

Patrícia Follmann

**Estudo Teórico da Interação
"Host-Guest" em Modelos de Clatratos**

Florianópolis

2015

Patrícia Follmann

**Estudo Teórico da Interação "*Host-Guest*" em
Modelos de Clatratos**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química para a obtenção do Grau de Mestre em Química, na área de concentração Físico-Química.

Universidade Federal de Santa Catarina

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Orientador: Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori

Florianópolis

2015

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

Follmann, Patrícia

Estudo Teórico da Interação "Host-Guest" em modelos de Clatratos / Patrícia Follmann ; orientador, Giovanni Finoto Caramori - Florianópolis, SC, 2015.
155 p.

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

Inclui referências

1. Química. 2. Clatratos hidratados. 3. GKS EDA. 4. Armazenamento de gás. I. Caramori, Giovanni Finoto. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Química. III. Título.

Patrícia Follmann **Estudo Teórico da Interação**

"*Host-Guest*" em Modelos de Clatratos

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química para a obtenção do Grau de Mestre em Química, na área de concentração Físico-Química.

Esta Dissertação foi julgada aprovada para a obtenção do Título de “Mestre em Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química. Florianópolis, 05 de outubro de 2015:

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori

Giovanni F. Caramori

Professor

Maximiliano Segala

Professor

Rosely A. Peralta

Professor

Vanderlei G. Machado

Professor

Nito A. Debacher

Este trabalho, realizado com muito esmero, é dedicado aos meus amados pais Renato e Rosa Rita e à minha querida irmã Letícia

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus e ao universo, sem os quais, tenho plena certeza, não estaria aqui tendo a oportunidade de concluir este trabalho.

Agradeço de coração à minha família, que tanto me apoiou nos últimos seis anos, dando força, incentivo e alegrias. Por cada momento de tristeza vivenciado e acolhido com carinho por ela, pela força de vontade que ela me ensinou a ter; agradeço cada momento de conversa com vocês pai, mãe e mana.

Com muita alegria quero incluir nesta página minhas amigas de tantos anos, aquelas presentes no dia-a-dia, aquelas que moram longe, as que converso de vez em quando e aquelas que já não se encontram mais neste mundo. Àquelas presentes no meu dia-a-dia, Jéssica, Emanuela, Stefhani, Sara, Karla, Indyanara, Manuela; agradeço profundamente por conhecê-las e por serem minhas amigas mais queridas, dando apoio, confortando e estendendo a mão nos momentos difíceis, aqueles de crise, pelos quais toda mulher passa, e, lógico, por vivenciarem comigo as mais belas aventuras e me fazerem muito feliz pelo simples fato de tê-las conhecido. Às demais, sinto-me grata por poder contar com vocês sempre, pela parceria e pelos bons momentos vivenciados. Às amigas de infância, agradeço por mantermos a amizade até hoje, e por mais que o tempo nos tenha afastado e os afazeres do dia-a-dia ocupem nosso tempo, sempre damos um jeitinho de nos ver (Fer, Kelly, Nati, Pati). Obrigada!

Aos meus amigos e colegas de laboratório, a cada um

em especial, pela ajuda prestada e pela parceria. Ao Daniel, Alexandre e Leone, pelo auxílio nos cálculos, pela amizade e pelas risadas e, claro, por ouvirem a cantoria todos os dias no laboratório. Aos demais colegas agradeço as conversas, torça de idéias, as risadas e a boa convivência. Agradeço ainda em especial ao Alfredo, que me tem ajudado imensamente também e que merece meu íntimo reconhecimento pelos momentos vivenciados; por trazer paz, calma, conforto e, acima de tudo, me fazer muito bem e feliz.

Agradeço ao professor Giovanni, que aceitou me orientar neste trabalho e sempre me proporcionou orientação, conselhos e aprendizado.

Aos membros da banca, por aceitarem avaliar este trabalho e contribuírem para minha formação, assim como todos os professores com os quais tive a oportunidade de cursar disciplinas, tanto na graduação como na pós. Em paralelo, confiro ainda um agradecimento ao professor Maximiliano que além da amizade nos forneceu conhecimento e ajuda sempre que solicitada.

Agradeço também às bolsas de pesquisa, CAPES e CNPQ, e a disponibilidade dos clusters CENAPD e CESUP-UFRGS.

Há tantas pessoas que gostaria de citar aqui (vizinhos, amigos, conhecidos, pois cada pessoa que conheci representa algo de bom em meu coração), mas deixo ainda meu agradecimento à Renata e ao seu Moacir, que abriram meus olhos e me fizeram acordar para esse mundo, e à todos os irmãos do Céu de Ramatis e da Estrela Dourada.

Obrigada!!

"É provável que a água se transforme numa fonte cada vez maior de tensão e competição entre as nações, se continuarem as tendências atuais; mas também poderá ser um catalisador para viabilizar a cooperação entre os países"
Kofi Annan Secretário-Geral da ONU

Resumo

Clatratos moleculares são soluções sólidas encontradas naturalmente no meio ambiente e vêm sendo amplamente investigados por suas propriedades únicas de armazenamento espontâneo de moléculas livres contidas no meio, formando compostos sólidos estáveis a determinadas condições termodinâmicas. A proposta deste trabalho é analisar a natureza das interações hóspede-hospedeiro que ocorrem nos clatratos moleculares por meio de cálculos computacionais, utilizando-se da metodologia DFT e de esquemas de decomposição de energia de interação. Os resultados da decomposição de energia mostram que as interações gás-clatrato se dão através de interações de van der Waals e percebe-se ainda que o tamanho e o tipo de molécula armazenada no interior das cavidades influencia fortemente na estabilidade da estrutura.

Palavras-chaves: Clatratos hidratados. GKS EDA. Armazenamento de gás.

Abstract

Molecular clathrates are solid solutions found naturally in the environment and have been widely investigated for its unique properties spontaneous storage of free molecules contained in the middle, forming stable solid compounds to certain thermodynamic conditions. The purpose of this study is to analyse the nature of interactions hóspede-hospedeiro that occur in molecular clathrates by computer calculations, using the DFT methodology and interaction energy decomposition schemes. The results show that decomposition energy-gas clathrate interactions occur through van der Waals interactions and realize also that the size and type of molecule stored within the cavities strongly influences the stability of the structure.

Key-words: Clathrates hydrates. GKS EDA. Gas storage.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Estruturas dos clatratos 5^{12} , $5^{12}6^2$ e $5^{12}6^4$ analisadas. Adaptado com a permissão de Hemant Kumar Srivastava e G. Narahari Sastry, ¹ Copyright 2011, American Chemical Society .	34
Figura 2 – Visualização do arranjo tetraédrico dos clatratos.	43
Figura 3 – Arranjo molecular do clatrato 5^{12} . Fonte: Jeffrey G.A. ²	43
Figura 4 – Arranjo molecular das células unitárias das estruturas sI (a), sII (b) e sH (c). Fonte: Sloan e Koh. ³	45
Figura 5 – Interface gelo-clatrato ao final de uma simulação com moléculas de água a 205 K. Azul: gelo; verde: clatrato sI formado; vermelho: moléculas de água em interface desordenada. Adaptado com a permissão de Molinero et.al., ⁴ Copyright 2015, <i>American Chemical Society</i> .	48
Figura 6 – Processo de nucleação de clatratos.	50
Figura 7 – Imagem SEM da formação de clatratos de metano. (a,b) camada exterior do clatrato; (c,d) superfície mesopórica do hidrato; (e,f) hidrato <i>quenched</i> ; (g,h) cavidade da estrutura. Editado de Sloan e colaboradores. ³	51

Figura 8 – Representação esquemática da formação de sedimentos de hidratos em relação à temperatura e à profundidade marítimas. As curvas iniciadas em baixas pressões representam resultados experimentais da água pura (linha pontilhada) e da água do mar (linha contínua). Adaptado de Sloan et. al. ³	55
Figura 9 – Mapa da localização de reservas mundiais de hidratos conhecidas.	56
Figura 10 – Estruturas otimizadas das cavidades estudadas, 5^{12} (1), $5^{12}6^2$ (2), $5^{12}6^3$ (3), $5^{12}6^4$ (4). . .	81
Figura 11 – Ângulos H-O-H (em preto) e distância das ligações O-H (em azul) das cavidades obtidas; 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^3$, $5^{12}6^4$ respectivamente. . . .	83
Figura 12 – Estruturas otimizadas para a cavidade 5^{12} . .	86
Figura 13 – Estruturas otimizadas para a cavidade $5^{12}6^2$	87
Figura 14 – Estruturas otimizadas para a cavidade $5^{12}6^3$	88
Figura 15 – Estruturas otimizadas para a cavidade $5^{12}6^4$	89
Figura 16 – Estrutura $5^{12}6^4$ com 6 moléculas de H_2 armazenadas	90
Figura 17 – Modelo do cálculo de <i>scan</i> para a cavidade 5^{12} O ponto azul representa o <i>dummy atom</i> , fixo na parede do clatrato e a molécula em verde representa as moléculas hóspedes utilizadas, nesse caso o Ar.	93
Figura 18 – Energia de deformação (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade 5^{12} (Å)	94

Figura 19	– Energia de deformação (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade (Å) para os gases aglomerados na figura 18	96
Figura 20	– Energia de estabilização (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade 5^{12} (Å)	97
Figura 21	– Energia de estabilização (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade 5^{12} (Å) para os hóspedes não polares	98
Figura 22	– Energia de interação (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade 5^{12} (Å)	99
Figura 23	– Energia de deformação (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^2$ (Å)	100
Figura 24	– Energia de deformação (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^2$ (Å), para hóspedes apolares	102
Figura 25	– Energia de estabilização (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^2$ (Å)	103
Figura 26	– Energia de estabilização (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^2$ (Å) para guests apolares	104
Figura 27	– Energia de interação (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^2$ (Å)	105
Figura 28	– Energia de deformação (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^3$ (Å)	107
Figura 29	– Energia de estabilização (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^3$ (Å)	108
Figura 30	– Energia de estabilização (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^3$ (Å), para hóspedes apolares	109

Figura 31	– Energia de interação (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^3$ (Å)	110
Figura 32	– Energia de deformação (kcal/mol) x Posição do <i>guest</i> na cavidade (Å)	112
Figura 33	– Energia de deformação (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^4$ (Å)	113
Figura 34	– Energia de estabilização (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^4$ (Å)	114
Figura 35	– Energia de estabilização (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^4$ (Å) para hóspedes apolares.	115
Figura 36	– Energia de interação (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^4$ (Å).	116
Figura 37	– Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro dentro da cavidade 5^{12} . Hóspedes polares	119
Figura 38	– Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro dentro da cavidade 5^{12} . Hóspedes não polares	119
Figura 39	– Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro fora da cavidade 5^{12} . Hóspedes polares	121
Figura 40	– Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro fora da cavidade 5^{12} . Hóspedes não polares	122
Figura 41	– Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro dentro da cavidade $5^{12}6^2$. Hóspedes polares	124

Figura 42	–Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro dentro da cavidade $5^{12}6^2$. Hóspedes não polares	124
Figura 43	–Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro fora da cavidade $5^{12}6^2$. Hóspedes polares	125
Figura 44	–Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro fora da cavidade $5^{12}6^2$. Hóspedes não polares	126
Figura 45	–Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro dentro da cavidade $5^{12}6^3$. Hóspedes polares	128
Figura 46	–Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro dentro da cavidade $5^{12}6^3$. Hóspedes não polares	128
Figura 47	–Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro fora da cavidade $5^{12}6^3$. Hóspedes apolares	130
Figura 48	–Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro dentro da cavidade $5^{12}6^3$. Hóspedes polares	131
Figura 49	–Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro dentro da cavidade $5^{12}6^4$. Hóspedes polares	133
Figura 50	–Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro dentro da cavidade $5^{12}6^4$. Hóspedes polares	134
Figura 51	–Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro fora da cavidade $5^{12}6^4$. Hóspedes não polares	135

Figura 52 – Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-
hospedeiro fora da cavidade $5^{12}6^4$. Hóspedes
polares 136

Lista de tabelas

Tabela 1	– Single point das cavidades analisadas	84
Tabela 2	– Decomposição de energia (kcal/mol) para o clatrato 5^{12} com a molécula hóspede no interior da cavidade	118
Tabela 3	– Decomposição de energia (kcal/mol) para o clatrato 5^{12} com o hóspede fora da cavidade	121
Tabela 4	– Decomposição de energia (kcal/mol) para o clatrato $5^{12}6^2$ com o hóspede no interior da cavidade	123
Tabela 5	– Decomposição de energia (kcal/mol) para o clatrato $5^{12}6^2$ com o hóspede no interior da cavidade	126
Tabela 6	– Decomposição de energia (kcal/mol) para o clatrato $5^{12}6^3$ com o hóspede no interior da cavidade	127
Tabela 7	– Decomposição de energia (kcal/mol) para o clatrato $5^{12}6^3$ com o hóspede no interior da cavidade	129
Tabela 8	– Decomposição de energia (kcal/mol) para o clatrato $5^{12}6^4$ com o hóspede no interior da cavidade	132
Tabela 9	– Decomposição de energia (kcal/mol) para o clatrato $5^{12}6^4$ com o hóspede no interior da cavidade	134
Tabela 10	– Energias de estabilização (kcal/mol) para os sistemas 5^{12}	141

Tabela 11	–Energias de interação (kcal/mol) para os sistemas 5^{12}	141
Tabela 12	–Energias de deformação (kcal/mol) para os sistemas $5^{12}6^2$	142
Tabela 13	–Energias de interação (kcal/mol) para os sistemas $5^{12}6^2$	142
Tabela 14	–Energias de deformação (kcal/mol) para os sistemas $5^{12}6^3$	142
Tabela 15	–Energias de estabilização (kcal/mol) para os sistemas $5^{12}6^3$	143
Tabela 16	–Energias de interação (kcal/mol) para os sistemas $5^{12}6^3$	143
Tabela 17	–Energias de deformação (kcal/mol) para os sistemas $5^{12}6^4$	144
Tabela 18	–Energias de estabilização (kcal/mol) para os sistemas $5^{12}6^4$	144
Tabela 19	–Energias de interação (kcal/mol) para os sistemas $5^{12}6^4$	145

Lista de abreviaturas e siglas

BSSE	Erro de Sobreposição de Funções de Base
BP86	Funcional DFT de troca de Becke e correlação de Perdew
CENAPAD	Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (SP)
D3BJ	Correção da Dispersão de Grimme com BJ-damping (Becke-Johnson damping)
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
EDA	Análise de Decomposição de Energia
GKS-EDA	Análise de Decomposição de Energia (EDA) baseado no método Kohn-Sham Generalizado
HF	Método Hartree-Fock
HK	Método Hohenberg e Kohn
KS	Kohn-Sham
LMO-EDA	Análise de Decomposição de Energia baseado nos Orbitais Moleculares Localizados
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
SCF	Método do Campo Auto-Consistente
sI	Estrutura tipo 1 formada por clatratos

- sII Estrutura tipo 2 formada por clatratos
- sH Estrutura tipo H formada por clatratos

Lista de símbolos

$V(x)$	Campo de energia potencial
$\psi(x)$	Função de onda monoelétrica
\hat{H}	Operador Hamiltoniano
ρ	Densidade eletrônica
ϵ_0	Permissividade do vácuo ($8.851187816 \times 10^{-12}$ $\text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
h	Constante de Plank ($6.6260755 \times 10^{-34}$ J.s)
\hbar	Constante de Plank ($1.05457266 \times 10^{-34}$ J.s)
Å	Ångstrom (1×10^{-10} m)

Sumário

Introdução	31
1 Revisão Bibliográfica	35
1.1 Desenvolvimento Histórico de Clatratos Hidratados	35
1.2 Estrutura molecular e composição de clatratos hidratados	42
1.3 Processos de formação de hidratos de gás	49
1.4 A importância de clatratos hidratados	50
1.5 Clatratos hidratados no mundo	54
2 Objetivos	57
3 Metodologia	59
3.1 Fundamentação Teórica	59
3.2 Otimização das estruturas	67
3.2.1 Análise das energias de interação, estabilização e deformação das estruturas	68
3.3 Decomposição de energia	69
4 Resultados	81
4.1 Otimização das estruturas dos compostos	81
4.2 Energias de interação, estabilização e deformação das estruturas	92
4.2.1 Cavidade 5^{12}	94
4.2.2 Cavidade $5^{12}6^2$	99
4.2.3 Cavidade $5^{12}6^3$	106
4.2.4 Cavidade $5^{12}6^4$	111

4.3	Decomposição de energia	117
4.3.1	Cavidade 5^{12}	117
4.3.2	Cavidade $5^{12}6^2$	122
4.3.3	Cavidade $5^{12}6^3$	126
4.3.4	Cavidade $5^{12}6^4$	131
	Conclusão	137
	Anexos	139
	Referências	147

Introdução

Desde muito tempo nos é ensinado que a o planeta Terra é constituído de gases em sua atmosfera e que a maior parte do planeta é composta por água, formando mares e oceanos. Você já se perguntou o que há no fundo desses oceanos? No mundo inteiro há, no fundo do mar, criaturas ainda não conhecidas, verdades escondidas, animais incríveis; há também petróleo e gás natural que, como sabemos, são fontes de combustível, energia, entre tantos outros recursos que necessitamos hoje. Recursos hídricos também são de extrema importância para a funcionalização e para a existência de tudo o que conhecemos e usufruímos atualmente. Porém esses recursos (petróleo, água, gás natural) estão por esgotar e pesquisadores no mundo inteiro buscam meios de preservá-los e substituí-los. Compostos atualmente em estudo a fim de cumprir esses objetivos, encontrados naturalmente no fundo dos oceanos, são chamados de clatratos e são o foco deste trabalho.

Hidratos de gás ou clatratos, que em latim significa *gai-ola*,¹ são compostos sólidos cristalinos, nos quais as moléculas de água formam estruturas mantidas por ligações de hidrogênio que "encapsulam" moléculas de baixo peso molecular, como metano e dióxido de carbono. Tais compostos vêm sendo amplamente investigados com o propósito de auxiliar novas tecnologias para extração de componentes do fundo do mar (como petróleo e gás natural), uma vez que a formação desses hidratos entope os dutos extratores e causa danos tanto à natureza, através da liberação

de compostos poluentes e agravantes do efeito estufa quando nas condições normais de temperatura e pressão, quanto às indústrias extratoras, que elevam seus custos de produção com o intuito de minimizar o entupimento dos canais de extração. Os clatratos são abundantes nas margens continentais do mundo, formando um reservatório gigantesco, potencialmente móvel e que está integrado no ciclo do carbono. Uma estimativa recente da massa total de carbono em hidratos de gás marinho é de 1.5×10^{16} kg. Convertida em energia, esta quantidade de metano equivale a duas vezes o total de recursos fósseis já descobertos, sendo uma possibilidade para a exploração no futuro.

A redução da emissão de gases prejudiciais ao planeta (como aqueles que aumentam o efeito estufa) é uma preocupação mundial e hidratos de gás vêm sendo avaliados também como bons armazenadores de tais substâncias. Outro estudo de grande interesse é em relação ao armazenamento de energia por meio desses compostos, uma vez que armazenam metano e moléculas de H_2 em suas cavidades, o que poderia vir a ser fonte de armazenamento de energia futuramente. No mundo inteiro é possível encontrar hidratos de gás, suas reservas são enormes, principalmente hidratos de metano, porém somente nos últimos anos é que se tornaram objeto intenso de estudo, devido à sua vasta aplicabilidade, como será visto no capítulo seguinte.

A formação de clatratos é dependente de condições termodinâmicas específicas; dependendo do meio em que se encontram, as estruturas formadas são classificadas como: cavidade 5^{12} (dodecaedro, possui 12 faces pentagonais), $5^{12}6^2$ (tetracaidecaedro, possui 12 faces pentagonais e duas faces hexagonais), $5^{12}6^3$ (3 faces hexagonais e 12 pentagonais), $5^{12}6^4$ e $5^{12}6^8$, que

podem ser visualizadas na figura 1.

A interação *guest-host*, tratada como hóspede-hospedeiro, é dada por interações de van der Waals e este trabalho busca compreender a natureza dessas interações e os efeitos advindos desse armazenamento molecular sobre a estrutura do clatrato, via análises de otimização de geometria e decomposição de energia. As estruturas estudadas são apresentadas na figura 1 e a análise decorrerá com o armazenamento das moléculas CH₄, CO₂, Ar, H₂, HBr e HF nas cavidades. Uma vez que esses compostos requerem condições específicas de formação (baixas temperaturas e pressão elevada), a análise computacional é bem vista de forma a auxiliar o entendimento de tais interações.

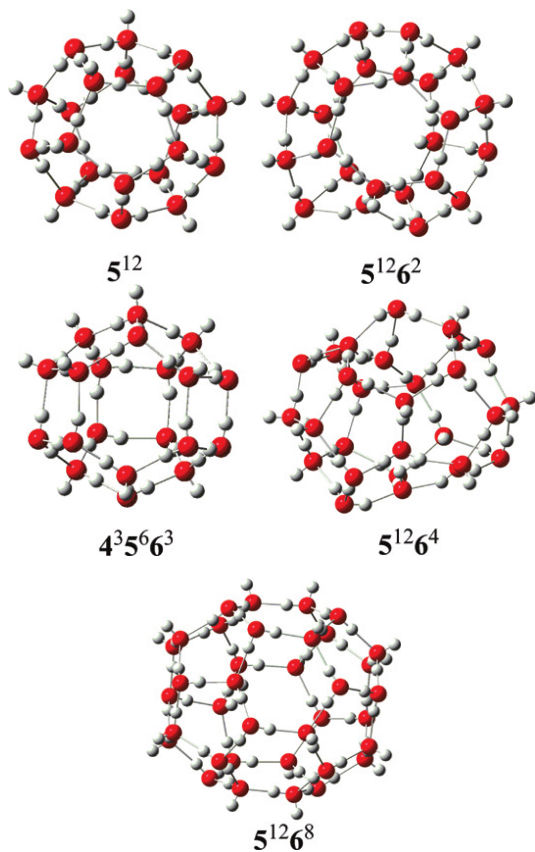


Figura 1 – Estruturas dos clatratos 5^{12} , $5^{12}6^2$ e $5^{12}6^4$ analisadas. Adaptado com a permissão de Hemant Kumar Srivastava e G. Narahari Sastry,¹ Copyright 2011, American Chemical Society

1 Revisão Bibliográfica

Encontrados naturalmente no fundo dos oceanos, hidratos de gás são sólidos cristalinos constituídos basicamente por água e gás.³ As moléculas de gás, chamadas comumente de "*guest*"(convidado), são aprisionadas nas cavidades formadas por moléculas de água, conhecidas cientificamente como "*host*"(hospedeiro), e a estrutura é mantida pelas ligações de hidrogênio presentes na água.³ Nesta seção de revisão da bibliografia de clatratos hidratados serão apresentadas suas características, propriedades variadas e aplicações múltiplas e de grande interesse, começando por um breve histórico de sua descoberta.

1.1 Desenvolvimento Histórico de Clatratos Hidratados

Apesar de terem sido relatados cientificamente apenas em 1811 por Humphrey Davy, clatratos hidratados foram produzidos acidentalmente 30 anos antes por Joseph Priestley,³ porém foram considerados apenas uma "curiosidade laboratorial".³ Era inverno e Joseph trabalhava em seu laboratório localizado na cidade de Birmingham, na Inglaterra. Priestley deixou a janela aberta ao sair e quando retornou na manhã seguinte observou que o recipiente que continha SO_2 estava impregnado com moléculas de água congeladas e que estas poderiam congelar e descongelar na presença de água marinha e NH_3 , enquanto que os frascos com ácidos clorídrico e fluorídrico não apresentavam essa anomalia.³ Ele repetiu o experimento com água a $0\text{ }^\circ\text{C}$ e à temperatura ambiente local, que por ser inverno e na Inglaterra acredita-se

que era muito baixa, e o resultado foi o mesmo, porém não nomeou os compostos e não reportou o fato.^{3,5}

Ao reproduzir o experimento de Priestley, substituindo o dióxido de enxofre por moléculas de Cl_2 , Davy os nomeou de hidratos de gás e publicou a primeira observação desse tipo de composto na Royal Society, em 1811.⁶ Em seu trabalho, Davy documentou ainda que ao contrário do que os livros da época relatavam (que o gás oximuriático poderia se condensar e cristalizar a baixas temperaturas) ele havia constatado, através de vários experimentos, que isso não ocorria.⁶ O que ele observou foi que a solução com Cl_2 em água congelava mais rapidamente que a água pura, porém quando o gás puro era seco com o muriato (ou cloridrato, nos termos atuais) o gás não apresentava nenhuma mudança de estado físico, mesmo à temperatura de $-40\text{ }^\circ\text{C}$.⁶

Após a publicação de Davy a comunidade científica da época não se interessou significativamente pela descoberta, tanto que até meados de 1830 poucos artigos com relação aos compostos são encontrados, e apenas 12 anos após a descoberta dos hidratos de gás, Michael Faraday estudou a estequiometria dos compostos de Davy.⁷ Com a colaboração de Faraday, os compostos descobertos por Davy em 1811 foram classificados como hidratos de cloro com a fórmula $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.⁷ Mais tarde, nos anos de 1828 e 1829 foram produzidos então os hidratos de bromo e de dióxido de enxofre.^{8,9} Posteriormente (1840-1860) foram realizados estudos referentes à variação do número de moléculas de água nos hidratos já encontrados, até que Cailletet e Bordet encontraram a primeira mistura de gás em clatratos hidratados, com os gases ($\text{CO}_2 + \text{PH}_3$ e $\text{H}_2\text{S} + \text{PH}_3$).¹⁰

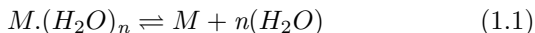
No ano de 1882 Forerand sugeriu uma nova composição

para hidratos de enxofre, $\text{H}_2\text{S} \cdot (12-16)\text{H}_2\text{O}$, e mediu ainda a composição 30 hidratos binários com H_2S e moléculas como CHCl_3 , CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$.¹¹ Ele indicou todas as composições como $\text{G} \cdot 2\text{H}_2\text{S} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$, em que G é a segunda molécula de gás.¹¹ A partir de então novos tipos de clatratos foram descobertos, como os hidratos de dióxido de carbono (em 1883)¹² e iniciaram-se as pesquisas relacionadas às propriedades e características desses compostos.

