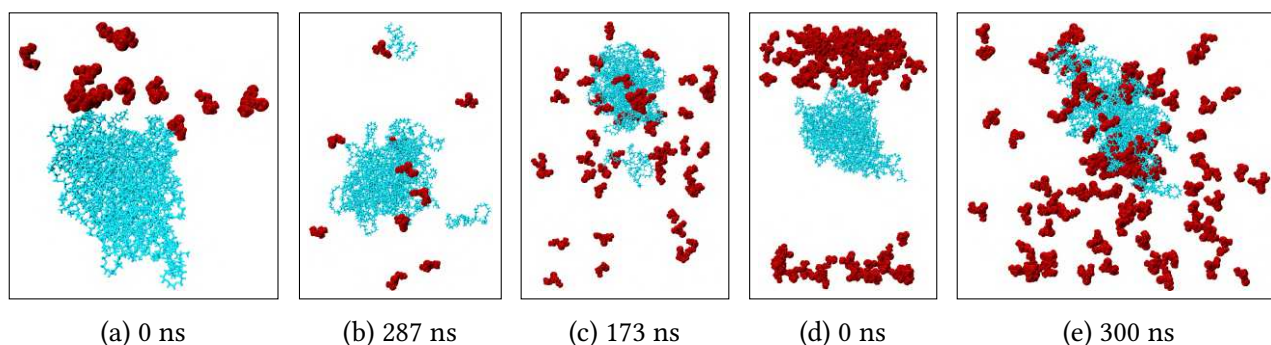


Figura 47 – Conformações ao longo da simulação com (a) e (b) 10 ATR : 30 PEO, (c) 50 ATR : 30 PEO e (d) e (e) 100 ATR : 30 PEO.

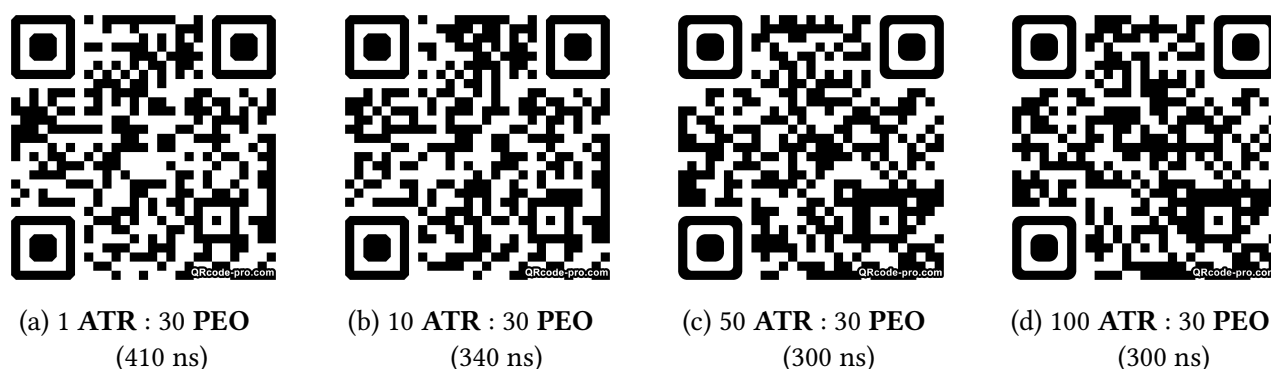


Figura 48 – QR codes com link para visualização do vídeo das simulações com concentração fixa de PEO e crescente de ATR.

Os contatos entre PEO e ATR foram contabilizados ao longo dos últimos 200 ns das simulações, e estão dispostos na Figura 49. Na simulação contendo 1 ATR : 30 PEO, é possível observar que uma molécula de pesticida majoritariamente não entra em contato com o polímero, por um total de 82% da simulação. A distribuição máxima de contatos na simulação com 10 ATR : 30 PEO indica adsorção de 40% do pesticida. Nas duas simulações com maior concentração de ATR (com 50 e 100 moléculas), tais máximos

indicam adsorções entre 20–34% para uma razão 5 ATR : 3 PEO, e que passa para 32–38% em uma razão 10 ATR : PEO 3.

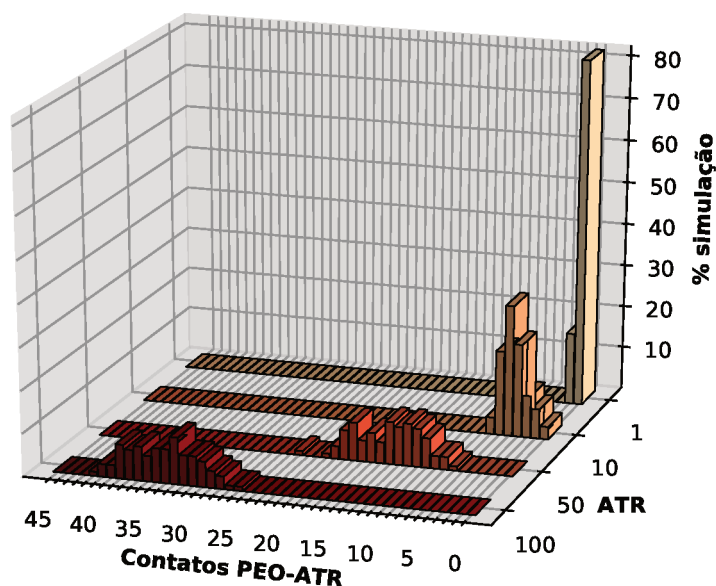


Figura 49 – Histograma de contatos entre PEO e ATR para as simulações contendo 30 moléculas de polímero. Um contato é considerado até uma distância máxima de 4,0 Å, avaliado nos últimos 200 ns de simulação.

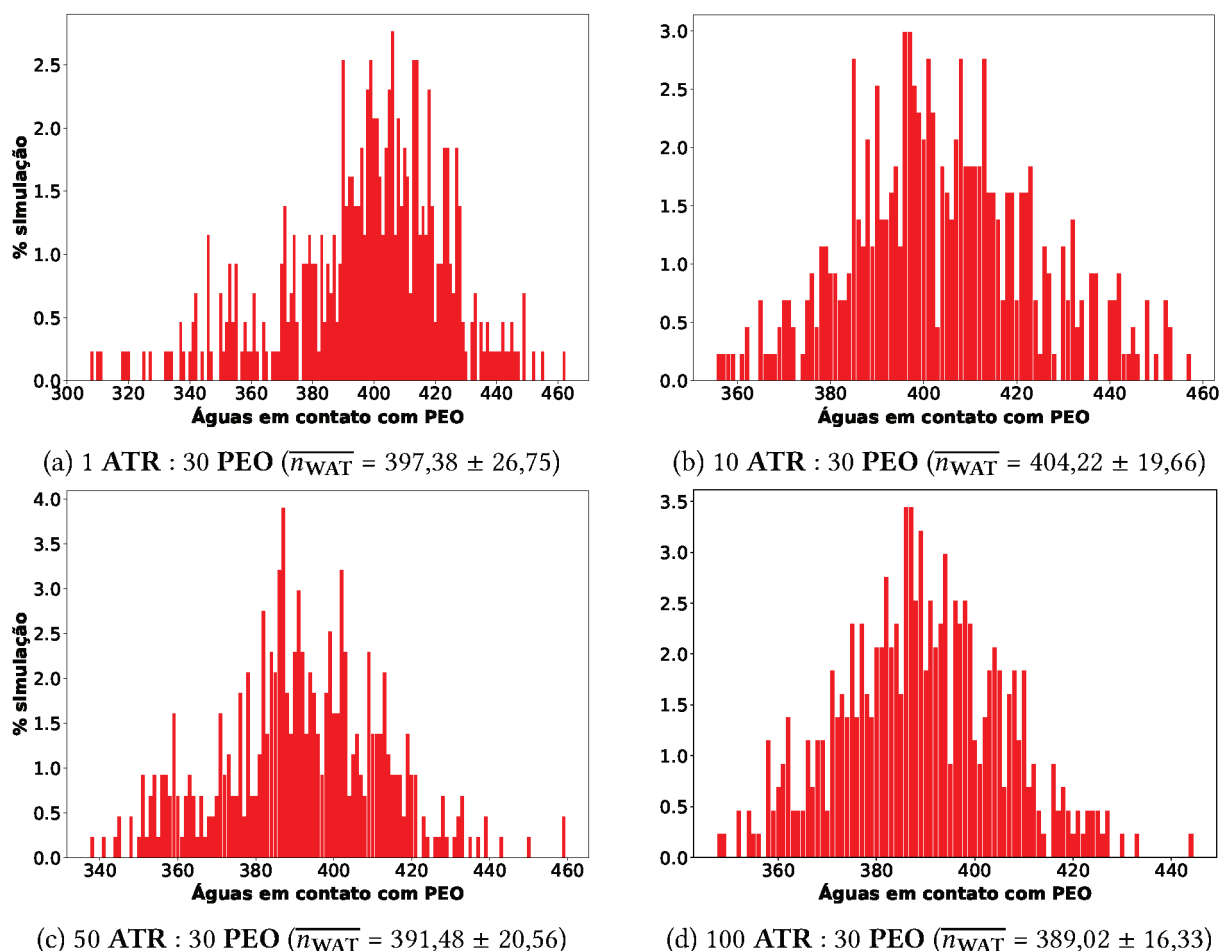


Figura 50 – Quantidade de águas com contato inferior a 2,0 Å de distância do polímero durante as simulações no equilíbrio com concentração fixa de PEO e variável de ATR. Valor médio e desvio padrão ($\overline{n_{WAT}}$) entre parênteses.

Os contatos entre **PEO** e águas da primeira camada de solvatação foram contabilizados para todas as simulações com **ATR**, e estão reportados na Figura 50. A quantidade de águas solvatando cada molécula de **PEO** é praticamente igual em todas as caixas, de 13 **WAT**. Deste modo, a Atrazina não diminui as interações do polímero com a água, da mesma forma que a maior parte das simulações com **GPS**.

Os contatos do polímero com as moléculas de água e de pesticida foram avaliados ao longo dos tempos de simulação para as duas simulações com maior concentração de **ATR**, e tais gráficos estão reunidos na Figura 51. Consistente com o fato de a solvatação do polímero não ser impactada pela adsorção das moléculas de **ATR**, não é observada correlação entre as séries durante todas as simulações. Enquanto a quantidade de contatos **PEO–WAT** é uniforme ao longo de ambas as simulações (que contém 50 e 100 moléculas de Atrazina), na caixa que contém 50 **ATR** : 30 **PEO** (Figura 51a) é observado um crescimento nos contatos entre polímero e **ATR**, indicando a necessidade maiores tempos de simulação para que a adsorção alcance o equilíbrio. Já na simulação com 100 **ATR** : 30 **PEO** (Figura 51b), após os 100 primeiros ns, o perfil de adsorção da **ATR** apresenta um comportamento periódico, referente ao processo de entrada e saída de pesticidas que interagem na superfície do polímero.

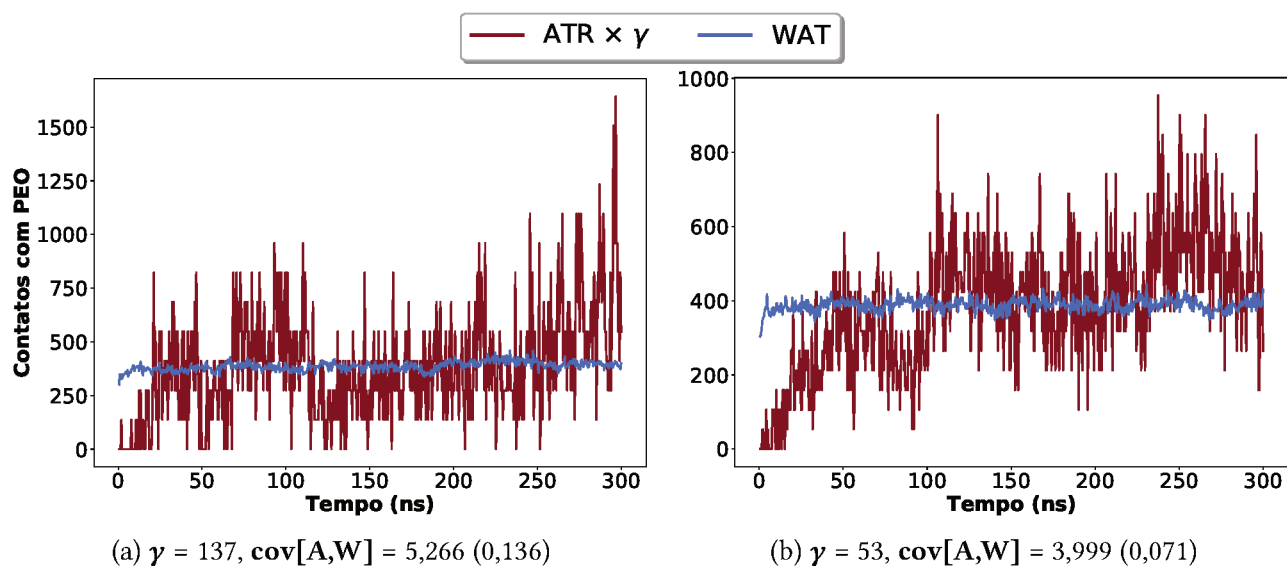


Figura 51 – Quantidade de contatos entre **PEO–ATR** (em bordô, multiplicado por γ) e **PEO–WAT** (em azul) ao longo do tempo para as simulações com (a) 50 **ATR** : 30 **PEO** e (b) 100 **ATR** : 30 **PEO**, com distância máxima de 2,0 Å. Valores de γ e da covariância entre as séries ($\text{cov}[A,W]$, sem multiplicação da série **ATR** por γ), com o coeficiente de correlação entre parênteses.

As ligações de hidrogênio entre **ATR** e **PEO** nos últimos 200 ns da simulação estão expressas nos gráficos da Figura 52. Tais interações se dão majoritariamente entre as moléculas de **PEO**. Não são estabelecidas em grande quantidade HBs entre as moléculas de Atrazina, nem entre pesticida e polímero. O aumento de **ATR** nas simulações leva ao crescimento no valor médio de HBs de 29%, da caixa menos a mais concentrada de **ATR**. Comparativamente, a Atrazina não interage tanto com o polímero por meio de ligações de hidrogênio como observado com o Glifosato. As principais HBs contabilizadas foram ilustradas nas imagens das Figuras 53 e 54, com os valores médios de alguns parâmetros geométricos e cargas RESP dos átomos envolvidos. Foram separadas pelos diferentes tipos, classificados de acordo com as moléculas que contém os átomos Doador (D) e aceitador (A) de HB.

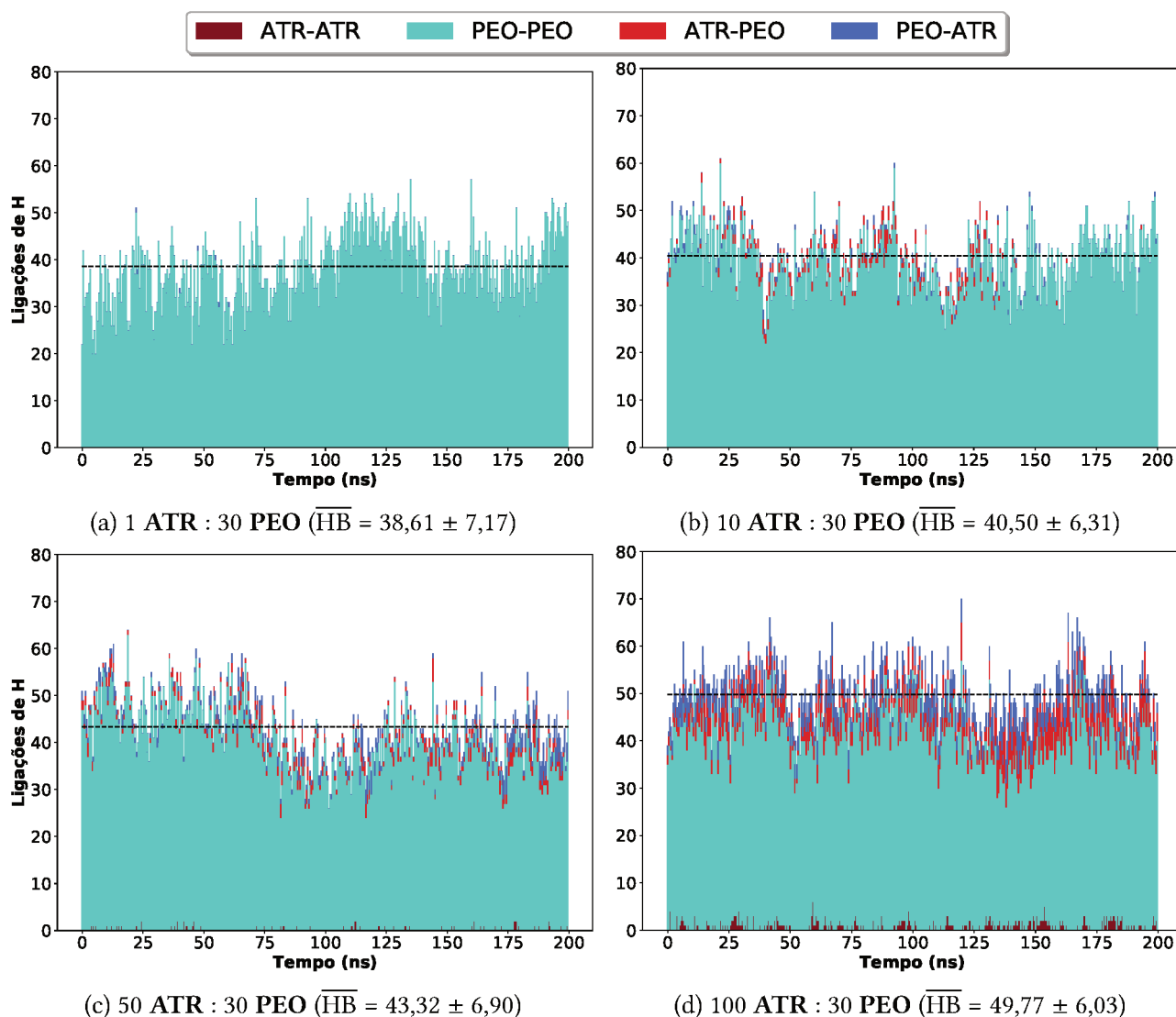


Figura 52 – Quantidade total de ligações de hidrogênio nos 200 ns finais das simulações com concentração fixa de **PEO**, colorida com os tipos de interação que a compõem. Valor médio representado pela linha preta tracejada (\overline{HB}), com desvio padrão na legenda. HBs **ATR–ATR** em bordô, **PEO–PEO** em ciano, **ATR–PEO** em vermelho e **PEO–ATR** em azul (onde a primeira molécula definida possui os átomos aceitadores, e a segunda os doadores de HB envolvidos).

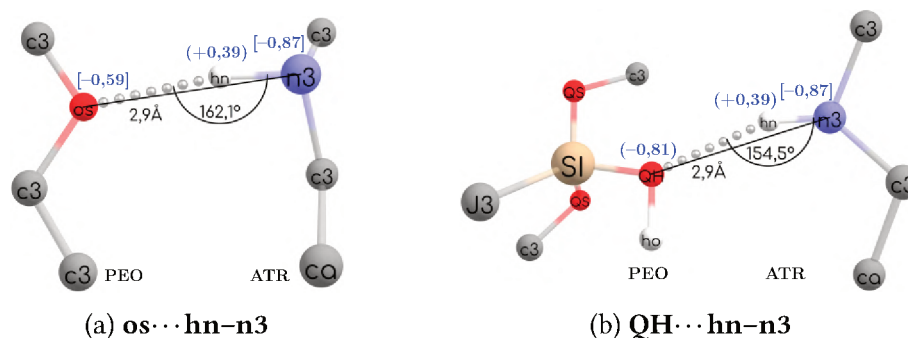


Figura 53 – Representação simplificada das principais ligações de hidrogênio entre **PEO–ATR**, com distâncias médias entre átomo doador (D) e aceitador (A) de HB, em Å, ângulo médio entre D–H–A, em graus, e cargas RESP de tais átomos entre parênteses em azul (entre colchetes para valor médio).

As interações **PEO–ATR** envolvem majoritariamente o grupo **n3–hn** das ramificações do anel triazínico, e se dão tanto com oxigênios das unidades monoméricas do **PEO** (em maior quantidade), quanto com os oxigênios das hidroxilas ligadas ao Silício. Ambas as ocorrências foram ilustradas de modo simplificado nas figuras 53a e b. Quantitativamente, as interações **ATR–PEO** se dão em proporção similar, a ordem entre eles oscila nas caixas, mas ocorrem principalmente por meio dos átomos do tipo **nb** (nitrogênios do anel triazínico) e **n3** (nitrogênios das ramificações do anel). Ambos os grupos interagem com a porção **n–hn** da ureia do polímero e hidroxila das extremidades do polímero. Estas 4 interações encontram-se ilustradas nas Figuras 54a–d. A principal interação entre as moléculas de **ATR** é a ilustrada na Figura 54d, entre o átomo de nitrogênio do anel triazínico e o grupo **n3–hn** da ramificação do anel de uma segunda molécula de **ATR**.

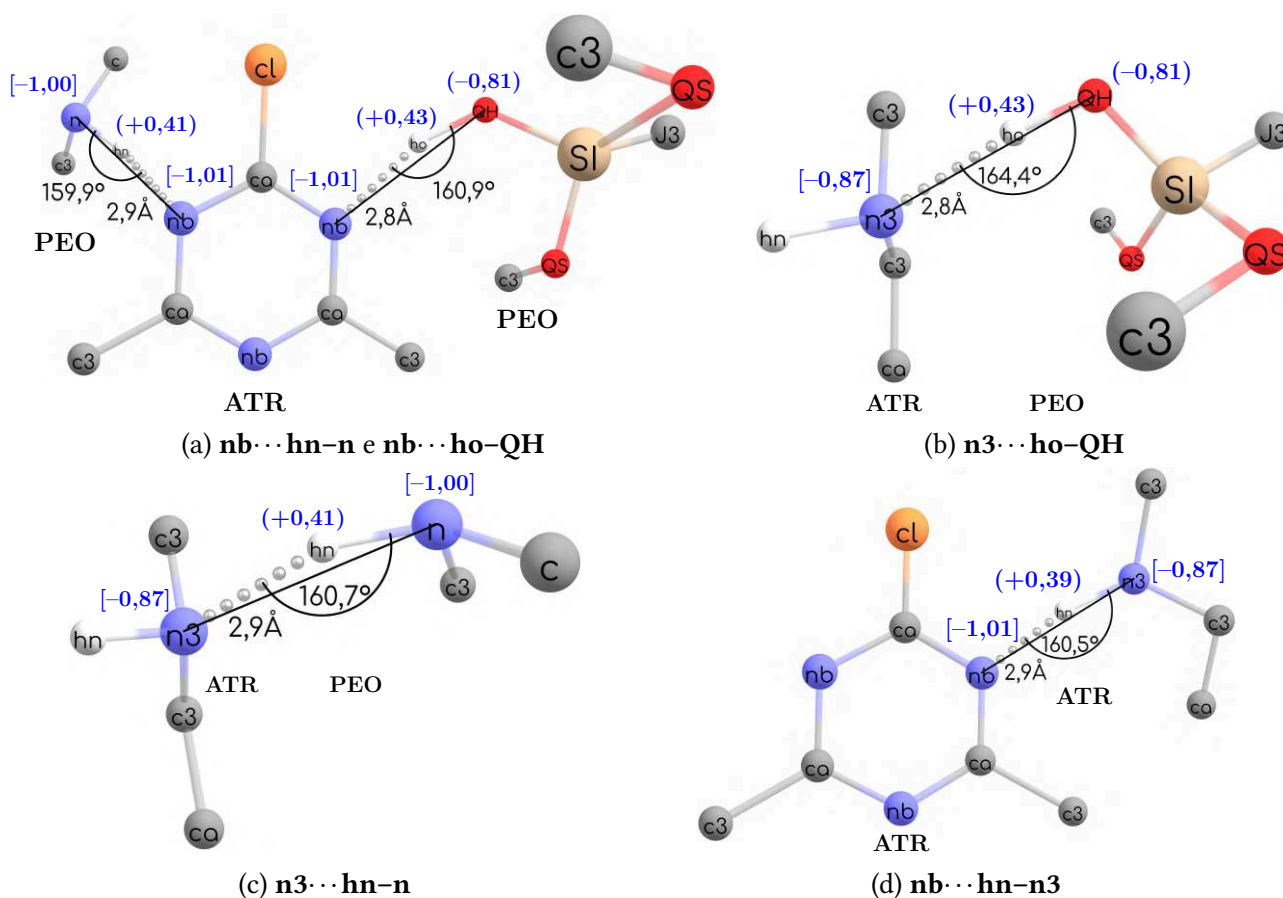


Figura 54 – Representação simplificada das principais ligações de hidrogênio entre (a), (b) e (c) **ATR–PEO** e (d) **ATR–ATR**, com distâncias médias entre átomo doador (D) e aceitador (A) de HB, em Å, ângulo médio entre D–H–A, em graus, e cargas RESP de tais átomos entre parênteses em azul (entre colchetes para valor médio).

5.2.4 Simulações PEO–Dieldrin

Por fim, foram analisadas as simulações contendo 1, 10, 50 e 100 moléculas de **DIE** frente a 30 moléculas de polímero. Para todas estas simulações com **DIE**, um mesmo comportamento em solução é observado. Devido a sua baixa solubilidade em água (Tabela 4), todas as moléculas do pesticida iniciam unidas (como ilustrado na Figura 55a), e não passam a ser dispersas na solução como os demais analitos. Ao invés disso, o agregado de **DIE** passa a difundir pelo aglomerado de **PEO** (Figura 55b), permeando o polímero até o fim das simulações (Figura 55d). O comportamento do **PEO** em solução é similar ao das demais simulações, onde uma molécula se desprende do aglomerado e volta, no

processo dinâmico já discutido previamente. Tal fenômeno é ilustrado na Figura 55c, e sua ocorrência em todas as caixas de simulação pode ser vista nos vídeos contidos nos *QR codes* da Figura 56.