Um pesquisador de grande importância para o estudo dos hidratos de gás foi Sir Villard, que desenvolveu vários projetos a fim de elucidar os mecanismos de formação desses compostos e também suas propriedades físico-químicas.³ Villard propôs um método macroscópico indireto para determinar o número de hidratação dos compostos, utilizando o calor de formação antes e após o ponto de congelamento. Dentre suas pesquisas, cita-se a dependência de hidratos de H_2S , com relação à pressão e à temperatura,³ assim como em parceria com Forerand a mesma dependência para clatratos de CH_3Cl .³ Villard estudou ainda hidratos de moléculas como CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 e N_2O ,³ e em 1890 analisou hidratos de C_3H_8 , onde sugeriu que a temperatura de formação do hidrato diminui com o aumento da massa molecular da molécula hóspede e também que hidratos de gás possuem estruturas cristalinas regulares, que dependem da composição do clatrato formado.³

No século seguinte, em 1902, Forerand utilizou a equação de Clausius-Clapeyron para relacionar a composição e a entalpia de hidratos de gás,^{3,13} sendo que o método foi refinado anos mais tarde por Scheffer e Meyer (1919).¹⁴ Em 1927, no entanto, se iniciou uma nova discussão sobre qual o melhor método para se

determinar o número de hidratação dos compostos, até que em 1946 Miller e Strong criaram um novo método para medir essa propriedade.¹⁵ Eles propuseram que a constante de equilíbrio K da reação de formação de um clatrato simples (com apenas 1 molécula como hóspede) pode ser escrita pela equação 1.1, para produzir 1 mol de *guest* (M), e n mol de água para 1 mol de hidrato.³



sendo $M.(H_2O)_n$ corresponde ao hidrato de gás.

Escrevendo a constante de equilíbrio da reação (atividade dos produtos/atividade dos reagentes), e sendo H = hidrato de gás e w = água se obtêm:

$$K = \frac{(a_M).(a_w)^n}{a_H} \quad (1.2)$$

A equação da constante K é uma função apenas da temperatura.³ Na equação 1.2 a atividade do convidado na fase gasosa corresponde à fugacidade do componente puro dividido pela pressão padrão, 1 atm. O método de Miller e Strong assume que a atividade do clatrato é constante a uma dada temperatura, independent das demais fases presentes.^{3,15}

A partir de 1930 os clatratos hidratados ganharam ainda mais importância, uma vez que em 1934, Hammerschmidt aventurou-se a estudar hidratos de gás para a indústria¹⁶ e descobriu que hidratos de gás natural bloqueavam as linhas de transmissão das indústrias extratoras de recursos naturais.¹⁶ A descoberta foi o

pivô que aumentou ainda mais o interesse dos pesquisadores pelo assunto.

Com esses novos dados publicados e discussões acerca do tema, esses compostos ganharam destaque no meio científico. No início de 1950, von Stackelberg e colaboradores realizaram análises de raio-X de hidratos e constataram que eles formam principalmente dois tipos de estruturas, estruturas sI e sII,¹⁷ e através dessa descoberta ficou mais fácil entender a relação hópede-hospedeiro. A existência da terceira estrutura de clatratos, estrutura sH, foi descoberta posteriormente, em 1987, por Ripmeester e colaboradores,¹⁸ porém seus detalhes cristalográficos foram reportados apenas em 1997 por Udachin e seu grupo de pesquisa.¹⁹ Ripmeester ainda reportou em 1991,²⁰ a formação de estruturas do tipo sH com componentes da gasolina e uma pequena porção de naftaleno.²⁰ Maiores detalhes das estruturas sI, sII e sH serão apresentados na seção subsequente.

Logo após a descoberta dos tipos de estruturas formadas pelos clatratos, estudos teóricos começaram a ser desenvolvidos para elucidar questionamentos acerca da formação e dissociação, tipos de interação e outras propriedades dos compostos, uma vez que a pesquisa experimental era difícil devido à necessidade de condições termodinâmicas específicas.^{3,4,21-25}

As primeiras simulações computacionais foram reportadas em 1974 por Dashevsky e Sarkisov,²¹ em um estudo que versava sobre o problema de calcular as funções termodinâmicas de solvatação e interações hidrofóbicas de moléculas hóspedes não polares. Eles procuravam obter informações relacionadas às expressões de energia livre, entropia e energia interna do sistema.²¹ Ainda no mesmo ano foi reportado um estudo que resultaria

em uma importante contribuição computacional relacionada aos compostos em questão.²² Ungemach e Schaefer realizaram um cálculo *ab initio* de orbital molecular da interação água-metano,²² e estudaram a fraca interação entre as moléculas e como se dava a aproximação de uma segunda molécula de água em um sistema H₂O-CH₄. Baseados nos resultados apresentados por Ungemach e Scheafer²² diversos pesquisadores tentaram simular, via dinâmica molecular, a interação metano-água em clatratos desse tipo.

A partir do ano 2000 as pesquisas de hidratos de gás intensificaram-se. Uma vez descoberto que as soluções sólidas de clatratos entupiam os dutos extratores de empresas exploradoras de recursos naturais, e com o avanço da produção científica e tecnológica mundial, o tema ganhou ainda mais destaque.²³⁻²⁸ Empresas ofereciam apoio financeiro a projetos que visassem estudar o tema, encontrar meios de dissociar os hidratos, entre outros. Muitas indústrias utilizam hoje etanol e metanol para evitar a formação de clatratos, uma vez que são moléculas polares e em vez de serem aprisionadas pelas moléculas de água interagem com elas, evitando o processo de formação de clatratos.

Métodos teóricos baseados em química quântica, que visam descrever o comportamento de sistemas microscópicos baseados no comportamento eletrônico dos átomos que compõem esse sistema,²⁹ vêm sendo aperfeiçoados para detalhar cada vez mais as interações químicas. Através desses estudos, é possível analisar a dependência da ocupação das cavidades em relação a pressão e temperatura em que se encontra o clatrato.²³ Vladimir V. Sizov e Elena M. Piotrovskaya²³ mostram que a baixas temperaturas a ocupação da cavidade é de 90%,²³ enquanto que a temperaturas mais elevadas o preenchimento dos clatra-

tos por moléculas livres é significativamente menor.²³ Em seu trabalho, analisaram também a dissociação do clatrato através do acompanhamento do ponto de fusão e declararam que clatratos de metano são estáveis nas condições de pressão à 5 bar e temperatura de 200 K.²³

Estudos teóricos em busca de maiores informações a respeito das propriedades de clatratos continuaram a ser desenvolvidos e em 2008 pesquisadores da Índia apresentaram um trabalho em que estudavam, através de métodos computacionais, a estrutura e as propriedades de clusters hidratados de halogênios, baseando-se em cálculos de estrutura eletrônica molecular, usando métodos DFT e MP2.²⁴ Os cientistas observaram diferenças significativas quando analisados os clusters de água-Cl₂ e água-Br₂/água-I₂. Os resultados dos cálculos realizados para os hidratos de bromo e iodo sugeriam uma separação do par iônico enquanto que para o cloro não.²⁴ Os cálculos da energia de interação água-X₂ dos sistemas sugeriram que o hidrato de I₂ é o mais solúvel dos sistemas analisados.²⁴

Como pode-se observar, métodos teóricos têm sido de grande auxílio no desenvolvimento de pesquisas de clatratos hidratados. Simulações que analisam as possíveis estruturas formadas por clatratos hidratados foram realizadas por Molinero e colaboradores, via dinâmica molecular.²⁵ Eles investigaram os diagramas de fase, estabilidade e a nucleação das estruturas sI e sII de clatratos em condições variadas de P e T.²⁵ Entre os resultados obtidos, determinaram o ponto de fusão das estruturas como 245 K e 252 K respectivamente, concordando com resultados experimentais, e observaram ainda que as duas estruturas podem aglomerar-se quando em temperaturas adequadas.²⁵ As

simulações realizadas apontaram que os clatratos mais estáveis são aqueles formados a baixas pressões e temperaturas (para os clatratos estudados).²⁵ As pesquisas sugeriram ainda que clatratos estáveis com convidados livres não podem existir a não ser em pressões extremamente baixas e que a formação de clatratos estáveis sem as moléculas aprisionadas é muito difícil.²⁵

Atualmente vêm sendo desenvolvidos estudos a fim de elucidar a estrutura de diferentes hóspedes nas estruturas de clatratos, por meio de análises de raio-x e RMN, e como estas diferentes moléculas armazenadas afetam as estruturas.^{30,31} Hoje em dia a maior parte das pesquisas relacionadas a hidratos de gás advêm de grupos de pesquisa japoneses, onde encontra-se uma grande reserva de hidratos de metano.

1.2 Estrutura molecular e composição de clatratos hidratados

Como vimos na seção anterior, ao longo dos anos vários tipos de clatratos foram descobertos e sempre houve discussão acerca da composição das estruturas. Clatratos hidratados são formados tipicamente por água acompanhada de moléculas hidrofóbicas não polares e em condições de baixas temperaturas e altas pressões.³

Segundo Jeffrey² a cavidade do clatrato 5¹² (dodecaedro pentagonal), com 12 faces pentagonais, é constituída de 20 vértices e 30 arestas (figura 2). As moléculas de água são tetracoordenadas e trinta dos quarenta átomos de H formam as laterais da estrutura (através de ligações de hidrogênio), enquanto que 10 átomos de H estão distribuídos nos 20 vértices, dos quais 10

atuam como doadores (com 5 átomos de H) e 10 como receptores de moléculas de água adjacentes (com os outros 5 átomos de H) (figura 3).²

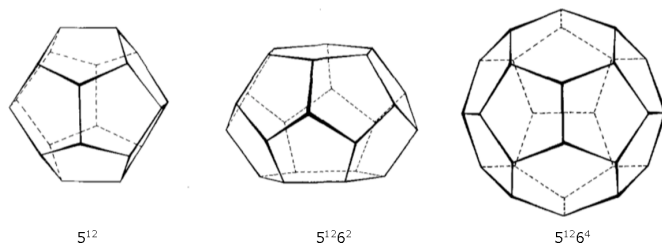


Figura 2 – Visualização do arranjo tetraédrico dos clatratos.

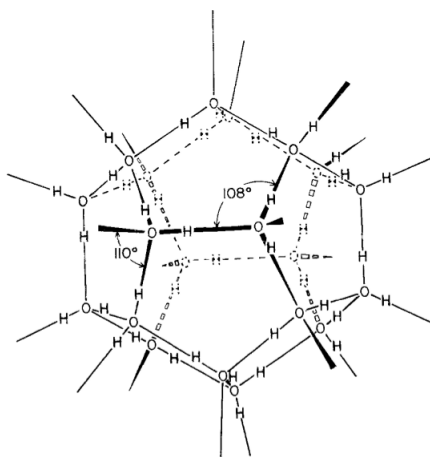


Figura 3 – Arranjo molecular do clatrato 5^{12} . Fonte: Jeffrey G.A.²

Quando formam-se os outros poliedros ($5^{12}6^2$, $5^{12}6^3$ e $5^{12}6^4$), ocorre então a formação de dois tipos de estruturas de clatratos, sI e sII (figura 4),² através do arranjo "face-sharing" desses poliedros em estruturas tridimensionais que possuem simetria cúbica. O clatrato do tipo sI possui estrutura cúbica $Pm\bar{3}n$ e o

do tipo sII, $Fd\bar{3}m$.² De acordo com Jeffrey, nessas estruturas de água, cada átomo de O é tetracoordenado por ligações de hidrogênio, formando arranjos tetraédricos (figura 3) e o diâmetro das cavidades $5^{12}6^2$, $5^{12}6^3$ e $5^{12}6^4$ é 7,8; 8,6 e 9,4 Å, respectivamente.²

Os tipos de estruturas formadas por clatratos podem ser do tipo sI, sII, como reportado por Jeffrey,² ou ainda sH. Na figura 4 são demonstradas as três estruturas possíveis de serem formadas por clatratos hidratados. As estruturas mais comumente encontradas são do tipo sI e sII. A estrutura sI é formada de duas cavidades pequenas, cavidades 5^{12} , e seis maiores, cavidades $5^{12}6^2$, por célula unitária.²⁵ Já a estrutura do tipo sII consiste em dezesseis cavidades 5^{12} e oito $5^{12}6^4$ por célula unitária.²⁵ Hidratos sH possuem três cavidades 5^{12} , duas $4^35^66^3$ e uma $5^{12}6^8$.²⁶ O tamanho da molécula de gás aprisionada determina a estrutura do clatrato³ e devido à presença da cavidade $5^{12}6^8$ no clatrato sH, este pode armazenar moléculas hóspedes maiores, que não podem ser armazenados nas estruturas sI e sII.²⁶ Por esse motivo clatratos do tipo sH são menos comuns, porém podem armazenar até mesmo mais de um convidado por cavidade.²⁶

As estruturas formadas são mantidas por ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e a distância de ligação entre as cavidades e os átomos aprisionados é normalmente da magnitude de uma interação de van der Waals.^{27,32} O aprisionamento de moléculas no interior do clatrato contribui para a estabilização do mesmo, sendo que esta, por sua vez, varia conforme o gás aprisionado e o tamanho da cavidade do clatrato.²⁵ Como a estabilidade das estruturas é mantida pelo aprisionamento das moléculas, estas não devem competir com as ligações de hidrogênio formadas pela estrutura de água e nem interferir

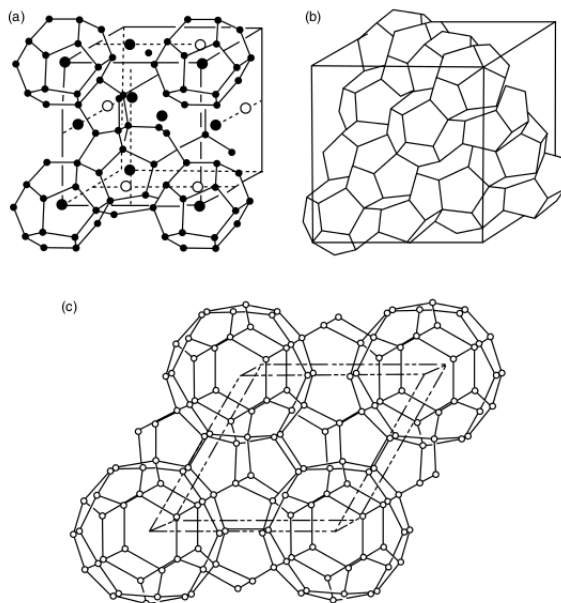


Figura 4 – Arranjo molecular das células unitárias das estruturas sI (a), sII (b) e sH (c). Fonte: Sloan e Koh.³

nelas e, por esse motivo, hidratos de gás normalmente aprisionam moléculas com fracas propriedades hidrofílicas.²

Conforme apresentado, clatratos hidratados são normalmente formados por moléculas apolares e hidrofóbicas aprisionadas no interior das cavidades, em condições de baixas temperaturas e altas pressões. Entretanto, algumas moléculas polares hidrofílicas, acompanhadas por uma parte hidrofóbica, também são capazes de formar clatratos hidratados.³³ Esses compostos apresentam propriedades como a baixa energia de ativação de reorientação dielétrica e a alta energia de ativação de reorientação

da molécula hóspede, em relação aos clatratos clássicos.³³ Outra curiosidade sobre esses clatratos "não clássicos" (com hóspedes polares) é a condição termodinâmica para sua formação: baixas temperaturas e também baixas pressões.²⁸ Essas propriedades (da energia de ativação) são explicadas por Gough, Whalley e Davidson³⁴ como resultado de defeitos na orientação das estruturas dos clatratos pela criação de ligações de hidrogênio entre as moléculas hóspedes e a cavidade.³⁴

Baseando-se nessas curiosidades, Kubisiak e colaboradores³⁵ realizaram um estudo de clatratos com convidados polares que possuem uma parte hidrofóbica. Através de cálculos DFT eles concluíram que os hóspedes analisados (éter dimetílico, óxido de etileno, óxido de trimetileno, tetra-hidrofurano e tetra-hidropirano) interagem com as moléculas de água da cavidade através de fracas ligações de hidrogênio.³⁵ Os pesquisadores analisaram ainda os efeitos estéricos causados quando o clatrato era formado por hóspedes maiores, concluindo que há sim uma deformação nas cavidades das estruturas dos clatratos. Com relação aos hóspedes maiores, a investigação dos pesquisadores indica que o aumento do tamanho do hóspede diminui a interação hóspede-hospedeiro (via ligações de H) e aumenta o tamanho da cavidade,³⁵ enquanto que para os convidados menores ocorre o oposto; isso tudo devido à interação da parte apolar do convidado com a cavidade do clatrato.³⁵ Sabendo que o tamanho do hóspede influencia significativamente a conformação e a estrutura de hidratos de gás, pesquisadores japoneses estudaram o efeito do tamanho da molécula hóspede em estruturas do tipo sH.³⁶ Eles concluíram que, assim como para as demais estruturas conhecidas (sI e sII), a estrutura e a estabilidade dos clatratos sH dependem de detalhes químicos e geométricos do convidado que acompanha

o hidrato, como polaridade e volume, por exemplo.³⁶

Ainda em relação ao tipo de molécula armazenada por clatratos, recentemente Alavi e colaboradores realizaram um estudo em que clatratos hidratados aprisionavam moléculas polares como metanol e amônia.³⁷ O grupo analisou via dinâmica molecular qual a interação das moléculas aprisionadas com as moléculas de água das cavidades, e como resultado o estudo apontou que esse tipo de hóspede agia realmente como inibidor da formação de hidratos de gás; o metanol atuando como doador de ligações de hidrogênio e a amônia como um hóspede aceitador desse tipo de ligação, ambos interferindo na estrutura da cavidade.³⁷ Como será apresentado adiante, esse tipo de molécula polar vem sendo utilizado por indústrias extratoras de petróleo e gás natural para diminuir a formação de hidratos e evitar o entupimento dos canais de extração.

A interface gelo/clatrato foi estudada recentemente via dinâmica molecular, por Valeria Molinero e colaboradores.⁴ Devido às dificuldades de reprodução dos compostos em laboratório e a difícil análise da interface, os estudos realizados foram somente teóricos, porém com boa acuracidade. As simulações foram realizadas a fim de estudar a estrutura da interface gelo/clatrato produzida pelo alinhamento e equilíbrio dos cristais. Molinero e colaboradores, através dos resultados obtidos, afirmam que a interface de transição entre gelo e clatrato é desordenada e possui de duas a três camadas (figura 5).⁴ Os pesquisadores afirmam ainda que na camada interfacial gelo/clatrato a água é ordenada tetraedricamente e com maior organização estrutural na forma de clatrato.⁴ Segundo o grupo de pesquisa, a camada de transição interfacial desordenada poderia ajudar na nucleação heterogênea de

clatrato-gelo e gelo-clatrato, fornecendo uma menor energia livre superficial do que a das interfaces gelo-líquido e clatrato-água.⁴

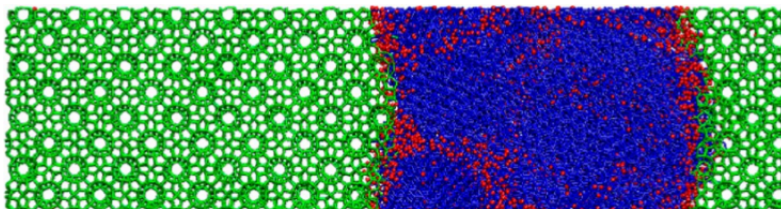


Figura 5 – Interface gelo-clatrato ao final de uma simulação com moléculas de água a 205 K. Azul: gelo; verde: clatrato sI formado; vermelho: moléculas de água em interface desordenada. Adaptado com a permissão de Molinero et.al.,⁴ Copyright 2015, *American Chemical Society*

1.3 Processos de formação de hidratos de gás

Com relação à formação geológica de hidratos de gás, várias teorias foram propostas.^{3,38,39} Uma das teorias mais aceitas é a teoria de que clatratos hidratados foram criados na nebulosa primordial.³⁹ Assim, há a hipótese deles estarem presentes inclusive na atmosfera de Marte,^{39,40} uma vez que originaram-se da poeira inicial dos choques de cometas e a temperatura inicial era muito baixa.³⁹ Explicada por Sloan e parceiros,³ a geração de clatratos é apresentada pela teoria de formação de gás metano através de diagênese orgânica, que transforma hidrocarbonetos maiores em metano e dióxido de carbono, e então, devido às condições oceânicas, a formação dos clatratos é inevitável.³ Após a formação dos hidratos ocorre a sedimentação e então é possível encontrar esses clatratos no fundo dos oceanos. Segundo Dillan e Max,⁴¹ hidratos de gás são comumente encontrados nos oceanos e ao norte do Golfo do México (devido às erupções vulcânicas ocorridas na área), como será apresentado na Seção *Clatratos hidratados no mundo*.

Após formadas as cavidades iniciais, inicia-se então o processo de nucleação. A nucleação pode ser descrita como o processo no qual os clusters de água e gás aglomeram-se para formar as estruturas sI, sII e sH (figura 6).³ A nucleação, assim como a formação dos hidratos, é difícil de ser acompanhada experimentalmente. Alguns métodos experimentais vêm sendo utilizados para a reprodução experimental desse fenômeno, entre eles a utilização de carbono ativo, por Lijun Yan, com bons resultados;⁴² métodos de formação de hidratos através da refrigeração da água líquida com inserção de gás também foram propostos,⁴³ porém é difícil recriar os compostos em laboratório e realizar as

análises termodinâmicas.

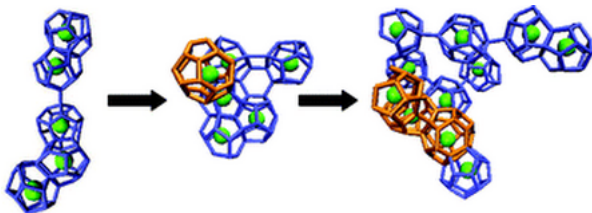


Figura 6 – Processo de nucleação de clatratos.

Apesar do empecilho termodinâmico, informações microscópicas dos processos que ocorrem na superfície das partículas durante a formação dos hidratos foram obtidas através de microscopia eletrônica (SEM) para o hidrato de metano.⁴⁴ Os autores sugerem que a estrutura mesopórica da superfície dos hidratos formados (c,d) permite a passagem de água líquida do interior para o exterior das camadas formadas (a,b) até o esvaziamento do clatrato.^{3,44} A figura 7 mostra a imagem SEM que os pesquisadores obtiveram, na qual é possível observar as cavidades desses clatratos no fundo dos oceanos. Como já relatado, devido às condições requeridas para a formação dos compostos os estudos realizados são em sua maioria teóricos, uma vez que são confiáveis e reproduzem muito bem o fenômeno.³

1.4 A importância de clatratos hidratados

A aplicabilidade de hidratos de gás é enorme, como será mostrada nessa seção, e varia de sensores analíticos à combustíveis industriais. Na área eletroanalítica gostaria de destacar o uso de clatratos como eletrólito na redução do CO₂, reportado no início deste ano por DeCiccio e Rose-Petruk.⁴⁵ Normalmente, a

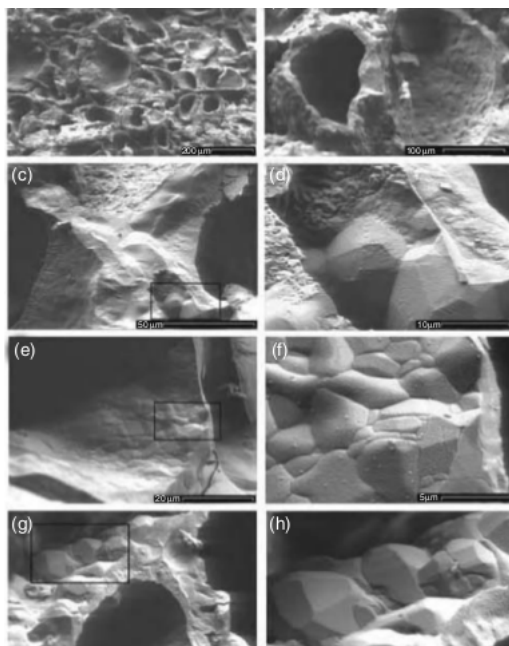


Figura 7 – Imagem SEM da formação de clatratos de metano. (a,b) camada exterior do clatarto; (c,d) superfície mesopórica do hidrato; (e,f) hidrato *quenched*; (g,h) cavidade da estrutura. Editado de Sloan e colaboradores.³

eletro-redução do dióxido de carbono com eletrodo metálico é realizada com uma solução eletrólítica saturada com CO_2 . Essa reação de redução é limitada pela baixa solubilidade do CO_2 em água a 0°C e a pressão ambiente.^{46,47} O aumento da pressão e a redução da temperatura do sistema tornam-se então opções para aumentar a concentração do dióxido de carbono no eletrólito, porém isso apresenta custo elevado no caso do aumento da pressão devido ao equipamento requerido ou então o efeito é limitado e quase ineficaz, segundo Carral.⁴⁶ Clatratos hidratados podem

armazenar grandes quantidade de CO_2 . Foi então que o grupo de pesquisa de Rose-Petruk arriscou utilizar esses compostos para formar um fluido eletrolítico com altas concentrações de dióxido de carbono e conseguiu aumentar a eficiência da redução eletroquímica do CO_2 em 60% quando comparado ao método usual.⁴⁵

Outra descoberta em química analítica é a de um sensor de gás hidrogênio baseado na condução de prótons via clatratos hidratados.⁴⁸ Como reportado por Huen Lee em 2009, o monitoramento da concentração de H_2 no ar atmosférico é essencial⁴⁸ e os sensores utilizados consistem de eletrodos anódicos e catódicos, os quais envolvem um complicado processo de fabricação, baixa estabilidade e alto custo. O sensor proposto, baseado em hidratos, apresentou uma boa performance e resposta rápida, além de fácil preparação e alta condutividade.⁴⁸ Uma das aplicações interessantes de citar ainda, é a utilização de clatratos hidratados como inibidores biológicos,⁴⁹ e que com essa nova função aumentam a atividade de enzimas, conforme reportado por Englezos⁴⁹ recentemente.

Hidratos de metano e dióxido de carbono ocorrem naturalmente no fundo dos oceanos, o que dificulta a extração de petróleo e gás natural.¹⁶ Devido a esse fato, diferentes estratégias têm sido utilizadas para minimizar a formação dos hidratos, como tratamento térmico, depressurização, adição de inibidores, entre outros.⁵⁰ No entanto, esses efeitos são estimulações externas para dissociar os clatratos de CH_4 , o que causa efeitos desagradáveis, incluindo o aumento do efeito estufa. Por esse motivo, Park e colaboradores propuseram um método mais eficaz e ainda mais barato.⁵¹ O método proposto por Park sugere a inserção de dió-

xido de carbono para a formação de clatratos de CO_2 , uma vez que estes são mais estáveis e não se decompõem tão rapidamente quanto os hidratos de metano.⁵¹ A alternativa mostrou-se interessante por ser um método mais "natural" de reduzir os efeitos desagradáveis ao ambiente, uma vez que as moléculas de metano ficariam armazenadas em cavidades menores das estruturas formadas.⁵¹

As variadas aplicações de clatratos impulsionaram estudos teóricos e o interesse de novas moléculas hóspedes foi surgindo, e também a curiosidade quanto à influência que estas teriam em hidratos comuns. Trabalhos que chamam atenção nessas pesquisas relacionam-se a estudos teóricos que buscam a formação de compostos com ligações de hidrogênio direcionadas,⁵² pesquisas envolvendo ocupação mista em clatratos de metano, com hóspedes contendo nitrogênio e a ocupação preferencial dos compostos,⁵³ e também estudos teóricos que visam obter a ocupância das diferentes cavidades com hóspedes menores como o dióxido de carbono,¹ entre outros estudos interessantes relacionados aos compostos.⁵⁴⁻⁵⁶

Apesar dos vários estudos e da grande aplicabilidade dos compostos, a principal característica dos compostos é hoje a capacidade de armazenar moléculas de H_2 e por isso vêm sendo estudados por diversos grupos de pesquisa que buscam um meio fácil e barato de liberar essa energia sem danos ao ambiente. Atualmente há diversos artigos publicados estudando armazenamento de H_2 por clatratos, que seria sobretudo um combustível limpo, além das outras aplicações reportadas na literatura.^{2,3,25,38,57,58}

1.5 Clatratos hidratados no mundo

Clatratos hidratados são, conforme mencionado anteriormente, compostos sólidos que possuem cavidades formadas por moléculas de água, as quais armazenam tipicamente hidrocarbonetos de baixo peso molecular, dióxido de carbono, gases nobres e compostos fluorados,⁵⁹ formando soluções sólidas. Clatratos de metano em particular são confinados a centenas de metros em sedimentos marinhos.⁶⁰ A zona de estabilidade é especificada usando o diagrama de fase para o metano e água, apresentado na figura 8. O clatrato torna-se estável quando a temperatura atinge o ponto $T_3(P)$.⁶⁰

Conforme é possível observar na figura 8, a temperatura de estabilidade do clatrato, $T_3(P)$, aumenta com a pressão (ou profundidade). A zona de estabilidade é limitada pela intersecção da temperatura com o ponto $T_3(P)$, embora os clatratos sejam confinados aos sedimentos, porque a concentração de metano nos oceanos é muito menor que a de clatratos e a flutuação dos clatratos na água do mar os levaria para fora da zona de estabilidade. A formação de clatratos antes de 600 m de profundidade é desconhecida, uma vez que o interior dos mares é quente e o aquecimento contribui para desestabilizar o sistema.³ A exceção ocorre no oceano Ártico onde a temperatura da água é menor (a 1,5 m de profundidade já é 8 °C) e permite a formação das soluções a apenas 250 metros de profundidade.⁶¹ Clatratos hidratados são encontrados normalmente então a 1000 m - 3000 m de profundidade.⁶¹ Com o aumento da profundidade e o decréscimo da temperatura, a zona de estabilidade de formação dos clatratos aumenta e a área é capaz de acomodar grandes volumes dessas soluções sólidas.^{3,61}

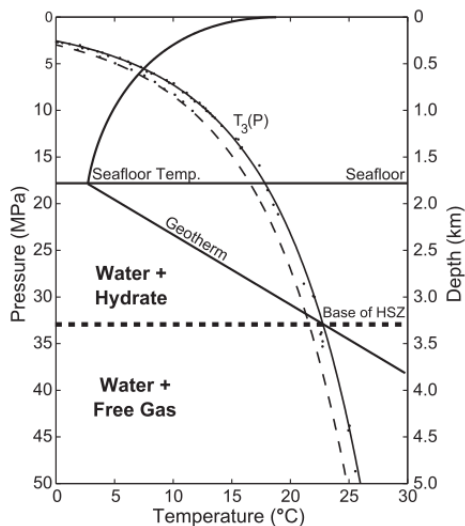


Figura 8 – Representação esquemática da formação de sedimentos de hidratos em relação à temperatura e à profundidade marítimas. As curvas iniciadas em baixas pressões representam resultados experimentais da água pura (linha pontilhada) e da água do mar (linha contínua). Adaptado de Sloan et. al.³

A figura 9⁶² apresenta um mapa das reservas de clatratos encontrados no mundo. Como pode ser observado na imagem, essas reservas encontram-se em grande quantidade e com certeza são grandes, devido a quantidade de metano gerado por processos biológicos.³⁸

Uma vez observadas as grandes reservas de clatratos (figura 9), suas variadas aplicações (na seção anterior) e a sua grande importância econômica e ambiental (utilização nas indústrias e a redução de poluentes do ambiente), o presente trabalho analisa as interações hóspede-hospedeiro a nível molecular a fim

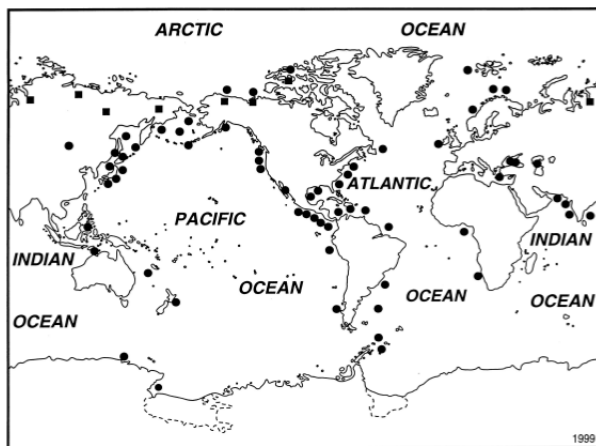


Figura 9 – Mapa da localização de reservas mundiais de hidratos conhecidas.

de compreender a natureza dessas interações e quais os fatores que auxiliam na formação e estabilidade de clatratos hidratados.

2 Objetivos

O trabalho teve como objetivos:

Obter as estruturas dos clatratos 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^3$ e $5^{12}6^4$ condizentes com as reportadas experimentalmente;

Inserir moléculas de CH_4 , H_2 , Ar, CO_2 , HF e HBr no interior dos clatratos e estudar a natureza das interações hóspede-hospedeiro nos clatratos formados;

Através da análise das energias de dissociação, interação e deformação verificar quais das moléculas hóspedes empregadas contribuem para a estabilidade das estruturas propostas e a influência da posição do hóspede na estrutura do clatrato;

Empregar o método de decomposição de energia para investigar a natureza das interações hóspede-hospedeiro nos clatratos formados e inquerir quais os termos que mais afetam os clatratos quando com os diferentes hóspedes.

3 Metodologia

A fim de entender a interação hóspede-hospedeiro dos compostos apresentados, serão realizadas otimizações de geometria para as estruturas de mínimo local. A seguir serão avaliadas as deformações sofridas pela cavidades com a aproximação das moléculas hóspedes. A estrutura com a maior energia de estabilização é utilizada para o cálculo seguinte, a análise de decomposição de energia, através do método GKS-EDA. A teoria envolvida nos cálculos teóricos é essencial para a realização e interpretação dos resultados e a primeira seção deste capítulo é destinada a uma breve fundamentação dos métodos computacionais.

Os cálculos foram realizados no Grupo de Estrutura Eletrônica e Molecular da UFSC, localizado no departamento de química da mesma instituição, no laboratório 206.

3.1 Fundamentação Teórica

No final do século XVII, Isaac Newton propôs um conjunto de leis do movimento dos objetos macroscópicos que fundamentaram o que hoje se denomina mecânica clássica ou mecânica newtoniana.²⁹ No início do século XX, os físicos descobriram que a mecânica clássica não descrevia corretamente o comportamento de partículas muito pequenas, tais como os elétrons e os núcleos dos átomos; o comportamento de tais partículas é descrito por outro conjunto de leis, conhecido como **Mecânica Quântica**.²⁹ A mecânica quântica é particularmente importante para a química pela descrição que pode fazer de átomos e moléculas.

Para descrever o estado de um sistema na mecânica quântica, postula-se a existência das chamadas funções de onda ou função de estado ψ . Uma função de onda descreve o estado quântico de um sistema de uma ou mais partículas e contém todas as informações sobre esse sistema.²⁹ As funções de onda ψ são soluções da famosa Equação de Schrödinger 3.1, proposta em 1926.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.1)$$

A equação de Schrodinger é uma equação de auto-valor, onde \hat{H} é um operador Hamiltoniano e ψ é uma função de onda com E sendo seu auto-valor. As funções de onda ψ surgem como soluções da equação 3.1 e cada uma das ψ corresponde a um estado definido de energia, conhecido como orbital.²⁹ Quando a equação de Schrödinger é obtida para um sistema atômico tem-se orbitais atômicos e quando é resolvida para um sistema molecular obtem-se orbitais moleculares. Na equação 3.1, o operador Hamiltoniano traz instruções para extrair informações com relação a energia do sistema, quando opera em ψ e, matematicamente, é definido como

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k < l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (3.2)$$

Na equação 3.2 está descrito o Hamiltoniano para sistemas multieletrônicos, onde os índices i e j referem-se aos elétrons, enquanto k e l referem-se ao núcleo, \hbar é a constante de Plank dividida por 2π , m_e é a massa do elétron, m_k a massa do núcleo, ∇ é o operador Laplaciano, e é a carga do elétron, Z é o número atômico

e r_{kl} é a distância núcleo-núcleo. Os dois primeiros termos da equação correspondem a energia cinética dos elétrons e do núcleo, respectivamente, enquanto os três últimos termos correspondem a energia potencial de atração elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo, nessa ordem.

As soluções desejadas da equação 3.1, ψ , chamadas funções de onda, trazem consigo toda a informação necessária para descrever as propriedades de um determinado sistema químico porém, a não ser para os sistemas mais simples, que possuam solução exata como a partícula na caixa, oscilador harmônico, rotor rígido e sistemas mono-eletrônicos como o átomo de hidrogênio, átomos hidrogeniônicos e molécula íon de hidrogênio, sua obtenção é muito complexa e não exata.⁶³ Desse modo, para encontrar soluções aproximadas para sistemas multieletrônicos é necessário aplicar métodos numéricos para a obtenção de soluções plausíveis. Essas aproximações podem ser feitas em níveis distintos de complexidade. A mais simples é o método *ab initio* de Hartree-Fock (HF), que pode ser visto como um método variacional auto-consistente de resolver a equação de Schroedinger, no qual as funções de onda para sistemas multieletrônicos têm a forma de um produto simetrizado de funções de onda mono-eletrônicas,⁶⁴ que são arranjadas em forma matricial onde cada entrada individual se trata de um produto entre uma função orbital espacial e uma função de *spin*. Esse produto é conhecido como *spin*-orbital.⁶⁵

O método HF é uma aproximação de partículas independentes, onde o movimento das partículas não é correlacionado. Nessa aproximação, as partículas podem interagir entre si; entretanto, elas não sentem a mudança instantânea das outras

partículas. Com esta aproximação, a função de onda do sistema é simplificada e depende apenas da função de onda individual de cada partícula que a compõe.

As equações de Hartree-Fock podem ser estendidas para sistemas moleculares utilizando-se a aproximação de Born-Oppenheimer. Essa aproximação considera que os núcleos dos átomos estão em posições fixas e separa a equação de onda em uma parte nuclear e uma parte eletrônica.²⁹ Este conjunto de equações pode ser resolvido de modo aproximado através do método variacional. O teorema variacional nos permite calcular um limite superior à energia do sistema no estado fundamental,²⁹ e afirma que dado um sistema cujo operador Hamiltoniano \hat{H} é independente do tempo e cujo autovalor de menor energia é E_1 , se ϕ é qualquer função das coordenadas das partículas do sistema, bem comportada, normalizada e que satisfaz as condições de contorno do problema, então

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \geq E_1 \quad (3.3)$$

Desta forma, os orbitais variacionais ψ_i são as autofunções de um operador de um elétron, o operador de Fock (\hat{F}), que pode ser considerado um Hamiltoniano efetivo para cada elétron no seu ambiente. Os valores das energias orbitais são dados por ϵ_i . Assim, a resolução da equação 3.3 é feita por um processo iterativo, até atingir a auto-consistência, e este é o método do campo auto-consistente (SCF, do inglês *self consistent field*).

Apesar do método Hartree-Fock ser capaz de levar em conta cerca de 99% da energia eletrônica total dos sistemas, ele apresenta algumas limitações, dentre as quais destaca-se o

fato de, em sua essência, não haver parâmetros para a descrição acurada da correlação eletrônica (movimento correlacionado elétron-elétron), que corresponde ao 1% restante da energia total, e isso acaba por acarretar deficiências na determinação de propriedades moleculares de interesse químico. A ineficiência do método HF em descrever esse movimento correlacionado de elétrons advém do fato de que esse método descreve o movimento de um elétron que está sob o potencial gerado pelos núcleos e também pelo potencial médio gerado por todos os outros elétrons, o que se trata de uma aproximação bastante severa. O resgate de correlação eletrônica é, atualmente, um dos maiores desafios em química quântica, e duas abordagens têm avançado neste sentido: os métodos *ab initio* pós-Hartree-Fock e os métodos DFT. O método adotado neste trabalho é o método DFT descrito a seguir.

Diferentemente do método HF, no qual as informações do sistema estão contidas na função de onda ψ , a teoria DFT descreve as propriedades de um dado sistema através da densidade eletrônica ρ desse sistema, que é por sua vez uma função de onda e portanto referida como um funcional da mesma.⁶⁶⁻⁶⁸ A densidade eletrônica independe do número de elétrons envolvidos e depende apenas das três coordenadas x , y e z . Além da grande redução do custo computacional (em relação aos métodos pós HF) em utilizar metodologias baseadas em DFT é que essa teoria já inclui os efeitos de correlação eletrônica. Idéias de um funcional para a energia já eram conhecidas (método de Thomas-Fermi), porém apenas em 1964 Hohenberg e Kohn mostraram que a energia do estado fundamental pode ser unicamente determinada pela densidade eletrônica.⁶⁹ Na teoria de Kohn-Sham (KS)⁷⁰ esse problema é formulado como uma expressão da energia do estado

fundamental (eq. 3.4).

$$E_{[\rho]} = T_S[\rho] + V_{ne[\rho]} + J_\rho + E_{xc[\rho]} \quad (3.4)$$

em que a forma de alguns dos funcionais são conhecidas.

A energia cinética do sistema de referência não-interagente (T_S) é dada pela equação 3.5:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i (\phi_i | \nabla^2 \phi_i) \quad (3.5)$$

Em que o termo ϕ_i representa o conjunto de orbitais de KS de um elétron. A densidade eletrônica do sistema de referência é dado por

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 \quad (3.6)$$

Os outros dois componentes da equação 3.4 referem-se à energia potencial núcleo elétron, expressa em termos do potencial externo devido ao núcleo,

$$v(r) = - \sum_A \frac{Z_A}{|r - R_A|} \quad (3.7)$$

$$V_{ne[\rho]} = \int \rho(r) v(r) dr \quad (3.8)$$

e a clássica energia de repulsão elétron-elétron.

$$J_{[\rho]} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (3.9)$$

Com exceção do termo de troca e correlação ($E_{xc(\rho)}$) na equação 3.4 todos os demais termos possuem uma expressão analítica. Uma vez que o funcional para o termo de troca e correlação não é conhecido, várias aproximações são feitas para $E_{xc(\rho)}$, na tentativa da obtenção de uma descrição mais acurada do sistema em estudo.^{68,69,71} Essas diferenciações surgem basicamente pelo fato de haver dois tipos de correlação eletrônica: a de Fermi e a de Coulomb. No método Hartree-Fock apenas é levada em conta a correlação de Fermi, ou correlação entre elétrons de mesmo spin, também denominada troca ou *exchange*, ao passo que a correlação Coulombica entre elétrons de spin opostos não é considerada, constituindo portanto uma das limitações desse método.²⁹ Alguns tipos de funcionais propostos são apresentados a seguir.^{68,69,71}

LDA *Local Density Aproximation*: É a aproximação mais simples para o termo troca-correlação da equação 3.4, conhecida como Aproximação de Densidade Local, que consiste em considerar que localmente a densidade eletrônica varia muito pouco e pode ser considerada como um gás uniforme de elétrons com densidade constante, que tem a forma matemática apresentada na equação 3.10, na qual $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ representa a energia de troca-correlação por partícula do gás uniforme de elétrons.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.10)$$

GGA *Generalized Gradient Aproximation*: Conhecidos como funcionais de Aproximações Generalizadas de Gradiente, surgiram com o intuito de levar em consideração a variação da densidade eletrônica com a posição. A expressão que descreve esse funcional é exposta a seguir, onde f é uma função da densidade

de spins e de seus gradientes.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r))dr \quad (3.11)$$

Os métodos DFT, nos quais a energia do sistema é um funcional da densidade eletrônica do mesmo, a magnitude das duas formas de correlação eletrônica de um sistema fundamentam-se na probabilidade condicional de pares de elétrons, que por sua vez também é um funcional da densidade. Não é uma tarefa trivial, porém é possível demonstrar empregando os conceitos de buraco de Fermi e buraco de Coulomb que os efeitos eletrônicos correspondentes aos dois tipos de correlação são sempre deslocalizados, mas deveriam ser obrigatoriamente medidos simultaneamente para a obtenção da energia instantânea exata. O modelo e o método capazes de solucionar esse paradoxo não foram desenvolvidos até o momento. As diferentes abordagens utilizadas no desenvolvimento dos funcionais DFT, cujas classes estão elencadas acima, buscam portanto descobrir qual porção da energia eletrônica do sistema está envolvida na interação entre elétrons de *spin* paralelos (troca), e entre elétrons de *spin* opostos (correlação). Como essas porções não são bem definidas, elas induzem erros nos funcionais de energia cinética e portanto na energia total, na extensão e também na geometria dos orbitais KS.

É importante enfatizar que não há um funcional universal que descreva adequadamente todas as propriedades de interesse para todos os sistemas químicos. Cabe ao cientista pesquisar e testar os funcionais disponíveis de forma a encontrar o que melhor descreve a propriedade de interesse no sistema de estudo. Existe,

atualmente, um intenso esforço no sentido de desenvolver novos funcionais, adequados para cada situação, mas não se trata de uma tarefa fácil, sendo necessário para isto, a intuição matemática e física, ou ainda, recorrer a dados empíricos para a calibração destes funcionais.

3.2 Otimização das estruturas

A energia de equilíbrio de uma molécula refere-se à disposição nuclear dos átomos que minimizam a energia eletrônica molecular, incluindo a repulsão internuclear.²⁹ Existem muitos procedimentos matemáticos sistemáticos para encontrar um mínimo local de uma função de várias variáveis. Esses procedimentos encontram um mínimo local na energia potencial e nas proximidades da geometria inicialmente suposta. O processo de otimização de tal mínimo é denominado otimização de geometria ou minimização da energia, conhecido como cálculo de *single point*.²⁹

Para realizar o cálculo de otimização de geometria foi utilizado o pacote Orca.^{72,73} O procedimento foi realizado com funcional de Becke (troca) e Perdew (correlação), conhecido como BP86, juntamente com funções de base do tipo def2-TZVP, uma função triple zeta que descreve bem o sistema analisado. Fez-se uso ainda da correção de dispersão de Grimme (D3BJ), uma vez que o sistema contém vários pares de elétrons isolados, o que causa essa dispersão, e o método DFT por si só não corrige as forças de dispersão.

As coordenadas cartesianas dos átomos dos compostos pretendidos foram encontradas após uma tentativa inicial da posição dos elementos (desenhada no programa Avogadro) e após

o cálculo de otimização de geometria utilizou-se o programa Chemcraft para visualizar o resultado e adicionar as moléculas *guests* em cada estrutura, para realizar o passo seguinte (cálculo de scan, também no pacote Orca).⁷³

3.2.1 Análise das energias de interação, estabilização e deformação das estruturas

Após o resultado do cálculo dos scans, são calculadas as energias de interação, estabilização e deformação das estruturas.

A energia de estabilização E_{st} , refere-se a energia advinda da inserção do hóspede na cavidade⁷⁴ e é dada por

$$E_{st} = E_{cg} - (E_c + E_g) \quad (3.12)$$

em que E_{cg} corresponde ao composto todo (hóspede-hospedeiro), E_c refere-se a energia da cavidade, obtida através de um cálculo simples de *single point*, após a estrutura final ser formada, ou seja, é mantida a conformação da estrutura, eliminado o convidado e calculada a energia daquela conformação; e E_g é a energia da molécula hóspede, obtida de forma semelhante à E_c .

A energia de interação refere-se à interação hóspede-hospedeiro (E_{int}) do composto,⁷⁵ e é dada pela equação

$$E_{int} = -(E_{complexo} - E_c - E_g) \quad (3.13)$$

Comparando-se as equações 3.12 e 3.13 observa-se que enquanto a energia de estabilização é dada pela energia do complexo menos a somatória das energias dos constituintes do sistema

(*cage + guest*) a energia de interação é dada pela somatória *cage + guest* subtraindo a energia do composto todo, o que indica que $E_{int} = -E_{st}$, ou seja, quanto maior a energia de interação hóspede-hospedeiro menos estável é o composto todo, uma vez que quando a interação é forte há desestabilização do sistema e o clatrato pode inclusive abrir a cavidade, não ocorrendo formação de hidratos.

A energia de deformação (E_{deform} corresponde à deformação da cavidade original pela aproximação do convidado⁷⁶ e é obtida pela diferença energética entre a cavidade vazia (E_{vazio}) e a cavidade com o hóspede (E_{cg})

$$E_{deform} = E_{vazio} - E_{cg} \quad (3.14)$$

As estruturas mais estáveis são então utilizadas na análise seguinte.

3.3 Decomposição de energia

Uma das ferramentas mais úteis no estudo de interações intermoleculares em química quântica é a análise da decomposição da energia, EDA,⁷⁷ que divide a energia de interação total em termos individuais utilizando métodos *ab initio* e também DFT.

O esquema de decomposição da energia de interação desenvolvida por Su e Li,⁷⁷ revelou ser uma ferramenta muito útil na elucidação da natureza de diferentes interações tais como ligações químicas covalentes, barreiras de rotação interna, energias de interação em “clusters” moleculares, interações metal-ligante, ligações iônicas, entre outras, e, por demonstrar eficiência e

acuracidade, esta vem sendo largamente utilizada na comunidade química.

Esse método de decomposição da energia determina a energia de interação instantânea, $\Delta E^{(HF)}$, entre fragmentos integrantes (A), em uma supermolécula X. Para um dado conjunto de spin-orbitais moleculares ortonormais Hartree-Fock, a $E^{(HF)}$ pode ser escrita em termos de integrais de energias de orbital, equação 3.15, na qual i e j representam os *spin*-orbitais ocupados e as integrais de um elétron e as integrais de dois elétrons de Coulomb e troca são dadas por h_{ik} , $\langle ii|jj \rangle$ e $\langle ij|ji \rangle$, respectivamente. E^{nuc} representa a energia de repulsão nuclear. Para uma dada molécula X, constituída por A fragmentos, a energia de interação total HF, $\Delta E_{int}^{(HF)}$, pode ser escrita como mostrado na equação 3.16, na qual Θ_X e Θ_A representam as funções de onda monodeterminantis da supermolécula e de seus fragmentos, respectivamente.

$$E^{HF} = \sum_i^{\alpha\beta} h_i + \frac{1}{2} \sum_i^{\alpha\beta} \sum_j^{\alpha\beta} \langle ii|jj \rangle - \frac{1}{2} \sum_i^{\alpha} \sum_j^{\alpha} \langle ij|ji \rangle - \frac{1}{2} \sum_i^{\beta} \sum_j^{\beta} \langle ij|ji \rangle + E^{nuc} \quad (3.15)$$

$$E_{int} = \langle \Theta_X | H_X | \Theta_X \rangle - \sum_A \langle \Theta_A | H_A | \Theta_A \rangle \quad (3.16)$$

De acordo com a aproximação Su-Li EDA, a energia de interação, E_{int} , pode ser decomposta em diferentes termos: eletrostático, troca, repulsão e polarização, equação 3.17. Os termos eletrostático, repulsão, troca e polarização são isolados

de acordo com o método de Hayes e Stone.⁷⁸

$$E_{int}^{HF} = \Delta E^{ele} + \Delta E^{ex} + \Delta E^{rep} + \Delta E^{pol} \quad (3.17)$$

O termo de polarização é definido como a energia de relaxação dos orbitais moleculares dos fragmentos ao se formarem os orbitais da supermolécula. Através desse método, pode-se ainda estimar a energia de dispersão, equação 3.18, que deriva dos métodos de correlação como o MP2 ou CCSD(T). O método de Boys e Bernardi,⁷⁹ que corrige o erro de superposição das funções de base (BSSE, sigla em inglês) também está implementado na aproximação Su-Li EDA. Dessa forma, a energia de interação total passa a ser dada de acordo com a equação 3.19.

$$E^{disp} = \Delta E^{CCSD(T)} - \Delta E^{HF} \quad (3.18)$$

$$E_{int}^{HF} = \Delta E^{ele} + \Delta E^{ex} + \Delta E^{rep} + \Delta E^{pol} + \Delta E^{disp} \quad (3.19)$$

Na análise proposta por Su e Li os termos de troca (exchange) e dispersão englobam muitos detalhes adicionais e para tanto, outra análise de decomposição de energia, o LMO-EDA (análise de decomposição de energia para orbitais moleculares localizados), que trata tanto sistemas de camada aberta quanto fechada, tem sido proposto para melhorar os resultados. Para a análise LMO-EDA ao nível KS-DFT, os termos de troca e de dispersão são definidos como as diferenças nos funcionais de troca (E_x) e de correlação (E_c) ao se ir dos orbitais dos monômeros para os orbitais da supermolécula, respectivamente. Já os termos

de polarização e repulsão são determinados a partir de orbitais KS e pelos funcionais de troca em certas etapas intermédias. Para a maioria dos funcionais DFT, uma vez que o objetivo da parametrização é a obtenção de uma estimativa exata da energia de troca e correlação, E_{xc} , o tratamento separado de E_x e E_c no esquema LMO-EDA introduz erros nos termos individuais das interações, levando a uma visão confusa em alguns casos. Para driblar essa limitação do método, foi proposto por Levy o GKS-EDA,^{80,81} uma análise de decomposição da energia de interação baseado no esquema Kohn-Sham generalizado, que fornece muito mais plasticidade em relação as variadas classes de funcionais DFT⁸² e também fornece um ambiente mais adequado para o tratamento da dispersão eletrônica.

Estudos mostram que as análises de decomposição de energia a partir dos métodos LMO e GKS apresentam uma forte contribuição do termo de dispersão em compostos com interações de van der Waals;⁸³ para o método GKS-EDA o termo é identificado como dispersão de Grimme.