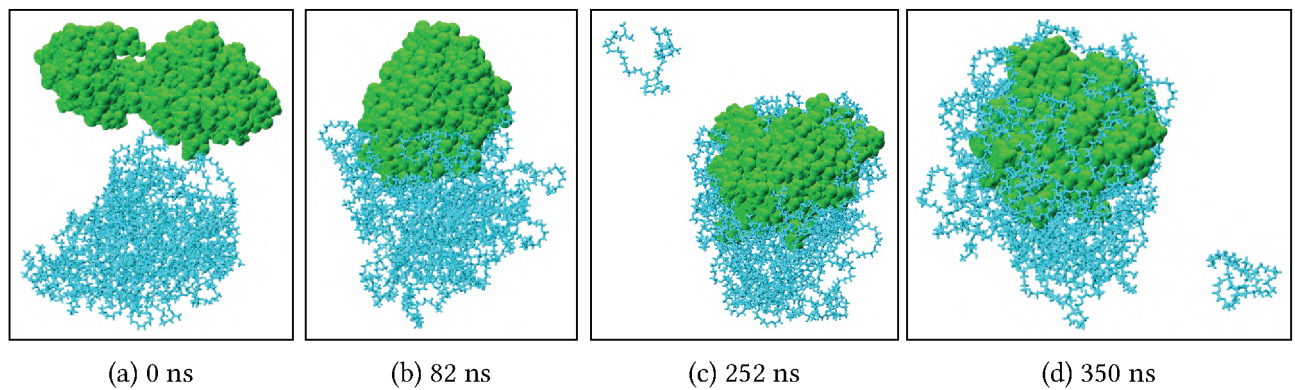


Figura 55 – Conformações ao longo da simulação com 100 **DIE** : 30 **PEO**.



Figura 56 – *QR codes* com link para visualização do vídeo das simulações com concentração fixa de **PEO** e crescente de **DIE**.

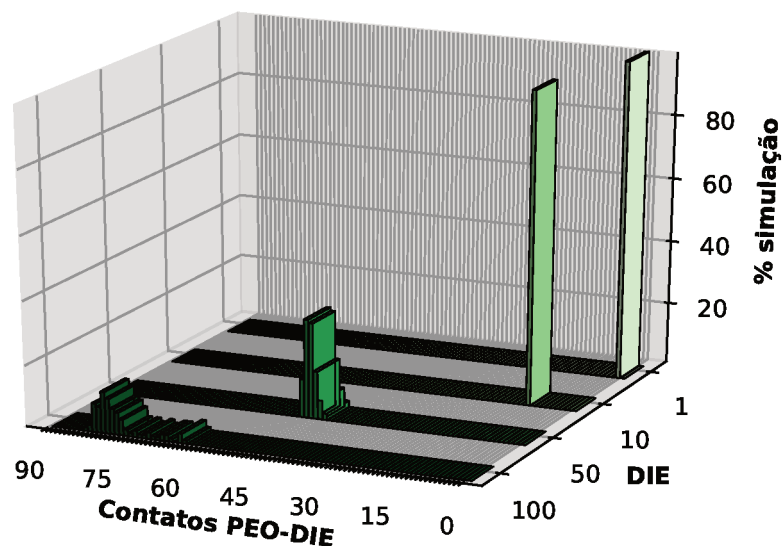


Figura 57 – Histograma de contatos entre **PEO** e **DIE** para as simulações contendo 30 moléculas de polímero. Um contato é considerado até uma distância máxima de 4,0 Å, avaliado nos últimos 200 ns de simulação.

O fenômeno descrito está refletido no histograma de contatos entre **PEO**–**DIE** (Figura 57). Nas duas simulações com menor concentração de **DIE**, 100% é adsorvido, enquanto que nas outras duas simulações, a adsorção está em torno de 92-94% em 50 **DIE** : 30 **PEO** e 77–81% em 100 **DIE** : 30 **PEO**. Como observado na figura Figura 55d, do final

da simulação com 100 DIE : 30 PEO, todas as moléculas de DIE encontram-se inseridas no polímero. Sendo assim, o modo no qual contatos são contabilizados que influenciou os valores do gráfico da Figura 57, uma vez que são consideradas em contato todas as moléculas que estejam em até 4 Å do PEO. Nas simulações com maior quantidade de pesticida, o agregado por ele formado é maior, e as interações com o polímero se dão apenas com as moléculas de DIE da superfície. Logo, não há contato de todas as moléculas de pesticida com PEO, mas a adsorção se deu de modo completo para todos os casos.

Mesmo que uma quantidade substancial de pesticida seja inserido o aglomerado de polímero, ao analisar os contatos entre o polímero e as águas de sua primeira camada de solvatação (histogramas da Figura 58), o fenômeno de adsorção do DIE no polímero, não atrapalha significativamente a quantidade de águas em contato com as moléculas de PEO, mantendo ainda a média de 13 WAT/PEO observada nas demais simulações.

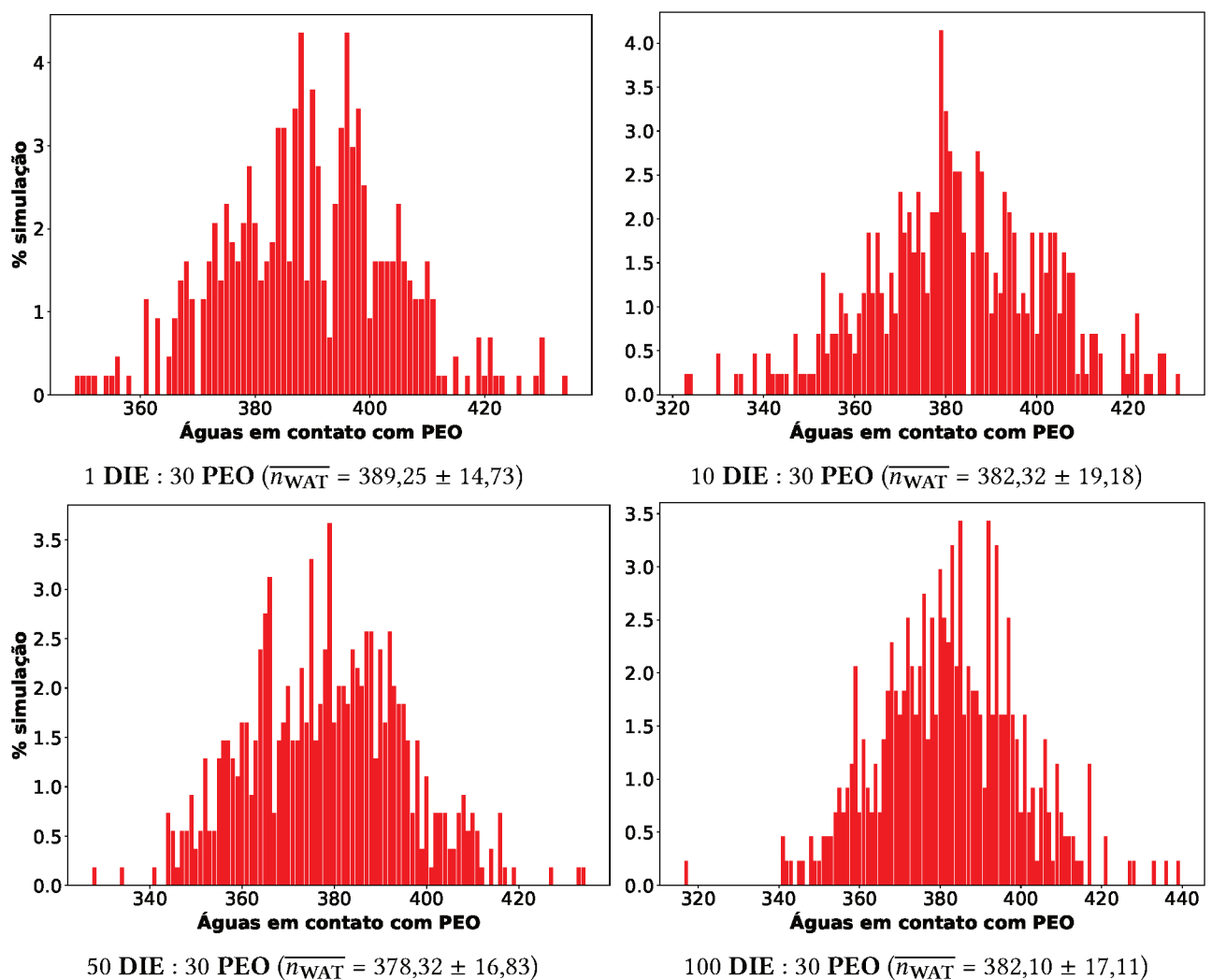


Figura 58 – Quantidade de águas com contato inferior a 2,0 Å de distância do polímero durante a simulações no equilíbrio com concentração fixa de PEO e variável de DIE. Valor médio e desvio padrão ($\overline{n_{\text{WAT}}}$) entre parênteses.

Analisando-se os contatos do PEO com as demais espécies da caixa ao longo do tempo para as duas simulações com maior concentração de Dieldrin (gráficos da Figura 59), o comportamento é similar ao das demais simulações: a quantidade contatos com a água mantém-se durante o tempo, e com pesticida, é crescente até que haja alcançado um máximo, para que então haja oscilações em torno desta quantidade. Novamente, não

há correlação significativa entre as séries, de modo que a solvatação do polímero e os processos adsortivos que nele ocorrem são independentes entre si.

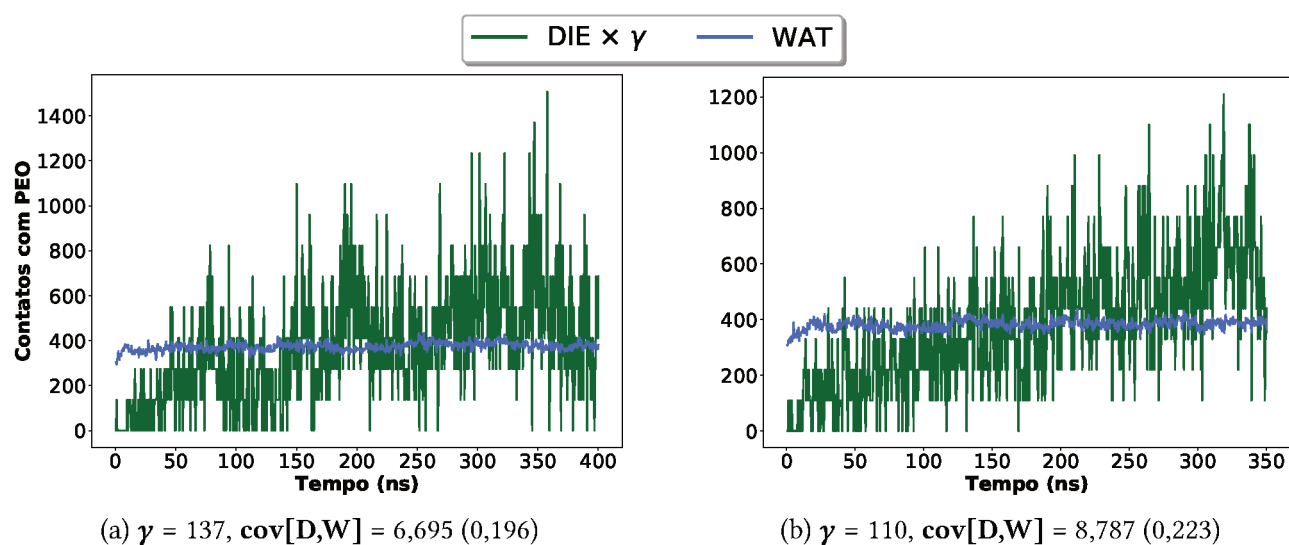


Figura 59 – Quantidade de contatos entre PEO–DIE (em verde, multiplicado por γ) e PEO–WAT (em azul) ao longo do tempo para as simulações com (a) 50 DIE : 30 PEO e (b) 100 DIE : 30 PEO, com distância máxima de 2,0 Å. Valores de γ e da covariância entre as séries ($\text{cov}[D,W]$, sem multiplicação da série DIE por γ), com o coeficiente de correlação entre parênteses.

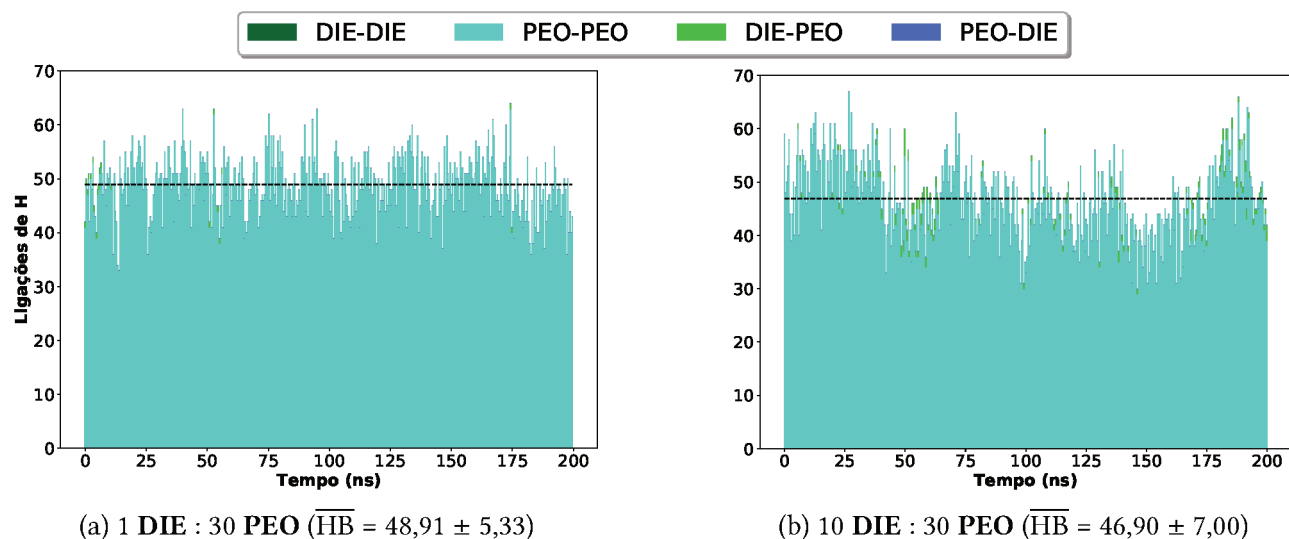


Figura 60 – Quantidade total de ligações de hidrogênio nos 200 ns finais das simulações com concentração fixa de PEO, colorida com os tipos de interação que a compõem. Valor médio representado pela linha preta tracejada (\overline{HB}), com desvio padrão na legenda. HBs DIE–DIE em verde escuro, PEO–PEO em ciano, DIE–PEO em verde claro e PEO–DIE em azul (onde a primeira molécula definida possui os átomos aceitadores, e a segunda os doadores de HB envolvidos).

A fim de compreender melhor a interação entre PEO e DIE, as ligações de hidrogênio nos 200 ns finais das simulações foram contabilizadas e dispostas nos gráficos da Figura 60, sendo coloridas por seus diferentes tipos. A maior contribuição para as HBs formadas em todas as simulações é a formada entre as moléculas de polímero. A interação intermolecular do DIE apresenta um caráter dispersivo, corroborando o observado nas distribuições de carga RESP e MEPS, já que não são observadas ligações de hidrogênio DIE–DIE.

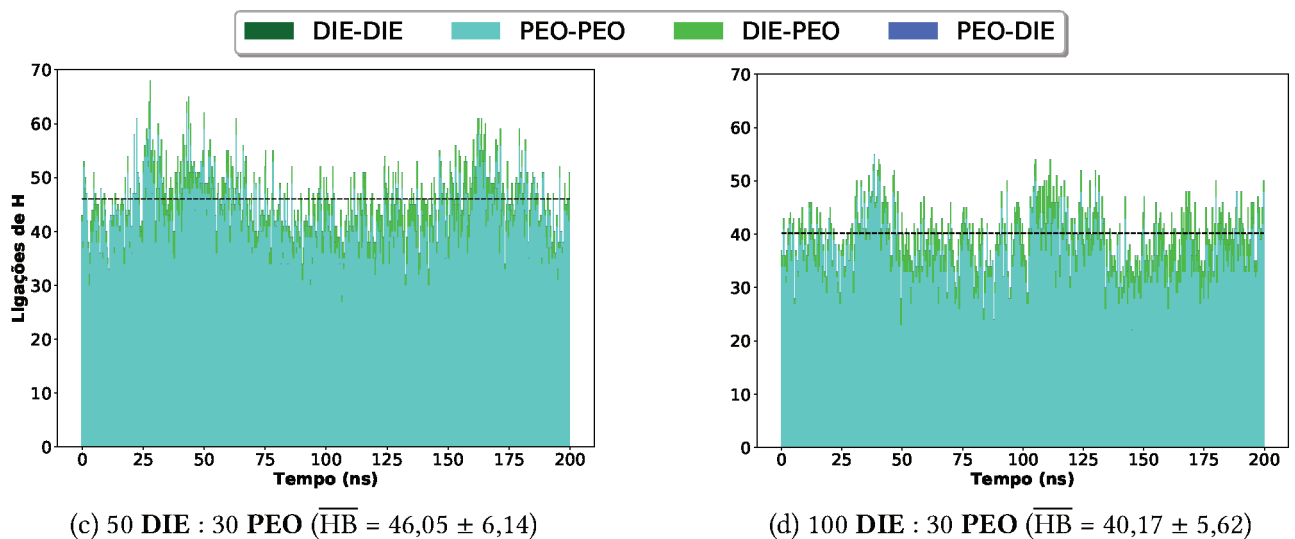


Figura 60 (cont.) – Quantidade total de ligações de hidrogênio nos 200 ns finais das simulações com concentração fixa de **PEO**, colorida com os tipos de interação que a compõem. Valor médio representado pela linha preta tracejada (\overline{HB}), com desvio padrão na legenda. HBs **DIE–DIE** em verde escuro, **PEO–PEO** em ciano, **DIE–PEO** em verde claro e **PEO–DIE** em azul (onde a primeira molécula definida possui os átomos aceitadores, e a segunda os doadores de HB envolvidos).

A pequena quantidade de HBs entre polímero e pesticida se dá pelo **DIE** conferindo os átomos aceitadores de HB, e que são numericamente muito inferiores aos possíveis átomos aceitadores de HB presentes no **PEO**. A partir destes resultados é possível inferir que a adsorção plena do **DIE** no polímero se dá por um efeito hidrofóbico, haja vista sua baixa solubilidade em água. Devido a baixa quantidade de HBs estabelecidas entre **DIE–PEO**, a interação entre ambos também é estabilizada por efeitos dispersivos, em interações entre as cadeias carbônicas de ambos, concordando com as considerações feitas a respeito dos MEPs.

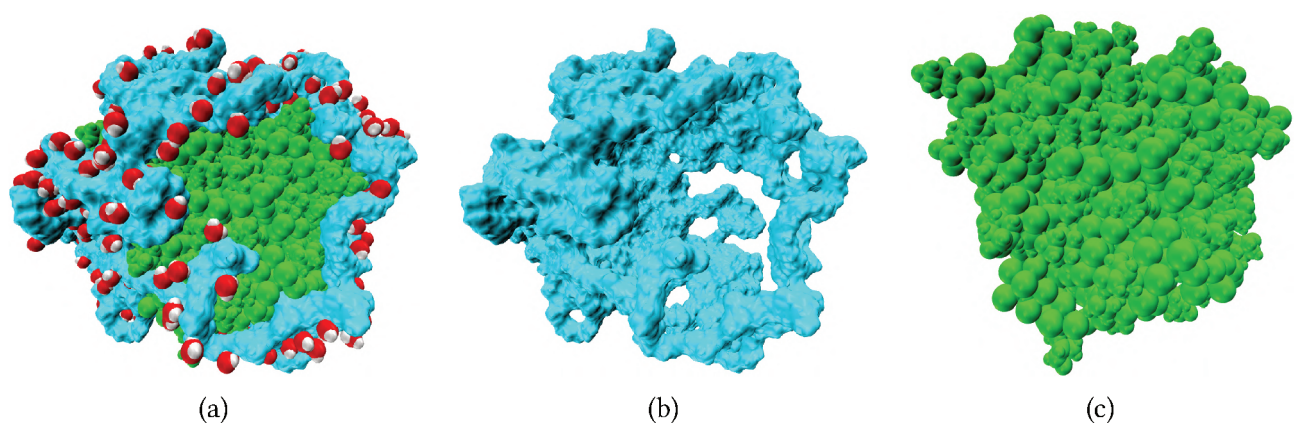


Figura 61 – Conformação nos 350 ns da simulação com 100 **DIE** : 30 **PEO**. Águas da primeira camada de solvatação, superfície formada pelo polímero (em ciano) e agregado de **DIE** (em verde). Demais águas foram omitidas para melhor visualização.

Com o aumento da concentração de **DIE** nas caixas, a quantidade de ligações de hidrogênio formadas é diminuída em até 18% (da caixa com 1 para 100 moléculas de **DIE**). Se as interações do polímero com as águas de sua primeira camada de solvatação não são impactadas na presença deste pesticida (ilustradas na conformação adotada no final

da simulação 100 **DIE** : 30 **PEO**, Figura 61a), isto se dá de modo mais expressivo nas interações intermoleculares do **PEO**. Cavidades ainda maiores são formadas (Figura 61b) a fim de comportar o agregado de **DIE** (Figura 61c).

Analisando os átomos envolvidos nas ligações de hidrogênio entre polímero e pesticida, estas se dão unicamente através das interações representadas na Figura 62. Estas envolvem o átomo de oxigênio do grupo epóxido no **DIE**, e os grupos **n–hn** da ureia e **QH–ho** na extremidade do polímero. Já as interações entre moléculas de **PEO** ocorrem da mesma forma em todas as simulações, como foram analisadas previamente.

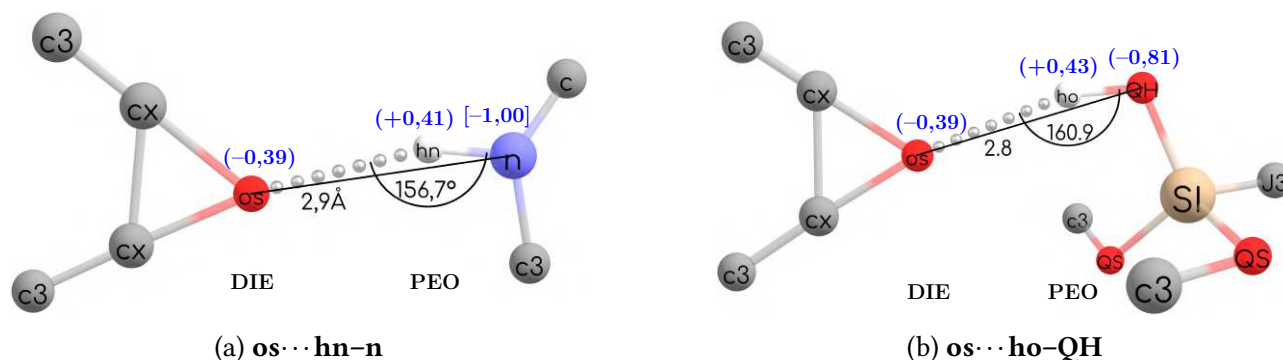


Figura 62 – Representação simplificada das principais ligações de hidrogênio entre **DIE**–**PEO**, com distâncias médias entre átomo doador (D) e aceitador (A) de HB, em Å, ângulo médio entre D–H–A, em graus, e cargas RESP de tais átomos entre parênteses em azul (entre colchetes para valor médio).

Analisando todas as simulações, é possível verificar que o **PEO**, quando em quantidade suficiente para emaranhar-se, apresenta capacidade de interagir com os três pesticidas testados, como exemplificado pelas conformações finais adotadas pelas simulações contendo 50 moléculas de pesticida e 30 de **PEO**, na Figura 63. Devido a natureza química destes compostos ser bem diferente (ilustradas inicialmente pelos MEPs), as interações evidenciadas foram diferentes.

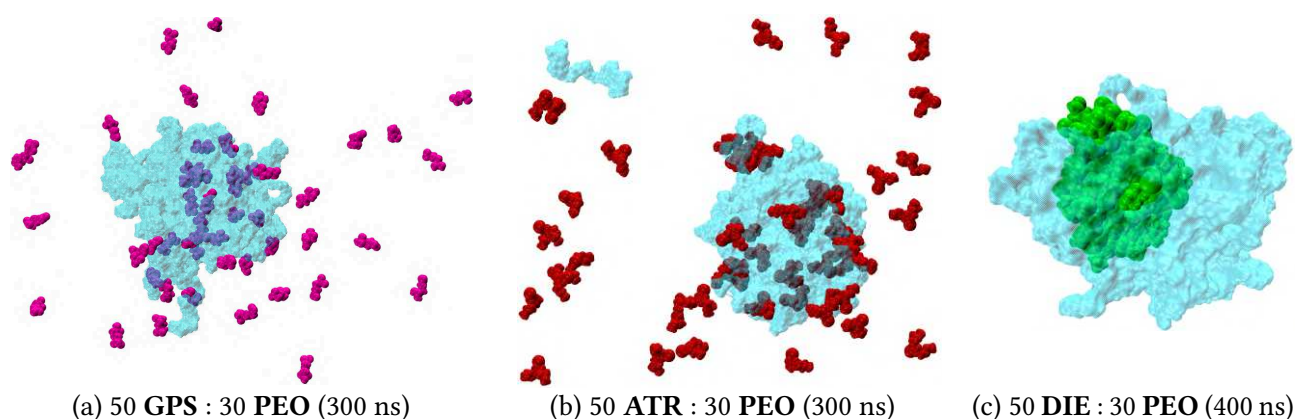


Figura 63 – Conformações finais das simulações contendo 50 pesticidas e 30 moléculas de **PEO**.