O operador hamiltoniano multi-eletrônico pode ser escrito por:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (3.20)$$

Em que \hat{T} é o operador da energia cinética, \hat{V}_{ee} o operador da interação elétron-elétron e \hat{V}_{ne} o operador da interação elétron-núcleo, considerado como operador de potencial externo.

De acordo com o teorema de Hohenberg-Kohn (HK),⁷¹ a energia total de um sistema multieletrônico é um funcional da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. A energia pode ser obtida pelo princípio

variacional e, de acordo com Levy, o procedimento mínimo pode ser escrito como:⁸⁰

$$E = \min_{\rho \rightarrow N} [\min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int \rho(r) v_{ne}(r) d^3r] \quad (3.21)$$

O mínimo interno da lateral direita na equação 3.21 pode ser definido como um funcional HK universal:

$$F(\rho) = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (3.22)$$

Em geral, o funcional HK é complicado de resolver. De acordo com o sistema KS o cálculo de Ψ pode ser substituído por uma função Φ do determinante de Slater para N elétrons, que representa um modelo de sistema não interagente e resulta na mesma densidade eletrônica do estado fundamental, assim como Ψ .⁸⁰ O valor calculado para o Hamiltoniano, usando o determinante Φ , fornece boa parte da energia total do sistema enquanto que o restante é calculado como funcionais locais de troca e correlação.⁸⁰

Funcionais não-locais dependem tanto dos orbitais KS quanto da densidade eletrônica e podem ser tratados pelo esquema generalizado de Kohn-Sham (GKS). No esquema GKS, não apenas a energia cinética não interagente, mas também as interações elétron elétron são tratadas exatamente. Como denotado por Levy e Baer,^{80,82} a análise GKS é um método flexível, onde o funcional HK é definido como

$$F_S(\rho) = \min_{\Phi \rightarrow \rho} \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi \rangle \quad (3.23)$$

O esquema GKS é também conhecido como o esquema de Hartree-Fock-Kohn-Sham (HF-KS). Através desse método, a energia de correlação é expressa pela equação 3.24

$$E_C^{GKS} = F(\rho) - F_S(\rho), \quad (3.24)$$

onde ρ é encontrada através dos orbitais ϕ_i calculados pela equação

$$-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_x^{GKS} + v_{ee} + v_{ne} + v_C^{GKS}|\phi_i = \epsilon_i|\phi_i \quad (3.25)$$

em que

$$v_x^{GKS} = \frac{\delta E_x^{GKS}}{\delta(\rho)}, \quad (3.26)$$

$$E_x^{GKS} = \langle \Phi^{GKS} | \hat{V}_{ee} | \Phi^{GKS} \rangle - J(\rho), \quad (3.27)$$

$$v_C^{GKS} = \frac{\delta E_C^{GKS}}{\delta(\rho)}, \quad (3.28)$$

$$E_C^{GKS} = E_C(\rho) + (1 - \gamma)(E_X(\rho) - E_X^{GKS}) \quad (3.29)$$

Nessas equações, $J(\rho)$ é a energia de repulsão elétron-elétron, $E_X(\rho)$ e $E_C(\rho)$ são os funcionais de troca e correlação, respectivamente; γ representa o valor exato da energia HF. Se um funcional híbrido é aplicado, $E_C(\rho)$ é parcialmente substituído pela energia de correlação do método MP2. No esquema

GKS a energia de troca é exata e é determinada apenas pelos orbitais DFT e a energia de correlação eletrônica é representada por E_C^{GKS} , determinada pela densidade e pelos orbitais ϕ_i simultaneamente. Conforme alegado por Baer, E_C^{GKS} engloba todos os problemas de estrutura eletrônica e é esse funcional que deve ser usado nas aproximações DFT.⁸²

Voltando à equação 3.25, podemos reescrevê-la na forma da equação 3.30:

$$F^{GKS} = F^D + v_C^{GKS} \quad (3.30)$$

onde

$$F^D = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_X^{GKS} + v_{ee} + v_{ne} \quad (3.31)$$

Para uma supermolécula constituída de monômeros, a energia de interação total ΔE^{Tot} é expressa como

$$\begin{aligned} \Delta E^{Tot} &= \langle \Phi_S | \hat{F}_S^{GKS} | \Phi_S \rangle - \sum_M \langle \Phi_M | \hat{F}_M^{GKS} | \Phi_M \rangle \\ &= (\langle \Phi_S | \hat{F}_S^D | \Phi_S \rangle - \sum_M \langle \Phi_M | \hat{F}_M^D | \Phi_M \rangle) \\ &+ (\langle \Phi_S | v_C^{GKS}(S) | \Phi_S \rangle - \sum_M \langle \Phi_M | v_C^{GKS}(M) | \Phi_M \rangle) \end{aligned} \quad (3.32)$$

Na equação 3.32 S e M denotam supermolécula e monômero, respectivamente. Em concordância com o esquema de EDA proposto por Kiatura e Morokuma,⁸⁴ a primeira parte da equação 3.32 pode ser decomposta nos termos eletrostático, troca,

repulsão e polarização:

$$\langle \Phi_S | \hat{F}_S^D | \Phi_S \rangle - \sum_M \langle \Phi_M | \hat{F}_M^D | \Phi_M \rangle = \Delta E^{ele} + \Delta E^{ex} + \Delta E^{rep} + \Delta E^{pol} \quad (3.33)$$

Esses termos podem ser obtidos gradualmente por diferentes estados intermediários. No estado 0, não há nenhuma interação entre os monômeros. A função de onda no tempo 0, Φ^{DP} , é o produto da função de onda dos monômeros:

$$\Phi^{DP} = \prod_M \Phi_M \quad (3.34)$$

Quando é aplicado o método de correção para a BSSE, os orbitais KS em Φ_M são expandidos com as funções de base da supermolécula; A energia do tempo 0 pode ser expressa por:

$$E_s^0 = \langle \Phi^{DP} | \sum_M \hat{F}_M^D | \Phi^{DP} \rangle = \sum_M \langle \Phi_M | \hat{F}_M^D | \Phi_M \rangle \quad (3.35)$$

No passo 1 não existe qualquer sobreposição orbital entre os monômeros, e a função de onda Φ^{DP} se mantém inalterada. Nesse caso, se a somatória dos operadores GKS \hat{F}_M^D dos monômeros for substituída pelos operadores GKS da supermolécula, \hat{F}_S^D , a energia correspondente a E_S^1 pode ser escrita como

$$E_S^1 = \langle \Phi^{DP} | \hat{F}_S^D | \Phi^{DP} \rangle \quad (3.36)$$

Do passo 0 para o 1, a interação eletrostática acerca da variação dos operadores GKS com a função de onda Φ^{DP} é

definida por

$$\Delta E^{ele} = \langle \Phi^{DP} | \hat{F}_S^D | \Phi^{DP} \rangle - \sum_M \langle \Phi_M | \hat{F}_M^D | \Phi_M \rangle \quad (3.37)$$

Para o passo 2 é necessário considerar a sobreposição orbital dos monômeros. A função de onda é antissimétrica e normalizada por:

$$\Phi^{ASN} = A\Phi^{DP} \quad (3.38)$$

em que A é o operador de antissimetriação. Com os orbitais DFT normalizados e antissimetrizados, a aproximação da energia E_S^2 é expressa por

$$E_S^2 = \langle \Phi^{ASN} | F_S^D | \Phi^{ASN} \rangle \quad (3.39)$$

A densidade eletrônica da função Φ^{ASN} , antissimetrizada e normalizada, comparada com a função de onda Φ^{DP} , diminui entre os monômeros e aumenta em cada monômero isolado, gerando a força de repulsão entre eles. A diferença de energia entre os passos 1 e 2 é definida como interação de troca e repulsão, e é expressa por

$$\Delta E^{ex-rep} = \langle \Phi^{ASN} | \hat{F}_S^D | \Phi^{ASN} \rangle - \langle \Phi^{DP} | \hat{F}_S^D | \Phi^{DP} \rangle \quad (3.40)$$

A energia de troca e repulsão pode ainda ser dividida no termos de troca, ΔE^{ex} , e repulsão, ΔE^{rep} . O termo de troca

é expresso como a variação da energia de troca E_X^{GKS} do passo 1 pro 2.

$$\Delta E^{ex} = E_X^{GKS}(2) - E_X^{GKS}(1) \quad (3.41)$$

E a energia de repulsão é definida como

$$\Delta E^{rep} = \Delta E^{ex-rep} - \Delta E^{ex} \quad (3.42)$$

Na terceira etapa, passo 3, com o processo SCF, Φ^{ASN} é otimizado com Φ_S . A energia de polarização pode então ser definida como:

$$\Delta E^{pol} = \langle \Phi_S | \hat{F}_S^D | \Phi_S \rangle - \langle \Phi^{ASN} | \hat{F}_S^D | \Phi^{ASN} \rangle \quad (3.43)$$

A equação 3.43 mostra que o termo de polarização é igual à energia de relaxamento do orbital pelo processo SCF. Em alguns esquemas de EDA a energia de relaxação do orbital inclui polarização e transferência de carga. Entretanto, segundo Davidson e colaboradores essa partição não é clara porque é dependente do grupo de funções de base associadas a cada monômero, e em um conjunto completo de funções de base em ambos os monômeros, A e B, a transferência de carga e a polarização tornam-se equivalentes.⁸⁵ No método GKS-EDA é preferível que apenas a energia de polarização seja usada uma vez que os orbitais dos monômeros são expandidos usando as funções de base da supermolécula para a correção BSSE.

A segunda parte da equação 3.32 demonstra a diferença da energia de correlação GKS a partir dos monômeros para a

supermolécula e pode ser definida como

$$\Delta E^{corr} = \langle \Phi_S | v_C^{GKS}(S) | \Phi_S \rangle - \sum_M \langle \Phi_M | v_C^{GKS}(M) | \Phi_M \rangle \quad (3.44)$$

Usando a equação 3.29, o termo de correlação pode ser escrito por

$$\Delta E^{corr} = \Delta E_C(\rho) + (1 - \gamma)(\Delta E_X(\rho) - \Delta E_X^{GKS}) \quad (3.45)$$

onde $\Delta E_C(\rho)$ e $\Delta E_X(\rho)$ são as diferenças dos funcionais de troca e correlaçãp entre os monômeros e a supermolécula.

Quando é aplicada a correção de dispersão, um termo extra é introduzido, o termo de dispersão:

$$\Delta E^{disp} = \Delta E_S^{disp} - \sum_M E_M^{disp} \quad (3.46)$$

Se utilizada a aproximação de Grimme, então E^{disp} pode ser expresso como

$$\Delta E^{disp} = - \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_{damp}(R_{AB}) \quad (3.47)$$

Na equação 3.47 a somatória se aplica sobre todos os pares atômicos da supermolécula, s_n é um fator escalar global (dependente do funcional), C_n^{AB} é a média do coeficiente de dispersão para n par de átomos AB; R_{AB} é a distância entre os átomos A e B e o termo f_{damp} são as funções que determinam o intervalo da correção de dispersão.

Ao finalizar a descrição do método GKS, utilizado para realizar os cálculos para a análise da decomposição de energia, conclui-se que o esquema GKS-EDA divide a energia de interação total nos termos:

$$\Delta E^{Tot} = \Delta E^{ele} + \Delta E^{ex} + \Delta E^{rep} + \Delta E^{pol} + \Delta E^{corr} + \Delta E^{disp} \quad (3.48)$$

Neste trabalho os fragmentos interagentes A-B relacionam-se ao clatrato (fragmento A) e à molécula hóspede armazenada (fragmento B); O método utilizado aqui é o GKS-EDA⁸¹ devido a este ser, no momento, o mais adequado para o estudo do sistema.

4 Resultados

O capítulo de apresentação e discussão dos resultados está dividido em seções de acordo com as análises realizadas. Os hidratos estudados são apresentados na seção de Otimização das estruturas dos compostos, juntamente com o cálculo de scan, que é seguida daquela dedicada às energias de interação, deformação e estabilização e a análise para cada composto particular. Por fim, a última seção trata da decomposição da energia dos compostos hóspede-hospedeiro que busca compreender a natureza da interação hóspede-hospedeiro em cada clatrato apresentado. As tabelas completas dos resultados encontram-se no Anexo no final do trabalho.

4.1 Otimização das estruturas dos compostos

Os primeiros cálculos realizados foram aqueles com o intuito de obter as estruturas otimizadas dos clatratos a serem estudados. Na figura 10 são apresentados os resultados obtidos para as estruturas dos modelos 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^3$, $5^{12}6^4$.

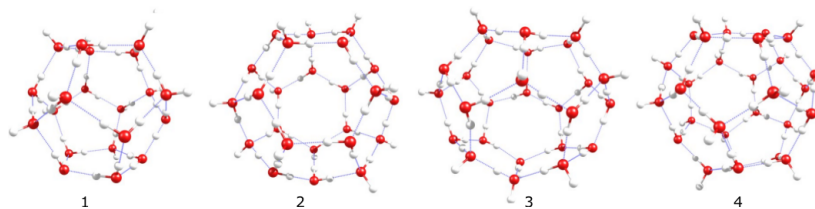


Figura 10 – Estruturas otimizadas das cavidades estudadas, 5^{12} (**1**), $5^{12}6^2$ (**2**), $5^{12}6^3$ (**3**), $5^{12}6^4$ (**4**).

Observando as estruturas detalhadamente, podemos constatar que, assim como já reportado por Jeffrey,² os átomos de oxigênio das estruturas tendem a ficar com geometria tetraédrica, o que pode ser verificado pela coordenação e orientação dos átomos e ainda através ângulos **H-O-H** formados (figura 11). Apesar de alguns ângulos não corresponderem ao ângulo de um tetraedro e serem notavelmente menores que $109,5^\circ$, a estrutura se organiza de forma que fique o mais estável possível e o comprimento das ligações H-O e os ângulos entre os átomos são decorrentes da organização específica das estruturas, diferentes para cada uma delas. Verifica-se também que as estruturas apresentam comprimentos de ligação de hidrogênio O-H semelhantes ao comprimento de ligações de hidrogênio H-O reportado na literatura,⁸⁶ aproximadamente $1,80 \text{ \AA}$ (figura 11). A discrepância entre os valores ocorre novamente devido à conformação e valores maiores e menores são obtidos devido ao tipo de estrutura formada. As distâncias das ligações **O-H** de cada molécula de água, ligações covalentes, possuem valores muito pequenos (menores de 1 \AA), o que contribui para a estabilidade da cavidade.

Conforme pode ser observado ainda analisando as estruturas obtidas, percebe-se que elas possuem átomos de H orientados "para fora" da cavidade, que coordenam-se posteriormente a outras até formar as estruturas sI, sII e sH.³ Nota-se que os maiores desvios do ângulo tetraédrico ($109,5^\circ$) ocorrem para os átomos de oxigênios das moléculas de água que fazem apenas 2 ligações de hidrogênio; acredita-se que assim que originarem a nova cavidade a conformação muda para aproximar-se ainda mais dos ângulos tetraédricos.³

A interferência da aproximação das moléculas hóspedes

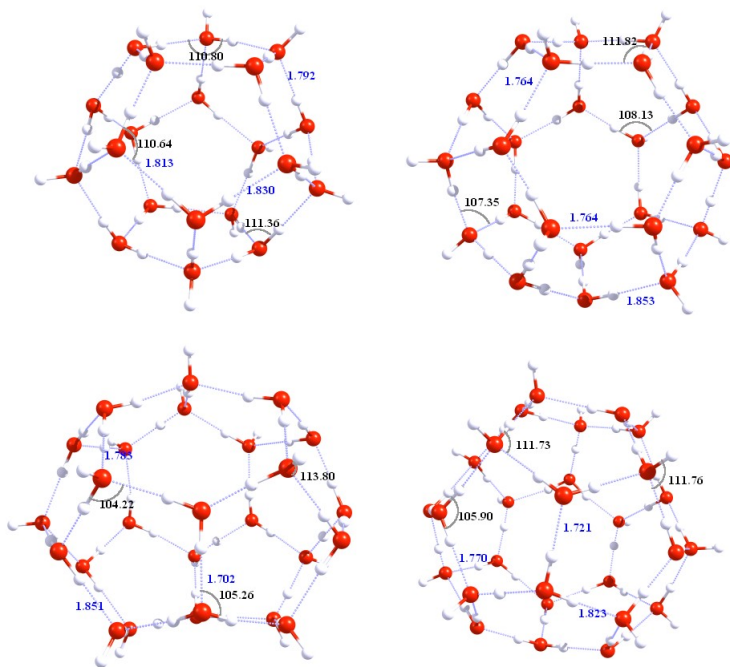


Figura 11 – Ângulos H-O-H (em preto) e distância das ligações O-H (em azul) das cavidades obtidas; 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^3$, $5^{12}6^4$ respectivamente.

devido a um possível fator estérico originado por essa orientação dos átomos de H também foi analisada nos cálculos de *scan* porém não foi constatada nenhuma ocorrência significativa. A cavidade 5^{12} é a que apresenta o menor volume para armazenamento de gás enquanto que as outras são maiores e podem armazenar (dependendo da molécula hóspede) mais de uma molécula convidada.²⁶ Devido a esse pequeno tamanho é que se pode observar que para a estrutura do dodecaedro pentagonal há uma maior conformidade com os ângulos tetraédricos e um arranjo

molecular mais organizado e estável, o que explica os ângulos e os comprimentos de ligação muito similares uns aos outros.³

Os mínimos de energia encontrados na PES (single points) das estruturas estudadas são relatados na tabela 1.

Tabela 1 – Single point das cavidades analisadas

cavidade	Energia da cavidade (kcal/mol)
5 ¹²	-95,981x10 ⁴
5 ¹² 6 ²	-115,185x10 ⁴
5 ¹² 6 ³	-124,783x10 ⁴
5 ¹² 6 ⁴	-134,382x10 ⁴

Para o cálculo seguinte utilizou-se de uma ferramenta do pacote Orca chamada Scan.⁷³ Utilizando o programa Chemcraft fixou-se um *dummy atom* na parede do clatrato, conforme demonstrado na figura 17. O uso da ferramenta permite a relaxação da estrutura em torno da posição da molécula hóspede, que vai variando a posição em relação ao dummy atom. Conforme o gás vai entrando na cavidade o programa relaxa a estrutura formada pelas moléculas de água a fim de encontrar a melhor conformação e no final obtém-se a energia de cada posição do hóspede na cavidade.

Os cálculos de *scan* foram realizados para todas as estruturas e todos os gases, com os hóspedes entrando e saindo da cavidade (de 0.5 em 0.5 ângstrom) para encontrar as conformações mais estáveis em cada composto, uma vez que o tipo de molécula aprisionada influencia na estabilização do clatrato. Após a observação dos resultados dos cálculos de *scans*, foi encontrada a estrutura mais estável para cada sistema analisado.

Observa-se de acordo com a figura 12 que os clatratos

com os hóspedes argônio, hidrogênio e metano mantiveram a conformação da cavidade 5¹² enquanto que os demais abriram, para o caso da cavidade menor. Conforme o tamanho da cavidade aumenta, melhor a acomodação dos convidados maiores e inclusive polares, como pode ser percebido para o caso do HF e do HBr, nas figuras 13, 14 e 15. Como são moléculas polares (HF e HBr), a interação com a cavidade é maior e portanto, maior é a energia de deformação, como será visto na seção a seguir. Entretanto, as cavidades maiores se mantêm fechadas e acomodam as moléculas hóspedes. Conforme a cavidade aumenta, a proximidade entre os átomos de H e Br também aumenta, enquanto que o HF interage cada vez mais com as estruturas, chegando a tornar-se parte da cavidade no caso da cavidade maior, figura 15. É possível observar ainda deformações nas cavidades que armazenam moléculas polares, devido às interações decorridas das afinidades entre a cavidade e o hóspede, porém a estrutura é tão estável que não se rompe. Já no caso dos convidados apolares percebe-se que as estruturas iniciais deformam pouco e se mantêm estabilizadas na presença dos convidados.

Os clatratos de dióxido de carbono, com exceção da cavidade menor, adaptam-se bem à cage e formam clatratos estáveis. A anomalia ocorre para a cavidade 5¹² pelo fato de ser menor e possuir menos espaço para o armazenamento do hóspede, o que ocasiona a abertura da estrutura e o afastamento de uma molécula de água com a presença do convidado em questão, que é uma molécula linear e não consegue se posicionar de modo estável dentro do clatrato.

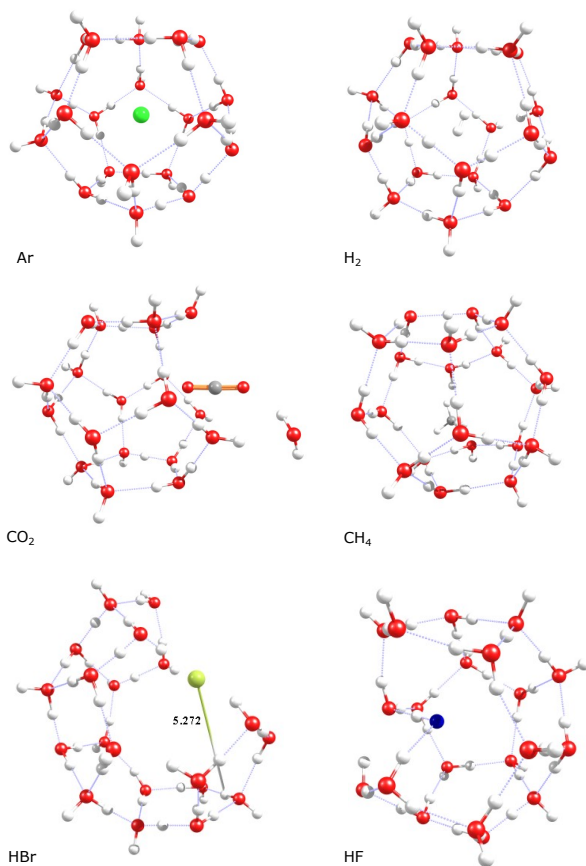


Figura 12 – Estruturas otimizadas para a cavidade 5¹²

Observa-se nas imagens apresentadas que as moléculas de hidrogênio também estabilizam as cavidades e como são pequenas é possível que as cavidades armazenem várias moléculas de H₂. Alguns testes realizados revelaram que a estrutura 5¹²6⁴ se mantém estável e sem deformações com a presença de até

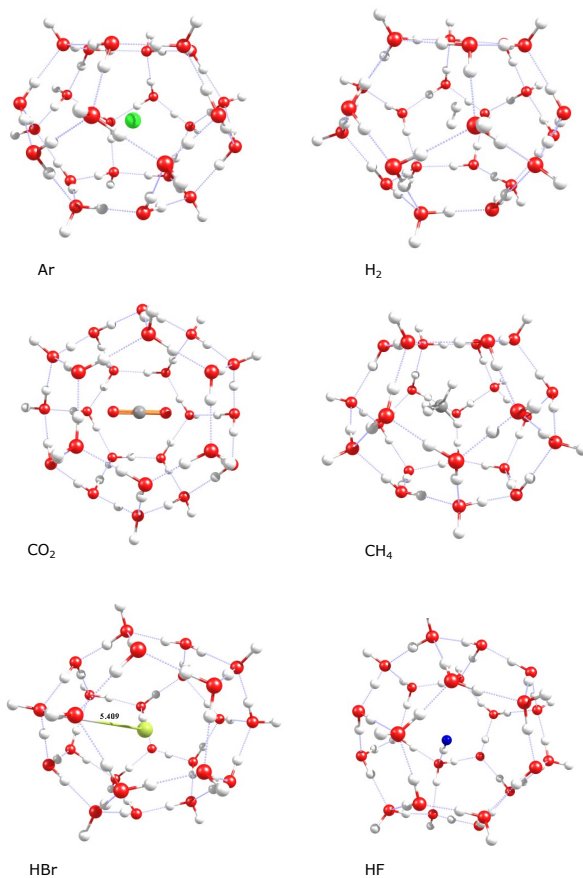


Figura 13 – Estruturas otimizadas para a cavidade $5^{12}6^2$

6 moléculas de H_2 na cavidade (figura 16), o que vem a ser muito interessante em um estudo de armazenamento de energia e ocupação das cavidades de clatratos.

Com relação à cavidade $5^{12}6^2$ todos os clatratos com

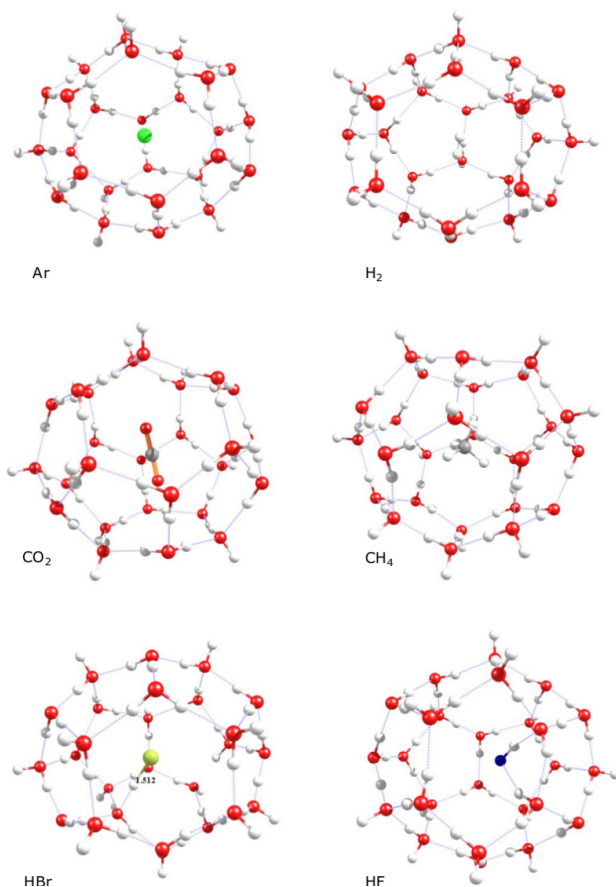


Figura 14 – Estruturas otimizadas para a cavidade $5^{12}6^3$

convidados não polares mantiveram-se estáveis e sem grandes deformações da cavidade. No entanto, os hóspedes polares interagiram com as moléculas de água que formam a cavidade, como demonstrado na figura 13. Apesar das cavidades manterem a conformação original, sem deformações que abram a cavidade,

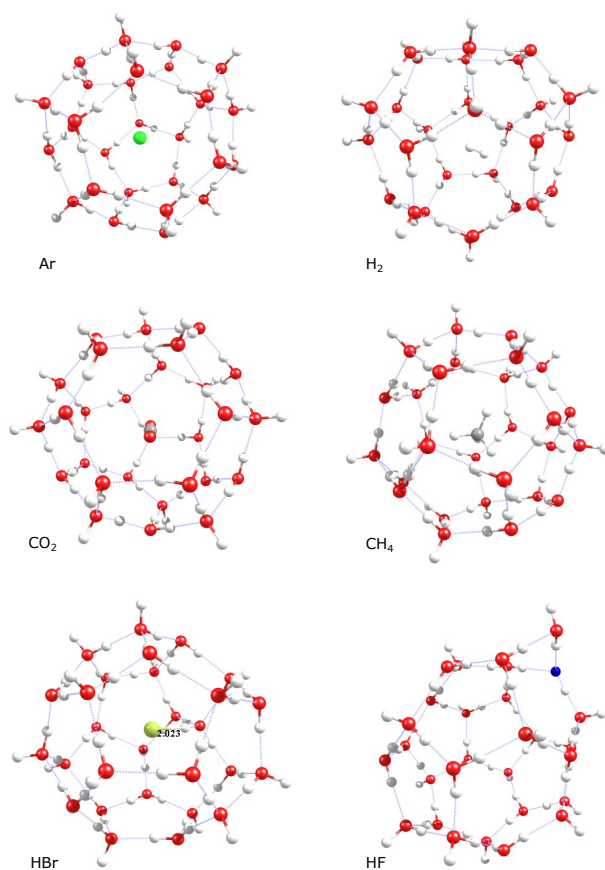


Figura 15 – Estruturas otimizadas para a cavidade $5^{12}6^4$

a molécula de HBr é ionizada e o átomo de hidrogênio do ácido aproxima-se preferencialmente á um átomo de O da estrutura hospedeira, enquanto que o átomo de bromo permanece no centro da cavidade, conferindo a estabilidade do sistema. Com relação ao HF, observa-se que a molécula toda desloca-se para a lateral da

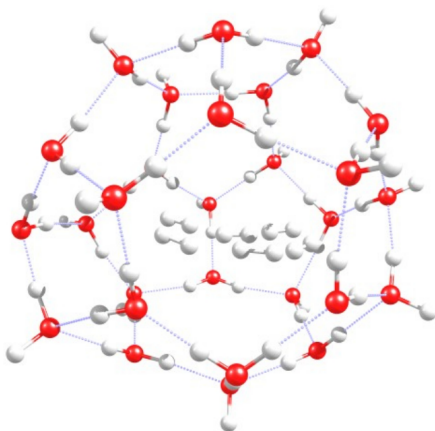


Figura 16 – Estrutura $5^{12}6^4$ com 6 moléculas de H_2 armazenadas

cavidade a fim de interagir com átomos de O. A separação H-F não se dá como no caso do HBr devido à ligação HF ser muito forte e por isso a molécula não se ioniza, além de que o flúor é um elemento fortemente eletronegativo, o que confere estabilidade ao sistema.

Para o caso das cavidades maiores, $5^{12}6^3$ e $5^{12}6^4$ percebe-se que os clatratos que aprisionam moléculas apolares novamente mantêm-se em conformidade com o esperado (não deformam as estruturas hospedeiras e contribuem para a estabilidade dos clatratos), enquanto que para os convidados polares percebe-se uma interação covalente entre hóspede-hospedeiro. A ligação entre cavidade e HF fica cada cada vez mais forte, ao ponto da molécula hóspede competir a posição com as moléculas de água da cavidade, como é o caso da cavidade maior, enquanto que o HBr mantém os átomos H e Br mais próximos porém mesmo assim interagindo com a parede do clatrato.

Os efeitos originados por essas interações e pela presença dos convidados tanto polares quanto não polares são analisados na seção a seguir.

4.2 Energias de interação, estabilização e deformação das estruturas

Conforme já mencionado no capítulo anterior, os cálculos de *scans* foram realizados a fim de encontrar em que posição cada molécula convidada estabiliza mais a estrutura. A divisão das subseções dessa parte é feita de acordo com o tipo de cavidade estudada, uma vez que busca-se avaliar a influência do hóspede na formação e estabilidade de clatratos hidratados, e os valores obtidos dos cálculos são apresentados nas tabelas em Anexo.

As análises foram realizadas da seguinte forma: ao observar a figura 17, na qual o *dummy atom* é representado pela cor azul e o hóspede pela cor verde, a posição em que se encontra o átomo convidado é a posição 1, 0.5 Å distante do *dummy atom*; o cálculo de scan faz a variação afastando a molécula hóspede de 0.5 em 0.5 Å até chegar à parede do clatrato. Assim, partindo-se do ponto inicial, a molécula hóspede vai se afastando do ponto azul em direção ao centro da cavidade até atingir a outra extremidade. Um novo cálculo é realizado quando as posições do dummy atom e do hóspede se invertem e então o hóspede afasta-se da cavidade, também com uma variação de 0.5 Å.

Pode-se, a partir dos resultados reportados nas subseções a seguir, confirmar a dependência da estabilidade dos compostos com o tipo de molécula armazenada e a estabilização das estruturas com hóspedes não-polares, como poderá ser observado nos gráficos das energias calculadas (as moléculas polares possuem comportamento oposto às demais, principalmente para o HF, que é mais polar e portanto tem maior possibilidade de interagir com as moléculas de água do clatrato, distorcendo a conformação

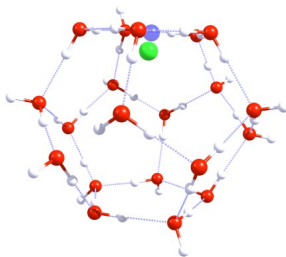


Figura 17 – Modelo do cálculo de *scan* para a cavidade 5^{12} . O ponto azul representa o *dummy atom*, fixo na parede do clatrato e a molécula em verde representa as moléculas hóspedes utilizadas, nesse caso o Ar.

das cavidades). Há de se verificar ainda que as estruturas dos clatratos formados pelos ácidos HF e HBr interagem fortemente com as cavidades em todos os casos, a maior desestabilização ocorrendo quando a molécula aprisionada é o HF. De fato, a maior diferença energética quando os hóspedes encontram-se dentro e fora das cavidades ocorre sempre para o HBr, uma vez que mesmo fora da cavidade, devido ao tamanho do átomo de bromo, segue interferindo na conformação da estrutura e interagindo com as moléculas de água da cavidade, haja visto que é uma molécula polar. Já o HF deforma as cavidades, porém quando afastado da cavidade influencia pouco na conformação da cavidade. Em todos os casos, as maiores energias de deformação e interação encontradas são aquelas para os clatratos dos ácidos fluorídrico e bromídrico; logo, para as demais moléculas, as energias de estabilização diferenciam significativamente dos resultados obtidos para os ácidos HBr e HF.

4.2.1 Caverna 5¹²

A energia de deformação indica a deformação da conformação original das estruturas hospedeiras com a aproximação ou o afastamento das moléculas a serem armazenadas. A figura 18 é o gráfico da energia de deformação da caverna 5¹², na qual está representada a deformação da estrutura conforme as moléculas hóspedes entram na caverna (posições 1 a 7) e, a partir do 7º ponto, a mudança estrutural que ocorre (ou não) com o distanciamento do convidado (posições 8-12).

Como esperado, o comportamento da curva para o HF é oposto aos demais. Os clatratos que armazenam Ar, CH₄, CO₂ e H₂ têm energias de deformação similares e o "desdobramento" dessas curvas, onde é possível visualizar esses comportamentos em maior escala, é apresentado na figura 19

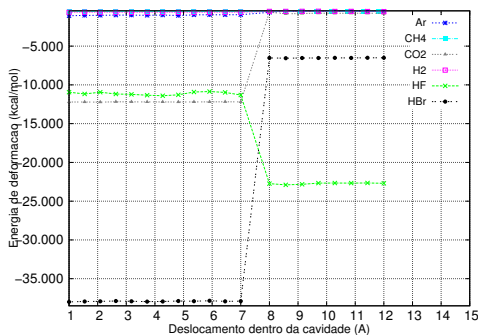


Figura 18 – Energia de deformação (kcal/mol) x Posição do hóspede na caverna 5¹²(Å)

O comportamento da molécula de HF é esperado, já que é polar e interage com as moléculas de água. A estrutura da caverna se rompe abrindo o clatrato e mesmo quando analisado

afastando-se da cavidade; ao passo que fica mais distante continua interferindo na conformação da estrutura, devido a ser uma molécula bastante polar. Para o HBr, que também é uma molécula polar, o comportamento gráfico apresentado é similar aos demais hóspedes, porém deforma a cavidade da mesma forma que o HF e também influencia, mesmo que pouco, a conformação estrutural da cavidade quando fora da mesma e à medida que afasta-se a interferência diminui. Quando posicionado no interior da cavidade o HBr é o hóspede que mais deforma a cavidade, visto que além de o HBr ser uma molécula polar o átomo de bromo é volumoso, quando comparado aos pequenos átomos de H da estrutura do clatrato. O HBr interage com os átomos que formam a estrutura, fazendo com que a cavidade se deforme.

Com relação à deformação sentida pela cavidade 5^{12} causada pelos convidados apolares (figura 19), o argônio é o que causa a maior deformação (e também a maior variação de conformação) dentro da cavidade, porém quando fora mantém-se aparentemente constante e nota-se ainda que ao se aproximar da cavidade já é "sentido" pela cavidade. A molécula de metano provoca apenas pequenas alterações na cavidade e, dentre os convidados analisados, é a molécula que originia a menor energia de deformação, tanto dentro quanto fora da estrutura. Com relação à molécula de H_2 , a maior deformação sentida pela cavidade é quando o hóspede encontra-se dentro dela. Quando fora da cavidade, por ser uma molécula pequena e com momento de dipolo igual a zero, o metano não interfere na estrutura e se afasta da cavidade sem ocasionar danos e deformações à estrutura hospedeira.

O comportamento da molécula de CO_2 é aparentemente

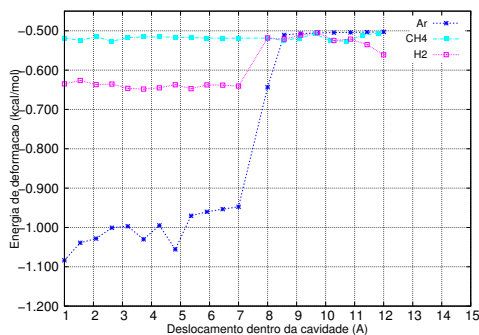


Figura 19 – Energia de deformação (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade (Å) para os gases aglomerados na figura 18

constante dentro da cavidade, e a deformação sentida ocorre com o hóspede posicionado no interior da cavidade, não demonstrando alteração na conformação estrutural quando fora da estrutura hospedeira. Ao se observar a estrutura final formada pelo clatrato 5¹² com a molécula de CO₂ nota-se o afastamento de uma molécula de água e a abertura da cavidade (como visto na seção anterior, figura 12), fato que ocorre devido ao tamanho da molécula de dióxido de carbono em relação ao espaço dentro da cavidade. As cavidades maiores entretanto armazenam bem o dióxido de carbono e mantêm a conformação da cavidade.

A energia de deformação refere-se a deformação sofrida pelas cavidades causada pela aproximação das moléculas hóspedes. A estabilidade das estruturas formadas é dada pela energia de estabilização, que é apresentada na figura 20, na qual percebe-se novamente o comportamento diferenciado para o HF.

A figura 21 apresenta as energias de estabilização da cavidade quando com os hóspedes apolares, que não interagem

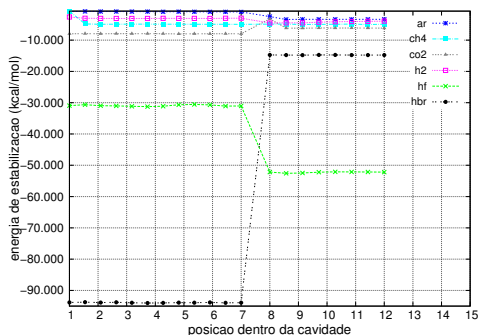


Figura 20 – Energia de estabilização (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade 5^{12} (Å)

covalentemente com as moléculas de água da cavidade, por terem momento de dipolo nulo e por não terem afinidade com as mesmas. Percebe-se que os clatratos mais estáveis são aqueles em que os convidados encontram-se no interior da cavidade, confirmando a hipótese de que as moléculas armazenadas auxiliam na estabilidade do clatrato e nota-se ainda que o Ar é sentido pela cavidade quando muito próximo da cavidade (posição 8) e ao afastar-se mais não provoca mudança na estabilidade do sistema, o que deve ocorrer pelo fato de o elemento ser pouco volumoso e como não interage fortemente com as moléculas de água da estrutura, mesmo fora mas muito perto contribui para a estabilidade do clatrato.

As moléculas de metano e hidrogênio apresentaram comportamentos similares enquanto que o dióxido de carbono apresentou comportamento anômalo, uma vez que, conforme informado anteriormente, a cavidade é pequena e não acomoda essa molécula, abrindo a estrutura. Apesar do comportamento apresentado pelo CO_2 , salienta-se que a energia de estabilização apresentada

por ele é decorrente da abertura da cavidade, que é muito próxima daquelas apresentadas pelas moléculas polares.

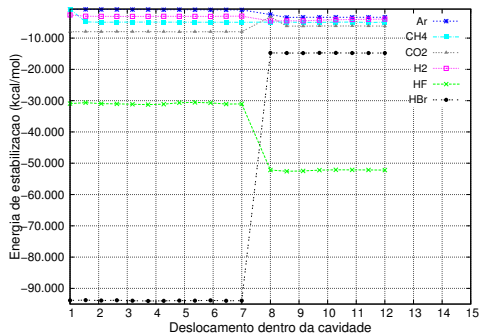


Figura 21 – Energia de estabilização (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade 5¹²(Å) para os hóspedes não polares

A figura 22 apresenta as energias de interação hóspede-hospedeiro conforme a variação da posição das moléculas armazenadas e observa-se que o gráfico obtido é oposto ao apresentado para as energias de estabilização, uma vez que quanto mais a molécula hóspede interagir covalentemente com a cavidade, menor a estabilidade do clatrato. Observa-se então que as maiores energias de interação ocorrem para as moléculas polares e as menores para os hóspedes apolares.

As maiores energias de interação são encontradas para os clatratos hóspedes polares, dentre entre eles o HBr. O comportamento da curva para o ácido fluorídrico indica uma maior interação com a cavidade quando fora dela, o que está de acordo com o comportamento anteriormente apresentado para o convidado. Apesar de influenciar e interagir com as moléculas de água mesmo fora da cavidade, ainda interage muito mais do que os demais hóspedes. As menores energias de interação são para o

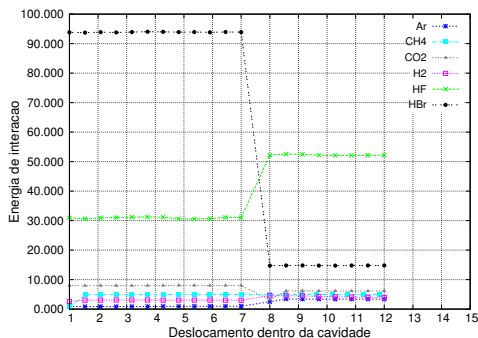


Figura 22 – Energia de interação (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade 5^{12} (Å)

argônio e a molécula de hidrogênio, que são moléculas não polares e pequenas. A decomposição das energias de interação total será vistas na seção seguinte e será possível compreender melhor esses resultados.

4.2.2 Cavidade $5^{12}6^2$

Os resultados obtidos para a cavidade $5^{12}6^2$ são semelhantes àqueles encontrados para o estudo da cavidade 5^{12} na maioria dos casos. A estrutura hospedeira nesse caso é maior que a anterior, e a aproximação (posição 1 a 5) e afastamento (posição 5 a 9) das moléculas hóspedes se dá pela "parede" em que há o anel de 6 membros formado pelas moléculas de água. Os valores obtidos para as energias de interação, deformação e estabilização encontram-se em Anexo.

Com relação à conformação estrutural ressalta-se que a cavidade não rompeu nos casos das moléculas polares e que inclusive a molécula de HF interagiu com a parede do clatrato e

manteve-se próxima ao centro, a diferença energética encontrada para o HF dentro e fora da cavidade equivale a aproximadamente 20 kcal/mol, novamente deformando mais a cavidade quando fora da mesma, diminuindo o efeito de deformação conforme se afasta da cavidade (figura 23). Já no caso do HBr a estrutura também manteve a conformação, aprisionando o átomo de Br, porém o átomo de H se deslocou de forma a fazer uma interação com um dos átomos de O da cavidade (o que pode ser observado nas imagens das estruturas dos clatratos mais estáveis). Esse fato pode ser explicado devido ao tamanho da cavidade em questão e à polaridade e afinidade entre hóspede e hospedeiro.

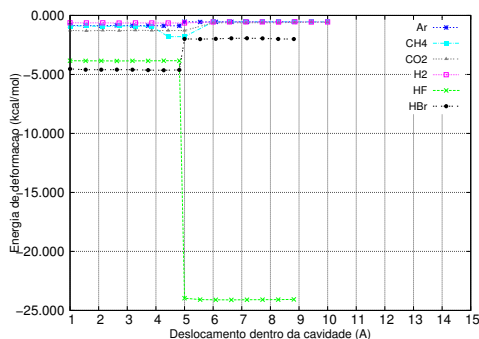


Figura 23 – Energia de deformação (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^2$ (Å)

Observa-se na figura 23 que todas as moléculas hóspedes, exceto o HF, originam maiores deformações na estrutura quando estão no interior da cavidade (o que era esperado, uma vez que as moléculas não polares quando fora da cavidade não têm grande influência sobre as moléculas de água). Como a energia de deformação é dada pela diferença entre a energia da cavidade vazia e a energia da cavidade vazia após a otimização com as

moléculas hóspedes, os maiores valores de diferença são os que originam uma maior deformação estrutural da cavidade.

A figura 24 apresenta o comportamento em maior escala das moléculas não polares aprisionadas na cavidade. Verifica-se que os hóspedes apolares fora da cavidade pouco deformam a mesma, porém para a molécula de metano, quando dentro da cavidade, existem duas posições (pontos 4 e 5) que causam a maior deformação conformacional da estrutura dentre os convidados não polares (apesar de a diferença na energia de deformação no mesmo clatrato ser menor de 1 kcal/mol). Por tratarem-se de posições muito próximas à parede dos clatratos, e sendo o metano uma molécula volumosa, acredita-se que essa maior deformação provém de um possível efeito estérico originado pelos átomos de H das moléculas de água que estão voltados para o interior da cavidade. A deformação sentida pela cavidade quando hospeda as moléculas não polares em questão é nítida e significativamente menor quando comparada a deformação sofrida pela presença de hóspedes polares. A diferença advém, como já foi explicado, da diferença de polaridade e afinidade entre hóspede e hospedeiro.

Nota-se que, novamente, dentre os hóspedes não polares o dióxido de carbono, apesar da diferença não ser muito grande, é o convidado que mais deforma a cavidade que inclusive sente a aproximação do gás como pode ser observado nos últimos pontos da curva do CO₂ na figura 24, enquanto que o hóspede que originia a menor deformação da cavidade é a molécula de H₂, apesar da pequena diferença quando comparada com o Ar (aproximadamente 0,3 kcal/mol).

Passando agora para a análise da energia de estabilização, que nos ajuda a obter mais informações quanto as variações

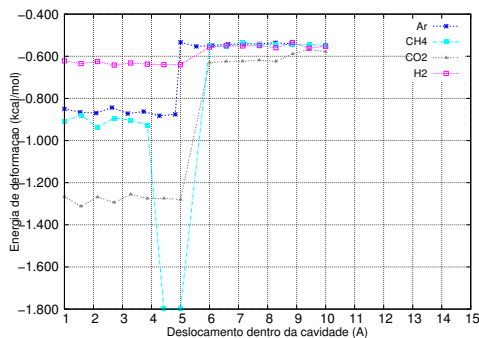


Figura 24 – Energia de deformação (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^2(\text{Å})$, para hóspedes apolares

estruturais e energéticas dos clatratos, a figura 25 apresenta as variações das energias de estabilização para os clatratos estudados nesse caso. Visto que as menores energias de estabilização ocorrem para as moléculas de de HF e HBr quando fora da cavidade pode-se afirmar que nessas condições são os que menos estabilizam o sistema. É possível observar também que a molécula de HBr estabiliza muito mais o clatrato quando dentro da cavidade (já que possui uma energia de estabilização pouco menor que o Ar, ambos entre 0.6 kcal/mol e 0.8 kcal/mol), enquanto que o HF é o hóspede menos estável, devido a interagir com as moléculas de água e deformar a estrutura, o que desestabiliza o clatrato.

Com relação aos hóspedes não polares nota-se que o argônio é o que mais estabiliza o clatrato na cavidade $5^{12}6^2$, o que pode ser explicado por ele ser um gás nobre e portanto não interagir com as moléculas de água (no que se refere a compartilhamento de elétrons e formação de ligação química) em momento algum da transição do convidado pela cavidade e muito menos fora dela, uma vez que fora a energia de estabilização é

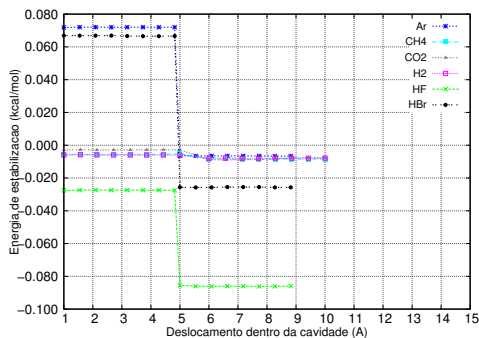


Figura 25 – Energia de estabilização (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^2$ (Å)

muito menor, visto que como não interage fortemente também não influencia de forma significativa na estabilização.

Os demais hóspedes não polares possuem comportamentos parecidos uns com os outros (e o comportamento detalhado pode ser visualizado na figura 26), com valores de energia de estabilização próximos e em todos os casos o clatrato é mais estável quando a molécula hóspede encontra-se no interior da cavidade, o que pode ser dito para todos os quests analisados nesse caso, não apenas para os apolares. Quando se compara o comportamento do dióxido de carbono com o caso da cavidade 5^{12} nota-se que nesse caso a presença do hóspede dentro da cavidade estabiliza o clatrato e até mesmo mais que as moléculas de H_2 e CH_4 , o que se sugere é que isso ocorra devido ao fato da cavidade ser maior no caso do clatrato $5^{12}6^2$ e acomodar melhor a molécula hóspede, que estabiliza bem a estrutura por ser uma molécula apolar e também linear.

Quando fora da cavidade a presença do CO_2 ainda é

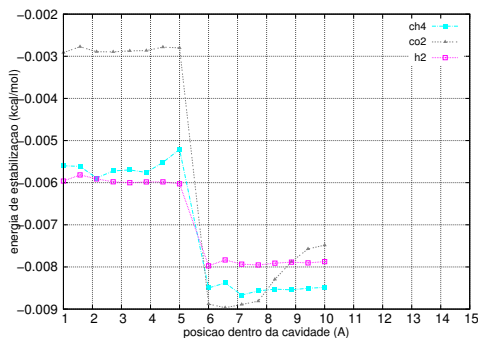


Figura 26 – Energia de estabilização (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^2$ (Å) para guests apolares

sentida pela estrutura hospedeira, o que se deve aos átomos de H da estrutura do clatrato estarem voltados para fora da cavidade e como a molécula é linear há um fator estérico que causa o comportamento apresentado na figura 26. Conforme o convidado em questão se afasta da cavidade percebe-se que essa repulsão diminui, posição 8.

Como pode ser verificado pela observação da figura 27 que apresenta a energia de interação dos clatratos analisados nesse caso, as maiores energias de interação correspondem às moléculas hóspedes com as menores energias de estabilização. Isso ocorre porque conforme a molécula aprisionada interage com as moléculas de água da cavidade ela deforma e torna-se menos estável, enquanto que quando com convidados que não possuem afinidade com as moléculas de água da cavidade estabilizam a estrutura e possuem uma menor energia de interação como é o caso dos hóspedes não polares estudados.

Verifica-se que as menores energias de interação são exa-

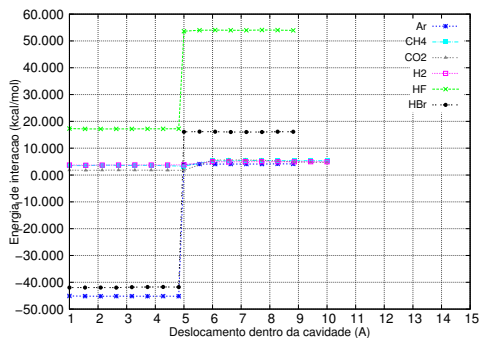


Figura 27 – Energia de interação (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^2$ (Å)

tamente para o Ar e o HBr, que possuem as maiores energias de estabilização. O resultado para o gás nobre era esperado, uma vez que não interage fortemente com as moléculas de água; quanto ao HBr, o resultado apresentado difere do esperado para uma molécula polar. De acordo com o que se sabe e com o que foi afirmado até aqui as moléculas polares interagem com a água e deformam a estrutura. No caso da cavidade $5^{12}6^2$ com o aprisionamento de HBr o comportamento da curva de estabilização apresentado na figura 25 mostra que o convidado estabiliza a cavidade e confirma esta análise na figura 27 que apresenta uma baixa energia de interação para o HBr. Conforme apresentado por Yan Su e colaboradores,⁷⁵ o efeito de estabilização aumenta com o aumento do tamanho das cavidades, porém um alargamento excessivo da cavidade diminui a estabilidade e então mais hóspedes são necessários para estabilizar a cavidade.⁷⁵ Como a cavidade $5^{12}6^2$ é maior que a 5^{12} sugere-se que a molécula de HBr fique melhor acomodada na cavidade maior e mais distante das moléculas de água, interagindo menos e estabilizando mais a

estrutura. Essa explicação condiz com as estruturas apresentadas, uma vez que a cavidade sem mantém e apesar do átomo de H migrar para interagir com os átomos de O da cavidade, o átomo de Br permanece no centro da cavidade, mantendo-a estável. Uma vez que a molécula de HF é mais polar e ainda menor que a de HBr, a energia de interação para o ácido fluorídrico é a maior da série analisada, e pode ser visualizada na figura 13. Com relação às moléculas hóspedes não polares H_2 , CH_4 e CO_2 observa-se que também possuem baixas energias de interação, estabilizando a cage em questão.