Devido a maior solubilidade que o glifosato possui, este consegue se manter disperso em solução, mas mesmo assim, estabelece ligações de hidrogênio com o polímero de modo significativo. A Atrazina tem comportamento similar ao evidenciado nas simulações com Glifosato, sendo que ambas apresentam adsorção parcial no emaranhado de 30 moléculas do polímero. Uma vez que a **ATR** tem menos sítios disponíveis para ligação de

hidrogênio, estas são menos estabelecidas ao se comparar com as simulações envolvendo o **GPS**, e apresentam porcentagens de adsorção um pouco inferiores. Enquanto as ligações de hidrogênio tem papel significativo na interação entre polímero e os dois pesticidas mencionados acima, com Dieldrin, o efeito hidrofóbico é a força motriz para que todas as moléculas sejam inseridas na cavidade do polímero. Deste modo, a aplicação proposta do **PEO** para remoção de agrotóxicos é promissora e a versatilidade observada frente aos diferentes pesticidas analisados é uma característica muito interessante, e que sugere novos estudos tanto teóricos como experimentais.

REFERÊNCIAS

- [1] BRITO, L. T. d. L.; SILVA, A. d. S.; PORTO, E. R. *Disponibilidade de água e a gestão dos recursos hídricos.*; Embrapa Semi-Árido, 2007; In: BRITO, L. T. de L.; MOURA, M. S. B. de; GAMA, G. F. B. (Ed.). *Potencialidades da água de chuva no semi-árido brasileiro.* Petrolina: Embrapa Semi-Árido, 2007.
- [2] FERRARI, A. *Agrotóxicos: a praga da dominação.*; Mercado Aberto: Porto Alegre, 1985.
- [3] PERES, F.; MOREIRA, J. C. *É veneno ou é remédio?: agrotóxicos, saúde e ambiente*; Editora Fiocruz: Rio de Janeiro, 2003.
- [4] da Silva, M. R.; de Campos, A. C. E.; Bohm, F. Z. *SaBios: Rev. Saúde e Biol.* **2013**, *8*, p.46–58.
- [5] Bortoluzzi, E. C.; Rheinheimer, D. S.; Gonçalves, C. S.; Pellegrini, J. B. R.; Zanella, R.; Copetti, A. C. C. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2006**, *10*, 881–887.
- [6] Ribas, P. P.; Matsumura, A. T. S. *Revista Liberato* **2009**, *10*, 149–158.
- [7] Dellamatrice, P. M.; Monteiro, R. T. R. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2014**, *18*, 1296–1301.
- [8] OLIVEIRA JR, R. *Reunião de Pesquisadores em Controle de Plantas Daninhas nos Cerrados*; Embrapa Arroz e Feijão: Goiânia, GO, 2002; Vol. 14; pp 27– 57, Anais.
- [9] PLIMMER, J. *Dissipation of pesticides in the environment.*; John Wiley & Sons: New York, 1992; In: SCHNOOR, J.L. (ed.). *Fate of pesticides and chemicals in the environment*, p.79-90.
- [10] VALARINI, P. J.; NARDO, E. A. B. d.; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, C. J. A.; CASTRO, V. L. S. S. d. *Dinâmica e efeitos de agrotóxicos no meio ambiente.*; Embrapa Meio Ambiente, 2003; In: FREIRE, F. das C. O.; CARDOSO, J. E.; VIANA, F. M. P. (Ed.). *Doenças de fruteiras tropicais de interesse agroindustrial.* Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2003. 687 p. p. 625-687.
- [11] da Silva, J. M.; dos Santos, J. R. *Oecologia Brasiliensis* **2007**, *11*, 565–573.
- [12] de Lourdes Fernandes Neto, M.; de Novaes Sarcinelli, P. *Engenharia Sanitaria e Ambiental* **2009**, *14*, 69–78.
- [13] Levantamento do MPSC aponta que 22 municípios do estado recebem água com agrotóxicos. 2019; <https://www.mpsc.mp.br/noticias/levantamento-do-mpsc-aponta-que-22-municipios-do-estado-recebem-agua-com-agrotoxicos>, Acesso em 25 de junho de 2019.
- [14] Karabelas, A.; Plakas, K. *Herbicides, Theory and Applications*; InTech, 2011.
- [15] Carneiro, F. *Dossie ABRASCO : um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde*; Escola Politecnica de Saude Joaquim Venancio Expressao Popular: Rio de Janeiro, 2015.

- [16] Commission, E. EU Pesticides database. 2014; <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.selection&language=EN>, Acesso em 9 de junho de 2019.
- [17] Mostafalou, S.; Abdollahi, M. *Archives of Toxicology* **2016**, *91*, 549–599.
- [18] Eller, J. Governo federal libera mais 42 agrotóxicos no Brasil e amplia recorde desde a posse de Bolsonaro. 2019; <https://oglobo.globo.com/sociedade/governo-federal-libera-mais-42-agrotoxicos-no-brasil-amplia-recorde-desde-posse-de-bolsonaro-23760869>, Acesso em 25 de junho de 2019.
- [19] Shawaqfeh, A. T.; Momani, F. A. A. *Solar Energy* **2010**, *84*, 1157–1165.
- [20] Shukla, O. P. *Pesticides, man and biosphere*; APH Pub: New Delhi, 1998.
- [21] Zhang, Y.; Pagilla, K. *Desalination* **2010**, *263*, 36–44.
- [22] Peng, X.; Li, Y.; Luan, Z.; Di, Z.; Wang, H.; Tian, B.; Jia, Z. *Chemical Physics Letters* **2003**, *376*, 154–158.
- [23] Boussahel, R.; Bouland, S.; Moussaoui, K.; Montiel, A. *Desalination* **2000**, *132*, 205–209.
- [24] Humbert, H.; Gallard, H.; Suty, H.; Croué, J.-P. *Water Research* **2008**, *42*, 1635–1643.
- [25] Ioannidou, O. A.; Zabaniotou, A. A.; Stavropoulos, G. G.; Islam, M. A.; Albanis, T. A. *Chemosphere* **2010**, *80*, 1328–1336.
- [26] Gupta, V.; Gupta, B.; Rastogi, A.; Agarwal, S.; Nayak, A. *Water Research* **2011**, *45*, 4047–4055.
- [27] Xiao, G.; Wen, R. *Fluid Phase Equilibria* **2016**, *411*, 1–6.
- [28] Wang, L. *Waste treatment in the process industries*; CRC/Taylor & Francis: Boca Raton, FL, 2006.
- [29] Bakouri, H. E.; Morillo, J.; Usero, J.; Ouassini, A. *Journal of Hydrology* **2008**, *353*, 335–342.
- [30] Molina, E. F.; Parreira, R. L. T.; Faria, E. H. D.; de Carvalho, H. W. P.; Caramori, G. F.; Coimbra, D. F.; Nassar, E. J.; Ciuffi, K. J. *Langmuir* **2014**, *30*, 3857–3868.
- [31] Kyriakopoulos, G.; Doulia, D.; Anagnostopoulos, E. *Chemical Engineering Science* **2005**, *60*, 1177–1186.
- [32] Kyriakopoulos, G.; Doulia, D. *Separation & Purification Reviews* **2006**, *35*, 97–191.
- [33] de Oliveira, L. K.; Moura, A. L. A.; Barbosa, V.; Parreira, R. L. T.; Banegas, R. S.; Caramori, G. F.; Ciuffi, K. J.; Molina, E. F. *Environmental Science and Pollution Research* **2017**, *24*, 18421–18433.
- [34] Chaker, J. A.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; Dahmouche, K.; Briois, V.; Judeinstein, P. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 744–757.
- [35] Barbosa, P. C.; Silva, M. M.; Smith, M. J.; Gonçalves, A.; Fortunato, E.; Nunes, S. C.; de Zea Bermudez, V. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 1002–1009.

- [36] Molina, E. F.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Blanchandin, S.; Briois, V. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 3461–3466.
- [37] Molina, E. F. Matrizes híbridas siloxano-poliéter para liberação controlada de fármacos. Ph.D. thesis, Universidade Estadual Paulista – Instituto de Química, 2010.
- [38] Relatórios de comercialização de agrotóxicos. 2019; <https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>, Acesso em 9 de junho de 2019.
- [39] Hertfordshire, U. O. PPDB A to Z Index. 2019; <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/atoz.htm>, Acesso em 9 de junho de 2019.
- [40] Ministério da Saúde, S. d. V. e. S. Portaria n o 2.914, de 12 de dezembro de 2012. Dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União, 2011.
- [41] Ministério da Saúde, PORTARIA Nº 329, DE 02 DE SETEMBRO DE 1985. 2015; http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/mapa_gm/1985/prt0329_02_09_1985.html, Acesso em 9 de junho de 2019.
- [42] Relatórios de comercialização de agrotóxicos. <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>, Acesso em 9 de junho de 2019.
- [43] Monografias autorizadas - Anvisa. <http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas>, Acesso em 10 de outubro de 2017.
- [44] Ministério de Estado da Saúde, Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de Setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Diário Oficial da União, 2017; http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html.
- [45] SOUZA, M. A. D. RISCO DE CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA POR GLIFOSATO: Validação do modelo A.R.C.A. em uma lavoura de soja no entorno do Distrito Federal. Ph.D. thesis, UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, 2014; FACULDADE DE TECNOLOGIA, DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL.
- [46] de Amarante Junior, O. P.; dos Santos, T. C. R.; Brito, N. M.; Ribeiro, M. L. *Quim. Nova* **2002**, *25*, 589–593.
- [47] Graymore, M.; Stagnitti, F.; Allinson, G. *Environment International* **2001**, *26*, 483–495.
- [48] Bergamasco, A. M. D. D.; Sékula, C.; Daniel, M. H. B.; Queiroz, F. B.; Cabral, A. R. *Cad. Saúde Colet.* **2011**, *19*, 479–86, Rio de Janeiro.
- [49] Informações toxicológicas – Laboratórios. <http://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/servicos/informacoes-toxicologicas/>, Acesso em 10 de outubro de 2017.

- [50] técnica CETESB, E. *Valores de Referência de Toxicidade para a Saúde Humana, 1: Aldrin, dieldrin e endrin*; CETESB: São Paulo, 2008.
- [51] BINDER, K. *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*; Oxford University Press, 1995.
- [52] Ahmed, A. A.; Leinweber, P.; Kühn, O. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20*, 1531–1539.
- [53] Frigini, E. N.; Cascales, J. L.; Porasso, R. D. *Chemistry and Physics of Lipids* **2018**, *213*, 111–117.
- [54] Geitner, N. K.; Zhao, W.; Ding, F.; Chen, W.; Wiesner, M. R. *Environmental Science & Technology* **2017**, *51*, 8396–8404.
- [55] Cosoli, P.; Fermeglia, M.; Ferrone, M. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* **2009**, *19*, 72–87.
- [56] Aggarwal, V.; Li, H.; Teppen, B. J. *Environmental Toxicology and Chemistry* **2006**, *25*, 392.
- [57] Mokhtar, M. S.; Suliman, F. O.; Elbashir, A. A. *Journal of Molecular Structure* **2019**, *1179*, 161–170.
- [58] Brady, J. R. R. J. W., James E.; Holum *Química - A Matéria e Suas Transformações*, 5th ed.; LTC, 2009; Vol. 1.
- [59] Sitangshu Bikas Santra, P. R. e. *Computational Statistical Physics: Lecture Notes, Guwahati SERC School*; Texts and Readings in Physical Sciences; Hindustan Book Agency, 2011.
- [60] Clifford Dykstra, K. K. G. S., Gernot Frenking *Theory and applications of computational chemistry : the first forty years*; Elsevier: Amsterdam Boston, 2005.
- [61] Vlachakis, D.; Bencurova, E.; Papangelopoulos, N.; Kossida, S. *Advances in Protein Chemistry and Structural Biology*; Elsevier, 2014; pp 269–313.
- [62] Adcock, S. A.; McCammon, J. A. *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 1589–1615.
- [63] Gelpi, J.; Hospital, A.; Goñi, R.; Orozco, M. *Advances and Applications in Bioinformatics and Chemistry* **2015**, 37.
- [64] González, M. *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **2011**, *12*, 169–200.
- [65] AMBER 2016. University of California: San Francisco, 2016.
- [66] Wang, J.; Wolf, R. M.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A.; Case, D. A. *Journal of Computational Chemistry* **2004**, *25*, 1157–1174.
- [67] Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L. *The Journal of Chemical Physics* **1983**, *79*, 926–935.
- [68] Debye, P. *Mathematische Annalen* **1909**, *67*, 535–558.
- [69] Debye, P. *The collected papers of Peter J.W. Debye*; Ox Bow Press: Woodbridge, Conn, 1988.

- [70] McQuarrie, D. *Molecular thermodynamics*; University Science Books: Sausalito, Calif, 1999.
- [71] McQuarrie, D. *Statistical mechanics*; University Science Books: Sausalito, Calif, 2000.
- [72] Davidchack, R. L.; Handel, R.; Tretyakov, M. V. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 234101.
- [73] Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *81*, 3684–3690.
- [74] Swope, W. C.; Andersen, H. C.; Berens, P. H.; Wilson, K. R. *The Journal of Chemical Physics* **1982**, *76*, 637–649.
- [75] Miyamoto, S.; Kollman, P. A. *Journal of Computational Chemistry* **1992**, *13*, 952–962.
- [76] Haile, J. M. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*; Wiley-Interscience, 1997.
- [77] Darden, T.; York, D.; Pedersen, L. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 10089–10092.
- [78] Sun, H.; Ren, P.; Fried, J. *Computational and Theoretical Polymer Science* **1998**, *8*, 229–246.
- [79] Lopes, P. E. M.; Murashov, V.; Tazi, M.; Demchuk, E.; MacKerell, A. D. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 2782–2792.
- [80] Cygan, R. T.; Liang, J.-J.; Kalinichev, A. G. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 1255–1266.
- [81] Emami, F. S.; Puddu, V.; Berry, R. J.; Varshney, V.; Patwardhan, S. V.; Perry, C. C.; Heinz, H. *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 2647–2658.
- [82] Petrov, D.; Margreitter, C.; Grandits, M.; Oostenbrink, C.; Zagrovic, B. *PLoS Computational Biology* **2013**, *9*, e1003154.
- [83] ATB – Automated Topology Builder and Repository. <https://atb.uq.edu.au/index.py?tab=about>, Acesso em 16 de julho de 2018.
- [84] Abraham, M. J.; Murtola, T.; Schulz, R.; Páll, S.; Smith, J. C.; Hess, B.; Lindahl, E. *SoftwareX* **2015**, *1-2*, 19–25.
- [85] Blowing Up - Gromacs. <http://www.gromacs.org/Documentation/Terminology/BlowingUp>, Acesso em 16 de julho de 2018.
- [86] AMBER GPU Benchmarks. <http://ambermd.org/gpus/benchmarks.htm>, Acesso em 16 de julho de 2018.
- [87] Hopfinger, A. J.; Pearlstein, R. A. *Journal of Computational Chemistry* **1984**, *5*, 486–499.
- [88] van Gunsteren, W. F., Weiner, P. K., Wilkinson, A. J., Eds. *Computer Simulation of Biomolecular Systems*; Springer Netherlands, 1997.
- [89] Betz, R. M.; Walker, R. C. *Journal of Computational Chemistry* **2014**, *36*, 79–87.

- [90] Cheatham, T. E.; Cieplak, P.; Kollman, P. A. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics* **1999**, *16*, 845–862.
- [91] Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [92] Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1971**, *54*, 724–728.
- [93] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1972**, *56*, 2257–2261.
- [94] Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theoretica Chimica Acta* **1973**, *28*, 213–222.
- [95] Hariharan, P.; Pople, J. *Molecular Physics* **1974**, *27*, 209–214.
- [96] Gordon, M. S. *Chemical Physics Letters* **1980**, *76*, 163–168.
- [97] Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1982**, *77*, 3654–3665.
- [98] Binning, R. C.; Curtiss, L. A. *Journal of Computational Chemistry* **1990**, *11*, 1206–1216.
- [99] Blaudeau, J.-P.; McGrath, M. P.; Curtiss, L. A.; Radom, L. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *107*, 5016–5021.
- [100] Rassolov, V. A.; Pople, J. A.; Ratner, M. A.; Windus, T. L. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *109*, 1223–1229.
- [101] Rassolov, V. A.; Ratner, M. A.; Pople, J. A.; Redfern, P. C.; Curtiss, L. A. *Journal of Computational Chemistry* **2001**, *22*, 976–984.
- [102] Roothaan, C. C. J. *Reviews of Modern Physics* **1951**, *23*, 69–89.
- [103] Gaussian 09, Revision C.01. Gaussian, Inc: Wallingford CT, 2016.
- [104] Wang, J.; Wang, W.; Kollman, P. A.; Case, D. A. *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **2006**, *25*, 247–260.
- [105] Bruno, I. J.; Cole, J. C.; Edgington, P. R.; Kessler, M.; Macrae, C. F.; McCabe, P.; Pearson, J.; Taylor, R. *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **2002**, *58*, 389–397.
- [106] Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. *Journal of Applied Crystallography* **2006**, *39*, 453–457.
- [107] Frisch, M. J.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A. *Chemical Physics Letters* **1990**, *166*, 275–280.
- [108] Adamo, C.; Barone, V. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [109] Binning, R. C.; Curtiss, L. A. *Journal of Computational Chemistry* **1990**, *11*, 1206–1216.
- [110] Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297.
- [111] Weigend, F. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 1057.

- [112] Dunning, T. H. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [113] Woon, D. E.; Dunning, T. H. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 1358–1371.
- [114] Walker MD Lab Tutorials - Paramfit. <http://ambermd.org/tutorials/advanced/tutorial23/index.html>, Acesso em 23 de julho de 2018.
- [115] GitHub - alexamist/confit: Script for parameterizing single molecules using Paramfit and other tools. <https://github.com/alexamist/confit>, Acesso em 16 de maio de 2019.
- [116] W, H.; A, D.; K, S. *J Mol Graph Model* **1996**, *33*–38.
- [117] Gotoh, K. *Particulate Morphology*; Elsevier, 2012; pp 37–59.
- [118] VMD-L Mailing List: newcontacts.tcl. <https://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/maillinglist/vmd-l/5681.html>, Acesso em 7 de junho de 2019.
- [119] ichi Suyama, K.; Nakatsuka, T.; Gunji, T.; Abe, Y. *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 2028–2035.
- [120] Leitor de qr code / Leitor de código de barra – Apps no Google Play. 2019; <https://play.google.com/store/apps/details?id=tw.mobileapp.qrcode.banner>, Acesso em 8 de junho de 2019.
- [121] QR code & codigo de barras – Apps no Google Play. 2019; <https://play.google.com/store/apps/details?id=com.apple.qrcode.reader>, Acesso em 8 de junho de 2019.
- [122] QR code Reader for iPhone. 2019; <https://apps.apple.com/br/app/qr-reader-for-iphone/id368494609>, Acesso em 8 de junho de 2019.
- [123] Gilli, G. *The nature of the hydrogen bond : outline of a comprehensive hydrogen bond theory*; Oxford University Press: Oxford New York, 2009.
- [124] Steinbrecher, T.; Latzer, J.; Case, D. A. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2012**, *8*, 4405–4412.
- [125] Mukaka, M. *Malawi Med. J.* **2012**, *24*, 69.
- [126] Is the bash function \$RANDOM supposed to have an uniform distribution? 2019; <https://stackoverflow.com/questions/15939495/is-the-bash-function-random-supposed-to-have-an-uniform-distribution>, Acesso em 5 de junho de 2019.

APÊNDICE A – DETALHES DA PARAMETRIZAÇÃO

PROCEDIMENTO DE PARAMETRIZAÇÃO DO PARAMFIT

Baseando-se no tutorial do Paramfit,¹¹⁴ a amostragem era realizada com o auxílio de dois *scripts* disponíveis do próprio tutorial. No primeiro (*gen_conformers.sh*), são definidos manualmente os nomes atômicos* dos átomos envolvidos nos termos que se deseja parametrizar (distâncias e ângulos de ligação e/ou torções – uma vez que todos eles poderiam variar simultaneamente durante a amostragem). Através da função interna do *bash*, chamada *\$RANDOM*, são gerados valores aleatórios para estes termos, de modo que as distâncias de ligação possam variar entre 0,5 e 3,5 Å, os ângulos de ligação entre 10 e 180° e diedrais entre 0 e 180°. Já a quantidade de conformações predefinida pelo *script* é de 200 geometrias, entretanto, todos estes valores podem ser modificados manualmente. Por meio da função *Impose* que o programa LEaP (inclusive no pacote AMBER) possui, estes valores aleatórios são impostos nos termos desejados da geometria do fragmento e as conformações geradas. A seguir, o outro *script* (*prune_conformers.sh*), é utilizado para avaliar as conformações geradas quanto a suas energias – calculadas com MM pelo Paramfit – e, se forem superiores a 2000 kcal mol⁻¹, são removidas do conjunto amostral. Este valor de corte também pode ser modificado manualmente no *script*. Então, o Paramfit é usado para gerar os *inputs* para o cálculo da energia das conformações em um *software* de mecânica quântica (há suporte para os programas ADF, GAMESS e Gaussian, sendo este último o utilizado no presente trabalho). Uma vez realizados estes cálculos de ponto simples, o Paramfit deve ser executado para derivar o valor de K relativo aos conjuntos de energia obtidos, e por fim, é novamente utilizado para realizar o ajuste dos parâmetros – que podem ser refinados a partir de uma estimativa inicial, ou serem gerados sem referência prévia.

Como primeira dificuldade enfrentada neste procedimento, uma enorme demanda de modificação manual dos arquivos, conferindo inúmeras fontes de erro durante a parametrização, mesmo com o auxílio dos dois *scripts*. A definição dos nomes atômicos no primeiro *script*, por exemplo, pode ser problemática a depender do tamanho do fragmento que se está parametrizando, e que também pode ser confundida com as definições de tipos atômicos. Como estes não são reconhecidos pelo LEaP, os termos não são impostos com os valores aleatórios gerados, e por tanto, a amostragem do parâmetro geométrico não ocorre.

CONFFIT

O programa *Conffit*¹¹⁵ foi escrito de modo a unificar o processo de geração das conformações e ajuste dos parâmetros. Para iniciar a parametrização são necessários apenas o arquivo de entrada para o programa (*confit.in*, que contém as definições do procedimento), o arquivo *mol2* (que contém coordenadas, cargas, conectividade, nomes e tipos atômicos) e *frmod* (que descreve os parâmetros ligados e não ligados, onde devem ser designados os que se deseja parametrizar) do fragmento. A tela de ajuda do algoritmo esta ilustrada na Figura Apêndice A1.

***Nomes atômicos** são máscaras únicas que diferenciam cada um dos átomos da molécula, sendo de escolha arbitrária. Já os **tipos atômicos** são utilizados para designar uma classe de átomos equivalentes, descritos com os mesmos parâmetros pelo campo de força, e.g.: uma molécula de etano possui 2 carbonos alifáticos com hibridização sp³, designados no GAFF pelo tipo atômico **c3**, e por nomes atômicos como **C1** e **C2**.

```

alechania@alexa:~$ ./conffit.sh -h
Help conffit.sh:
  Use -V option for verbose mode
  Use -D option for direct mode

1st) Generate conformations with Conforma, using -C option;
    files needed: mol2name.mol2, mol2name.frcmod, conffit.in
    usage: ./conffit.sh -C -i conffit.in -m mol2name -r RES [residue name]

Or:
Generate conformations running a rigid PES scan in Gaussian;
see example in github.com/alexamist/conffit

2nd) Run QM inputs in Gaussian, put outputs in qm_outs directory;

3rd) Run Fitting with -F option;
    files needed: RES.prmtop, RES_valid_structures.mdcrd, qm_outs/RES*.out, conffit.in
    usage: ./conffit.sh -F -i conffit.in -r RES [residue name]

Or:
Run Gausscan with -G option;
    files needed: mol2name.mol2, mol2name.frcmod, conffit.in, RES_scan.out [out of rigid PES scan]
    usage: ./conffit.sh -G -i conffit.in -m mol2name -r RES [residue name]
*obabel is necessary

4th) Visualise structure quality with Scatterplots, using -S option;
    files needed: RES.prmtop, RES_valid_structures.mdcrd, prms.in, energy_qm_RES.dat
    usage: ./conffit.sh -S -r RES [residue name]
*in verbose mode, the plot will be shown, so gnuplot is necessary

Visualise torsional barrier profile, using -T option;
    files needed: guess.frcmod, fitted.frcmod
    usage: ./conffit.sh -T -d c3-c3-c3-hc [dihedral] -g guess.frcmod -p fitted.frcmod
*in verbose mode, the plot will be shown, so python is necessary

```

Figura A1 – Mensagem de ajuda do programa *Conffit*, ao utilizar a opção *-h*.

Mesmo certificando-se que não haviam erros aleatórios durante o procedimento, devido sua automatização, a maior problemática envolveu o ajuste ruim dos termos parametrizados. Os valores de R^2 para o ajuste simultâneo de alguns termos do fragmento mantinham-se sempre entre 0,1 e 0,5. Mesmo aumentando muito o número de geometrias amostrando os termos (de 200 até 3000), o ajuste dos parâmetros não apresentava melhora significativa (oscilando entre os mesmos resultados de R^2 obtido previamente). Como a qualidade do ajuste é reflexo da amostragem adequada do parâmetro desejado ao longo de toda a oscilação simulada com as geometrias QM, a eficácia da amostragem realizada foi questionada. Todas as estratégias adotadas para superar os desafios enfrentados na parametrização (descritas aqui e a metodologia do Capítulo 4) foram implementadas no algoritmo *Conffit*, principalmente no que diz respeito a uma melhor amostragem das conformações.

Haja vista a escassez de literatura no que diz respeito as estratégias que podem ser adotadas, as melhorias do procedimento aqui descritas contaram com o auxílio do artigo de Hopfinger e Pearlstein,⁸⁷ o capítulo do livro de van Gunsteren et al.,⁸⁸ comunicação dos problemas enfrentados para diversos pesquisadores, tanto usuários como desenvolvedores do AMBER, bem como tentativa e erro.

O primeiro diagnóstico da ineficácia das amostragem se deu utilizando a função *Scatterplots* do Paramfit, para acompanhar a quantidade de conformações amostrando cada valor do termo. Foi constatado que, principalmente nos extremos desejados para os parâmetros, poucas ou nenhuma estrutura era gerada. Isso levantou dúvidas a respeito da distribuição que a função $\$RANDOM$ gera, e de fato, não se trata de uma distribuição uniforme, mas normal.¹²⁶ Deste modo, há uma menor a probabilidade em amostrar tais extremos, impactando a qualidade da amostragem. Duas novas estratégias de amostragem foram incluídas no programa escrito, uma que se baseia em valores sendo gerados ao longo de toda extensão da oscilação a uma variação constante, escolhida pelo usuário.

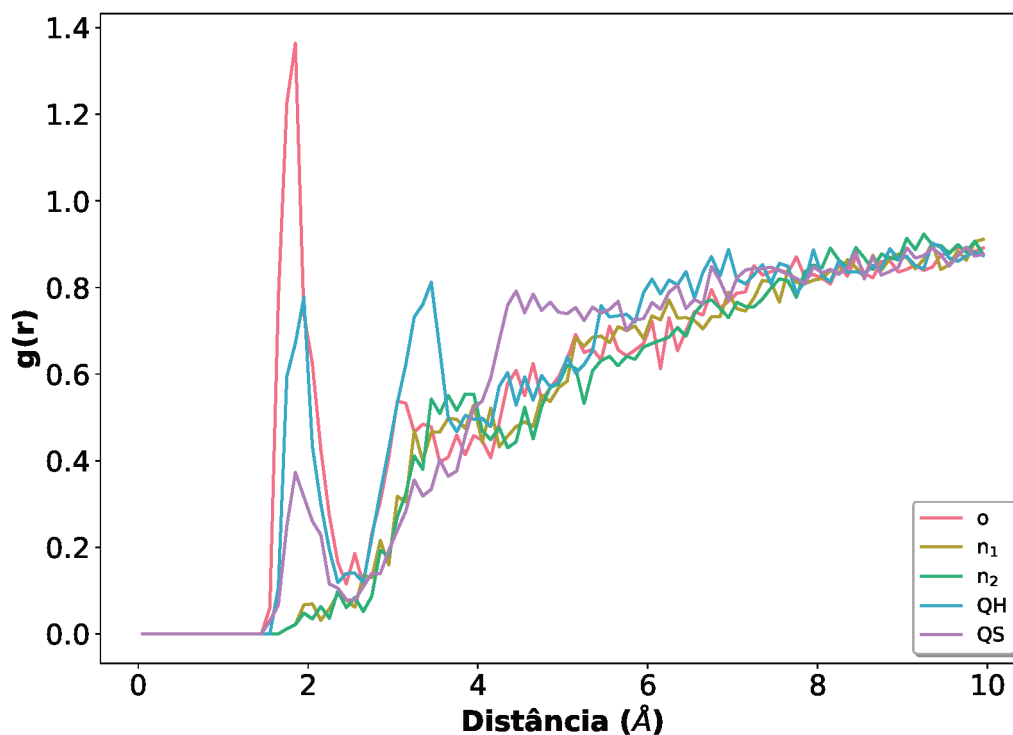
Este método foi empregado no ajuste do parâmetro reportado na Figura 9b, uma vez que as estruturas amostraram corretamente ao longo de toda a oscilação (as conformações de 1 à N correspondem a valores crescentes do ângulo parametrizado). Outra estratégia, implementada mais tarde, envolve a realização de um *scan* rígido da superfície de energia potencial com o *software* Gaussian. Nele, qualquer termo ligado pode ser oscilado de modo automatizado pelo programa, entre valores escolhidos pelo usuário. É denominado rígido por envolver apenas a realização de cálculos de ponto simples, sem a otimização geométrica de cada conformação gerada. Assim, as energias QM são extraídas deste cálculo, uma vez que a oscilação de alguns termos – gerados aleatoriamente ou pela varredura com passo fixo – não eram imposta pelo LEaP. Este termo sem amostragem, ao estar entre o ajuste simultâneo de outros termos ligados, comprometia o ajuste dos demais, resultando em valores de R^2 muito baixos mesmo com elevada quantidade de conformações. Tal falha na ferramenta *impose* do LEaP foi reportada à comunidade do AMBER e é de causa desconhecida.

Também foi implementado no programa a função de visualização da barreira torcional, gerando gráficos comparando os parâmetros usados como chute inicial e após o ajuste (que gerou todas os gráficos da Figura 15). É importante que o perfil da barreira seja ser mantido, variando apenas em amplitude, uma vez que os grupos que a delineiam são mantidos. A partir destes diferentes modos de gerar as conformações da amostragem, de modo automatizado, fragmentando a molécula parametrizada, restringindo a janela de amostragem dos termos, que eram amostrados e ajustados individualmente (como descrito na sessão de metodologia do Capítulo 4), foi possível levar a cabo o procedimento de parametrização, com sucesso.

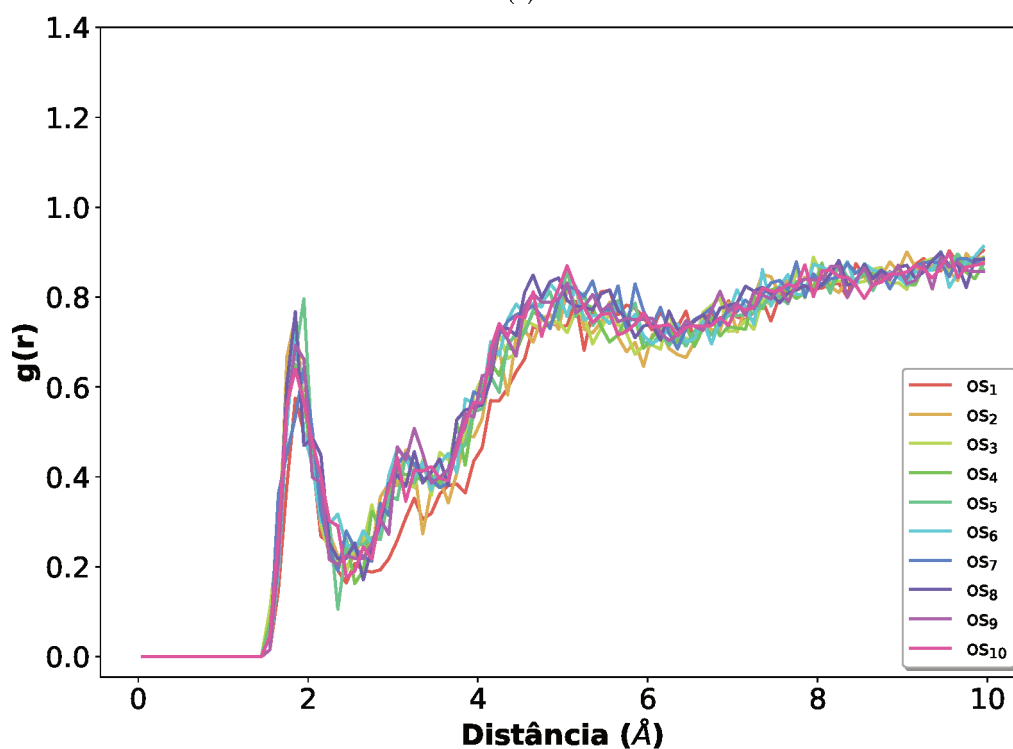
APÊNDICE B – RESULTADOS SUPLEMENTARES DAS SIMULAÇÕES

Tabela B1 – Ligações de Hidrogênio (HB) intra (**PEO-PEO_{intra}**) e intermoleculares (**PEO-PEO**) observadas na simulação com 1 e 30 **PEO**, no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A-D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A-H-D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

1 PEO												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
PEO-PEO_{intra}	os	hn	n	109	2,890	0,060	155,35	9,20	0,65	0,28	2,29	50,00
	o	hn	n	46	2,882	0,036	158,58	1,29	1,30	0,48	3,67	21,10
	os	ho	QH	34	2,770	0,110	156,76	8,67	0,48	0,09	0,92	15,60
	o	ho	QH	27	2,756	0,061	165,03	3,87	0,50	0,05	0,92	12,39
	QS	hn	n	20	2,861	0,091	156,12	5,90	0,47	0,03	0,92	9,17
	QH	hn	n	9	2,875	0,078	157,66	11,35	0,48	0,05	0,92	4,13
	QS	ho	QH	3	2,842	0,00	163,44	5,90	0,46	0,00	0,46	1,38
	QH	ho	QH	2	2,719	0,00	172,37	11,35	0,46	0,00	0,46	0,92
	n	hn	n	1	2,941	0,00	140,90	5,90	0,46	0,00	0,46	0,46
30 PEO												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
PEO-PEO_{intra}	os	hn	n	978	2,888	0,056	156,34	7,55	0,81	0,37	5,97	583,88
	o	ho	QH	571	2,727	0,075	163,07	5,21	1,55	1,71	9,55	340,89
	os	ho	QH	433	2,781	0,105	159,59	8,81	0,76	0,39	5,37	258,51
	QH	hn	n	339	2,883	0,052	155,67	7,48	0,85	0,48	6,57	202,39
	QS	hn	n	199	2,840	0,073	154,89	7,30	0,79	0,45	3,58	118,80
	o	hn	n	128	2,898	0,042	156,56	6,55	1,08	0,51	7,16	76,42
	QH	ho	QH	82	2,749	0,072	163,65	4,20	1,30	1,08	7,16	48,95
	n	ho	QH	41	2,873	0,089	157,41	11,13	0,67	0,18	1,19	24,48
	QS	ho	QH	24	2,754	0,068	159,74	8,97	0,74	0,25	1,79	14,33
PEO-PEO	os	hn	n	3612	2,890	0,055	157,11	7,06	0,87	0,41	8,36	2156,40
	o	hn	n	3388	2,877	0,040	158,13	5,00	1,28	0,55	9,55	2022,67
	o	ho	QH	2586	2,729	0,083	163,82	6,13	1,84	2,26	9,55	1543,87
	os	ho	QH	1974	2,777	0,099	160,49	8,52	0,86	0,63	8,96	1178,50
	QH	ho	QH	1094	2,776	0,085	163,64	5,98	1,19	0,77	7,76	653,13
	QH	hn	n	1055	2,890	0,056	158,19	6,67	0,89	0,46	7,16	629,85
	QS	hn	n	520	2,866	0,072	156,98	8,76	0,78	0,38	3,58	310,45
	QS	ho	QH	299	2,804	0,104	159,44	9,25	0,74	0,47	5,37	178,51
	n	ho	QH	50	2,870	0,084	157,27	11,30	0,65	0,16	1,19	29,85
n	hn	n	5	2,932	0,036	163,11	14,00	0,75	0,30	1,19	2,99	

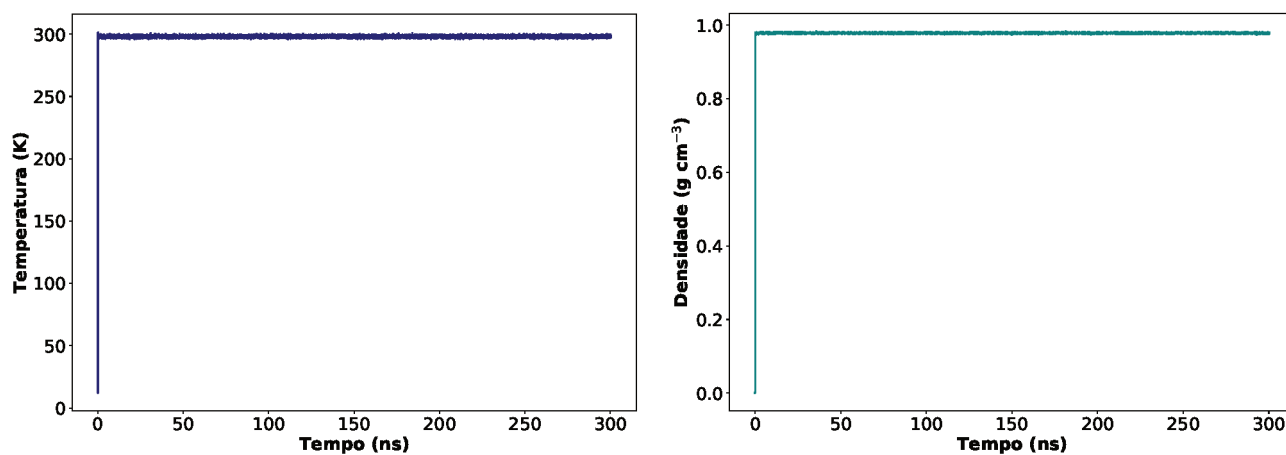


(a)

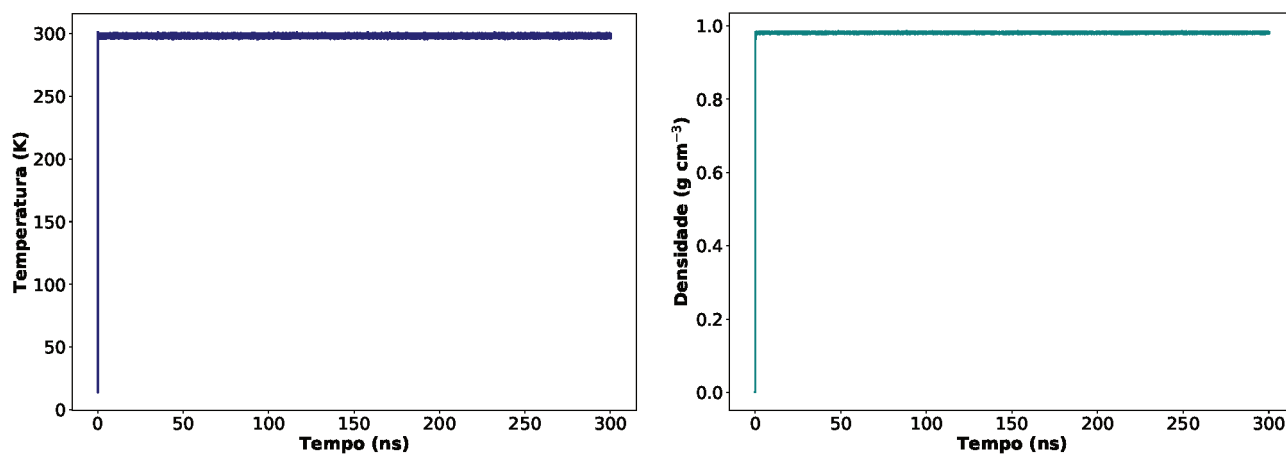


(b)

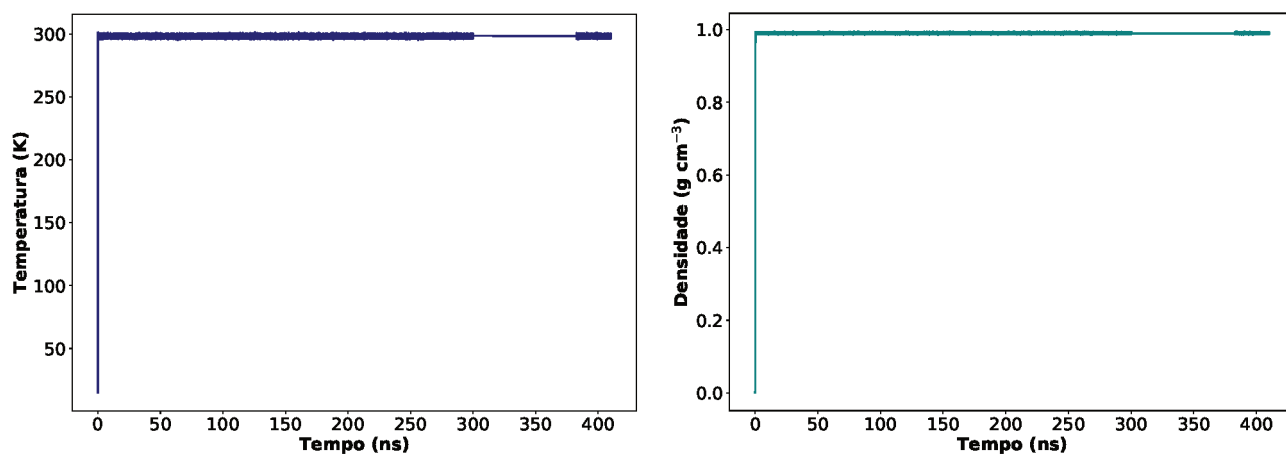
Figura B1 – Curvas de função de distribuição radial entre o hidrogênios da água e os átomos (a) das extremidades e (b) das unidades monoméricas do PEO ao longo de toda a simulação com 1 PEO em água (representação única de átomos equivalentes, reportados por seus tipos atômicos). A numeração crescente em tipos atômicos iguais corresponde a uma distância crescente em relação ao átomo de Silício. Valores de distância em Å.



(a) 1 PEO : 10 GPS

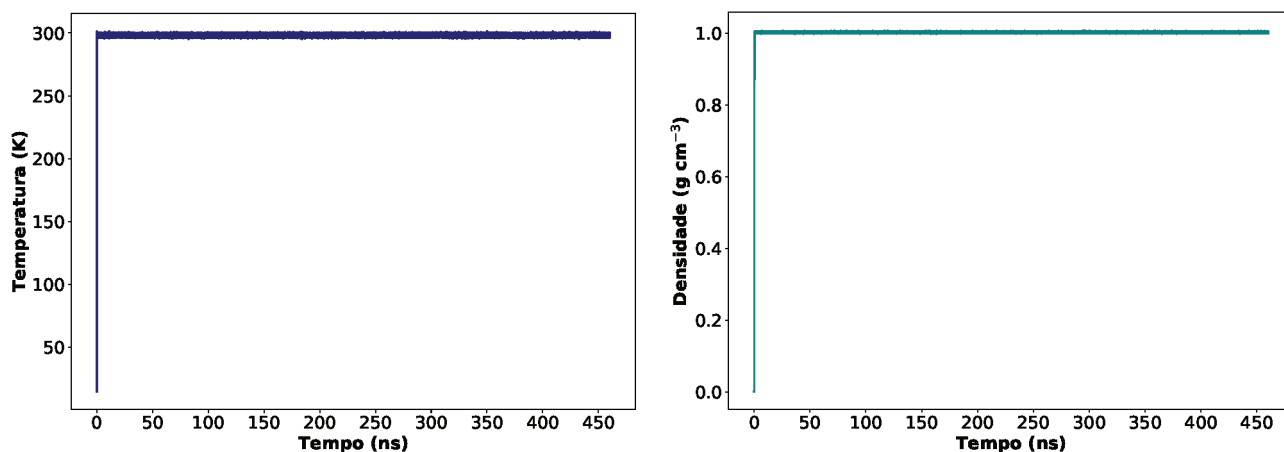


(b) 10 PEO : 10 GPS



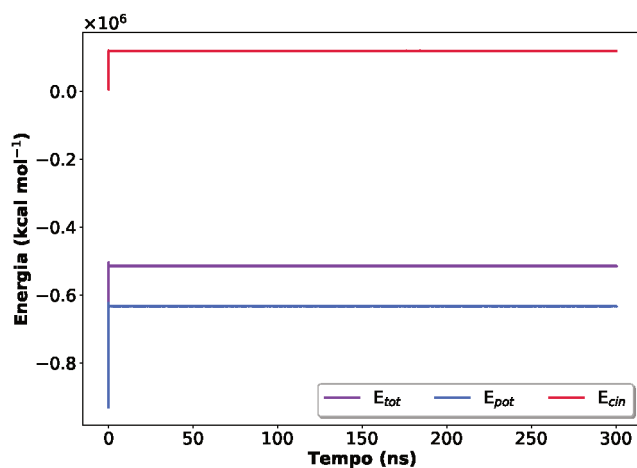
(c) 50 PEO : 10 GPS

Figura B2 – Gráficos de temperatura (em K) e densidade (em g cm^{-3}) ao longo tempo (em ns) para as simulações com concentração fixa de GPS.

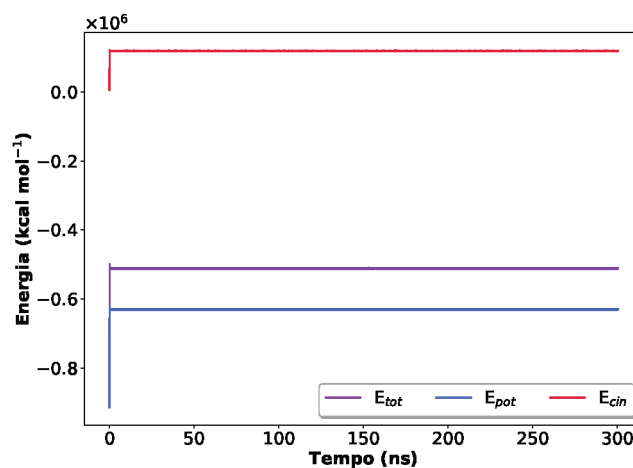


(a) 100 PEO : 10 GPS

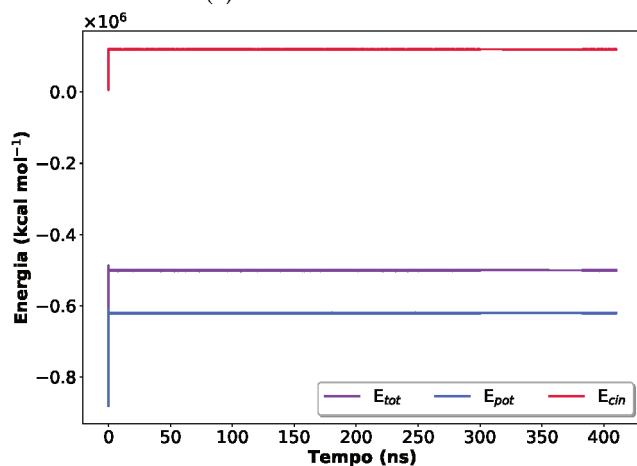
Figura B2 (cont.) – Gráficos de temperatura (em K) e densidade (em g cm^{-3}) ao longo tempo (em ns) para as simulações com concentração fixa de **GPS**.



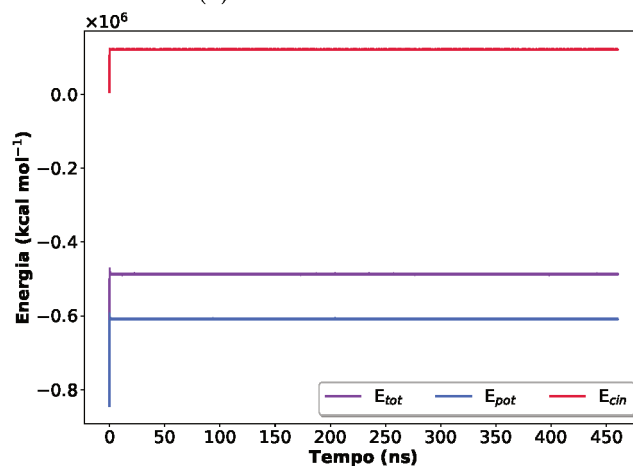
(a) 1 PEO : 10 GPS



(b) 10 PEO : 10 GPS

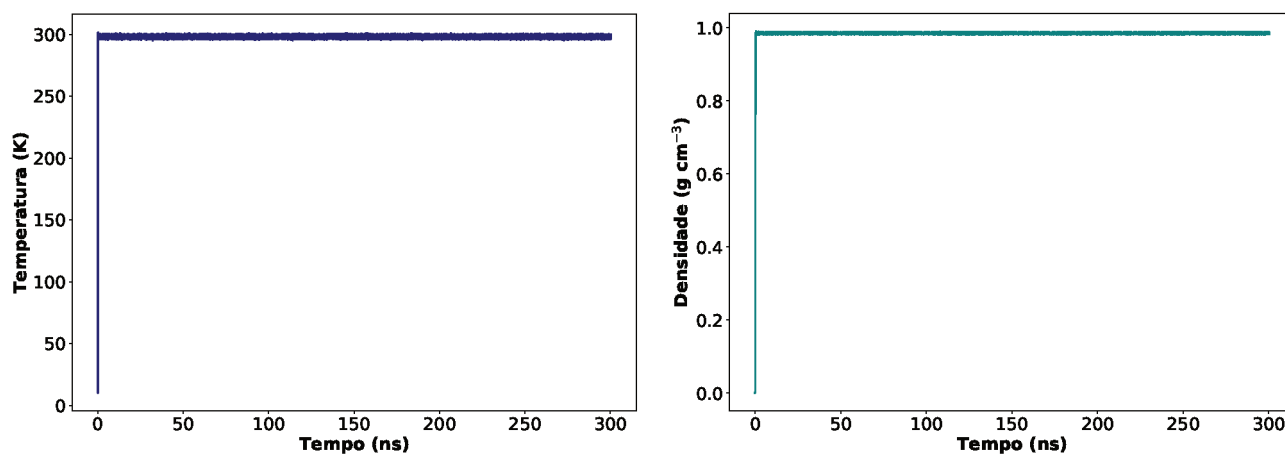


(c) 50 PEO : 10 GPS

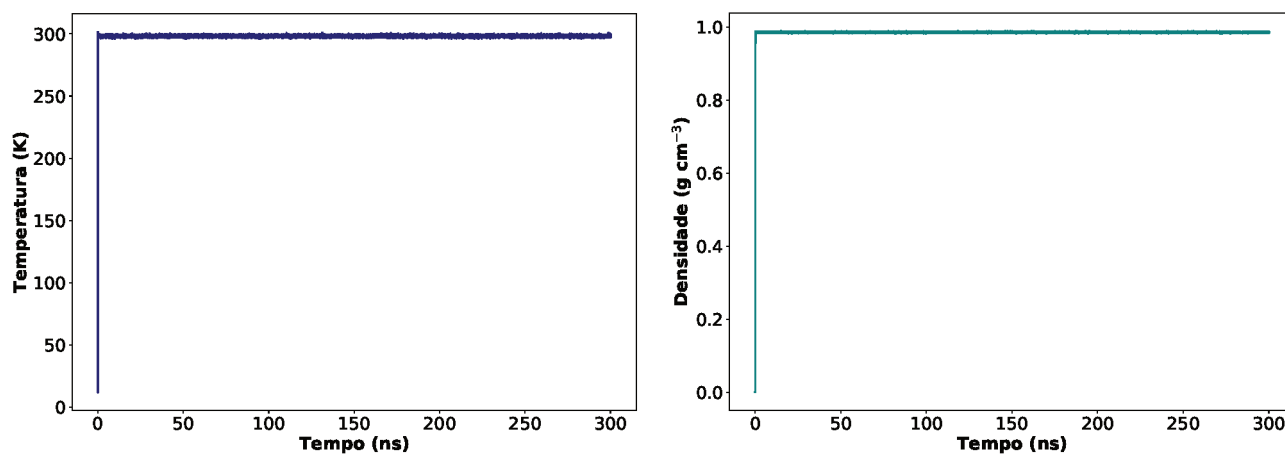


(d) 100 PEO : 10 GPS

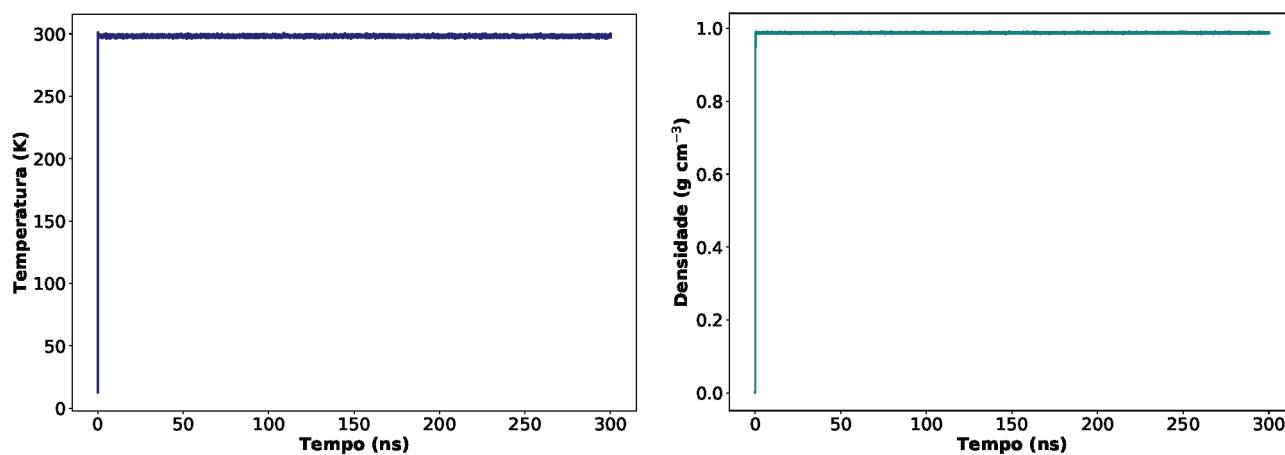
Figura B3 – Gráficos de energia total (roxo), cinética (vermelho) e potencial (azul), em kcal mol^{-1} , ao longo tempo (em ns) para as simulações com concentração fixa de **GPS**.