4.2.3 Cavidade $5^{12}6^3$

Passando agora para a análise da cavidade $5^{12}6^3$, afirma-se que o comportamento das moléculas estudadas é novamente similar aos das cavidades já apresentadas. A figura 28 apresenta as energias de deformação obtidas para os diferentes hóspedes analisados quando entrando e afastando-se da cavidade. Novamente as maiores energias de deformação são aquelas para os clatratos com moléculas hóspedes polares em que o HF influencia a conformação mesmo de fora da cavidade por ser uma molécula polar e interagir com as moléculas de água da cavidade. No entanto, nesse caso, a variação da energia de deformação quando tem como hóspede a molécula de HBr tem comportamento quase constante, uma vez que a cavidade é maior e mais espaçosa para acomodar a molécula convidada, o que pode ser observado pela figura 14 na qual se percebe ainda que a distância H-Br é a menor encontrada dentre as quatro cavidades estudadas, e portanto a interação hóspede-hospedeiro é mais fraca que nas outras cavidades.

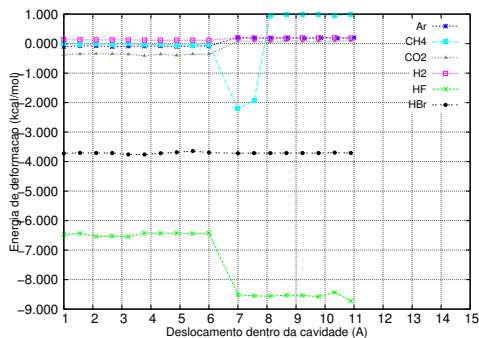


Figura 28 – Energia de deformação (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^3$ (Å)

Observando-se os hóspedes não polares, a molécula de H_2 é a que menos deforma a cavidade, por ser pequena e ficar então muito bem acomodada na cavidade. O comportamento da energia de deformação para o clatrato com metano é o que chama maior atenção nesse caso. Verifica-se na figura 32 que a maior deformação nesse hidrato ocorre no último ponto dentro da cavidade e quando fora, começa a diminuir novamente. O que pode ser explicado pelo tamanho da cavidade ter aumentado e quando a molécula convidada se aproxima da parede da cavidade a deformação é maior e fora começa a diminuir essa repulsão (ponto 8) até atingir menores deformações quando fora da cavidade (pontos 9, 10, 11, 12).

As moléculas polares armazenadas apresentam, assim como esperado, maiores valores e variações para a energia de deformação quando dentro da cavidade, conforme observado na figura 28. No momento em que afastam-se da cavidade, já no primeiro ponto (8), a deformação diminui e a curva se mantém constante com o afastamento dos hóspedes.

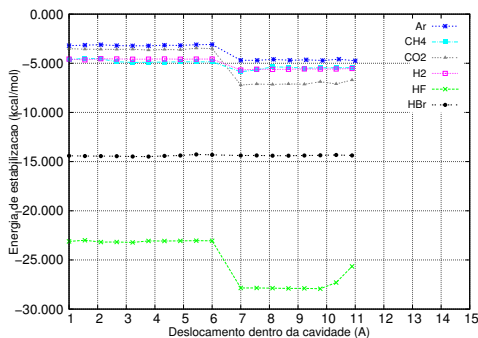


Figura 29 – Energia de estabilização (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^3$ (Å)

Os resultados da energia de estabilização originada pelas moléculas hospedeiras analisadas, obtidos para a cavidade $5^{12}6^3$, são apresentados na figura 29. Ao observar a figura 29 nota-se que os hóspedes que menos estabilizam a cavidade em questão são polares, HF e HBr. O ácido fluorídrico é o mais polar e o que menos estabiliza a estrutura uma vez que interage com as moléculas de água da cavidade e é possível observar inclusive uma forte influência do hóspede mesmo quando distante da cavidade (ponto 12). A molécula de HBr apesar de também ser polar, porém menos que o HF, não interage tão fortemente com a cavidade, conforme apresentado na figura 14 e a energia de estabilização do clatrato de HBr é maior que para o hidrato de HF.

Ao se observar as curvas para os hóspedes não polares na figura 29, percebe-se novamente que a molécula de argônio é a que mais estabiliza a estrutura $5^{12}6^3$, seguido pelos clatratos de dióxido de carbono, hidrogênio e metano. A figura 30 apresenta o comportamento desses hóspedes apolares em maior escala para uma melhor análise.

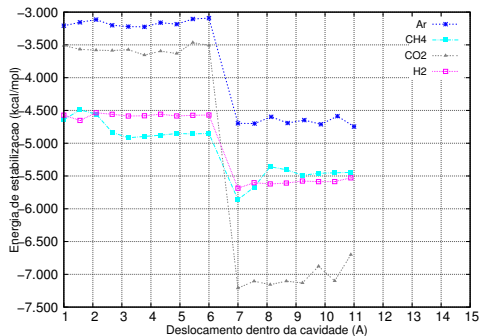


Figura 30 – Energia de estabilização (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^3$ (Å), para hóspedes apolares

Através da figura percebe-se que os hóspedes apolares estabilizam a estrutura quando dentro da cavidade e ao saírem, apesar de continuar influenciando na estabilidade do clatrato, os hidratos tornam-se muito menos estáveis. É possível perceber que para a molécula de metano o primeiro ponto fora da cavidade (8) possui a menor das energias de estabilização, o que pode ser consequência de um possível impedimento estérico por estar tão próximo da cavidade e esta possuir átomos de H das moléculas de água do clatrato orientados para fora a fim de formar novas ligações e gerar as estruturas sI, sII, sH. O mesmo ocorre para o clatrato de dióxido de carbono, onde percebe-se que conforme a molécula hóspede se afasta da cavidade a estabilidade aumenta, porém dentro esta é bem maior.

A análise da energia de interação dos modelos de clatratos com a estrutura $5^{12}6^3$ confirma a análise de estabilidade apresentada. A figura 31 apresenta o gráfico das energias de interação em função da posição dos hóspedes e está em concordância com os resultados apresentados até aqui.

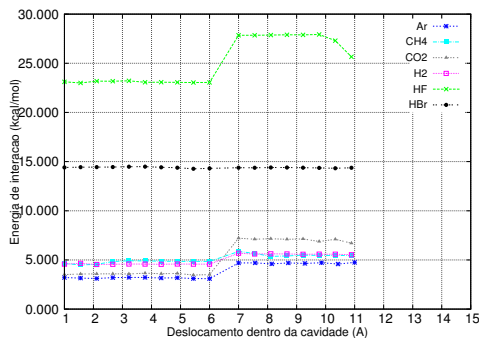


Figura 31 – Energia de interação (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^3$ (Å)

As maiores energias de interação são para o clatrato de HF, principalmente fora da cavidade (no último ponto a energia é menor pelo fato de estar mais afastado do hidrato). O HBr também possui alta energia de interação pela análise do gráfico, e pelo fato de ser uma molécula polar interage com as moléculas de água que formam a cavidade, que nesse caso é maior e mais larga que a cavidade da estrutura $5^{12}6^2$.

Ao observar o comportamento das curvas para os hóspedes apolares observa-se que as energias de interação das moléculas com a cavidade são maiores quando fora da cavidade, e portanto menos estáveis nesse caso. Devido à fraca interação hóspede-hospedeiro é que o clatrato é estabilizado, uma vez que quando a interação é forte o clatrato deforma a estrutura por interagir fortemente com as moléculas hóspedes e não forma clatrato, por isso a maior estabilidade e menor energia de interação para hóspedes apolares.

Novamente o Ar apresenta a menor energia de interação,

por ser gás nobre e estar com a camada eletrônica preenchida (daí a baixa afinidade com demais átomos), e agora é seguido pelo clatrato que tem como hóspede a molécula de CO_2 dentro da cavidade, quando fora este hidrato é o com maior energia de interação dentre os hóspedes apolares. O comportamento apresentado para os clatratos de H_2 e CH_4 é muito próximo, porém a molécula de hidrogênio estabiliza mais a estrutura e interage menos com a cavidade, o que pode ser explicado devido ao fato de o metano ser maior que a molécula de H_2 e por isso estabilizar menos essa estrutura.

Apesar da variação dos valores do gráfico ser pequena, o resultado é muito significativo, uma vez que é possível confirmar as hipóteses apresentadas ao longo das décadas: clatratos que armazenam moléculas apolares dentro das cavidades estabilizam o sistema, como pode ser observado nos resultados obtidos e apresentados até aqui.

4.2.4 Cavidade $5^{12}6^4$

A quarta e última cavidade estudada apresentou resultados semelhantes aos demais já reportados neste trabalho. A figura 32 apresenta a energia de deformação da cavidade $5^{12}6^4$ com a presença das moléculas hóspedes.

O hóspede que causa a maior deformação na cavidade $5^{12}6^4$ é o HBr , como pode ser observado na figura 32. Conforme ele movimentava-se em direção a atravessar a cavidade, a energia de deformação varia; como a molécula convidada é polar e a cavidade maior, quando comparada a cavidade 5^{12} , o gás movimentava-se dentro da estrutura originando a maior energia de deformação dos hóspedes. Fora da cavidade observa-se que a influência do HBr

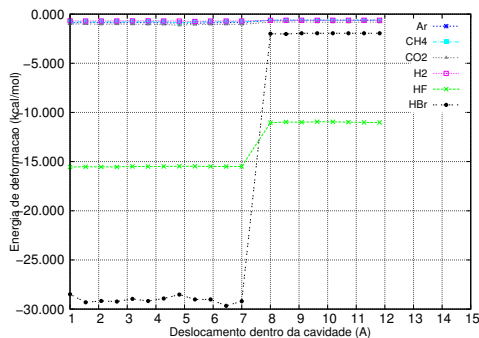


Figura 32 – Energia de deformação (kcal/mol) x Posição do *guest* na cavidade (Å)

na conformação do clatrato é menor que dentro e aproxima-se dos valores obtidos para as moléculas hóspedes apolares.

Com relação ao ácido fluorídrico, assim como o HBr, é uma molécula polar; porém, por ser menor e a cavidade grande, não deforma a estrutura tanto o HBr, além do que, conforme observado na figura 15 o convidado aproxima-se da cavidade a fim de integrar a parede da cavidade.

Para uma análise dos hóspedes não polares utiliza-se a figura 33. O comportamento dos hóspedes não polares é similar aos anteriormente apresentados, a maior deformação ocorre com os hóspedes dentro da estrutura, que busca acomodá-los conforme vão entrando na cavidade, enquanto que fora eles interferem menos na conformação da estrutura do clatrato e a interferência vai diminuindo a medida que a molécula convidada afasta-se do hidrato.

A molécula de H₂ é a que menos deforma a cavidade, uma vez que é pequena e a estrutura do clatrato não precisa fazer

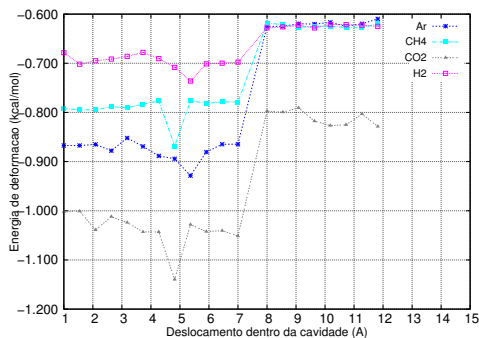


Figura 33 – Energia de deformação (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^4$ (Å)

um grande rearranjo conformacional para acomodá-la. O dióxido de carbono é o hóspede apolar que mais deforma a estrutura $5^{12}6^4$, porém nota-se que todas as moléculas hóspedes não polares possuem um ponto em que a deformação é maior, e este ponto localiza-se próximo ao final da cavidade. Esta maior energia de deformação da cavidade com a aproximação do hóspede à parede da cavidade originia-se de um fator estérico, o que explica a diferença da posição em que ocorre a variação. A cavidade é maior que aquelas já analisadas e por esse motivo acomoda melhor as moléculas hóspedes, porém conforme elas vão se aproximando da parede da estrutura hospedeira há um certo fator estérico que origina essa maior energia de deformação para que o clatrato se estabilize.

A figura 34 mostra as energias de estabilização para os clatratos formados com a cavidade $5^{12}6^4$. Conforme pode ser observado, os hóspedes não polares são os que originam as maiores energias de estabilização, os clatratos mais estáveis. Dentre estes, o argônio é o convidado que estabiliza mais a cavidade, apesar

da diferença com e entre os demais hóspedes ser pequena. Uma melhor comparação pode ser feita observando-se a figura 35 que apresenta o comportamento dos convidados não polares em maior escala.

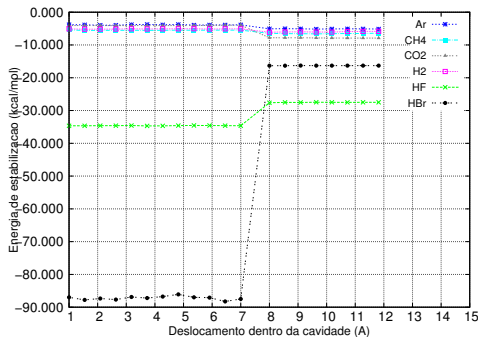


Figura 34 – Energia de estabilização (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^4$ (Å)

Com relação aos hóspedes polares verifica-se que são os que possuem as menores energias de estabilização, uma vez que interagem com a cavidade por serem moléculas polares e a cavidade formada por moléculas de água, também polares. A menor energia de estabilização entre os convidados polares está relacionada ao HBr, que é uma molécula polar maior que o HF e portanto interage mais com as moléculas de água do hidrato. Nota-se ainda que fora da cavidade os hóspedes polares aumentam a estabilidade da estrutura. Isso deve-se ao fato de quando estarem dentro, ao interagirem com as moléculas de água, desestabilizarem o clatrato; já quando os convidados HF e HBr encontram-se fora da estrutura, esta torna-se mais estável devido ao fato de manter a cavidade e não haver interações fortes e desestabilizadoras do sistema, como aquela do HF tentando

integrar a parede da cavidade.

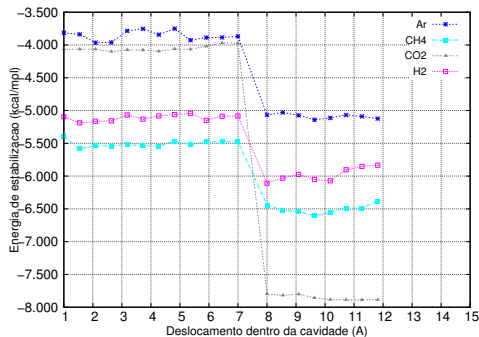


Figura 35 – Energia de estabilização (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^4$ (Å) para hóspedes apolares.

Para os convidados apolares, o que se observa na figura 35 é que quando eles estão dentro da cavidade a estrutura do clatrato é mais estável do que quando fora, o que era esperado. O convidado que proporciona a maior estabilização à estrutura é o Ar, seguido do CO_2 e depois pelo H_2 e por último a molécula de CH_4 . O argônio estabiliza a estrutura por ser um gás nobre e um átomo pequeno. O metano é possui uma estrutura eletrônica volumosa e por isso a energia de estabilização é um pouco menor quando comparado aos demais hóspedes, tanto que mesmo fora causa variação na estabilidade da estrutura conforme aproxima-se da cavidade. A molécula de H_2 é muito pequena e hóspedes muito pequenos em cavidades grandes podem originar um decréscimo na energia de estabilização, que é o que ocorre nesse caso (não que o clatrato não seja estabilizado, mas essa propriedade agora é menor que nos casos anteriores para o hidrogênio).

As afirmações com relação às energias de estabilização feitas podem ser confirmadas pela observação da figura 36, que

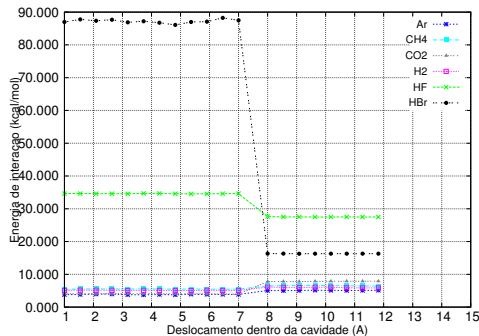


Figura 36 – Energia de interação (kcal/mol) x Posição do hóspede na cavidade $5^{12}6^4$ (Å).

apresenta as energias de interação para os clatratos $5^{12}6^4$ estudados. Observando-se a figura 36 observa-se que as maiores energias de interação são justamente para os *guests* polares, que interagem com as moléculas de água da cavidade e originam as menores energias de estabilização (figura 34), e que assim como discutido acima o HBr interage mais com a cavidade que o HF.

Ao analisar os hóspedes não polares da cavidade, observa-se que as curvas condizem com o que foi apresentado anteriormente, na análise das energias de estabilização. O convidado com as menores energias de interação é o Ar (que possui a maior energia de estabilização), uma vez que é gás nobre e pequeno, não compartilhando elétrons com os átomos das moléculas de água da cavidade. O convidado apolar com a maior energia de interação é o metano, que por ser volumoso ocupa maior espaço na cavidade e conforme se aproxima da parede do clatrato requer mais espaço para se posicionar, o que diminui a energia de estabilização e devido à reorientação da cage, origina uma maior energia de interação hóspede-hospedeiro.

Pode-se verificar com os dados apresentados que os clatratos mais estáveis, em todos os casos, são aqueles que armazenam moléculas apolares, uma vez que moléculas polares interagem com as cavidades e causam deformações e até mesmo rompimento nas cavidades. Os detalhes das interações hóspede-hospedeiro serão analisados e discutidos na seção a seguir, onde a energia de interação entre cavidade e molécula convidada armazenada é analisada e decomposta nos termos citados na metodologia, para melhor entender como e porque os clatratos são estabilizados quando aprisionam moléculas apolares.

4.3 Decomposição de energia

A análise de decomposição de energia foi realizada com as estruturas mais estáveis de cada tipo de clatrato com cada molécula convidada. Elas foram escolhidas através dos gráficos de energia de estabilização e as mais estáveis de cada curva foram analisadas.

4.3.1 Cavidade 5¹²

A Tabela 2 a seguir apresenta os resultados da decomposição da energia de interação (através do método GKS) obtido para a estrutura 5¹² com o hóspede armazenado no interior da cavidade. É possível notar que o clatrato de HBr é o que mais se destaca na análise do gráfico. Uma vez que ele apresenta alta afinidade pelas moléculas que compõem a cavidade do clatrato, os altos valores obtidos para o hóspede, em relação aos demais, tornam-se esperados.

Altos valores de troca originam altos valores de repulsão

Tabela 2 – Decomposição de energia (kcal/mol) para o clatrato 5^{12} com a molécula hóspede no interior da cavidade

–	ΔE^{ele}	ΔE^{exc}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE^{corr}	ΔE^{total}
CO₂	-11,88	-16,05	26,99	-3,12	-6,87	1,12	-9,81
H₂	-0,31	-2,1	2,93	0,57	-3,04	0,67	-1,28
HF	-45,23	-63,39	114,55	-25,44	-4,16	-5,38	-29,04
HBr	-101,02	-177,37	334,60	-160,14	-6,00	3,10	-106,83
CH₄	-0,42	-1,17	1,73	0,24	-1,01	-0,11	-0,75
Ar	-0,90	-3,86	6,24	0,33	-7,43	2,33	-3,30

eletrônica, o que assegura o princípio de exclusão de Pauli. De fato, os maiores valores encontrados para os termos de troca e repulsão são aqueles relacionados aos hóspedes polares, com maior afinidade pelas moléculas de água das paredes da cavidade que os demais hóspedes analisados. A energia de interação total também é maior para o HBr, devido à interação hóspede-hospedeiro ser regida por uma maior afinidade eletrônica entre eles do que com os demais hóspedes; quando se observa a energia de interação para o metano, por exemplo, ela é quase nula (-0,75 kcal/mol).

As figuras 37 e 38 representam os resultados apresentados na tabela 2, para os guests polares e apolares, respectivamente. é possível perceber altos valores das contribuintes eletrostática e polarização entre a cavidade 5^{12} e os hóspedes polares, o que indica um maior caráter de interação covalente entre os fragmentos, o que está de acordo com a abertura e deformação da cavidade reportadas anteriormente.

A contribuinte de troca indica a energia de sobreposição dos orbitais moleculares dos monômeros e uma grande sobreposição desses orbitais resulta em um alto termo de repulsão; o termo de correlação eletrônica por sua vez, advém da diferença entre essas duas contribuintes (troca e correlação), conforme mostrado

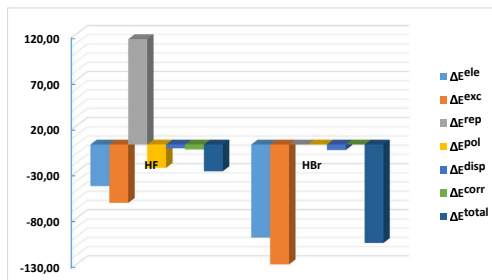


Figura 37 – Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro dentro da cavidade 5¹². Hóspedes polares

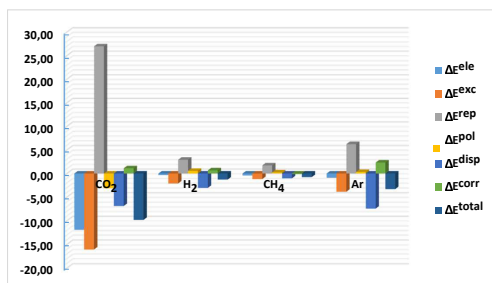


Figura 38 – Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro dentro da cavidade 5¹². Hóspedes não polares

no capítulo anterior. Já os termos eletrostático, dispersão e polarização referem-se à interação eletrostática entre os monômeros e a energia de relaxação dos orbitais ao se formar o clatrato para ΔE^{ele} e ΔE^{pol} , respectivamente, enquanto que o termo de dispersão de Grimme corresponde a dispersão originada devido às interações de van der Waals e, como pode ser observado, é sempre o maior contribuinte no caso dos hóspedes não polares. Em relação aos convidado polares verifica-se que as contribuintes mais significativas são ΔE^{exc} e ΔE^{pol} , indicando forte interação

hóspede-hospedeiro.

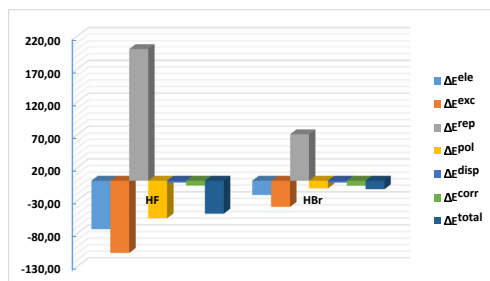
Analizando a figura 37 percebe-se que os termos que mais contribuem para a estabilidade dos sistemas analisados são os termos de troca ($\Delta E^{exc} = -63,39$ kcal/mol e $-177,37$ kcal/mol para HF e HBr respectivamente) e polarização ($\Delta E^{pol} = -25,44$ kcal/mol e $-160,14$ kcal/mol para HF e HBr respectivamente) no caso dos hóspedes polares e no caso dos convidados não polares, o termo de dispersão de Grimme (entre $-3,00$ e $-7,50$ kcal/mol para os hóspedes apolares). Observa-se na figura 38 que quando o clatrato é formado e estabilizado por hóspedes apolares a energia de interação total é baixa e dentre eles a maior é para o dióxido de carbono ($\Delta E^{tot} = -9,81$ kcal/mol), o qual apresentou maior deformação da cavidade entre os hóspedes polares, como observado anteriormente.

A Tabela 3 indica os valores obtidos para a decomposição da energia dos clatratos 5^{12} com os convidados afastando-se da cavidade. Nota-se novamente os altos valores de troca e polarização no caso de moléculas hóspedes polares, porém nesse caso a energia de interação total para o clatrato com HBr é significativamente menor do que quando no interior da cavidade ($-106,83$ kcal/mol). Já para o caso do clatrato com HF, assim como já indicado pela análise das energias de interação, deformação e estabilização, quando fora da cavidade a interação hóspede-hospedeiro é mais forte do que quando a molécula encontra-se no interior do hidrato, onde $\Delta E^{tot} = -29,04$ kcal/mol.

Com relação aos hóspedes não polares, observa-se que as energias de interação hóspede-hospedeiro são muito baixas porém ainda assim estabilizadoras do sistema. As figuras 39 e 40 apresentam os resultados expostos na Tabela 3. Quando se

Tabela 3 – Decomposição de energia (kcal/mol) para o clatrato 5^{12} com o hóspede fora da cavidade

–	ΔE^{ele}	ΔE^{exc}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE^{corr}	ΔE^{total}
CO₂	-0,81	-1,20	1,94	-0,09	-1,6	0,32	-1,44
H₂	-1,18	-2,65	3,89	0,15	-0,67	-0,66	-1,11
HF	-73,52	-109,52	200,43	-57,08	-2,83	-7,47	-49,99
HBr	-21,72	-39,75	70,73	-11,81	-2,93	-7,52	-13,00
CH₄	-0,75	-1,81	2,63	0,10	-0,96	-0,33	-1,12
Ar	-0,22	-1,31	2,08	0,00	-2,13	0,75	-0,83

Figura 39 – Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro fora da cavidade 5^{12} . Hóspedes polares

analisa a figura 40 no entanto, nota-se que a energia de interação hóspede-hospedeiro para os convidados não polares fora da cavidade é ainda menor do que aquela encontrada para os hóspedes no interior da cavidade, inclusive para o CO_2 . Os termos mais contribuintes são a troca e a dispersão, não havendo nenhuma outra contribuinte que indique interação entre os fragmentos, sendo inclusive o termo de dispersão mais baixo quando comparado àquele quando dentro da cavidade (de -3,00 a -7,50 kcal/mol).

Ao observar os resultados encontrados para as moléculas polares, de acordo com figura 39, nota-se que apesar de os hóspedes não polares interagirem pouco com o hidrato, as moléculas

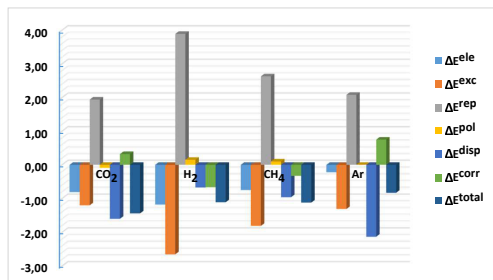


Figura 40 – Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro fora da cavidade 5^{12} . Hóspedes não polares

de HBr e HF possuem termos indicativos de uma maior interação com a cavidade e no caso do HF a energia de interação é maior fora da cavidade do que dentro, o que confirma os resultados apresentados na seção anterior. Com os hóspedes polares fora da cavidade (figura 40) percebe-se ainda um aumento do caráter eletrostático da interação e uma menor contribuição do termo ΔE^{pol} . O clatrato com HF fora da cavidade possui ainda um alto termo de repulsão, quando comparado aos demais, o que provém da maior interação hóspede-hospedeiro nesse sistema que nos demais (o que pode ser constatado através do valor de ΔE^{tot} , conforme mostrado na Tabela 3).

4.3.2 Cavidade $5^{12}6^2$

Ao analisar a decomposição de ΔE^{tot} para a cavidade $5^{12}6^2$ com os hóspedes dentro da cavidade (Tabela 4) percebe-se que a energia de repulsão é o termo de maior valor (no entanto menor que aquele para a cavidade anterior, o que significa uma menor sobreposição entre os orbitais dos fragmentos). Observa-se, assim como no caso anterior, que para os hóspedes apolares

o termo que mais contribui para a estabilização do clatrato é ΔE^{disp} .

Tabela 4 – Decomposição de energia (kcal/mol) para o clatrato $5^{12}6^2$ com o hóspede no interior da cavidade

–	ΔE^{ele}	ΔE^{exc}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE^{corr}	ΔE^{total}
CO₂	-1,85	-5,70	9,03	0,72	-9,49	2,14	-5,16
H₂	-0,18	-0,92	1,25	0,31	-2,15	0,67	-1,02
HF	-21,68	-28,63	51,08	-10,39	-3,31	-1,93	-14,86
HBr	-22,65	-44,87	79,64	-12,04	-10,64	-6,19	-16,75
CH₄	-1,9	-9,07	13,5	1,72	-9,2	-0,45	-5,41
Ar	-0,37	-1,58	2,48	0,05	-5,38	1,71	-3,08

Percebe-se outra vez que ΔE^{tot} é maior para os clatratos que armazenam moléculas polares (-14,86 kcal/mol e -16,75 kcal/mol para HF e HBr respectivamente). Os termos de troca e polarização são os mais significativos nesses casos, o que indica que a energia de sobreposição dos orbitais dos fragmentos é maior que nos hóspedes não polares (já que a interação hóspede-hospedeiro é mais forte), e também a polarização é maior, devido à essa maior interação com as moléculas de água. O termo eletrostático, no caso do HF e do HBr é um forte contribuinte da estabilidade dos clatratos em questão. O termo de polarização nos clatratos com hóspedes polares não é tao significativo nesse caso e nota-se que para os clatratos que armazenam convidados apolares são positivos, indicando que realmente não há resquício de interação covalente entre o convidado e a cavidade. Para os hóspedes não polares o termo mais que mais contribui para a estabilidade do sistema é o de dispersão (variando de -3,00 a -10,00 kcal/mol), como já mencionado, e que, como se sabe, é o maior contribuinte em sistemas mantidos por interações de van der Waals.⁸⁷ As afirmações apresentadas podem ser melhor

visualizadas observado as figuras 41 e 42, que apresentam os gráficos da decomposição de ΔE^{tot} para os guests polares e não polares, respectivamente. Ao analisar e comparar as duas figuras pode-se ainda destacar o elevado valor dos termos de troca para os hóspedes polares, enquanto que nos hóspedes apolares o termo de dispersão indica que as interações são mantidas por forças de Van der Waals.

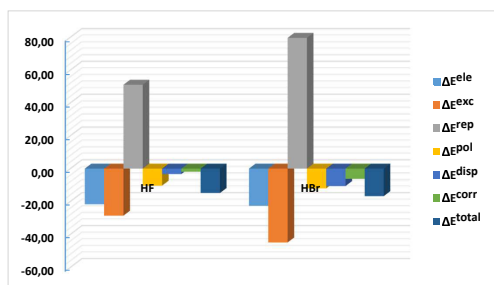


Figura 41 – Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro dentro da cavidade $5^{12}6^2$. Hóspedes polares

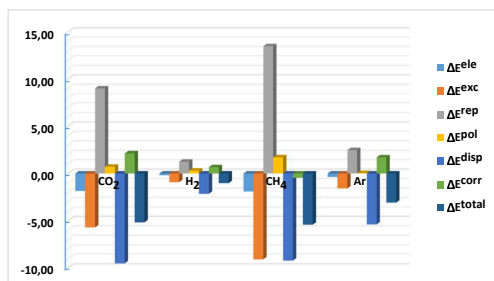


Figura 42 – Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro dentro da cavidade $5^{12}6^2$. Hóspedes não polares

Ao se estudar agora os hóspedes fora da cavidade, as figuras 43 e 44 mostram que em comparação com os hóspedes

dentro da cavidade os termos de troca e polarização para a molécula de HF aumentaram drasticamente enquanto que para o HBr a variação nesses termos é quase imperceptível. Nota-se um aumento das contribuintes eletrostática e de polarização, através do que é possível afirmar que devido a uma sobreposição maior dos orbitais e uma maior interação hóspede-hospedeiro (deduzida através do carácter covalente ser maior nesse caso), a cavidade em questão é fortemente interagente com a molécula de HF fora da cavidade. O fato da maior interação do HF com a estrutura $5^{12}6^2$ quando fora dela já foi apresentado na seção anterior e se explica pelo formato e tamanho da cavidade em relação às características do hóspede.

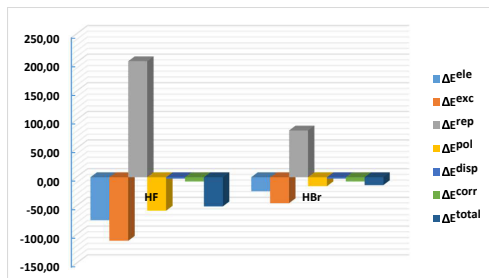


Figura 43 – Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro fora da cavidade $5^{12}6^2$. Hóspedes polares

A Tabela 5 apresenta os valores para a decomposição de ΔE^{tot} para a cavidade $5^{12}6^2$ com os hóspedes fora da cavidade. Verifica-se que para os hóspedes não polares as energias de interação total são quase nulas e a contribuição dos termos, além de baixas, praticamente se anulam, o que indica uma fraca ou quase nenhuma interação hóspede-hospedeiro nesse caso.

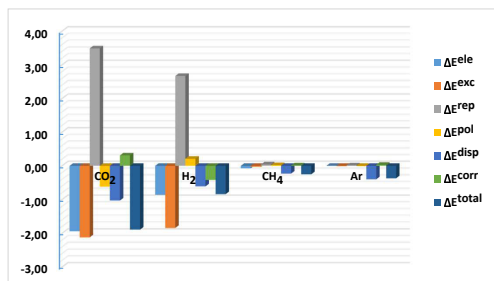


Figura 44 – Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro fora da cavidade 5^{126^2} . Hóspedes não polares

Tabela 5 – Decomposição de energia (kcal/mol) para o clatrato 5^{126^2} com o hóspede no interior da cavidade

–	ΔE^{ele}	ΔE^{exc}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE^{corr}	ΔE^{total}
CO_2	-1,94	-2,12	3,49	-0,62	-1,03	0,31	-1,89
H_2	-0,86	-1,84	2,67	0,21	-0,61	-0,42	-0,84
HF	-74,54	-110,62	202,62	-58,34	-2,47	-7,46	-50,8
HBr	-24,43	-45,24	81,67	-15,7	-2,5	-7,51	-13,69
CH_4	-0,07	-0,03	0,04	0,02	-0,23	0,01	-0,25
Ar	0	-0,01	0,01	-0,01	-0,4	0,03	-0,37

4.3.3 Cavidade 5^{126^3}

Seguindo a análise de decomposição energética da interação hóspede-hospedeiro, a Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para a cavidade 5^{126^3} com os hóspedes dentro do clatrato. Observa-se que as interações mais significativas são aquelas com moléculas hóspedes polares, e, em relação àquelas das cavidades já apresentadas, as de menor magnitude, o que deve-se ao tamanho da cavidade. Os clatratos com moléculas hóspedes não polares seguem sendo mantidos por interações de Van der Waals e a magnitude dos termos é muito inferior aquela apresentada

por hóspedes polares, o que mais uma vez indica maior interação covalente hóspede-hospedeiro para os clatratos de HF e HBr.

Tabela 6 – Decomposição de energia (kcal/mol) para o clatrato $5^{12}6^3$ com o hóspede no interior da cavidade

–	ΔE^{ele}	ΔE^{exc}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE^{corr}	ΔE^{total}
CO₂	-1,85	-3,52	5,53	0,25	-7,58	2,17	-5,01
H₂	-0,19	-0,64	0,84	0,24	-1,73	-0,50	-0,98
HF	-35,11	-51,19	92,32	-17,34	-3,39	-6,16	-20,87
Hbr	-23,66	-44,77	80,18	-13,69	-8,91	-6,15	-17,00
CH₄	-0,74	-3,50	4,97	1,19	-6,62	0,43	-4,27
Ar	-0,16	-0,64	0,96	-0,08	-4,13	1,14	-2,9 0

Ao observar a Tabela 6 nota-se que os maiores valores de ΔE^{tot} correspondem aos clatratos com hóspedes polares (-20,87 kcal/mol e -17,00 kcal/mol para HF e HBr respectivamente) e a decomposição dessa energia de interação resulta em altos valores referentes aos termos de troca e polarização, indicando uma alta energia de sobreposição dos orbitais dos monômeros. Através da figura 45, verifica-se que no caso das moléculas hóspedes polares na cavidade em questão a decomposição de ΔE^{tot} gera ainda valores de correlação significativos, que assemelham-se aos termos de dispersão de cada caso, e ΔE^{corr} chega a ser inclusive maior que ΔE^{disp} no caso do HF, o que contribui para o alto valor do termo ΔE^{exc} . É importante ainda notar que nesse caso o clatrato com HF possui energia de interação maior que o HBr, apesar da diferença ser pouca, e também maiores são os valores dos termos contribuintes, apesar da pequena diferença.

Com relação aos convidados não polares dentro da cavidade (figura 46) percebe-se que o termo de dispersão é o que mais contribui para a estabilidade do sistema, indicando que os sistemas se mantêm através de forças de van der Waals, enquanto

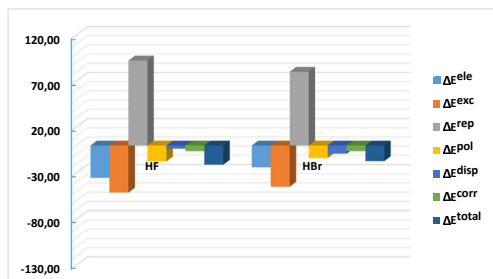


Figura 45 – Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro dentro da cavidade $5^{12}6^3$. Hóspedes polares

o termo de polarização para o caso dos hóspedes apolares é nulo ou muito próximo a zero (e positivo, com exceção do Ar) confirmando que não há indícios de compartilhamento de elétrons entre a cavidade e a molécula convidada. A menor energia de interação é aquela para o o hidrato de hidrogênio e é regida pelo termo ΔE^{disp} (-0,98 kcal/mol). Os termos de correlação eletrônica no caso dos clatratos com moléculas hóspedes não polares são mais elevados quando os termos de repulsão se elevam, porém não há nenhuma diferença drástica quando comparado às outras cages.

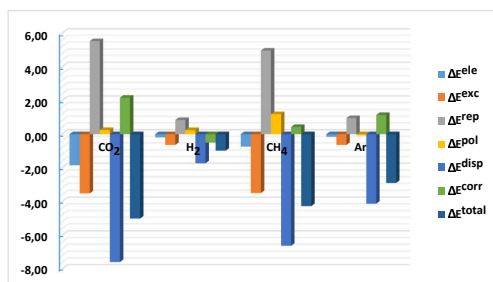


Figura 46 – Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro dentro da cavidade $5^{12}6^3$. Hóspedes não polares

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para a decomposição das energias de interação total relacionadas aos clatratos $5^{12}6^3$ com os convidados fora da cavidade. Observa-se que ΔE^{tot} para os convidados não polares é quase nula (menor que -1 kcal/mol em todos os casos) e que o termo de dispersão não é tão significativo quanto quando os hóspedes encontram-se dentro da cavidade. Os termos de troca e repulsão praticamente se anulam, restando os termos de correlação e o eletrostático. ΔE^{cor} é positivo ou nulo no caso dos hóspedes não polares e o termo eletrostático é negativo ou nulo.

Tabela 7 – Decomposição de energia (kcal/mol) para o clatrato $5^{12}6^3$ com o hóspede no interior da cavidade

-	ΔE^{ele}	ΔE^{exc}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE^{corr}	ΔE^{total}
CO₂	-5,13	-5,62	9,32	-1,26	-2,37	0,76	-4,32
H₂	-0,84	-1,64	2,37	0,15	-0,59	-0,34	-0,88
HF	-36,40	-49,93	89,99	-19,53	-1,98	-4,40	-22,25
HBr	-23,84	-45,15	80,89	-13,88	-8,92	-6,19	-17,08
CH₄	-0,07	-0,02	0,02	-0,03	-0,24	0,08	-0,25
Ar	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,04	0,00	-0,04

Conforme pode ser observado na figura 47 A maior energia de interação no caso dos convidados apolares é observada para o clatrato de CO_2 , que possui o maior termo eletrostático entre os clatratos apolares (-5,13 kcal/mol, e portanto o maior contribuinte de ΔE^{tot}). Com relação aos hidratos de Ar (-0,25 kcal/mol) e CH_4 (-0,88 kcal/mol) percebe-se que a energia de interação é muito baixa, ou seja não interagem com a cavidade quando fora da estrutura. Da mesma forma que já vinha sendo apresentado, o clatrato de Ar é sempre o que apresenta os menores valores de ΔE^{tot} , tanto dentro quanto fora da cavidade, indicando proporcionar estabilidade aos clatratos, mantidos por interações de Van der Waals, o que pode ser observado pelos valores de ΔE^{disp} . Já quando fora da estrutura hospedeira devido aos baixos valores de ΔE^{tot} afirma-se que ele não interfere na conformação do clatrato e muito menos interage significativamente com a estrutura, o que pôde ser observado nas seções anteriores.

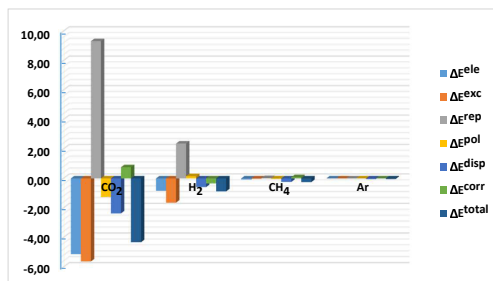


Figura 47 – Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro fora da cavidade $5^{12}6^3$. Hóspedes apolares

Ao analisar o comportamento dos clatratos com hóspedes polares, é possível perceber que mesmo fora da cavidade os convidados interagem e influenciam na conformação da estrutura

(como visto na seção anterior). Os termos de troca e repulsão assemelham-se aos valores encontrados quando o hóspede está dentro da cavidade, assim como os valores de ΔE^{tot} indicando que a interação hóspede-hospedeiro mesmo fora da cavidade é forte, quando comparada às demais interações hóspede-hospedeiro estudadas neste trabalho.

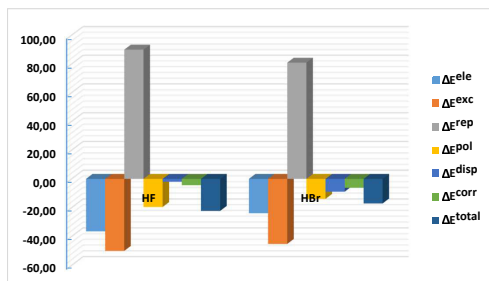


Figura 48 – Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro dentro da cavidade $5^{12}6^3$. Hóspedes polares

4.3.4 Cavidade $5^{12}6^4$

Para a cavidade $5^{12}6^4$ que é a maior estrutura hospedeira analisada, os resultados obtidos para a decomposição da energia de interação total são apresentados na Tabela 8. Novamente ao observar a decomposição de ΔE^{tot} , percebe-se que os maiores valores de ΔE^{tot} são aqueles referentes aos clatratos com moléculas hóspedes polares, que interagem mais com a cavidade pelo fato de possuírem afinidade com as moléculas de água.

Os termos de troca e repulsão para os clatratos com hóspedes polares são elevados, indicando elevados valores de energia advinda da sobreposição dos orbitais dos fragmentos, resultando em interações entre os monômeros. O termo de polarização ΔE^{pol}

é elevado para o clatrato de HBr (-176,34 kcal/mol) e similar ao termo de troca (-188,32 kcal/mol) do mesmo sistema. O elevado termo de polarização é um contribuinte de estabilidade do sistema, e o clatrato apresenta ainda ΔE^{cor} positivo. Para o clatrato de HF os valores dos termos advindos da decomposição energética também são significativos ($\Delta E^{exc}=-67,41$ kcal/mol e $\Delta E^{pol}=-27,77$ kcal/mol), porém menores que aqueles encontrados para o clatrato de HBr. A ΔE^{tot} para o clatrato de HF também é menor que o outro hidrato polar, indicando que o clatrato de HBr interage mais com a cavidade. A energia de polarização para o hidrato de HF não é tão elevada e assemelha-se à ΔE^{tot} .

Tabela 8 – Decomposição de energia (kcal/mol) para o clatrato $5^{12}6^4$ com o hóspede no interior da cavidade

–	ΔE^{ele}	ΔE^{exc}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE^{corr}	ΔE^{total}
CO₂	-0,91	-1,80	2,76	-0,05	-6,34	2,06	-4,28
H₂	-0,16	-0,69	0,92	0,22	-1,65	0,43	-0,94
HF	-47,73	-67,41	121,96	-27,77	-2,52	-6,27	-29,74
Hbr	-93,24	-188,32	357,63	-176,34	-8,57	19,07	-89,77
CH₄	-0,51	-2,26	3,11	0,87	-5,49	0,46	-3,83
Ar	-0,08	-0,45	0,67	-0,12	-3,60	0,87	-2,7 0

As figuras 49 e 50 apresentam a plotação do gráfico desses resultados. Comparando os clatratos de HF e HBr, percebe-se que no caso do hóspede mais polar, HF, o termo eletrostático é maior que o termo de polarização, enquanto que no hidrato de HBr ocorre o inverso. Como já demonstrado, o HF tenta nesse caso integrar-se à parede do clatrato, e por isso a contribuinte eletrostática é maior que a de polarização, não ocasionando portanto uma grande deformação da cavidade (apenas para os átomos próximos à molécula hospedada, conforme observado na figura 15). O tamanho da molécula convidada e da cavidade

explicam os elevados valores obtidos para o clatrato de HBr, que interage com os átomos de O da cavidade do clatrato.

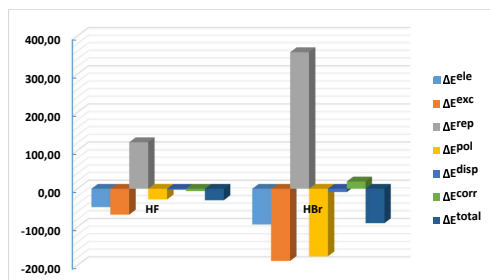


Figura 49 – Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro dentro da cavidade $5^{12}6^4$. Hóspedes polares

Ao observar os resultados obtidos para os clatratos com hóspedes não polares (figura 50), percebe-se que, assim como para os hóspedes polares, os convidados menos volumosos são os que apresentam menor valor de ΔE^{tot} . O clatrato de H_2 possui ΔE^{tot} menor que -1 kcal/mol e o termo que mais contribui para essa interação é o termo de dispersão ΔE^{disp} . Nos demais clatratos com hóspedes apolares nota-se que, assim como para o hidrato de hidrogênio, o termo que mais contribui é o de dispersão, indicando que o sistema é mantido por interações de van der Waals. O hidrato de CO_2 é o que possui a maior energia de interação hóspede-hospedeiro dentre os sistemas apolares estudados nesse caso e possui valores de repulsão e correlação positivos e similares, além de ΔE^{pol} próximo a zero e uma contribuinte eletrostática significativa dentre os hóspedes não polares, porém é ΔE^{disp} que representa a interação hóspede-hospedeiro neste caso.

A Tabela 9 apresenta os valores da decomposição de ΔE^{tot} para os convidados fora da cavidade analisada. Pode-se

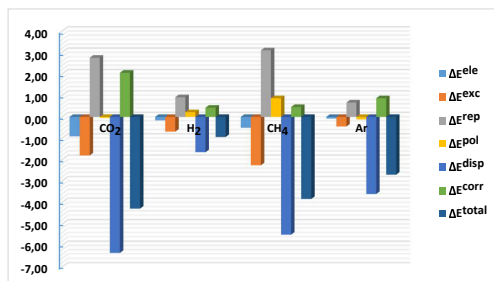


Figura 50 – Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro dentro da cavidade $5^{12}6^4$. Hóspedes polares

perceber agora uma maior interação HF-cavidade do que o HBr, porém menor do que quando dentro da cavidade. Observam-se menores valores de troca e repulsão para o clatrato com HBr, o que indica que a interação com o convidado dentro da cage é maior. No caso dos hóspedes polares fora da cavidade, através das figuras 52 e 51 é possível notar ainda que os termos eletrostáticos, tanto no caso do hidrato de HF quanto de HBr, são os que mais contribuem para a estabilidade dos sistemas.

Tabela 9 – Decomposição de energia (kcal/mol) para o clatrato $5^{12}6^4$ com o hóspede no interior da cavidade

–	ΔE^{ele}	ΔE^{exc}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{disp}	ΔE^{corr}	ΔE^{total}
CO₂	-6,53	-7,59	12,66	-1,74	-2,66	0,43	-5,43
H₂	-0,19	-0,09	0,11	0,01	-0,17	0,02	-0,30
HF	-39,27	-55,54	100,95	-20,67	-1,91	-6,54	-22,99
Hbr	-23,28	-42,59	76,9	-14,08	-2,53	-7,28	-12,87
CH₄	-0,29	-0,31	0,42	0,06	-0,61	0,02	-0,7 0
Ar	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,10	0,00	-0,1 0

Com relação aos hóspedes não polares (figura 51) observa-se a diminuição de ΔE^{tot} para os clatratos de hidrogênio e

argônio, enquanto que para os clatratos de metano e dióxido de carbono há uma pequena elevação no valor de ΔE^{tot} , que pode ser oriunda de um possível impedimento estérico com os átomos de H orientados para fora da cavidade, uma vez que as moléculas hóspedes são volumosas. Entretanto, todos os valores de ΔE^{tot} encontrados para os clatratos com hóspedes não polares indicam fraca ou nenhuma interação hóspede-hospedeiro; mesmo para convidados polares as interações hóspede-hospedeiro são fracas nesse caso, quando comparadas as demais cavidades, o que pode ser verificado pelos baixos valores de ΔE^{pol} e ΔE^{ex} , indicando interações covalentes mais fracas, o que está em concordância com o que foi apresentado na seção anterior.

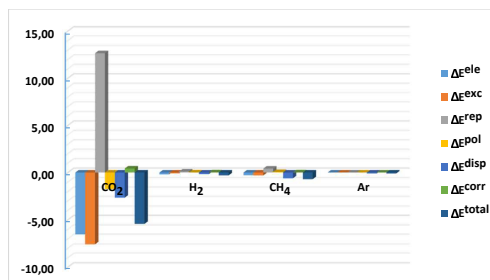


Figura 51 – Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro fora da cavidade $5^{12}6^4$. Hóspedes não polares

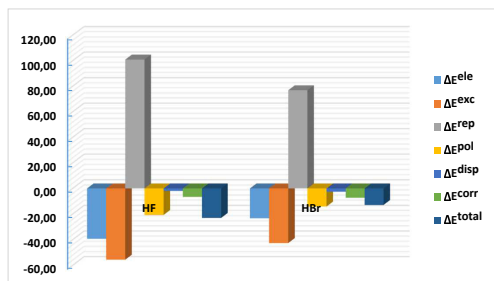


Figura 52 – Decomposição ΔE^{tot} da interação hóspede-hospedeiro fora da cavidade $5^{12}6^4$. Hóspedes polares

Com as análises propostas concluídas, afirma-se que os clatratos com moléculas hóspedes não polares estabilizam o sistema e estes são mantidos basicamente por interações de Van der Waals, diferentemente do que ocorre no caso de hóspedes polares, uma vez que nestes os valores de ΔE^{disp} é pouco significativo comparado aos outros termos. O convidado que mais estabiliza o clatrato e que origina pouca ou nenhuma deformação na cavidade é o Ar, uma molécula apolar e pouco volumosa. Os clatratos polares foram os que mais originaram deformações nas estruturas, o que é comprovado visto os elevados valores de ΔE^{pol} para esses casos. Já os clatratos de CO_2 e CH_4 têm comportamentos similares e originam pouca deformação na estrutura hospedeira do clatrato formado, uma vez que a interação hóspede-hospedeiro é fraca, o que contribui na estabilidade do clatrato. Os clatratos de H_2 não apresentaram deformação, indicando que não causam deformação e nem diminuem a estabilidade dos clatratos. Para este último, fica a expectativa de novas tecnologias e estudos promissores em relação ao armazenamento de energia e preservação de recursos naturais.

Conclusão

Neste trabalho foi analisada a estrutura molecular de diferentes clatratos e investigou-se a natureza das interações hóspede-hospedeiro quando com diferentes classes de moléculas armazenadas. As estruturas de clatratos com hóspedes polares apresentaram características de interações covalentes com as cavidades estudadas, indicando uma menor estabilidade dos clatratos quando na presença das moléculas hóspedes, enquanto que o estudo com o armazenamento de moléculas apolares apontou que estes pouco deformam a cavidade, e as interações entre os fragmentos são mantidas por interações de van der Waals.

As estruturas 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^3$ e $5^{12}6^4$ foram geradas com sucesso e os resultados obtidos confirmam a tetracoordenação dos átomos de O das cavidades, e estão de acordo com as estruturas conhecidas experimentalmente.

As estruturas dos clatratos com as moléculas hóspedes reforçam a hipótese de que moléculas maiores formam clatratos com cavidades maiores e hóspedes polares não estabilizam as estruturas pelo fato de possuírem momento de dipolo diferente de zero, diferenças de eletronegatividade, eletroafinidade, entre outras propriedades que fazem com que as moléculas da cavidade interajam com o convidado. Através dos resultados pode-se perceber que a cavidade menor, estrutura 5^{12} rompeu a estrutura da cavidade para o caso de armazenamento de moléculas hóspedes maiores, enquanto que moléculas menores foram bem acomodadas e inclusive em cavidades maiores poderiam ser armazenadas

mais de uma molécula convidada.

As análises de decomposição de energia trouxeram elucidações importantes a respeito da natureza das interações hóspede-hospedeiro. As moléculas polares são aquelas que mais desestabilizam o clatrato, interagindo com as cavidades, enquanto que os convidados polares estabilizam os compostos. A interação nesse tipo de clatrato, com hóspedes não polares, se dá através de interações de van der Waals, conforme indicado pelas contribuintes de dispersão de Grimme nas análises de GKS-EDA e concretiza-se ainda o fato de o tipo e o tamanho da molécula aprisionada interferir na formação do clatrato.