(a) 1 GPS : 30 PEO

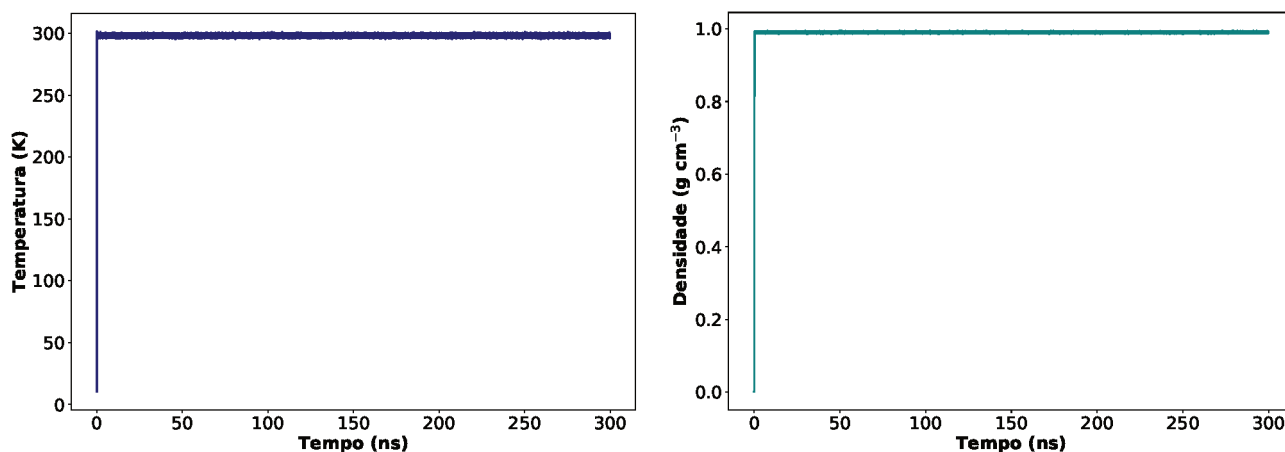


(b) 10 GPS : 30 PEO



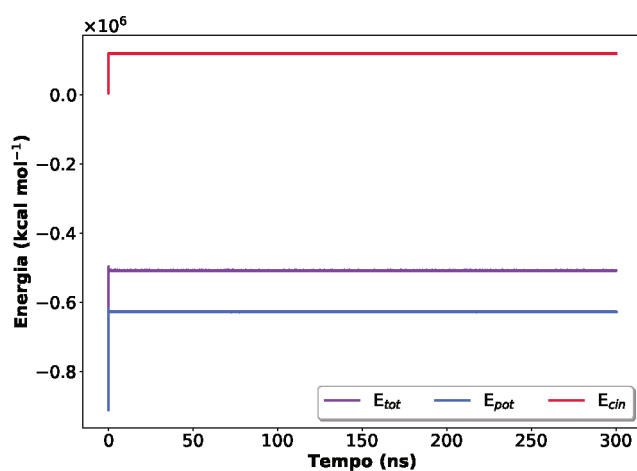
(c) 50 GPS : 30 PEO

Figura B4 – Gráficos de temperatura (em K) e densidade (em g cm^{-3}) ao longo tempo (em ns) para as simulações com concentração fixa de PEO e variável de GPS.

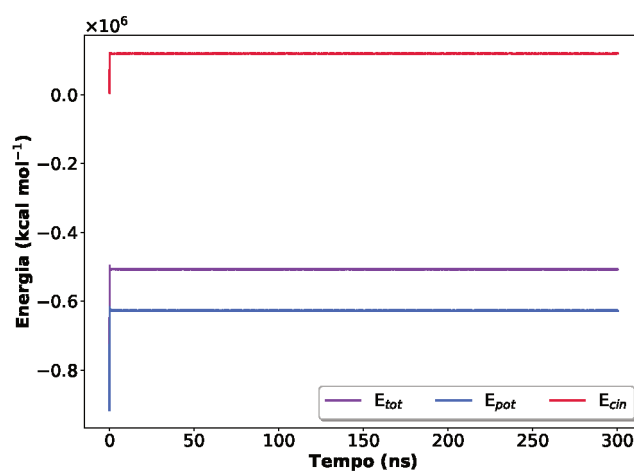


(a) 100 GPS : 30 PEO

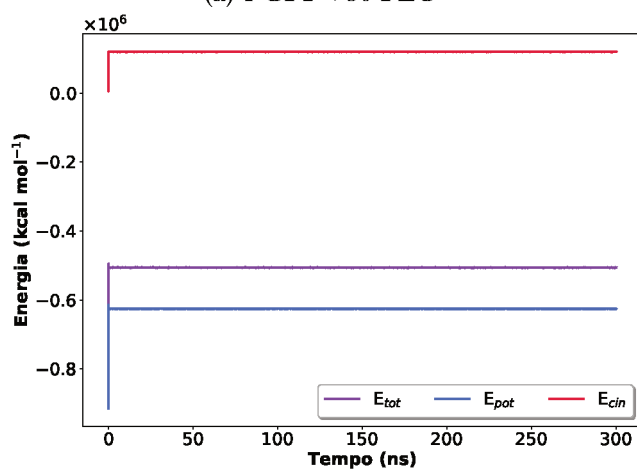
Figura B4 (cont.) – Gráficos de temperatura (em K) e densidade (em g cm^{-3}) ao longo tempo (em ns) para as simulações com concentração fixa de **PEO** e variável de **GPS**.



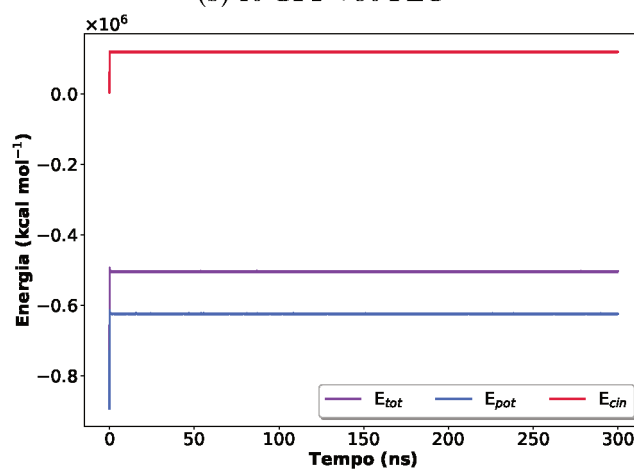
(a) 1 GPS : 30 PEO



(b) 10 GPS : 30 PEO

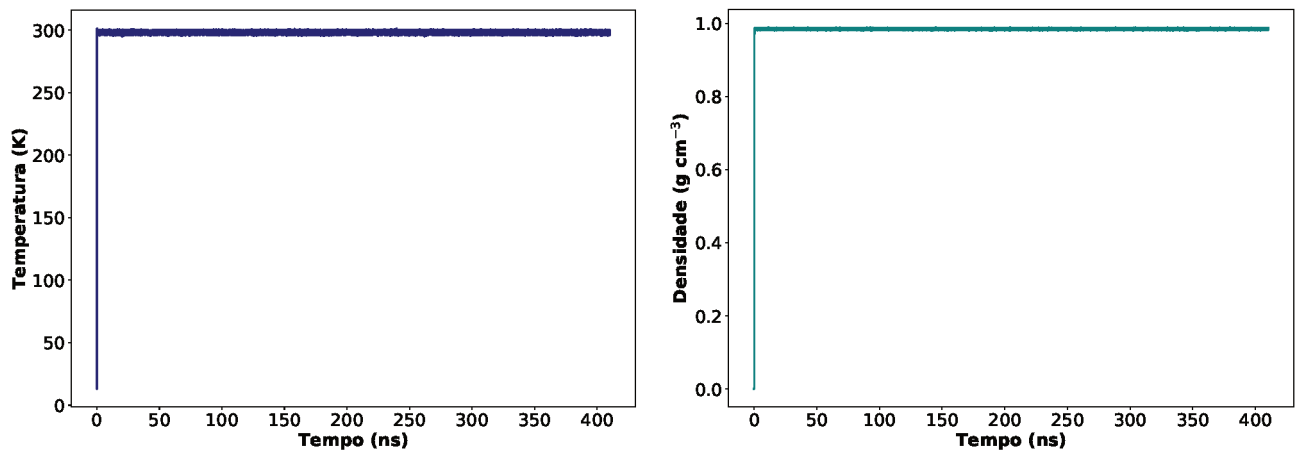


(c) 50 GPS : 30 PEO

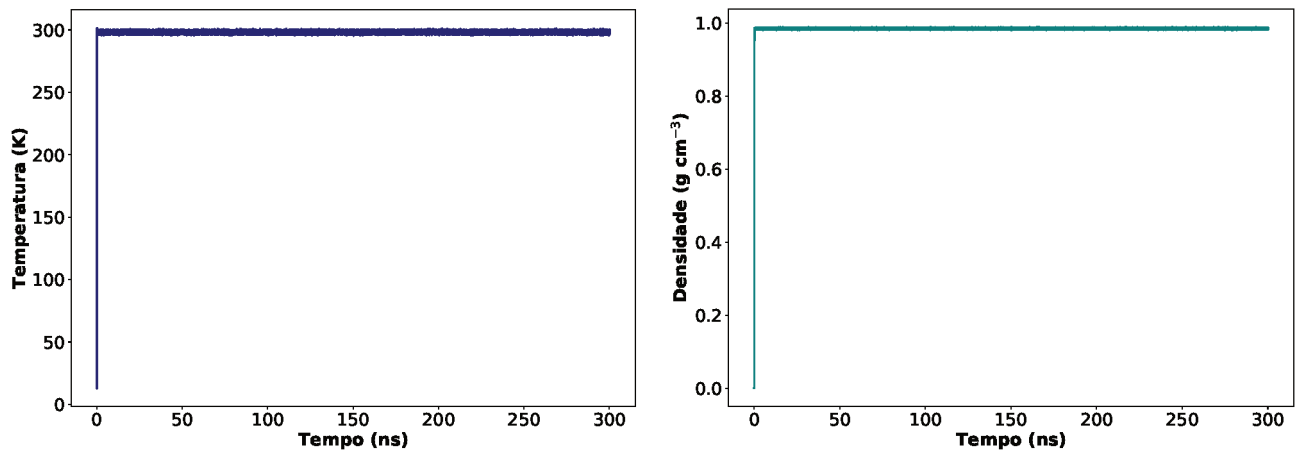


(d) 100 GPS : 30 PEO

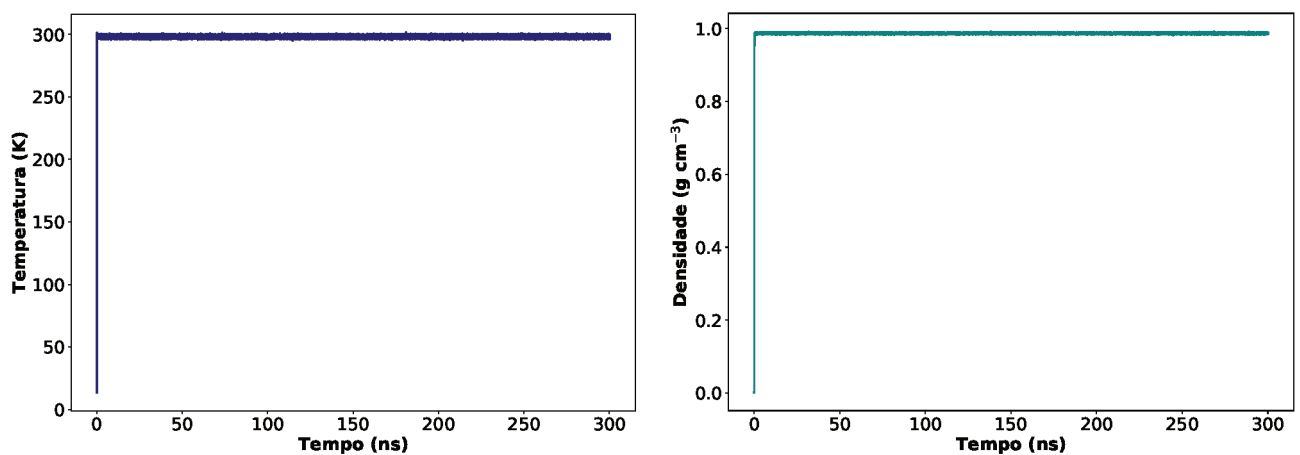
Figura B5 – Gráficos de energia total (roxo), cinética (vermelho) e potencial (azul), em kcal mol^{-1} , ao longo tempo (em ns) para as simulações com concentração fixa de **PEO** e variável de **GPS**.



(a) 1 ATR : 30 PEO

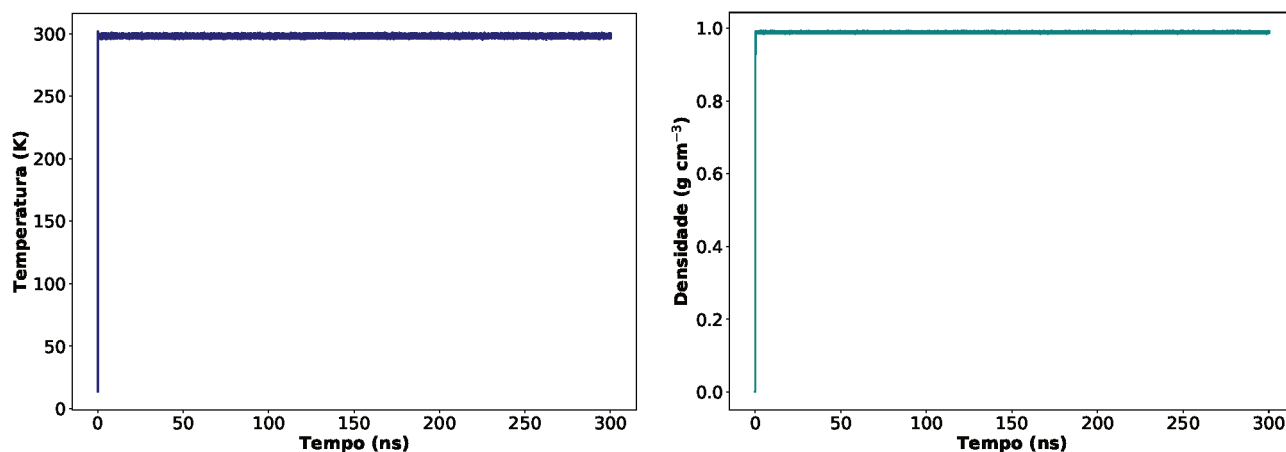


(b) 10 ATR : 30 PEO



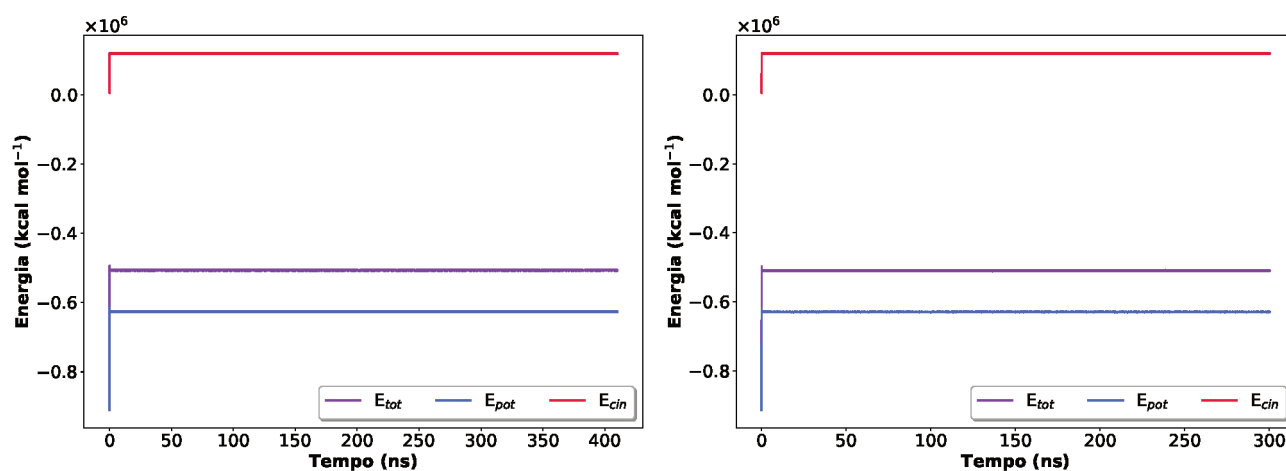
(c) 50 ATR : 30 PEO

Figura B6 – Gráficos de temperatura (em K) e densidade (em g cm^{-3}) ao longo tempo (em ns) para as simulações com concentração fixa de **PEO** e variável de **ATR**.



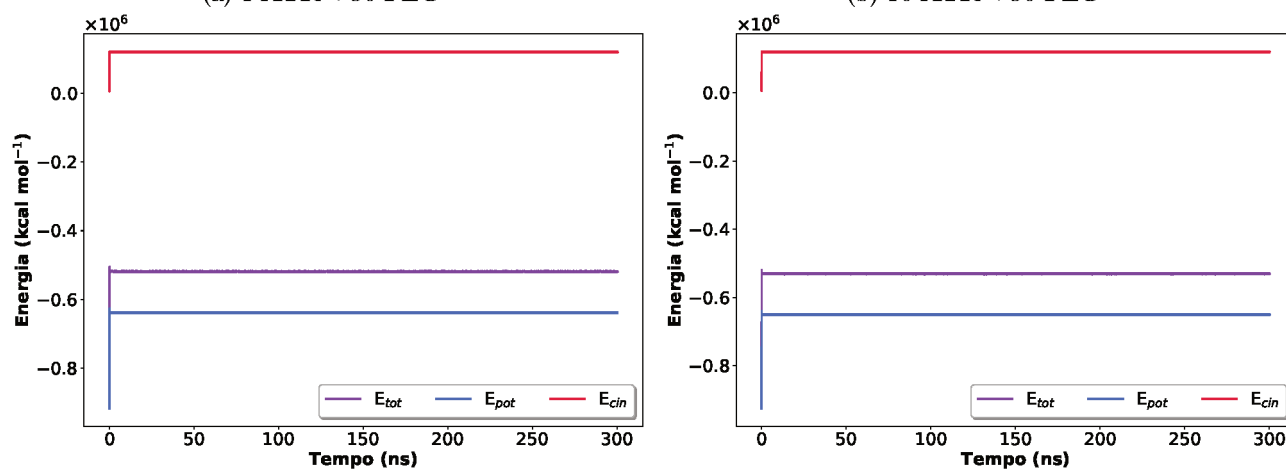
(a) 100 ATR : 30 PEO

Figura B6 (cont.) – Gráficos de temperatura (em K) e densidade (em g cm⁻³) ao longo tempo (em ns) para as simulações com concentração fixa de **PEO** e variável de **ATR**.



(a) 1 ATR : 30 PEO

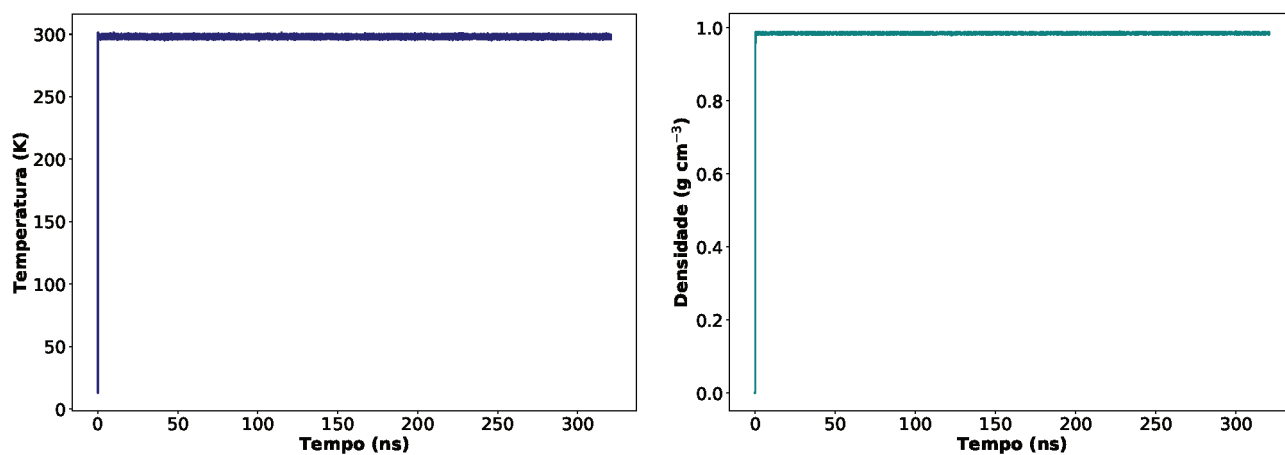
(b) 10 ATR : 30 PEO



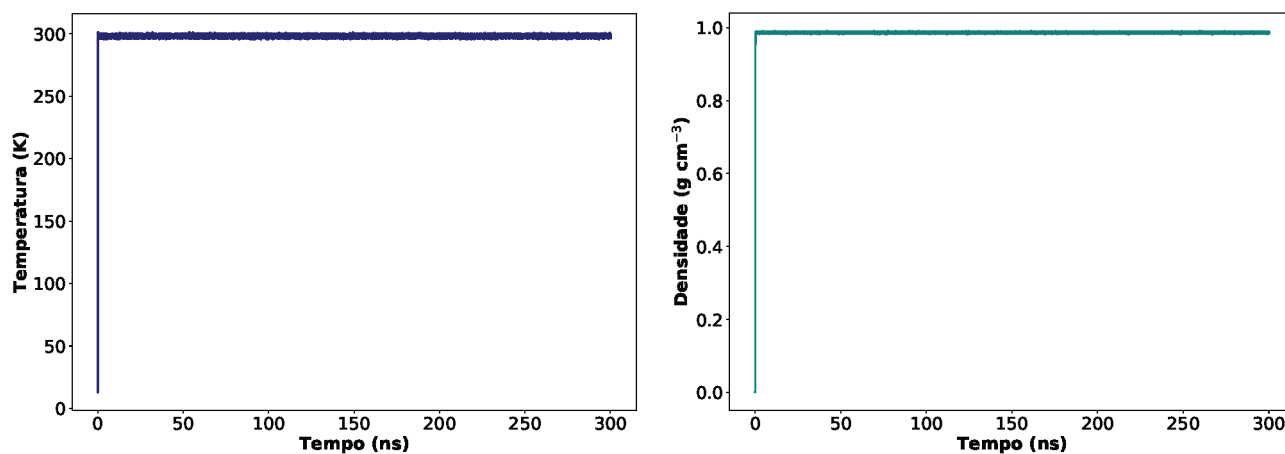
(c) 50 ATR : 30 PEO

(d) 100 ATR : 30 PEO

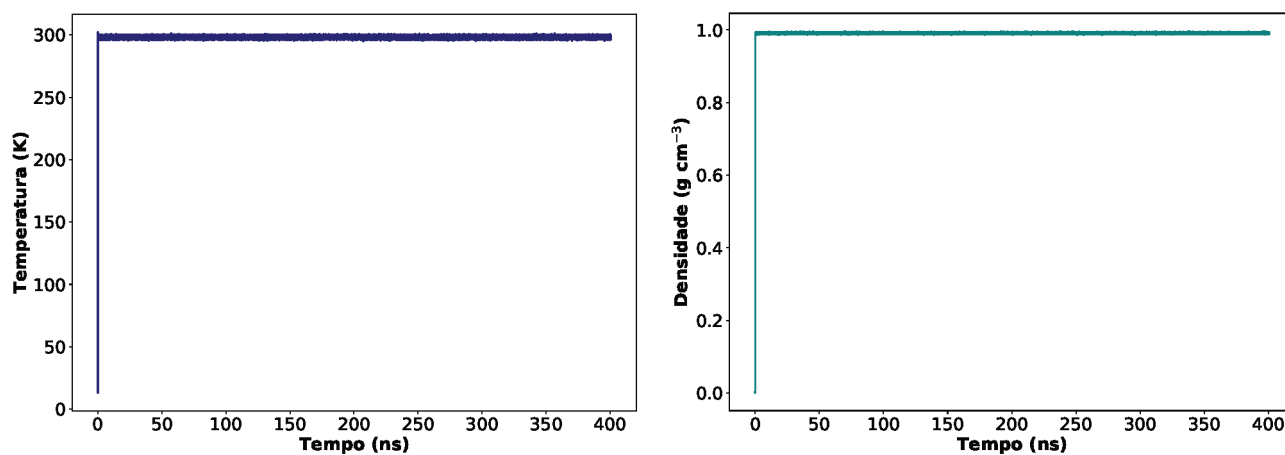
Figura B7 – Gráficos de energia total (roxo), cinética (vermelho) e potencial (azul), em kcal mol⁻¹, ao longo tempo (em ns) para as simulações com concentração fixa de **PEO** e variável de **ATR**.



(a) 1 DIE : 30 PEO

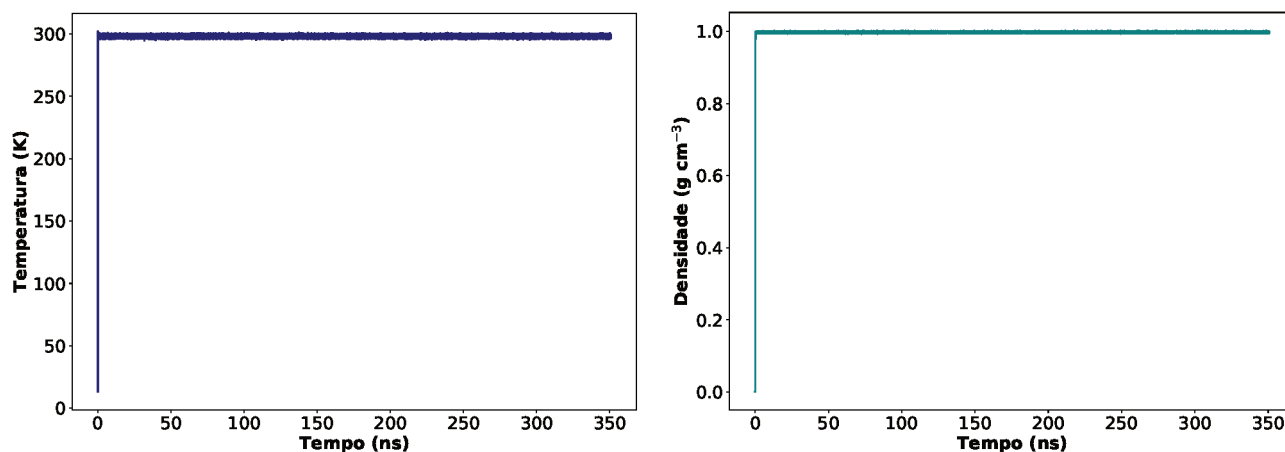


(b) 10 DIE : 30 PEO



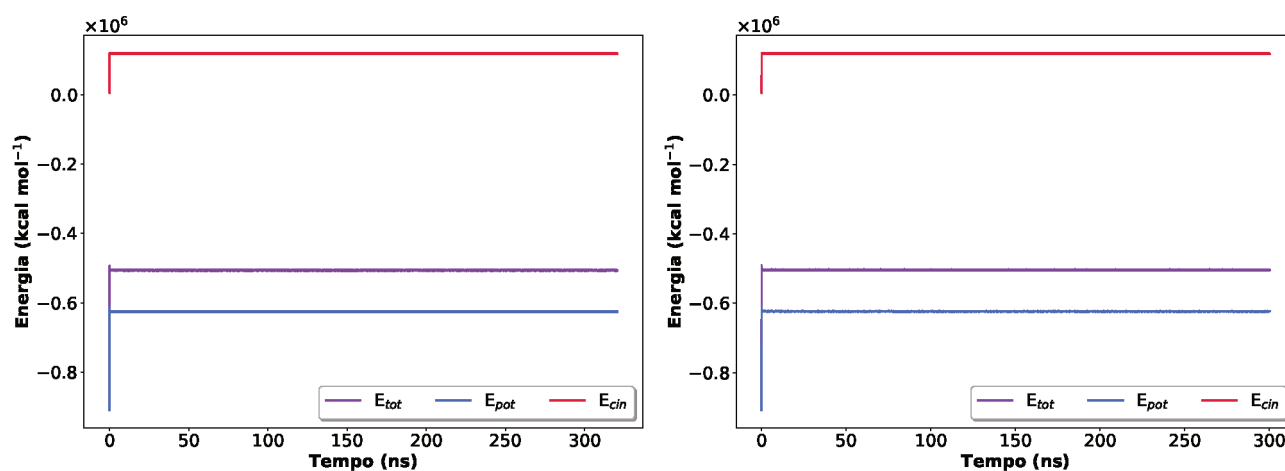
(c) 50 DIE : 30 PEO

Figura B8 – Gráficos de temperatura (em K) e densidade (em g cm^{-3}) ao longo tempo (em ns) para as simulações com concentração fixa de **PEO** e variável de **DIE**.



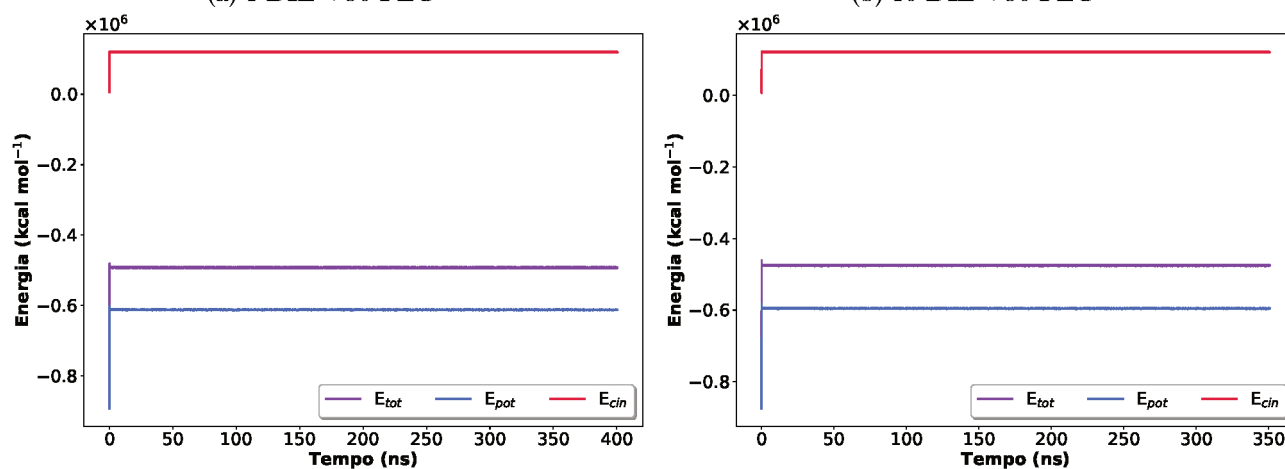
(a) 100 DIE : 30 PEO

Figura B8 (cont.) – Gráficos de temperatura (em K) e densidade (em g cm^{-3}) ao longo tempo (em ns) para as simulações com concentração fixa de **PEO** e variável de **DIE**.



(a) 1 DIE : 30 PEO

(b) 10 DIE : 30 PEO



(c) 50 DIE : 30 PEO

(d) 100 DIE : 30 PEO

Figura B9 – Gráficos de energia total (roxo), cinética (vermelho) e potencial (azul), em kcal mol^{-1} , ao longo tempo (em ns) para as simulações com concentração fixa de **PEO** e variável de **DIE**.

Tabela B2 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 1 PEO : 10 GPS no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

1 PEO : 10 GPS												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
PEO-GPS	os	ho	oh	3	2,766	0,156	161,57	8,95	0,54	0,00	0,54	1,63
	os	hn	n3	2	2,809	0,009	152,28	6,61	0,54	0,00	0,54	1,09
	QS	ho	OQ	1	2,944	0,00	160,07	8,95	0,54	0,00	0,54	0,54
	QH	ho	OQ	1	2,853	0,00	172,46	8,95	0,54	0,00	0,54	0,54
	o	ho	OQ	1	2,821	0,00	158,84	6,29	0,54	0,00	0,54	0,54
	o	ho	oh	1	2,911	0,00	171,02	6,29	0,54	0,00	0,54	0,54
G-P	OP	ho	QH	1	2,705	0,00	148,68	3,33	0,54	0,00	0,54	0,54
	oh	ho	QH	1	2,862	0,00	166,17	3,33	0,54	0,00	0,54	0,54
	n3	ho	QH	1	2,931	0,00	174,53	3,33	0,54	0,00	0,54	0,54
G-G _{intra}	n3	ho	oh	303	2,695	0,019	139,82	0,80	0,59	0,03	2,17	164,67
	n3	ho	OQ	11	2,728	0,063	138,94	2,56	0,54	0,00	0,54	5,98
	OP	ho	oh	1	2,788	0,00	162,88	2,56	0,54	0,00	0,54	0,54
	o	ho	OQ	1	2,929	0,00	175,31	2,56	0,54	0,00	0,54	0,54
GPS-GPS	OP	ho	OQ	4	2,829	0,064	165,82	3,33	0,54	0,00	0,54	2,17
	OQ	ho	OQ	1	2,973	0,00	177,03	3,33	0,54	0,00	0,54	0,54
	OP	ho	oh	1	2,734	0,00	174,60	0,54	0,00	0,54	0,54	0,54
	o	ho	OQ	1	2,663	0,00	160,49	0,54	0,00	0,54	0,54	0,54
	o	ho	oh	1	2,785	0,00	175,30	0,54	0,00	0,54	0,54	0,54
	n3	ho	OQ	1	2,831	0,00	164,03	0,54	0,00	0,54	0,54	0,54
PEO-PEO _{intra}	os	hn	n	89	2,900	0,058	155,31	7,90	0,66	0,24	1,63	48,37
	o	hn	n	26	2,855	0,048	155,47	4,87	0,89	0,23	1,63	14,13
	os	ho	QH	25	2,782	0,118	160,95	6,89	0,54	0,00	0,54	13,59
	QS	hn	n	12	2,862	0,069	157,84	6,29	0,54	0,00	0,54	6,52
	o	ho	QH	11	2,737	0,032	167,37	7,32	0,54	0,00	0,54	5,98
	QH	hn	n	6	2,921	0,043	159,79	3,49	0,54	0,00	0,54	3,26
	n	ho	QH	4	2,941	0,00	149,36	2,56	0,54	0,00	0,54	2,17
	QS	ho	QH	1	2,709	0,00	169,60	6,29	0,54	0,00	0,54	0,54
	QH	ho	QH	1	2,935	0,00	170,32	3,49	0,54	0,00	0,54	0,54

Tabela B3 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 10 PEO : 10 GPS no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

10 PEO : 10 GPS												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
PEO-GPS	os	ho	OQ	169	2,807	0,090	159,61	7,66	0,57	0,26	1,83	77,52
	os	ho	oh	123	2,767	0,097	154,44	8,77	0,54	0,16	2,29	56,42
	os	hn	n3	122	2,869	0,073	159,65	8,08	0,58	0,30	1,83	55,96
	o	ho	OQ	44	2,780	0,071	161,57	9,63	0,84	0,68	2,29	20,18
	QH	ho	OQ	24	2,801	0,104	161,87	8,44	0,56	0,20	1,83	11,01
	o	hn	n3	12	2,909	0,074	160,31	11,10	0,48	0,05	0,92	5,50
	QS	ho	OQ	7	2,863	0,090	162,18	9,36	0,46	0,00	0,46	3,21
	QH	ho	oh	7	2,838	0,129	162,41	7,56	0,46	0,00	0,46	3,21
	o	ho	oh	7	2,798	0,134	159,34	5,24	0,46	0,00	0,46	3,21
	QH	hn	n3	5	2,848	0,073	157,38	6,03	0,46	0,00	0,46	2,29
	QS	hn	n3	3	2,906	0,074	153,34	8,32	0,46	0,00	0,46	1,38
QS	ho	oh	2	2,871	0,093	153,32	2,88	0,46	0,00	0,46	0,92	
GPS-PEO	o	hn	n	42	2,924	0,042	157,71	7,20	0,65	0,30	2,29	19,27
	OP	ho	QH	35	2,804	0,077	160,83	6,74	0,72	0,70	3,21	16,05
	OP	hn	n	13	2,912	0,043	163,60	6,37	0,56	0,31	1,38	5,96
	o	ho	QH	9	2,753	0,077	162,04	8,56	0,54	0,19	0,92	4,13
	oh	ho	QH	7	2,840	0,097	163,53	7,67	0,54	0,19	0,92	3,21
	oh	hn	n	6	2,908	0,081	157,02	6,06	0,46	0,00	0,46	2,75
	n3	ho	QH	6	2,834	0,019	158,33	1,70	0,69	0,23	0,92	2,75
	OQ	ho	QH	2	2,904	0,057	154,64	19,24	0,46	0,00	0,46	0,92
	OQ	hn	n	2	2,893	0,013	155,85	21,05	0,46	0,00	0,46	0,92
	n3	hn	n	1	2,992	0,00	159,23	7,90	0,46	0,00	0,46	0,46
G-G _{intra}	n3	ho	oh	369	2,690	0,018	139,97	0,76	0,50	0,02	1,38	169,26
	n3	ho	OQ	15	2,706	0,074	139,16	3,09	0,46	0,00	0,46	6,88
	OQ	ho	oh	3	2,904	0,064	163,15	13,61	0,46	0,00	0,46	1,38
	o	ho	OQ	1	2,725	0,00	164,08	3,09	0,46	0,00	0,46	0,46
GPS-GPS	OP	ho	OQ	5	2,743	0,061	168,40	7,90	0,46	0,00	0,46	2,29
	o	ho	OQ	3	2,807	0,148	161,52	8,19	0,46	0,00	0,46	1,38
	n3	ho	OQ	2	2,848	0,055	158,36	6,28	0,46	0,00	0,46	0,92
	n3	hn	n3	2	2,964	0,048	159,14	8,11	0,46	0,00	0,46	0,92
	OP	hn	n3	1	2,818	0,00	164,71	8,19	0,46	0,00	0,46	0,46
	o	hn	n3	1	2,896	0,00	164,61	6,28	0,46	0,00	0,46	0,46

Tabela B3 (cont.) – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 10 **PEO** : 10 **GPS** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

10 PEO : 10 GPS												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
PEO-PEO	o	hn	n	1211	2,878	0,043	158,18	4,99	0,94	0,49	6,88	555,50
	os	ho	QH	519	2,777	0,106	160,88	9,06	0,58	0,30	5,50	238,07
	os	hn	n	509	2,886	0,054	157,30	7,08	0,62	0,24	2,29	233,48
	o	ho	QH	493	2,724	0,084	163,72	6,40	1,10	1,23	9,63	226,14
	QH	hn	n	352	2,894	0,046	160,05	5,36	0,63	0,28	2,29	161,47
	QH	ho	QH	324	2,779	0,095	162,27	7,12	0,73	0,56	6,88	148,62
	QS	ho	QH	104	2,794	0,097	160,51	9,79	0,53	0,21	1,83	47,71
	QS	hn	n	92	2,895	0,067	160,59	8,10	0,51	0,14	0,92	42,20
	n	ho	QH	7	2,880	0,039	153,80	12,28	0,46	0,00	0,46	3,21
PEO-PEO _{intra}	os	hn	n	457	2,888	0,063	156,53	8,00	0,57	0,21	2,75	209,63
	o	ho	QH	262	2,718	0,055	163,67	4,82	0,80	0,43	3,67	120,18
	os	ho	QH	196	2,773	0,088	160,31	8,73	0,56	0,26	2,29	89,91
	QS	hn	n	157	2,845	0,069	155,65	7,58	0,60	0,28	3,67	72,02
	QH	hn	n	125	2,856	0,052	155,16	6,55	0,67	0,31	2,75	57,34
	o	hn	n	61	2,866	0,045	157,50	4,49	1,01	0,71	2,75	27,98
	n	ho	QH	19	2,867	0,096	155,48	10,38	0,49	0,13	0,92	8,72
	QH	ho	QH	5	2,763	0,088	166,06	11,31	0,46	0,00	0,46	2,29
	QS	ho	QH	4	2,890	0,136	158,69	10,79	0,61	0,26	0,92	1,83
n	hn	n	1	2,897	0,00	136,56	13,61	0,46	0,00	0,46	0,46	

Tabela B4 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 50 **PEO** : 10 **GPS** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

50 PEO : 10 GPS												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
PEO-GPS	os	ho	OQ	1189	2,803	0,086	159,90	8,70	0,68	0,61	9,13	542,92
	os	hn	n3	769	2,885	0,059	157,79	9,01	0,63	0,31	5,94	351,14
	os	ho	oh	752	2,778	0,090	154,95	8,42	0,61	0,27	4,57	343,38
	o	ho	OQ	556	2,771	0,087	162,45	7,44	1,21	1,64	8,22	253,88
	QH	ho	OQ	287	2,815	0,078	161,59	7,64	0,87	0,83	9,13	131,05
	o	hn	n3	134	2,860	0,057	156,82	8,27	0,73	0,46	3,65	61,19
	o	ho	oh	99	2,709	0,083	160,85	7,87	0,85	0,54	3,20	45,21
	QS	ho	OQ	61	2,843	0,093	162,04	9,27	0,57	0,22	3,20	27,85
	QH	ho	oh	53	2,816	0,082	157,42	7,77	0,96	1,54	7,31	24,20
	QS	ho	oh	34	2,838	0,089	152,17	12,65	0,65	0,50	4,57	15,53
	QS	hn	n3	28	2,886	0,072	156,73	7,69	0,58	0,30	1,83	12,79
	QH	hn	n3	28	2,891	0,060	154,77	8,12	0,55	0,25	1,37	12,79
	n	ho	oh	7	2,902	0,055	153,99	6,22	0,51	0,11	0,91	3,20
	n	hn	n3	3	2,943	0,00	157,42	8,30	0,46	0,00	0,46	1,37
	n	ho	OQ	2	2,913	0,055	160,35	17,02	0,46	0,00	0,46	0,91

Tabela B4 (cont.) – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 50 PEO : 10 GPS no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

50 PEO : 10 GPS												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
GPS-PEO	OP	hn	n	559	2,897	0,044	158,56	3,05	0,87	0,38	4,11	255,25
	OP	ho	QH	120	2,814	0,072	162,50	8,50	0,88	0,93	5,48	54,79
	n3	ho	QH	120	2,802	0,063	158,49	7,29	0,95	0,47	6,85	54,79
	o	ho	QH	100	2,787	0,093	160,40	10,08	0,59	0,36	7,76	45,66
	o	hn	n	99	2,903	0,051	157,94	5,65	0,63	0,21	2,28	45,21
	n3	hn	n	63	2,922	0,038	161,22	3,83	0,59	0,17	1,83	28,77
	OQ	ho	QH	26	2,874	0,068	157,82	9,13	0,51	0,17	1,83	11,87
	oh	hn	n	25	2,890	0,055	157,57	9,30	0,50	0,07	1,37	11,42
	OQ	hn	n	21	2,925	0,043	156,87	11,71	0,47	0,03	0,91	9,59
	oh	ho	QH	21	2,868	0,087	155,21	12,02	0,58	0,20	1,83	9,59
G-G _{intra}	n3	ho	oh	346	2,689	0,015	139,55	0,61	0,52	0,06	1,37	157,99
	n3	ho	OQ	11	2,733	0,128	137,77	2,69	0,48	0,08	0,91	5,02
	OQ	ho	oh	2	2,934	0,042	153,81	19,18	0,46	0,00	0,46	0,91
	OP	ho	oh	2	2,833	0,133	153,76	16,16	0,46	0,00	0,46	0,91
	o	ho	OQ	1	2,811	0,00	164,54	2,69	0,46	0,00	0,46	0,46
GPS-GPS	OP	ho	OQ	26	2,820	0,076	162,31	4,59	0,95	0,67	2,28	11,87
	n3	ho	OQ	3	2,848	0,00	171,27	1,37	0,00	1,37	1,37	1,37
	OP	hn	n3	2	2,887	0,029	161,27	0,05	0,46	0,00	0,46	0,91
	o	ho	OQ	1	2,994	0,00	152,08	0,46	0,00	0,46	0,46	0,46
	o	hn	n3	1	2,856	0,00	164,03	0,46	0,00	0,46	0,46	0,46
PEO-PEO _{intra}	os	hn	n	1890	2,887	0,060	157,23	7,65	0,63	0,27	6,85	863,01
	o	ho	QH	1569	2,737	0,067	163,32	4,40	1,26	1,14	9,59	716,44
	os	ho	QH	770	2,772	0,101	160,75	8,89	0,57	0,27	3,20	351,60
	QH	hn	n	576	2,874	0,060	155,72	7,20	0,74	0,44	5,94	263,01
	QS	hn	n	417	2,854	0,064	155,40	8,99	0,62	0,34	3,20	190,41
	o	hn	n	98	2,874	0,046	161,26	4,54	0,91	0,56	4,11	44,75
	n	ho	QH	81	2,877	0,077	157,70	10,88	0,51	0,16	1,37	36,99
	QH	ho	QH	30	2,769	0,101	162,58	9,90	0,62	0,28	1,83	13,70
	QS	ho	QH	26	2,808	0,083	160,41	8,30	0,52	0,15	1,37	11,87
PEO-PEO	o	hn	n	7719	2,868	0,037	158,31	3,81	1,10	0,56	9,59	3524,65
	os	hn	n	6498	2,888	0,050	157,14	6,60	0,69	0,32	7,31	2967,12
	o	ho	QH	4282	2,732	0,082	163,63	5,98	1,57	1,94	9,59	1955,25
	os	ho	QH	3391	2,775	0,097	160,06	8,52	0,68	0,46	7,76	1548,40
	QH	hn	n	2453	2,897	0,046	159,43	6,06	0,72	0,27	4,57	1120,09
	QH	ho	QH	1699	2,772	0,080	162,52	6,67	0,87	0,63	8,68	775,80
	QS	hn	n	717	2,896	0,063	158,36	7,42	0,57	0,23	5,94	327,40
	QS	ho	QH	509	2,806	0,103	160,03	8,12	0,56	0,25	3,20	232,42
	n	ho	QH	17	2,894	0,071	159,78	12,56	0,46	0,00	0,46	7,76
	n	hn	n	13	2,916	0,047	145,37	9,51	0,46	0,00	0,46	5,94

Tabela B5 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 100 PEO : 10 GPS no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

100 PEO : 10 GPS												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
PEO–GPS	os	ho	OQ	1121	2,800	0,092	159,98	8,98	0,66	0,45	5,98	515,40
	os	ho	oh	762	2,796	0,088	156,04	8,11	0,64	0,31	5,52	350,34
	os	hn	n3	672	2,874	0,066	158,51	8,35	0,62	0,22	4,14	308,97
	o	ho	OQ	266	2,738	0,096	164,20	7,20	1,05	1,26	5,98	122,30
	QH	ho	OQ	87	2,798	0,092	163,95	6,94	0,72	0,64	4,14	40,00
	o	hn	n3	63	2,856	0,072	157,18	8,52	0,72	0,44	2,30	28,97
	o	ho	oh	48	2,733	0,072	158,87	10,29	0,76	0,65	3,22	22,07
	QS	hn	n3	41	2,885	0,079	159,53	8,97	0,56	0,24	2,30	18,85
	QH	ho	oh	35	2,763	0,089	161,43	7,30	0,66	0,50	4,14	16,09
	QS	ho	OQ	27	2,832	0,084	161,76	7,37	0,50	0,14	0,92	12,41
	QH	hn	n3	23	2,910	0,046	158,40	10,42	0,48	0,05	0,92	10,57
	QS	ho	oh	6	2,860	0,097	151,07	13,43	0,46	0,00	0,46	2,76
	n	ho	oh	6	2,855	0,135	152,42	4,45	0,46	0,00	0,46	2,76
	n	ho	OQ	3	2,925	0,020	158,20	3,36	0,46	0,00	0,46	1,38
n	hn	n3	2	2,921	0,028	158,33	1,93	0,46	0,00	0,46	0,92	
GPS–PEO	o	hn	n	235	2,886	0,044	158,36	5,82	0,63	0,22	3,22	108,05
	OP	hn	n	166	2,907	0,047	158,44	5,27	0,63	0,18	1,84	76,32
	OP	ho	QH	130	2,803	0,079	163,23	8,05	0,85	0,89	8,74	59,77
	o	ho	QH	104	2,776	0,096	163,12	5,38	0,66	0,36	4,60	47,82
	n3	ho	QH	96	2,820	0,086	159,50	8,28	1,02	0,70	5,52	44,14
	n3	hn	n	71	2,927	0,054	160,88	6,82	0,54	0,14	2,30	32,64
	oh	hn	n	37	2,887	0,089	155,86	6,78	0,51	0,13	1,84	17,01
	oh	ho	QH	29	2,793	0,103	158,85	10,53	0,51	0,19	2,30	13,33
	OQ	hn	n	11	2,953	0,045	165,48	6,19	0,51	0,15	0,92	5,06
	OQ	ho	QH	9	2,876	0,128	169,37	4,11	0,48	0,05	0,92	4,14
G–G _{intra}	n3	ho	oh	338	2,692	0,013	139,37	0,79	0,52	0,03	2,30	155,40
	n3	ho	OQ	12	2,696	0,125	139,97	4,56	0,49	0,08	0,92	5,52
	OP	ho	oh	2	2,972	0,001	155,87	1,23	0,46	0,00	0,46	0,92
	o	ho	OQ	2	2,814	0,067	155,13	1,74	0,46	0,00	0,46	0,92
	OQ	ho	oh	1	2,953	0,00	149,09	1,23	0,46	0,00	0,46	0,46
GPS–GPS	OP	ho	OQ	6	2,793	0,061	158,67	11,90	0,52	0,11	0,92	2,76
	OP	ho	oh	2	2,681	0,074	159,21	21,50	0,46	0,00	0,46	0,92
	OP	hn	n3	2	2,874	0,147	156,71	0,04	0,46	0,00	0,46	0,92
	o	hn	n3	2	2,962	0,047	140,54	6,78	0,46	0,00	0,46	0,92
	o	ho	OQ	1	2,776	0,00	170,26	6,78	0,46	0,00	0,46	0,46
	oh	hn	n3	1	2,896	0,00	158,01	0,46	0,00	0,46	0,46	0,46
PEO–PEO _{intra}	o	ho	QH	2650	2,733	0,058	162,54	4,80	1,19	1,44	8,74	1218,39
	os	hn	n	2098	2,887	0,059	156,41	7,66	0,62	0,28	5,52	964,60
	os	ho	QH	1297	2,775	0,092	160,29	8,69	0,64	0,43	6,44	596,32
	o	hn	n	1207	2,871	0,045	158,56	4,44	1,24	0,79	8,28	554,94
	QH	hn	n	1145	2,869	0,059	155,61	7,06	0,70	0,43	7,82	526,44
	QS	hn	n	830	2,848	0,067	154,90	8,17	0,65	0,40	8,28	381,61
	n	ho	QH	172	2,868	0,078	158,89	8,36	0,50	0,14	1,38	79,08
	QH	ho	QH	80	2,786	0,096	164,73	6,34	0,67	0,36	3,68	36,78
	QS	ho	QH	64	2,752	0,113	160,93	8,69	0,60	0,30	3,68	29,43