É com muita alegria que encerro este trabalho, deixando como perspectivas futuras um estudo com o armazenamento de mais de uma molécula hóspede por cavidade e também, porque não, a formação das estruturas sI, sII e sH, com a cavidade $5^{12}6^8$.

Reafirma-se aqui ainda a importância de preservar o nosso meio ambiente e não desistir em hipótese alguma de encontrar novas fontes de energia e sustentabilidade. Estão em desenvolvimento diversos projetos envolvendo o armazenamento de gases como os apresentados aqui a fim de gerar energia, combustível, preservação de recursos da natureza entre outros. Devemos buscar sempre preservar a vida e o planeta, não apenas economizando a água, mas tudo o que nos é fornecido pelo meio ambiente, pois um dia os recursos podem acabar, assim como as nossas vidas que são dependentes deles.

Anexos

Tabelas das energias de deformação, estabilização e interação para os clatratos estudados.

Tabela 10 – Energias de estabilização (kcal/mol) para os sistemas ζ^{12}

Posição	Ar	CH ₄	CO ₂	H ₂	HF	HBr
1,000	-0,885	-0,758	-7,977	-2,606	-30,941	-93,829
1,545	-0,827	-4,825	-7,940	-3,022	-30,642	-93,746
2,091	-0,877	-4,933	-7,990	-3,056	-30,962	-93,881
2,636	-0,862	-4,913	-7,939	-3,092	-31,014	-93,789
3,182	-0,887	-4,904	-7,957	-3,080	-31,156	-93,929
3,727	-0,891	-4,904	-7,953	-3,086	-31,252	-94,026
4,273	-0,947	-4,911	-7,975	-3,040	-31,138	-93,980
4,818	-0,918	-4,921	-8,021	-3,056	-30,656	-93,897
5,364	-0,959	-4,931	-7,995	-3,055	-30,550	-93,908
5,909	-0,976	-4,941	-7,980	-3,081	-30,697	-93,837
6,455	-0,973	-4,948	-7,975	-3,030	-31,095	-93,948
7,000	-1,001	-4,953	-7,977	-3,009	-31,039	-93,903
8,000	-2,483	-4,892	-3,209	-4,538	-52,172	-14,747
8,571	-3,414	-4,888	-6,181	-4,493	-52,574	-14,793
9,143	-3,358	-5,001	-6,194	-4,490	-52,456	-14,815
9,714	-3,359	-4,960	-6,139	-4,274	-52,197	-14,737
10,286	-3,358	-4,936	-6,159	-4,150	-52,090	-14,740
10,857	-3,358	-4,883	-6,128	-4,070	-52,115	-14,777
11,429	-3,358	-5,018	-6,152	-3,992	-52,145	-14,777
12,000	-3,359	-4,917	-6,167	-3,932	-52,192	-14,795

Tabela 11 – Energias de interação (kcal/mol) para os sistemas ζ^{12}

Posição	Ar	CH ₄	CO ₂	H ₂	HF	HBr
1,000	0,885	0,758	7,977	2,606	30,941	93,829
1,545	0,827	4,825	7,940	3,022	30,642	93,746
2,091	0,877	4,933	7,990	3,056	30,962	93,881
2,636	0,862	4,913	7,939	3,092	31,014	93,789
3,182	0,887	4,904	7,957	3,080	31,156	93,929
3,727	0,891	4,904	7,953	3,086	31,252	94,026
4,273	0,947	4,911	7,975	3,040	31,138	93,980
4,818	0,918	4,921	8,021	3,056	30,656	93,897
5,364	0,959	4,931	7,995	3,055	30,550	93,908
5,909	0,976	4,941	7,980	3,081	30,697	93,837
6,455	0,973	4,948	7,975	3,030	31,095	93,948
7,000	1,001	4,953	7,977	3,009	31,039	93,903
8,000	2,483	4,892	3,209	4,538	52,172	14,747
8,571	3,414	4,888	6,181	4,493	52,574	14,793
9,143	3,358	5,001	6,194	4,490	52,456	14,815
9,714	3,359	4,960	6,139	4,274	52,197	14,737
10,286	3,358	4,936	6,159	4,150	52,090	14,740
10,857	3,358	4,883	6,128	4,070	52,115	14,777
11,429	3,358	5,018	6,152	3,992	52,145	14,777
12,000	3,359	4,917	6,167	3,932	52,192	14,795

Tabela 12 – Energias de deformação (kcal/mol) para os sistemas $5^{12}6^2$

Posição	Ar	CH ₄	CO ₂	H ₂	HF	HBr
1,000	-0,850	-0,909	-1,266	-0,622	-3,837	-4,535
1,545	-0,866	-0,880	-1,312	-0,635	-3,851	-4,600
2,091	-0,870	-0,937	-1,268	-0,625	-3,850	-4,599
2,636	-0,843	-0,893	-1,294	-0,642	-3,861	-4,596
3,182	-0,872	-0,903	-1,255	-0,632	-3,847	-4,603
3,727	-0,862	-0,927	-1,275	-0,637	-3,852	-4,633
4,273	-0,883	-1,798	-1,275	-0,640	-3,838	-4,643
4,818	-0,876	-1,798	-1,280	-0,640	-3,837	-4,618
5,000	-0,533	-0,549	-0,630	-0,556	-23,965	-1,989
5,545	-0,553	-0,554	-0,624	-0,550	-24,083	-2,006
6,091	-0,549	-0,534	-0,624	-0,551	-24,102	-1,983
6,636	-0,543	-0,546	-0,619	-0,549	-24,108	-1,938
7,182	-0,542	-0,542	-0,624	-0,559	-24,097	-1,932
7,727	-0,541	-0,545	-0,589	-0,535	-24,088	-1,943
8,273	-0,536	-0,545	-0,568	-0,562	-24,087	-1,996
8,818	-0,540	-0,549	-0,578	-0,553	-24,070	-2,000

Tabela 13 – Energias de interação (kcal/mol) para os sistemas $5^{12}6^2$

Posição	Ar	CH ₄	CO ₂	H ₂	HF	HBr
1,000	-45,093	3,513	1,828	3,741	17,314	-41,976
1,545	-45,186	3,523	1,740	3,650	17,192	-41,964
2,091	-45,211	3,696	1,815	3,709	17,170	-41,964
2,636	-45,171	3,590	1,817	3,751	17,191	-41,981
3,182	-45,183	3,575	1,802	3,765	17,191	-41,807
3,727	-45,201	3,612	1,798	3,753	17,216	-41,759
4,273	-45,181	3,463	1,747	3,753	17,218	-41,745
4,818	-45,199	3,269	1,757	3,782	17,254	-41,791
5,000	3,940	5,332	5,572	5,003	53,624	16,105
5,545	4,083	5,259	5,627	4,916	53,981	16,179
6,091	4,060	5,438	5,579	4,978	54,051	16,147
6,636	4,080	5,377	5,529	4,990	53,975	16,018
7,182	4,081	5,351	5,205	4,963	53,981	16,022
7,727	4,092	5,361	4,942	4,948	54,078	16,028
8,273	4,173	5,336	4,752	4,959	54,033	16,147
8,818	4,147	5,325	4,695	4,940	53,941	16,136

Tabela 14 – Energias de deformação (kcal/mol) para os sistemas $5^{12}6^3$

Posição	Ar	CH ₄	CO ₂	H ₂	HF	HBr
1,000	-0,100	-0,010	-0,387	0,131	-6,481	-3,719
1,556	-0,075	-0,014	-0,355	0,129	-6,431	-3,704
2,111	-0,077	-0,008	-0,340	0,128	-6,537	-3,710
2,667	-0,106	-0,022	-0,348	0,126	-6,527	-3,710
3,222	-0,088	0,000	-0,361	0,126	-6,544	-3,757
3,778	-0,087	-0,031	-0,411	0,121	-6,424	-3,759
4,333	-0,080	-0,025	-0,358	0,114	-6,430	-3,715
4,889	-0,100	-0,047	-0,403	0,116	-6,427	-3,684
5,444	-0,081	-0,049	-0,355	0,115	-6,436	-3,643
6,000	-0,080	-0,043	-0,358	0,116	-6,423	-3,693
7,000	0,203	-2,211	0,085	0,195	-8,511	-3,719
7,556	0,187	-1,927	0,079	0,189	-8,550	-3,712
8,111	0,194	0,969	0,056	0,177	-8,562	-3,712
8,667	0,200	0,983	0,096	0,182	-8,527	-3,711
9,222	0,179	0,991	0,073	0,193	-8,536	-3,711
9,778	0,203	0,988	0,077	0,194	-8,576	-3,709
10,333	0,183	0,957	0,082	0,196	-8,430	-3,695
10,889	0,203	0,981	0,098	0,185	-8,725	-3,707

Tabela 15 – Energias de estabilização (kcal/mol) para os sistemas $5^{12}6^3$

Posição	Ar	CH ₄	CO ₂	H ₂	HF	HBr
1,000	-3,208	-4,642	-3,511	-4,572	-23,116	-14,406
1,556	-3,156	-4,491	-3,568	-4,652	-22,997	-14,433
2,111	-3,114	-4,557	-3,580	-4,535	-23,182	-14,443
2,667	-3,200	-4,834	-3,586	-4,559	-23,177	-14,446
3,222	-3,221	-4,917	-3,573	-4,585	-23,216	-14,482
3,778	-3,225	-4,896	-3,655	-4,581	-23,067	-14,488
4,333	-3,161	-4,877	-3,596	-4,558	-23,072	-14,421
4,889	-3,185	-4,851	-3,632	-4,584	-23,062	-14,382
5,444	-3,104	-4,858	-3,465	-4,574	-23,044	-14,268
6,000	-3,092	-4,850	-3,506	-4,570	-23,056	-14,312
7,000	-4,696	-5,860	-7,210	-5,686	-27,849	-14,381
7,556	-4,700	-5,671	-7,106	-5,602	-27,847	-14,373
8,111	-4,597	-5,359	-7,158	-5,620	-27,873	-14,398
8,667	-4,692	-5,405	-7,105	-5,608	-27,896	-14,396
9,222	-4,647	-5,488	-7,132	-5,577	-27,893	-14,382
9,778	-4,712	-5,459	-6,877	-5,586	-27,934	-14,356
10,333	-4,587	-5,451	-7,102	-5,585	-27,302	-14,326
10,889	-4,746	-5,446	-6,700	-5,528	-25,657	-14,369

Tabela 16 – Energias de interação (kcal/mol) para os sistemas $5^{12}6^3$

Posição	Ar	CH ₄	CO ₂	H ₂	HF	HBr
1,000	3,208	4,642	3,511	4,572	23,116	14,406
1,556	3,156	4,491	3,568	4,652	22,997	14,433
2,111	3,114	4,557	3,580	4,535	23,182	14,443
2,667	3,200	4,834	3,586	4,559	23,177	14,446
3,222	3,221	4,917	3,573	4,585	23,216	14,482
3,778	3,225	4,896	3,655	4,581	23,067	14,488
4,333	3,161	4,877	3,596	4,558	23,072	14,421
4,889	3,185	4,851	3,632	4,584	23,062	14,382
5,444	3,104	4,858	3,465	4,574	23,044	14,268
6,000	3,092	4,850	3,506	4,570	23,056	14,312
7,000	4,696	5,860	7,210	5,686	27,849	14,381
7,556	4,700	5,671	7,106	5,602	27,847	14,373
8,111	4,597	5,359	7,158	5,620	27,873	14,398
8,667	4,692	5,405	7,105	5,608	27,896	14,396
9,222	4,647	5,488	7,132	5,577	27,893	14,382
9,778	4,712	5,459	6,877	5,586	27,934	14,356
10,333	4,587	5,451	7,102	5,585	27,302	14,326
10,889	4,746	5,446	6,700	5,528	25,657	14,369

Tabela 17 – Energias de deformação (kcal/mol) para os sistemas $5^{12}6^4$

Posição	Ar	CH ₄	CO ₂	H ₂	HF	HBr
1,000	-0,867	-0,792	-1,002	-0,678	-15,546	-28,486
1,545	-0,867	-0,795	-1,001	-0,702	-15,522	-29,307
2,091	-0,865	-0,795	-1,039	-0,695	-15,537	-29,173
2,636	-0,878	-0,788	-1,012	-0,691	-15,539	-29,237
3,182	-0,852	-0,790	-1,024	-0,686	-15,491	-28,960
3,727	-0,869	-0,783	-1,043	-0,678	-15,507	-29,176
4,273	-0,888	-0,776	-1,043	-0,690	-15,489	-28,924
4,818	-0,894	-0,868	-1,140	-0,708	-15,470	-28,522
5,364	-0,929	-0,776	-1,028	-0,736	-15,477	-29,019
5,909	-0,881	-0,782	-1,042	-0,701	-15,494	-29,019
6,455	-0,865	-0,779	-1,040	-0,700	-15,498	-29,670
7,000	-0,865	-0,779	-1,051	-0,698	-15,492	-29,199
8,000	-0,625	-0,618	-0,797	-0,628	-11,045	-1,996
8,545	-0,625	-0,621	-0,799	-0,626	-10,965	-2,021
9,091	-0,619	-0,627	-0,791	-0,622	-10,993	-1,948
9,636	-0,620	-0,625	-0,818	-0,628	-10,948	-1,947
10,182	-0,617	-0,624	-0,827	-0,621	-10,957	-1,947
10,727	-0,625	-0,627	-0,825	-0,621	-10,987	-1,947
11,273	-0,620	-0,628	-0,803	-0,623	-11,017	-1,947
11,818	-0,610	-0,620	-0,829	-0,625	-11,019	-1,947

Tabela 18 – Energias de estabilização (kcal/mol) para os sistemas $5^{12}6^4$

Posição	Ar	CH ₄	CO ₂	H ₂	HF	HBr
1,000	-3,814	-5,395	-4,064	-5,095	-34,648	-86,989
1,545	-3,838	-5,583	-4,064	-5,188	-34,645	-87,774
2,091	-3,965	-5,537	-4,065	-5,164	-34,620	-87,364
2,636	-3,961	-5,541	-4,099	-5,156	-34,613	-87,690
3,182	-3,785	-5,520	-4,075	-5,068	-34,579	-86,886
3,727	-3,754	-5,536	-4,078	-5,132	-34,695	-87,217
4,273	-3,843	-5,541	-4,095	-5,082	-34,672	-86,769
4,818	-3,750	-5,468	-4,061	-5,061	-34,600	-86,093
5,364	-3,926	-5,524	-4,066	-5,043	-34,559	-86,998
5,909	-3,887	-5,473	-4,020	-5,149	-34,576	-87,090
6,455	-3,884	-5,476	-3,969	-5,088	-34,622	-88,253
7,000	-3,868	-5,475	-3,972	-5,083	-34,631	-87,493
8,000	-5,067	-6,443	-7,800	-6,109	-27,637	-16,318
8,545	-5,031	-6,523	-7,819	-6,031	-27,508	-16,317
9,091	-5,073	-6,544	-7,802	-5,975	-27,530	-16,281
9,636	-5,141	-6,607	-7,857	-6,051	-27,466	-16,295
10,182	-5,113	-6,551	-7,884	-6,073	-27,486	-16,295
10,727	-5,069	-6,487	-7,888	-5,903	-27,518	-16,295
11,273	-5,090	-6,489	-7,887	-5,852	-27,486	-16,296
11,818	-5,123	-6,382	-7,886	-5,834	-27,480	-16,297

Tabela 19 – Energias de interação (kcal/mol) para os sistemas $5^{12}6^4$

Posição	Ar	CH ₄	CO ₂	H ₂	HF	HBr
1,000	3,814	5,395	4,064	5,095	34,648	86,989
1,545	3,838	5,583	4,064	5,188	34,645	87,774
2,091	3,965	5,537	4,065	5,164	34,620	87,364
2,636	3,961	5,541	4,099	5,156	34,613	87,690
3,182	3,785	5,520	4,075	5,068	34,579	86,886
3,727	3,754	5,536	4,078	5,132	34,695	87,217
4,273	3,843	5,541	4,095	5,082	34,672	86,769
4,818	3,750	5,468	4,061	5,061	34,600	86,093
5,364	3,926	5,524	4,066	5,043	34,559	86,998
5,909	3,887	5,473	4,020	5,149	34,576	87,090
6,455	3,884	5,476	3,969	5,088	34,622	88,253
7,000	3,868	5,475	3,972	5,083	34,631	87,493
8,000	5,067	6,443	7,800	6,109	27,637	16,318
8,545	5,031	6,523	7,819	6,031	27,508	16,317
9,091	5,073	6,544	7,802	5,975	27,530	16,281
9,636	5,141	6,607	7,857	6,051	27,466	16,295
10,182	5,113	6,551	7,884	6,073	27,486	16,295
10,727	5,069	6,487	7,888	5,903	27,518	16,295
11,273	5,090	6,489	7,887	5,852	27,486	16,296
11,818	5,123	6,382	7,886	5,834	27,480	16,297

Referências

- [1] Srivastava, H. K.; Sastry, G. N. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 7633–7637.
- [2] Jeffrey, G. A. *Journal of Inclusion Phenomena* **1984**, *1*, 211–222.
- [3] Sloan, D. E.; Carolyn, A. K. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd ed.; CRC Press: Rio de Janeiro, 2008.
- [4] Andrew H., N.; Koc, M. A.; Shepherd, T. D.; Valeria, M. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4104–4117.
- [5] Makogon, Y. F. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2010**, *2*, 49–59.
- [6] Davy, H. *Philos Trans. R. Soc.* **1811**, *101*, 155–162.
- [7] Faraday, M. *Quart. J. Sci.* **1823**, *15*, 71.
- [8] Lowig, C. *Annalen der Physik* **1828**, *90*, 685–499.
- [9] De La Rive, H. A. *Annalen der Physik* **1829**, *91*, 521–529.
- [10] Cailletet, L.; Bordet, M. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci* **1882**, *95*, 58–61.
- [11] De Forerand, R. *Ann. Chim. et Phys.* **1883**, *28*, 5–67.
- [12] Wroblewski, S. *Acad. Sci. Paris* **1882**, 954–958.
- [13] De Forerand, R. *Comptes Rendus* **1902**, *135*, 959.

- [14] Scheffer, F.; Meyer, G. *Proc. Amsterdam* **1919**, *21*, 1204.
- [15] Miller, B.; Strong, B. *American Gas Association* **1946**, *28*, 63–64.
- [16] Hammerschmidt, E. *Industrial and Engineering Chemistry* **134**, *26*, 351–355.
- [17] Von Stackelberg, M. *Naturwiss* **1949**, *36*, 327–333.
- [18] Ripmeester, J. A.; Tse, J. S.; Ratcliffe, C.; Powell, B. M. *Nature* **1987**, *325*, 135–136.
- [19] Udachin, K. A.; Ratcliffe, C. I.; Enright, G. D.; Ripmeester, J. A. *Supramol. Chem.* **1997**, *8*, 173–176.
- [20] Ripmeester, J.; Ratcliffe, C.; McLaurin, G. *AlchE Spring Meeting* **1991**, *session 44m Hydrates in the Gas Industry*.
- [21] Dashevsky, G.; Sarkisov, G. N. *Molecular Physics* **1974**, *27*, 1271.
- [22] Ungemach, S. R.; Schaefer, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7898.
- [23] Sizov, V. V.; Piotrovskaya, E. M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 2886–2890.
- [24] Pathak, A. K.; Mukherjee, T.; Maity, D. K. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 744–751.
- [25] Jacobson, L. C.; Hujo, W.; Molinero, V. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10298–10307.
- [26] Yusuke, J.; Masato, K.; Nagao, J. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23469–23475.

- [27] Struzhkin, V. V.; Burkhard, M.; Mao, W. L.; Mao, H.-k.; Hemley, R. J. *Chemical Review* **2007**, *107*, 4133–4151.
- [28] Gulluru, D. B.; Devlin, J. P. J. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1901–1906.
- [29] Levine, N. I. *Química Quántica*, 5th ed.; Prentice Hall, 2001.
- [30] Siuda, P.; Sadlej, J. *J. Mol. Model.* **2014**, *20*.
- [31] Takeya, S.; Fujihisa, H.; Hachikubo, A.; Sagamaki, H.; Gotoh, Y. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 17207–17213.
- [32] Waals, J. H. v. d.; Platteeuw, J. C. *Adv. Chem. Phys* **1959**, *2*, 1.
- [33] Davidson, D. W. *Clathrate Hydrates. In Water, a Comprehensive Treatise*; Franks, F., Ed.: New York, 1973; Vol. 2; Chapter 3.
- [34] Gough, S. R.; Whalley, E.; Davidson, D. W. *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 1673.
- [35] Kulig, W.; Kubisiak, P.; Cwiklik, L. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 6149–6154.
- [36] Tezuka, K.; Murayama, K.; Takeya, S.; Alavi, S.; Ohmura, R. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 10473–10482.
- [37] Alavi, S.; Kyuchul, S.; Ripmeester, J. A. *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60*, 389–397.
- [38] Kennett, J. P.; Cannariato, K. G.; Hendy, I. L.; Behl, R. J. *Methane Hydrates in Quaternary Climate Change: The Clathrate Gun Hypothesis*; AGU Books Board: Washington, DC, 2003.

- [39] Mousis, O.; Lunine, J. I.; Picaud, S.; Cordier, D. *Faraday Discussions* **2010**, *147*, 509–525.
- [40] Herri, J.-M.; Chassefi, E. *Planetary and Space Science* **2012**, *73*, 376–386.
- [41] Dillon, W.; Max, M. *Natural Gas Hydrate in Oceanic and Polar Environments*, 6th ed.; Kluwer Academic Publishers, 2000.
- [42] Lijun, Y.; Guangjin, C.; Weixin, P.; Liu, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6025–6030.
- [43] Tomohiro, O.; Tomonari, I.; Kenji, W.; Ken-ichi, T.; Ryuzo, H.; Jun-ichi, O.; Ohmura, R.; Yasuhiko, H. M. *Applied Thermal Engineering* **2006**, *26*, 2157–2167.
- [44] Proc. Fifth International Conference on Gas Hydrates. Trondheim, Norway, 2005.
- [45] DeCiccio, S.; Ahn, S. S.; Schunk, F.; Palmore, G. T. R.; Rose-Petrucci, c. *Electrochemistry Communications* **2015**, *52*, 13–16.
- [46] Carroll, J.; Slupsky, J.; Mather, A. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1991**, *20*, 1201–1209.
- [47] Hara, K.; Kudo, A.; Sakata, T. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *391*, 141–147.
- [48] Jong-Ho, C.; Wonhee, L.; Huen, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8687–8690.
- [49] Sharifi, H.; Walker, V. K.; Ripmeester, J.; Englezos, P. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 2923–2930.

- [50] Gunn, D. A.; Nelder, L. M.; Rochelle, C. A.; Bateman, K.; Jackson, P. D.; Lovell, M. A.; Hobbs, P. R. N.; Long, D.; Rees, J. G.; Schultheiss, e. a., P. *Terra Nova* **2002**, *14*, 443–450.
- [51] Park, Y.; Do-Youn, K.; Jong-Won, L.; Dae-Gee, H.; Keun-Pil, P.; Jaehyoung, L.; Huen, L. *PNAS* **2006**, *103*, 12690–12694.
- [52] Mahsa, S.; Ganji, M. D. *J. Mol. Model* **2013**, *19*, 4013–4023.
- [53] Yeobum, Y.; Jiwoong, S.; Minjun, C.; Yun-Ho, A.; Huen, L. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59*, 2004–2012.
- [54] Mondal, S.; Giri, S.; Pratim, K. C. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 11625–1163.
- [55] Kumar, R. M.; Elango, M.; Parthasarathi, R.; V., S. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12841–12851.
- [56] Kyuchul, S.; Minjun, C.; Wonhee, L.; Yutaek, S.; Huen, L. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15193–15199.
- [57] Pratim, K. C.; Sateesh, B.; Mondal, S. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 187–193.
- [58] Struzhkin, V. V.; Militzer, B.; Mao, W. L.; Ho-kwang, M.; Russell, J. H. *Chemical Review* **2007**, *107*, 4133–4151.
- [59] Sum, A. K.; Koh, C. A.; Sloan, E. D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 7457–7465.
- [60] Buffett, B.; Archer, D. *Earth and Planetary Science Letters* **2004**, *227*, 185–199.
- [61] Kvenvolden, K. *Rev. Geophys.* **1993**, *31*, 173–187.

- [62] Kvenvolden, K. *Annals New York Academy of Sciences* **1998**, 17–22.
- [63] Ramachandran, K. I.; Deepa, G.; Namboori, K. *Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications.*; Springer, 2008.
- [64] Thijssen, J. *Computational Physics*; Cambridge University Press, 2007.
- [65] McQuarrie, D. D. A.; Simon, J. J. D. *Physical Chemistry: A Molecular Approach.*; University Science Books, 1997.
- [66] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed.; Wiley, 2006.
- [67] Wiley InterScience, O. s.; Koch, W. *A chemist's guide to density functional theory*; Wiley-VHC, 2011.
- [68] Burke, K. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 1–9.
- [69] Cohen, A. J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W. *Chem Rev* **2011**, *112*, 289–320.
- [70] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [71] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Acc Chem Res* **2008**, *41*, 157–167.
- [72] Neese, F. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [73] Wennmohs, F.; co workers, ORCA: An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package. Max Planck Institute for Chemical Energy Conversion: Germany, 2013.
- [74] Fleischer, E. B.; Janda, K. C. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 4001–4010.

- [75] Xiaoxiao, C.; Yan, S.; Yuan, L.; Jijun, Z.; Changling, L. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 215–222.
- [76] Kumar, P.; Sathyamurthy, N. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 14276–14281.
- [77] Su, P.; Li, H. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*.
- [78] Hayes, I. C.; Stone, A. J. *Mol. Phys.* **1984**, *53*, 83–105.
- [79] Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.
- [80] Seidl, A.; Goerling, A.; Vogl, P.; Majewski, J. *PHYSICAL REVIEW B* **1996**, *53*, 73–78.
- [81] Su, P.; Jiang, Z.; Chen, Z.; Wu, W. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118*, 2531–2542.
- [82] Baer, R.; Livshits, E.; Salzner, U. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2010**, *61*, 85–109.
- [83] Su, P.; Jiang, Z.; Chen, Z.; Wu, W. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 2531–2542.
- [84] Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236–1244.
- [85] Ghanty, T. K.; Staroverov, V. N.; Koren, P. R.; Davidson, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1210–1214.
- [86] Atkins, P.; Jones, L. *Princípios de Química, Questionando a vida moderna e o meio ambiente*, 5th ed.; bookman, 2012; Chapter 2.
- [87] Boaz, G. O.; Araújo, R. C. M. U. *Química Nova* **2012**, *122*, 2002–2012.