Tabela B5 (cont.) – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 100 **PEO** : 10 **GPS** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

100 PEO : 10 GPS												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
PEO-PEO	o	hn	n	12701	2,874	0,042	158,16	4,89	1,01	0,46	9,20	5839,54
	os	hn	n	12646	2,885	0,053	157,13	6,68	0,69	0,32	7,36	5814,25
	o	ho	QH	8105	2,725	0,070	163,66	5,93	1,71	1,84	9,66	3726,44
	os	ho	QH	7037	2,779	0,094	160,51	8,44	0,71	0,53	9,20	3235,40
	QH	hn	n	4228	2,899	0,041	159,28	5,70	0,73	0,31	5,52	1943,91
	QH	ho	QH	3748	2,782	0,080	162,96	6,70	0,90	0,69	9,66	1723,22
	QS	hn	n	1314	2,899	0,055	158,84	7,61	0,60	0,24	4,14	604,14
	QS	ho	QH	1148	2,803	0,097	161,36	8,68	0,58	0,30	3,68	527,82
	n	ho	QH	67	2,886	0,067	159,62	10,82	0,53	0,19	1,38	30,80
	n	hn	n	61	2,933	0,052	152,77	10,22	0,49	0,09	0,92	28,05

Tabela B6 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 1 **GPS** : 30 **PEO** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

1 GPS : 30 PEO													
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}	
PEO-GPS	os	ho	OQ	100	2,813	0,091	158,76	9,27	0,57	0,36	2,07	41,49	
	o	ho	OQ	82	2,696	0,067	166,66	5,42	1,05	0,74	5,39	34,02	
	os	ho	oh	68	2,785	0,097	154,47	9,80	0,54	0,20	1,66	28,22	
	os	hn	n3	60	2,885	0,060	157,17	6,65	0,53	0,24	2,49	24,90	
	QH	ho	OQ	13	2,793	0,074	163,13	6,08	0,57	0,20	1,24	5,39	
	QH	hn	n3	8	2,854	0,125	157,34	11,79	0,66	0,37	1,24	3,32	
	QS	hn	n3	6	2,900	0,014	148,68	10,27	0,41	0,00	0,41	2,49	
	QH	ho	oh	6	2,860	0,129	157,57	12,42	0,48	0,12	0,83	2,49	
	QS	ho	OQ	4	2,864	0,043	162,66	11,59	0,55	0,24	0,83	1,66	
	QS	ho	oh	2	2,674	0,00	155,31	10,27	0,41	0,00	0,41	0,83	
	o	hn	n3	2	2,874	0,019	150,37	1,00	0,41	0,00	0,41	0,83	
	GPS-PEO	o	ho	QH	21	2,833	0,097	157,68	9,75	0,59	0,33	2,49	8,71
		n3	hn	n	13	2,929	0,018	161,76	2,19	0,71	0,14	0,83	5,39
OP		ho	QH	10	2,739	0,035	163,27	8,72	1,04	0,88	2,49	4,15	
n3		ho	QH	8	2,841	0,00	166,02	2,19	1,11	0,00	1,66	3,32	
o		hn	n	6	2,907	0,074	159,39	9,58	0,47	0,10	0,83	2,49	
oh		ho	QH	3	2,714	0,163	161,38	8,68	0,62	0,29	0,83	1,24	
OQ		ho	QH	1	2,809	0,00	163,79	8,72	0,41	0,00	0,41	0,41	
OP		hn	n	1	2,800	0,00	160,03	9,75	0,41	0,00	0,41	0,41	
G-G _{in}	n3	ho	oh	40	2,634	0,00	139,91	8,72	0,50	0,00	0,83	16,60	
	n3	ho	OQ	2	2,695	0,082	140,17	5,73	0,41	0,00	0,41	0,83	

Tabela B6 (cont.) – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 1 **GPS** : 30 **PEO** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

1 GPS : 30 PEO												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
PEO-PEO _{intra}	os	hn	n	1098	2,886	0,056	156,41	6,56	0,59	0,25	4,15	455,59
	o	ho	QH	940	2,739	0,079	162,41	5,08	1,18	1,02	6,64	390,03
	os	ho	QH	590	2,777	0,092	160,53	8,55	0,52	0,23	4,15	244,81
	QH	hn	n	444	2,873	0,054	156,87	6,93	0,67	0,50	7,05	184,23
	QS	hn	n	339	2,841	0,063	153,99	8,56	0,62	0,44	3,73	140,66
	o	hn	n	285	2,866	0,033	158,42	4,01	1,01	0,44	6,64	118,26
	n	ho	QH	58	2,873	0,075	158,08	8,81	0,44	0,15	2,07	24,07
	QH	ho	QH	55	2,763	0,082	160,41	7,65	0,81	0,56	4,56	22,82
	QS	ho	QH	14	2,806	0,078	165,33	4,03	0,48	0,12	1,24	5,81
PEO-PEO	os	hn	n	4139	2,888	0,048	157,33	6,65	0,64	0,30	7,05	1717,40
	o	hn	n	3919	2,874	0,041	158,56	4,94	0,91	0,40	9,13	1626,11
	o	ho	QH	3639	2,727	0,073	162,84	5,76	1,54	1,52	9,13	1509,93
	os	ho	QH	2182	2,780	0,098	160,95	8,72	0,63	0,51	7,47	905,38
	QH	hn	n	1231	2,890	0,051	160,14	6,31	0,61	0,27	3,73	510,78
	QH	ho	QH	1111	2,774	0,080	163,72	6,86	0,77	0,59	8,30	460,99
	QS	hn	n	523	2,902	0,058	159,04	8,04	0,52	0,18	2,07	217,01
	QS	ho	QH	276	2,817	0,107	160,91	9,31	0,49	0,24	2,49	114,52
	n	hn	n	33	2,934	0,030	158,38	13,74	0,45	0,06	0,83	13,69
	n	ho	QH	10	2,888	0,082	157,86	13,66	0,46	0,14	0,83	4,15

Tabela B7 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 10 **GPS** : 30 **PEO** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

10 GPS : 30 PEO												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
PEO-GPS	os	ho	OQ	381	2,819	0,096	159,05	8,38	0,58	0,31	5,96	174,77
	os	ho	oh	213	2,784	0,100	154,67	9,32	0,57	0,26	2,29	97,71
	os	hn	n3	211	2,882	0,067	157,84	8,26	0,60	0,26	3,21	96,79
	o	ho	OQ	136	2,735	0,082	163,25	6,53	0,77	0,54	5,96	62,38
	o	hn	n3	44	2,883	0,051	157,56	9,00	0,57	0,19	1,83	20,18
	QH	ho	OQ	31	2,804	0,067	162,69	9,90	0,60	0,50	2,75	14,22
	o	ho	oh	26	2,745	0,105	156,98	8,05	0,47	0,04	0,92	11,93
	QH	hn	n3	25	2,895	0,042	155,05	7,50	0,59	0,19	1,38	11,47
	QH	ho	oh	23	2,807	0,065	162,75	11,38	0,73	0,66	3,67	10,55
	QS	ho	OQ	12	2,847	0,041	162,41	4,45	0,56	0,31	1,38	5,50
	QS	hn	n3	6	2,935	0,037	159,81	11,62	0,46	0,00	0,46	2,75
	QS	ho	oh	1	2,840	0,00	140,45	11,62	0,46	0,00	0,46	0,46
	n	hn	n3	1	2,951	0,00	160,90	9,11	0,46	0,00	0,46	0,46

Tabela B7 (cont.) – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 10 GPS : 30 PEO no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\overline{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

10 GPS : 30 PEO												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\overline{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
GPS-PEO	OP	hn	n	72	2,901	0,058	158,92	4,74	0,54	0,15	1,83	33,03
	OP	ho	QH	69	2,829	0,090	162,96	7,87	0,77	0,71	2,75	31,65
	o	hn	n	33	2,909	0,050	153,19	7,13	0,66	0,29	1,83	15,14
	o	ho	QH	24	2,777	0,110	160,14	9,49	0,75	0,48	1,83	11,01
	n3	ho	QH	11	2,861	0,049	163,32	6,37	0,50	0,09	0,92	5,05
	oh	ho	QH	6	2,850	0,101	161,08	6,56	0,69	0,46	1,38	2,75
	oh	hn	n	6	2,876	0,051	158,63	13,17	0,46	0,00	0,46	2,75
	OQ	ho	QH	4	2,877	0,099	158,00	20,67	0,92	0,65	1,38	1,83
	n3	hn	n	3	2,915	0,052	156,02	11,08	0,46	0,00	0,46	1,38
	OQ	hn	n	2	2,892	0,072	153,65	10,52	0,46	0,00	0,46	0,92
G-G _{intra}	n3	ho	oh	387	2,688	0,010	139,86	0,44	0,51	0,04	2,29	177,52
	n3	ho	OQ	7	2,775	0,068	137,98	2,78	0,46	0,00	0,46	3,21
	OQ	ho	oh	5	2,879	0,044	153,50	7,42	0,46	0,00	0,46	2,29
	OP	ho	oh	1	2,707	0,00	137,24	2,78	0,46	0,00	0,46	0,46
	o	ho	OQ	1	2,755	0,00	168,90	2,78	0,46	0,00	0,46	0,46
GPS-GPS	OP	ho	OQ	5	2,763	0,091	171,63	7,69	0,57	0,23	0,92	2,29
	o	ho	OQ	4	2,903	0,095	153,47	15,09	0,46	0,00	0,46	1,83
	n3	ho	OQ	4	2,814	0,136	168,74	3,29	0,92	0,65	1,38	1,83
	OP	ho	oh	2	2,814	0,013	151,56	10,18	0,46	0,00	0,46	0,92
	o	hn	n3	2	2,893	0,00	159,64	3,49	0,46	0,00	0,46	0,92
	oh	ho	OQ	2	2,815	0,135	161,33	3,49	0,46	0,00	0,46	0,92
	OQ	hn	n3	1	2,981	0,00	137,77	7,69	0,46	0,00	0,46	0,46
	OP	hn	n3	1	2,881	0,00	160,01	15,09	0,46	0,00	0,46	0,46
	o	ho	oh	1	2,762	0,00	159,67	3,49	0,46	0,00	0,46	0,46
PEO-PEO _{intra}	os	hn	n	843	2,882	0,062	157,40	8,04	0,64	0,35	6,42	386,69
	o	ho	QH	700	2,724	0,068	162,65	4,08	1,20	1,23	9,63	321,10
	os	ho	QH	487	2,784	0,100	160,83	8,36	0,64	0,39	4,59	223,39
	o	hn	n	369	2,880	0,039	159,59	2,90	0,92	0,28	6,42	169,26
	QS	hn	n	359	2,856	0,065	152,03	8,26	0,64	0,41	7,80	164,68
	QH	hn	n	308	2,874	0,060	157,77	7,91	0,75	0,73	6,88	141,28
	n	ho	QH	40	2,876	0,089	159,64	10,68	0,47	0,08	0,92	18,35
	QS	ho	QH	39	2,818	0,103	161,52	9,11	0,61	0,46	5,50	17,89
	QH	ho	QH	25	2,768	0,079	164,41	8,67	0,48	0,07	0,92	11,47
PEO-PEO	o	hn	n	4264	2,869	0,047	158,22	4,95	0,93	0,43	8,26	1955,94
	os	hn	n	3794	2,885	0,048	157,01	6,63	0,66	0,25	5,50	1740,35
	o	ho	QH	2407	2,722	0,072	163,44	5,49	1,72	1,73	9,63	1104,12
	os	ho	QH	2000	2,777	0,092	160,66	8,52	0,67	0,53	9,63	917,42
	QH	ho	QH	1232	2,783	0,075	163,04	6,38	1,00	1,08	9,63	565,13
	QH	hn	n	1072	2,894	0,046	158,85	5,89	0,69	0,25	2,75	491,74
	QS	hn	n	496	2,899	0,053	159,46	7,03	0,61	0,25	7,80	227,52
	QS	ho	QH	358	2,797	0,091	160,88	8,97	0,59	0,42	6,88	164,22
	n	hn	n	19	2,965	0,025	161,01	6,05	0,48	0,05	0,92	8,72
n	ho	QH	8	2,919	0,076	160,54	11,13	0,61	0,37	1,38	3,67	

Tabela B8 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 50 GPS : 30 PEO no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

50 GPS : 30 PEO												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
PEO-GPS	os	ho	OQ	3898	2,803	0,088	160,01	9,17	0,43	0,27	6,26	1220,00
	os	hn	n3	2383	2,877	0,064	158,53	8,67	0,43	0,22	4,69	745,83
	os	ho	oh	2372	2,782	0,095	155,01	9,06	0,40	0,19	5,32	742,39
	o	ho	OQ	1568	2,758	0,081	163,04	6,41	0,73	0,79	8,14	490,75
	o	hn	n3	479	2,854	0,061	156,71	8,77	0,47	0,26	3,44	149,92
	QH	ho	OQ	438	2,818	0,084	161,84	7,57	0,47	0,36	6,89	137,09
	o	ho	oh	289	2,736	0,094	158,24	8,93	0,47	0,26	1,88	90,45
	QS	ho	OQ	133	2,817	0,085	161,42	9,88	0,37	0,18	1,56	41,63
	QS	hn	n3	127	2,891	0,060	159,30	8,94	0,35	0,09	1,25	39,75
	QH	hn	n3	95	2,890	0,060	156,20	9,04	0,35	0,09	0,94	29,73
	QH	ho	oh	88	2,821	0,103	156,24	9,54	0,36	0,11	1,25	27,54
	QS	ho	oh	31	2,822	0,108	151,16	10,47	0,34	0,08	0,94	9,70
	n	ho	OQ	11	2,915	0,039	162,05	9,25	0,33	0,04	0,63	3,44
n	hn	n3	4	2,932	0,027	153,93	3,36	0,31	0,00	0,31	1,25	
n	ho	oh	2	2,848	0,062	150,28	18,46	0,31	0,00	0,31	0,63	
GPS-PEO	OP	hn	n	900	2,906	0,048	158,90	6,25	0,48	0,22	3,13	281,68
	OP	ho	QH	607	2,803	0,083	162,19	7,57	0,58	0,40	5,32	189,98
	o	hn	n	457	2,881	0,057	158,33	7,25	0,41	0,17	4,38	143,03
	o	ho	QH	372	2,785	0,088	160,86	9,19	0,49	0,41	3,44	116,43
	n3	ho	QH	115	2,805	0,088	161,97	9,16	0,45	0,24	1,88	35,99
	n3	hn	n	90	2,930	0,040	162,42	6,29	0,39	0,13	1,56	28,17
	oh	hn	n	84	2,899	0,067	160,19	9,13	0,37	0,11	0,94	26,29
	oh	ho	QH	71	2,868	0,083	160,95	8,80	0,38	0,17	1,25	22,22
	OQ	ho	QH	63	2,852	0,085	159,97	11,35	0,34	0,09	1,56	19,72
OQ	hn	n	46	2,950	0,040	156,35	9,60	0,34	0,09	0,63	14,40	
G-G _{intra}	n3	ho	oh	2728	2,687	0,012	139,82	0,62	0,35	0,02	1,56	853,81
	n3	ho	OQ	92	2,750	0,090	139,45	3,28	0,32	0,04	1,25	28,79
	o	ho	OQ	17	2,851	0,086	158,77	8,68	0,31	0,00	0,31	5,32
	OQ	ho	oh	15	2,893	0,078	155,38	12,19	0,31	0,00	0,31	4,69
	OP	ho	oh	9	2,842	0,102	156,46	12,07	0,31	0,00	0,31	2,82
GPS-GPS	OP	ho	OQ	359	2,814	0,087	162,02	8,61	0,40	0,23	3,13	112,36
	n3	ho	OQ	140	2,822	0,082	162,32	8,81	0,38	0,16	2,19	43,82
	o	ho	OQ	109	2,825	0,085	159,49	9,72	0,37	0,17	2,50	34,11
	OP	ho	oh	100	2,781	0,099	157,88	10,42	0,37	0,16	1,56	31,30
	OP	hn	n3	83	2,910	0,065	156,97	10,09	0,34	0,08	1,25	25,98
	o	hn	n3	65	2,882	0,078	155,34	9,86	0,34	0,08	1,25	20,34
	OQ	ho	OQ	33	2,894	0,074	156,89	10,62	0,32	0,06	0,63	10,33
	o	ho	oh	30	2,821	0,122	153,80	9,20	0,31	0,00	0,31	9,39
	oh	ho	OQ	29	2,882	0,084	157,34	12,79	0,31	0,00	0,31	9,08
	OQ	hn	n3	19	2,955	0,041	156,96	9,92	0,31	0,00	0,31	5,95
	oh	hn	n3	19	2,938	0,051	152,43	9,82	0,33	0,08	0,63	5,95
	n3	ho	oh	16	2,852	0,117	159,54	9,85	0,35	0,14	1,25	5,01
	n3	hn	n3	12	2,924	0,059	158,08	11,45	0,31	0,00	0,31	3,76
	oh	ho	oh	6	2,804	0,105	158,58	16,83	0,31	0,00	0,31	1,88
	OQ	ho	oh	5	2,899	0,018	149,49	12,39	0,31	0,00	0,31	1,56

Tabela B8 (cont.) – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 50 **GPS** : 30 **PEO** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

50 GPS : 30 PEO												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
PEO-PEO _{intra}	os	hn	n	2073	2,887	0,058	156,50	7,44	0,42	0,19	8,45	648,81
	o	ho	QH	1223	2,733	0,069	162,06	5,42	0,91	0,94	6,89	382,77
	os	ho	QH	828	2,776	0,096	159,72	8,34	0,43	0,31	5,32	259,15
	o	hn	n	529	2,859	0,047	157,75	4,81	0,66	0,28	4,69	165,57
	QH	hn	n	513	2,862	0,051	156,23	6,18	0,49	0,26	7,20	160,56
	QS	hn	n	479	2,858	0,061	154,26	7,66	0,45	0,34	3,44	149,92
	QH	ho	QH	143	2,772	0,075	162,35	6,16	0,66	0,39	3,76	44,76
	n	ho	QH	74	2,863	0,075	162,44	8,91	0,32	0,05	0,63	23,16
	QS	ho	QH	22	2,782	0,104	163,79	8,76	0,33	0,07	0,63	6,89
	n	hn	n	4	2,932	0,00	153,71	12,19	0,42	0,00	0,63	1,25
PEO-PEO	o	hn	n	6223	2,870	0,045	158,59	4,69	0,71	0,35	9,39	1947,67
	os	hn	n	4469	2,890	0,049	156,94	6,81	0,45	0,18	4,07	1398,71
	o	ho	QH	4292	2,725	0,070	163,76	6,61	1,30	1,66	9,39	1343,31
	os	ho	QH	2718	2,777	0,096	160,51	8,43	0,48	0,34	6,57	850,68
	QH	ho	QH	2473	2,784	0,076	162,22	6,25	0,66	0,61	9,08	774,00
	QH	hn	n	1472	2,893	0,046	159,94	5,16	0,49	0,26	3,44	460,71
	QS	hn	n	687	2,902	0,049	158,33	6,70	0,43	0,17	2,19	215,02
	QS	ho	QH	429	2,811	0,087	160,10	9,02	0,38	0,18	2,19	134,27
	n	ho	QH	26	2,873	0,091	156,87	9,74	0,34	0,08	0,94	8,14
	n	hn	n	22	2,919	0,047	155,20	10,40	0,35	0,11	0,94	6,89

Tabela B9 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 100 GPS : 30 PEO no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

100 GPS : 30 PEO												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
PEO-GPS	os	ho	OQ	4341	2,802	0,089	160,09	8,93	0,65	0,45	8,29	2000,42
	os	hn	n3	2448	2,876	0,062	159,12	8,43	0,63	0,36	5,99	1128,09
	os	ho	oh	2428	2,783	0,095	155,37	8,95	0,58	0,25	4,61	1118,87
	o	ho	OQ	1376	2,751	0,084	163,52	7,25	0,93	1,02	6,91	634,09
	QH	ho	OQ	542	2,805	0,090	162,70	8,06	0,66	0,41	5,07	249,76
	o	hn	n3	489	2,870	0,065	155,04	8,34	0,65	0,32	4,61	225,34
	o	ho	oh	389	2,739	0,086	158,78	8,79	0,80	1,17	9,68	179,26
	QS	hn	n3	216	2,887	0,068	157,17	9,16	0,56	0,24	2,30	99,54
	QS	ho	OQ	214	2,834	0,094	159,26	10,60	0,56	0,28	5,07	98,62
	QH	hn	n3	152	2,895	0,064	157,08	10,22	0,53	0,22	2,30	70,04
	QH	ho	oh	106	2,788	0,101	159,93	9,13	0,54	0,28	2,30	48,85
	QS	ho	oh	47	2,852	0,081	151,09	9,16	0,50	0,13	0,92	21,66
	n	ho	OQ	11	2,903	0,091	159,99	13,69	0,51	0,15	0,92	5,07
	n	hn	n3	7	2,929	0,055	154,73	12,47	0,46	0,00	0,46	3,23
	n	ho	oh	6	2,906	0,055	149,16	6,71	0,46	0,00	0,46	2,76

Tabela B9 (cont.) – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 100 GPS : 30 PEO no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

100 GPS : 30 PEO												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
GPS-PEO	OP	hn	n	1086	2,904	0,044	159,85	5,96	0,67	0,30	3,69	500,45
	OP	ho	QH	710	2,788	0,080	163,05	7,78	0,77	0,60	6,45	327,18
	o	hn	n	425	2,890	0,053	157,49	7,24	0,63	0,30	5,07	195,85
	o	ho	QH	294	2,779	0,091	159,98	8,39	0,63	0,48	5,53	135,48
	n3	ho	QH	192	2,843	0,084	161,96	8,12	0,81	0,81	4,61	88,48
	n3	hn	n	117	2,917	0,030	158,70	8,05	0,62	0,21	2,30	53,92
	OQ	ho	QH	84	2,872	0,082	159,60	10,32	0,47	0,03	0,92	38,71
	oh	hn	n	77	2,921	0,055	158,20	8,11	0,50	0,13	1,38	35,48
	oh	ho	QH	74	2,848	0,089	159,01	10,59	0,51	0,19	2,76	34,10
OQ	hn	n	51	2,944	0,039	158,06	10,35	0,48	0,10	0,92	23,50	
G-G _{intra}	n3	ho	oh	3652	2,685	0,019	139,80	0,56	0,52	0,03	1,84	1682,91
	n3	ho	OQ	148	2,729	0,085	140,01	3,58	0,47	0,07	3,23	68,20
	o	ho	OQ	25	2,811	0,095	156,90	8,78	0,55	0,32	1,84	11,52
	OP	ho	oh	18	2,804	0,089	160,22	9,62	0,46	0,00	0,46	8,29
	OQ	ho	oh	13	2,874	0,082	160,81	12,24	0,46	0,00	0,46	5,99
GPS-GPS	OP	ho	OQ	740	2,814	0,085	162,32	8,81	0,58	0,38	7,83	341,01
	n3	ho	OQ	337	2,834	0,076	165,25	7,30	0,63	0,43	5,53	155,30
	OP	ho	oh	265	2,783	0,105	158,84	9,32	0,55	0,30	5,53	122,12
	OP	hn	n3	237	2,902	0,061	157,33	9,38	0,50	0,14	4,61	109,21
	o	ho	OQ	207	2,805	0,102	160,20	9,38	0,49	0,16	3,23	95,39
	o	hn	n3	190	2,883	0,071	156,20	9,72	0,49	0,10	1,84	87,56
	o	ho	oh	66	2,810	0,105	154,71	11,07	0,48	0,08	0,92	30,41
	n3	ho	oh	45	2,799	0,107	159,11	10,02	0,53	0,19	1,38	20,74
	n3	hn	n3	42	2,916	0,054	156,14	8,21	0,52	0,15	1,84	19,35
	oh	hn	n3	40	2,909	0,058	155,58	10,84	0,50	0,16	1,38	18,43
	oh	ho	OQ	38	2,887	0,068	156,40	11,72	0,46	0,00	0,46	17,51
	OQ	ho	OQ	31	2,904	0,076	159,31	7,95	0,46	0,00	0,46	14,29
	OQ	hn	n3	30	2,912	0,061	156,95	10,56	0,46	0,00	0,46	13,82
oh	ho	oh	19	2,815	0,103	150,24	11,44	0,46	0,00	0,46	8,76	
OQ	ho	oh	12	2,879	0,098	156,28	10,22	0,46	0,00	0,46	5,53	
PEO-PEO _{intra}	os	hn	n	898	2,889	0,062	157,47	7,42	0,68	0,32	6,91	413,82
	o	ho	QH	785	2,731	0,052	162,78	4,52	1,16	0,85	8,76	361,74
	os	ho	QH	488	2,781	0,090	159,88	8,38	0,61	0,41	5,53	224,88
	QS	hn	n	360	2,845	0,066	153,50	8,25	0,66	0,37	6,91	165,90
	QH	hn	n	327	2,870	0,049	156,61	7,28	0,74	0,50	3,69	150,69
	n	ho	QH	68	2,874	0,056	159,66	7,44	0,51	0,13	0,92	31,34
	o	hn	n	41	2,866	0,048	161,25	9,60	0,68	0,26	2,30	18,89
	QH	ho	QH	21	2,736	0,090	163,58	4,56	0,95	1,13	3,69	9,68
	QS	ho	QH	16	2,782	0,110	159,38	10,92	0,48	0,06	0,92	7,37
	n	hn	n	1	2,956	0,00	168,54	12,24	0,46	0,00	0,46	0,46

Tabela B9 (cont.) – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 100 **GPS** : 30 **PEO** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

100 GPS : 30 PEO												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
PEO-PEO	o	hn	n	3831	2,874	0,033	158,78	4,44	1,08	0,56	8,29	1765,40
	os	hn	n	2491	2,889	0,050	157,07	6,68	0,65	0,26	4,15	1147,90
	os	ho	QH	2043	2,776	0,099	160,70	8,47	0,71	0,48	8,29	941,46
	o	ho	QH	1977	2,726	0,074	162,95	6,72	1,67	2,06	9,68	911,04
	QH	hn	n	1389	2,903	0,038	159,75	5,51	0,71	0,32	4,61	640,08
	QH	ho	QH	952	2,782	0,076	163,72	6,65	0,96	0,91	8,76	438,70
	QS	hn	n	442	2,892	0,061	157,86	7,93	0,61	0,29	4,61	203,68
	QS	ho	QH	341	2,803	0,100	160,40	8,80	0,57	0,25	3,23	157,14
	n	ho	QH	8	2,914	0,043	162,41	12,65	0,46	0,00	0,46	3,69
	n	hn	n	3	2,947	0,043	159,32	15,05	0,46	0,00	0,46	1,38

Tabela B10 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 1 **ATR** : 30 **PEO** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

1 ATR : 30 PEO												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
PEO-ATR	o	hn	n3	3	2,861	0,105	160,83	2,43	0,69	0,33	0,92	1,38
	os	hn	n3	2	2,926	0,074	166,84	6,90	0,46	0,00	0,46	0,92
	QS	hn	n3	1	2,906	0,00	152,20	6,90	0,46	0,00	0,46	0,46
	QH	hn	n3	1	2,933	0,00	148,25	6,90	0,46	0,00	0,46	0,46
PEO-PEO _{intra}	os	hn	n	922	2,891	0,052	157,84	7,79	0,60	0,25	3,69	424,88
	o	ho	QH	827	2,726	0,057	162,60	5,21	1,28	1,31	7,83	381,10
	os	ho	QH	503	2,780	0,104	160,56	8,43	0,60	0,40	7,83	231,79
	QS	hn	n	398	2,849	0,068	154,37	8,00	0,65	0,43	5,07	183,41
	QH	hn	n	334	2,872	0,049	156,48	8,05	0,66	0,33	5,53	153,91
	o	hn	n	259	2,876	0,030	158,52	4,35	0,96	0,29	5,07	119,35
	QH	ho	QH	67	2,780	0,063	161,27	7,71	1,11	0,85	5,07	30,87
	n	ho	QH	42	2,850	0,076	158,61	9,21	0,48	0,06	0,92	19,35
	QS	ho	QH	15	2,793	0,098	158,30	4,76	0,72	0,45	2,30	6,91
	n	hn	n	1	2,870	0,00	144,03	0,46	0,00	0,46	0,46	0,46
PEO-PEO	o	hn	n	3093	2,869	0,041	158,66	5,07	0,97	0,43	7,37	1425,32
	os	hn	n	2907	2,887	0,053	157,43	6,82	0,70	0,32	4,15	1339,60
	o	ho	QH	2334	2,723	0,074	163,50	6,63	1,41	1,61	9,22	1075,55
	os	ho	QH	1859	2,778	0,101	160,24	8,91	0,68	0,48	7,83	856,66
	QH	hn	n	1395	2,901	0,046	159,04	6,58	0,66	0,26	4,15	642,84
	QH	ho	QH	842	2,769	0,083	163,59	6,90	0,84	0,62	7,37	388,01
	QS	hn	n	566	2,892	0,058	157,87	8,51	0,63	0,30	2,76	260,82
	QS	ho	QH	355	2,797	0,101	160,53	8,58	0,58	0,34	3,69	163,59
	n	hn	n	22	2,952	0,036	156,37	13,19	0,47	0,03	0,92	10,14
	n	ho	QH	9	2,880	0,084	161,30	11,07	0,46	0,00	0,46	4,15

Tabela B11 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 10 ATR : 30 PEO no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

10 ATR : 30 PEO												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
PEO-ATR	os	hn	n3	65	2,883	0,068	162,12	8,60	0,53	0,17	1,84	29,89
	n	hn	n3	34	2,951	0,041	155,98	6,23	0,53	0,10	1,84	15,63
	o	hn	n3	30	2,852	0,072	158,41	9,55	0,47	0,05	0,92	13,79
	QH	hn	n3	11	2,912	0,056	157,20	9,97	0,46	0,00	0,46	5,06
	QH	hn	n3	9	2,885	0,053	153,30	11,75	0,46	0,00	0,46	4,14
ATR-PEO	nb	hn	n	220	2,924	0,028	161,20	4,40	0,75	0,22	2,30	101,15
	n3	ho	QH	76	2,799	0,066	165,85	6,13	1,11	0,61	5,06	34,94
	n3	hn	n	16	2,939	0,032	160,83	3,78	0,64	0,46	1,84	7,36
	nb	ho	QH	15	2,803	0,065	160,12	11,64	0,55	0,19	1,38	6,90
PEO-PEO _{intra}	os	hn	n	1076	2,882	0,061	157,16	7,56	0,63	0,28	3,22	494,71
	o	ho	QH	985	2,730	0,055	163,33	5,26	1,08	1,04	9,20	452,87
	o	hn	n	677	2,870	0,024	158,10	3,31	0,96	0,38	7,36	311,26
	os	ho	QH	557	2,771	0,105	160,22	8,23	0,61	0,46	6,44	256,09
	QS	hn	n	337	2,860	0,062	155,21	6,57	0,67	0,35	4,60	154,94
	QH	hn	n	335	2,870	0,059	156,72	7,53	0,73	0,39	4,14	154,02
	QH	ho	QH	45	2,786	0,097	160,39	7,43	0,82	0,54	2,76	20,69
	n	ho	QH	38	2,859	0,080	157,24	8,11	0,47	0,03	0,92	17,47
	QS	ho	QH	8	2,752	0,067	157,82	11,38	0,46	0,00	0,46	3,68
PEO-PEO	os	hn	n	3223	2,891	0,051	157,63	6,43	0,66	0,28	7,36	1481,84
	o	hn	n	3150	2,873	0,039	158,23	4,51	1,01	0,47	8,28	1448,28
	os	ho	QH	2094	2,780	0,098	160,75	8,37	0,69	0,52	9,20	962,76
	o	ho	QH	2093	2,736	0,075	163,90	5,77	1,61	2,02	9,66	962,30
	QH	hn	n	973	2,896	0,048	159,94	6,24	0,68	0,24	4,60	447,36
	QH	ho	QH	930	2,789	0,091	162,74	7,75	0,83	0,69	8,74	427,59
	QS	ho	QH	300	2,803	0,100	160,20	8,81	0,57	0,23	2,30	137,93
	QS	hn	n	300	2,894	0,060	158,65	7,63	0,61	0,29	2,76	137,93
	n	hn	n	12	2,890	0,050	148,26	12,59	0,46	0,00	0,46	5,52
	n	ho	QH	7	2,916	0,038	161,44	4,81	0,54	0,19	0,92	3,22

Tabela B12 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 50 ATR : 30 PEO no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

50 ATR : 30 PEO												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
PEO-ATR	os	hn	n3	236	2,887	0,066	159,00	9,79	0,53	0,22	3,21	108,26
	QH	hn	n3	141	2,903	0,059	157,63	8,53	0,57	0,27	2,75	64,68
	o	hn	n3	103	2,886	0,068	157,20	10,03	0,59	0,24	3,67	47,25
	QS	hn	n3	101	2,909	0,062	159,40	9,50	0,59	0,28	1,83	46,33
	n	hn	n3	7	2,920	0,040	156,95	6,46	0,46	0,00	0,46	3,21

Tabela B12 (cont.) – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 50 ATR : 30 PEO no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

50 ATR : 30 PEO												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
ATR-PEO	nb	ho	QH	220	2,828	0,095	161,75	8,72	1,12	1,86	7,34	100,92
	n3	ho	QH	147	2,826	0,065	164,02	7,76	0,97	0,88	5,05	67,43
	n3	hn	n	101	2,932	0,044	160,43	9,02	0,56	0,16	2,29	46,33
	nb	hn	n	80	2,934	0,040	158,76	7,43	0,54	0,13	1,38	36,70
A-A	nb	hn	n3	48	2,915	0,063	160,78	9,72	0,52	0,16	0,92	22,02
	n3	hn	n3	27	2,922	0,053	159,06	8,86	0,46	0,00	0,46	12,39
PEO-PEO _{intra}	os	hn	n	901	2,885	0,063	157,46	7,46	0,61	0,27	3,21	413,30
	o	ho	QH	807	2,728	0,061	162,44	4,99	1,21	1,06	9,63	370,18
	os	ho	QH	492	2,788	0,104	159,35	8,64	0,57	0,28	3,67	225,69
	QS	hn	n	383	2,848	0,058	153,94	7,92	0,68	0,37	6,42	175,69
	QH	hn	n	369	2,869	0,059	155,02	6,81	0,75	0,56	7,34	169,26
	n	ho	QH	59	2,897	0,057	155,67	7,47	0,51	0,14	1,38	27,06
	o	hn	n	49	2,870	0,039	159,82	5,23	0,92	0,26	2,75	22,48
	QH	ho	QH	27	2,747	0,075	165,71	3,90	0,67	0,32	1,38	12,39
	QS	ho	QH	15	2,779	0,070	162,36	6,91	0,75	0,42	1,38	6,88
PEO-PEO	o	hn	n	4358	2,868	0,044	158,36	4,80	1,06	0,50	7,80	1999,06
	os	hn	n	2801	2,888	0,054	156,57	6,36	0,71	0,39	5,50	1284,85
	os	ho	QH	2132	2,786	0,096	160,85	8,34	0,68	0,43	7,80	977,97
	o	ho	QH	1981	2,729	0,085	162,74	6,40	1,48	1,49	9,17	908,70
	QH	hn	n	1279	2,900	0,046	160,45	5,88	0,73	0,33	4,13	586,69
	QH	ho	QH	1163	2,786	0,081	162,45	6,75	0,97	0,78	8,72	533,48
	QS	hn	n	457	2,895	0,055	158,96	7,56	0,61	0,28	4,59	209,63
	QS	ho	QH	376	2,810	0,095	160,83	8,34	0,58	0,38	6,88	172,47
	n	ho	QH	20	2,850	0,084	159,81	10,46	0,48	0,06	0,92	9,17
	n	hn	n	7	2,910	0,059	165,92	2,80	0,52	0,11	0,92	3,21

Tabela B13 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 100 ATR : 30 PEO no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

100 ATR : 30 PEO												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
PEO-ATR	os	hn	n3	598	2,889	0,070	160,47	8,71	0,55	0,20	2,75	274,31
	QH	hn	n3	327	2,898	0,060	158,85	8,18	0,61	0,26	2,75	150,00
	o	hn	n3	300	2,857	0,066	160,46	7,95	0,66	0,39	5,50	137,61
	QS	hn	n3	264	2,900	0,062	161,41	8,23	0,53	0,20	2,75	121,10
	n	hn	n3	69	2,938	0,036	158,32	7,79	0,48	0,07	0,92	31,65

Tabela B13 (cont.) – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 100 ATR : 30 PEO no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

100 ATR : 30 PEO												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
ATR-PEO	nb	hn	n	594	2,918	0,042	159,70	6,45	0,60	0,20	5,05	272,47
	n3	ho	QH	519	2,828	0,061	163,29	6,93	1,02	0,80	7,34	238,07
	nb	ho	QH	417	2,815	0,075	160,78	7,35	1,02	1,28	9,17	191,28
	n3	hn	n	267	2,920	0,040	160,94	6,52	0,62	0,21	1,83	122,48
A-A	nb	hn	n3	231	2,921	0,053	160,31	9,67	0,53	0,21	1,83	105,96
	n3	hn	n3	128	2,927	0,056	161,50	8,23	0,52	0,20	1,83	58,71
	cl	hn	n3	1	2,997	0,00	152,86	0,46	0,00	0,46	0,46	0,46
PEO-PEO _{intra}	os	hn	n	1099	2,888	0,060	157,22	7,21	0,61	0,24	4,13	504,12
	o	ho	QH	1090	2,733	0,061	162,97	5,24	1,30	1,28	9,17	499,99
	os	ho	QH	469	2,779	0,095	160,31	9,19	0,61	0,37	8,72	215,13
	QH	hn	n	346	2,874	0,051	156,86	7,15	0,66	0,34	6,88	158,71
	QS	hn	n	326	2,856	0,065	155,64	7,91	0,66	0,37	6,42	149,54
	o	hn	n	86	2,861	0,025	158,13	3,05	1,22	0,55	3,67	39,45
	n	ho	QH	65	2,866	0,075	158,41	9,56	0,47	0,05	0,92	29,82
	QH	ho	QH	48	2,755	0,062	161,87	5,36	0,75	0,30	1,83	22,02
	QS	ho	QH	13	2,777	0,101	165,72	4,93	0,52	0,11	0,92	5,96
PEO-PEO	o	hn	n	5135	2,876	0,035	158,59	3,99	1,12	0,53	7,80	2355,48
	os	hn	n	2471	2,887	0,049	157,34	7,16	0,71	0,34	6,42	1133,47
	o	ho	QH	2346	2,727	0,071	163,67	4,95	1,93	2,38	9,63	1076,13
	os	ho	QH	1636	2,778	0,098	160,19	8,61	0,67	0,50	6,88	750,45
	QH	ho	QH	1153	2,785	0,073	162,75	6,25	1,00	0,76	8,26	528,89
	QH	hn	n	1125	2,902	0,049	159,89	5,85	0,67	0,27	5,05	516,05
	QS	ho	QH	326	2,819	0,097	160,42	9,71	0,57	0,28	7,34	149,54
	QS	hn	n	228	2,898	0,054	158,34	7,13	0,59	0,27	5,05	104,59
	n	ho	QH	19	2,900	0,062	161,38	8,13	0,50	0,13	0,92	8,72
	n	hn	n	2	2,990	0,00	157,76	8,23	0,92	0,00	0,92	0,92

Tabela B14 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 1 DIE : 30 PEO no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

1 DIE : 30 PEO												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
D-P	os	ho	QH	18	2,733	0,070	160,73	6,45	0,98	0,30	2,29	8,26
	os	hn	n	3	2,882	0,004	156,77	5,95	0,69	0,32	0,92	1,38
PEO-PEO_{intra}	o	ho	QH	1066	2,731	0,049	162,22	4,41	1,43	1,51	9,63	488,98
	os	hn	n	794	2,884	0,056	155,89	7,05	0,66	0,35	4,13	364,22
	os	ho	QH	463	2,782	0,097	160,74	8,55	0,60	0,35	5,50	212,38
	QH	hn	n	437	2,876	0,061	154,64	6,43	0,67	0,35	5,96	200,46
	QS	hn	n	348	2,851	0,071	153,68	8,75	0,67	0,52	8,72	159,63
	o	hn	n	98	2,846	0,050	157,76	8,46	0,67	0,31	3,21	44,95
	n	ho	QH	45	2,856	0,070	157,32	8,51	0,48	0,09	0,92	20,64
	QH	ho	QH	27	2,792	0,080	161,75	8,63	0,70	0,32	1,83	12,39
	QS	ho	QH	9	2,844	0,077	158,36	9,02	0,46	0,00	0,46	4,13
PEO-PEO	o	hn	n	4938	2,867	0,040	158,39	4,38	1,07	0,47	9,63	2265,11
	os	hn	n	3880	2,890	0,055	156,52	7,16	0,67	0,31	5,96	1779,79
	o	ho	QH	3309	2,736	0,078	164,05	5,46	1,83	1,98	9,17	1517,87
	os	ho	QH	1920	2,780	0,097	160,53	8,60	0,70	0,51	9,17	880,72
	QH	ho	QH	1612	2,786	0,071	162,85	6,24	0,99	0,72	9,63	739,44
	QH	hn	n	1135	2,902	0,045	158,62	6,25	0,68	0,26	3,67	520,64
	QS	hn	n	762	2,893	0,055	158,79	7,76	0,63	0,31	8,72	349,54
	QS	ho	QH	427	2,808	0,093	159,51	8,80	0,57	0,25	2,75	195,87
	n	ho	QH	21	2,868	0,075	160,57	9,76	0,48	0,11	0,92	9,63
	n	hn	n	14	2,935	0,044	149,25	11,50	0,46	0,00	0,46	6,42

Tabela B15 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 10 **DIE** : 30 **PEO** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

10 DIE : 30 PEO												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
D-P	os	hn	n	102	2,868	0,068	155,05	6,21	0,72	0,42	2,30	47,00
	os	ho	QH	63	2,811	0,091	160,47	9,54	0,65	0,24	2,30	29,03
PEO-PEO_{intra}	os	hn	n	1483	2,881	0,058	157,48	6,94	0,63	0,27	3,69	683,40
	o	ho	QH	1104	2,724	0,060	163,29	4,43	1,23	0,90	9,68	508,75
	os	ho	QH	524	2,776	0,098	159,46	8,91	0,65	0,48	5,99	241,47
	QS	hn	n	343	2,854	0,061	153,68	8,22	0,72	0,59	7,37	158,06
	QH	hn	n	320	2,874	0,053	156,22	6,21	0,70	0,29	4,15	147,46
	o	hn	n	253	2,884	0,038	157,39	4,47	0,92	0,40	5,53	116,59
	n	ho	QH	46	2,886	0,085	157,42	9,97	0,50	0,11	1,38	21,20
	QH	ho	QH	17	2,751	0,099	168,49	3,92	0,79	0,57	1,84	7,83
	n	hn	n	16	2,937	0,041	157,98	5,81	0,49	0,07	1,38	7,37
QS	ho	QH	5	2,728	0,101	161,92	11,69	0,46	0,00	0,46	2,30	
PEO-PEO	o	hn	n	4467	2,878	0,038	158,79	4,51	1,02	0,38	8,76	2058,48
	os	hn	n	3500	2,883	0,052	156,68	7,20	0,71	0,36	5,53	1612,87
	o	ho	QH	3066	2,719	0,068	162,91	5,41	2,08	2,68	9,68	1412,87
	os	ho	QH	1952	2,780	0,095	160,54	8,67	0,69	0,47	8,76	899,52
	QH	hn	n	1156	2,907	0,042	159,54	5,35	0,71	0,32	4,61	532,71
	QH	ho	QH	1144	2,779	0,080	163,03	6,63	0,89	0,70	9,68	527,18
	QS	ho	QH	385	2,803	0,099	161,17	8,89	0,58	0,31	4,61	177,42
	QS	hn	n	374	2,895	0,066	157,46	8,62	0,57	0,24	2,30	172,35
	n	hn	n	31	2,941	0,040	150,76	10,04	0,48	0,05	0,92	14,29
n	ho	QH	5	2,845	0,060	156,45	10,56	0,46	0,00	0,46	2,30	

Tabela B16 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 50 **DIE** : 30 **PEO** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

50 DIE : 30 PEO												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
D-P	os	hn	n	1204	2,883	0,053	156,49	6,21	0,53	0,17	3,67	441,83
	os	ho	QH	256	2,788	0,070	161,72	8,05	0,56	0,35	4,40	93,94
PEO-PEO_{intra}	o	ho	QH	1654	2,729	0,048	162,62	3,88	1,43	1,97	8,07	606,97
	os	hn	n	1212	2,899	0,049	157,49	7,93	0,51	0,20	2,94	444,77
	os	ho	QH	699	2,777	0,094	160,42	7,75	0,50	0,30	4,40	256,51
	QH	hn	n	647	2,877	0,052	155,72	6,45	0,60	0,27	5,50	237,43
	QS	hn	n	510	2,848	0,059	154,74	7,23	0,57	0,40	5,50	187,15
	o	hn	n	334	2,884	0,025	156,87	5,38	0,83	0,25	4,40	122,57
	QH	ho	QH	105	2,780	0,083	163,19	4,80	1,07	1,02	4,40	38,53
	QS	ho	QH	93	2,807	0,083	162,11	6,22	0,59	0,40	4,40	34,13
	n	ho	QH	65	2,883	0,067	156,64	10,55	0,42	0,12	1,47	23,85
PEO-PEO	o	hn	n	4318	2,873	0,039	157,82	5,40	0,80	0,37	5,87	1584,58
	os	hn	n	3602	2,885	0,050	157,11	7,02	0,54	0,25	4,40	1321,83
	o	ho	QH	3231	2,729	0,072	163,25	4,91	1,29	1,26	9,91	1185,68
	os	ho	QH	2785	2,769	0,091	160,14	8,45	0,57	0,48	9,91	1022,01
	QH	hn	n	1740	2,903	0,047	158,79	5,47	0,56	0,24	4,40	638,53
	QH	ho	QH	1386	2,780	0,077	163,15	6,04	0,74	0,51	9,17	508,62
	QS	hn	n	670	2,896	0,052	157,31	8,14	0,47	0,17	3,30	245,87
	QS	ho	QH	504	2,802	0,098	160,06	8,72	0,49	0,24	5,14	184,95
	n	hn	n	57	2,939	0,030	159,06	10,04	0,41	0,10	0,73	20,92
	n	ho	QH	23	2,882	0,088	158,20	9,64	0,42	0,11	0,73	8,44

Tabela B17 – Ligações de Hidrogênio observadas na simulação com 100 **DIE** : 30 **PEO** no equilíbrio. Tipos atômicos dos átomos aceitadores e doadores de HB (A e D, respectivamente) e hidrogênios (H), e número de ocorrências (N_{HB}). Distância média entre A–D ($\overline{d_{A-D}}$) e desvio padrão (σ_d), ângulo médio entre A–H–D ($\overline{A_{A-H-D}}$) e desvio padrão (σ_A). Tempo de vida médio (\bar{t}) e desvio padrão (σ_t), tempo de vida máximo (t_{max}) e total (t_{tot}). Distâncias em Å, ângulos em graus e tempo em ns.

100 DIE : 30 PEO												
	A	H	D	N_{HB}	$\overline{d_{A-D}}$	σ_d	$\overline{A_{A-H-D}}$	σ_A	\bar{t}	σ_t	t_{max}	t_{tot}
D-P	os	hn	n	1121	2,886	0,055	158,35	5,26	0,70	0,25	4,58	513,04
	os	ho	QH	370	2,803	0,093	160,69	8,12	0,67	0,39	9,61	169,33
PEO-PEO_{intra}	os	hn	n	1502	2,893	0,052	157,10	7,18	0,62	0,24	4,12	687,41
	o	ho	QH	1331	2,726	0,061	162,76	3,38	1,34	1,27	9,61	609,15
	os	ho	QH	770	2,769	0,099	160,15	8,31	0,64	0,47	9,15	352,40
	QS	hn	n	400	2,842	0,065	153,97	8,29	0,60	0,30	6,41	183,06
	QH	hn	n	345	2,866	0,060	155,81	7,21	0,64	0,28	4,58	157,89
	n	ho	QH	68	2,871	0,087	159,98	9,91	0,49	0,11	0,92	31,12
	o	hn	n	47	2,884	0,035	158,69	4,08	0,74	0,23	2,29	21,51
	QH	ho	QH	28	2,789	0,078	157,79	9,37	0,74	0,46	1,83	12,81
	QS	ho	QH	8	2,775	0,135	165,32	7,79	0,46	0,00	0,46	3,66
	n	hn	n	1	2,999	0,00	164,33	8,12	0,46	0,00	0,46	0,46
PEO-PEO	os	hn	n	3026	2,886	0,051	156,63	6,67	0,66	0,28	4,12	1384,88
	o	hn	n	2598	2,881	0,053	157,64	5,37	0,92	0,53	8,70	1189,00
	o	ho	QH	2167	2,732	0,073	163,98	4,98	1,70	1,74	8,24	991,75
	os	ho	QH	1788	2,776	0,095	160,52	8,69	0,69	0,48	8,24	818,30
	QH	ho	QH	832	2,775	0,079	163,09	7,39	0,85	0,59	7,78	380,77
	QH	hn	n	489	2,906	0,041	159,40	6,69	0,67	0,30	4,12	223,80
	QS	ho	QH	338	2,801	0,091	161,69	7,71	0,59	0,37	5,03	154,69
	QS	hn	n	288	2,902	0,060	158,63	8,36	0,56	0,21	3,66	131,81
	n	hn	n	28	2,937	0,049	157,80	10,69	0,47	0,04	1,37	12,81
	n	ho	QH	8	2,930	0,045	156,91	3,71	0,46	0,00	0,46	3,66