



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS  
CAMPUS DE GURUPI  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**IGOR HERNANDES SANTOS RIBEIRO**

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E  
ESTRUTURAIS DO MECANISMO DE ADSORÇÃO DE ÍONS  
METÁLICOS COM A MATRIZ DE VANILINA**

Gurupi/TO  
2019

IGOR HERNANDES SANTOS RIBEIRO

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E  
ESTRUTURAIS DO MECANISMO DE ADSORÇÃO DE ÍONS  
METÁLICOS COM A MATRIZ DE VANILINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química. Foi avaliada para obtenção do título de Mestre em Química e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador: Dr. Douglas Henrique Pereira

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**  
**Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins**

---

- R434e Ribeiro, Igor Hemandes Santos.  
Estudo teórico das propriedades eletrônicas e estruturais do mecanismo de adsorção de íons metálicos com a matriz de vanilina. / Igor Hemandes Santos Ribeiro. – Gurupi, TO, 2019.  
67 f.  
Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus Universitário de Gurupi - Curso de Pós-Graduação (Mestrado) em Química, 2019.  
Orientador: Douglas Henrique Pereira  
1. Adsorção. 2. Metais Pesados. 3. Teoria do funcional de densidade. 4. Átomos em moléculas. I. Título

**CDD 540**

---

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

**Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).**

# FOLHA DE APROVAÇÃO

IGOR HERNANDES SANTOS RIBEIRO

## ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DO MECANISMO DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS COM A MATRIZ DE VANILINA

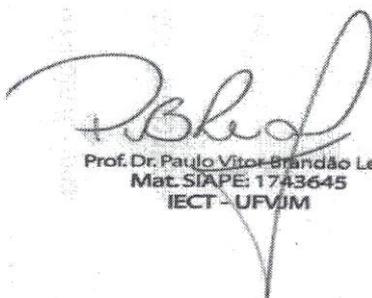
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química. Foi avaliada para obtenção do título de Mestre em Química e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca Examinadora.

Data de aprovação: 05/04/2019

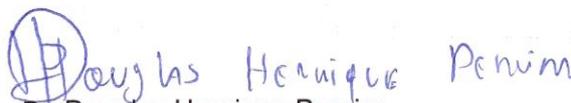
Banca Examinadora



Dr. Douglas Azevedo Castro  
Universidade Federal do Tocantins  
Primeiro examinador



Prof. Dr. Paulo Vitor Brandão Leal  
Mat. SIAPE: 1743645  
IECT-UFVJM



Dr. Douglas Henrique Pereira  
Universidade Federal do Tocantins  
Orientador e presidente da banca examinadora

*Aos meus pais, irmãos e à Gabriela.*

*A imaginação é mais importante que o conhecimento. Conhecimento auxilia por fora, mas só o amor socorre por dentro. Conhecimento vem, mas a sabedoria tarda.*  
*Albert Einstein.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu pai Rinaldo Hernandes Rocha Ribeiro, e mãe Lélia Liege dos Santos Botão, por estarem ao meu lado e fornecerem suporte emocional e financeiro no dia a dia. Aos meus irmãos Paola Santos Ribeiro e Diego Hernandes Santos Ribeiro, que mesmo de longe sempre manda forças e torce pelo meu sucesso.

À minha noiva Gabriela Muniz, agradeço pelo amor, dedicação, por toda ajuda emocional, por acreditar e apoiar nas lutas diárias, além de partilhar os momentos tristes e felizes. Aos meus sogros Alencar Amaral Muniz Junior, Catarina Carvelo Muniz e Vitória Tahan, por todo apoio e incentivo dado durante a trajetória.

Ao professor, orientador e amigo Dr. Douglas Henrique Pereira, pela dedicação e empenho dado durante a execução da pesquisa. Agradeço também pelos ensinamentos dados além da área científica, bem como a pontualidade, a organização e o prazer em trabalhar.

Aos colegas do programa de Pós – Graduação em Química, Helttoney Antônio Silva e Marcus Vinicius Alves pela parceria, momentos de descontração e enriquecimento de ideias interdisciplinares durante os anos do mestrado.

Aos colegas do LABMAQC (Laboratório de Matemática Aplicada e Química Computacional), Wesley Pereira da Silva, Daniel Rodrigues Lima, Sílvio Quintino de Aguiar Filho, Fernando Pimentel Respindula, Carlos Guilherme Lopes Grotto, Davi Texeira Reis, pela parceria e convivência durante a realização do trabalho.

Por fim, a Universidade Federal do Tocantins, pela estrutura fornecida para a execução do trabalho. À UNICAMP pelo ótimo recurso computacional. À CAPES pois este trabalho foi realizado com o auxílio de uma bolsa de estudos financiada pelo CAPES - Agência Federal Brasileira de Apoio e Avaliação da Educação de Pós-Graduação do Ministério da Educação do Brasil juntamente com o Programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal de Tocantins.

## RESUMO

Foi utilizado a teoria do funcional de densidade para compreender o processo de adsorção dos íons Cd(II), Cr (III), Cu (II), Hg (II), Pb (II) e Zn (II) com o monômero metacrilato derivado da Vanilina. Todas as propriedades estruturais e efeitos estereoeletrônicos dos complexos estudados foram analisados utilizando-se o programa Gaussian09 e a teoria QTAIM. As conformações possíveis do adsorvente foram estudadas usando os mínimos de energia. Realizaram-se diferentes análises: Análise conformacional, mapa de potencial eletrostático (MPE), energia de adsorção, orbitais de fronteira, dureza e moleza sendo todas necessárias para predição da formação dos complexos. Por meio da análise de mapa de potencial eletrostático e orbitais de fronteira, (FMOs) a melhor região para adsorção foi encontrada, assim cada íon metálico do estudo foi colocado próximos dos átomos de nitrogênio e oxigênio dos grupos imina e carboxila, respectivamente. A ligação dos íons metálicos com o átomo de nitrogênio se mostrou mais forte do que com átomos de oxigênio, pois, a densidade de carga do nitrogênio é aumentada na formação da base de Schiff com a proximidade do anel aromático. O monômero se mostrou melhor adsorvente para os íons Cu (II) e Cr (III) por conta dos altos valores de energias envolvidos, e que segundo os cálculos em QTAIM se ligaram a vanilina com caráter parcial covalente. O monômero derivado da vanilina apresenta boa estabilidade frente ao meio aquoso e a presença dos metais sendo assim um bom material para a remediação de efluentes, no entanto, não se mostrou bom adsorvente para os íons Cd (II) e Zn(II).

**Palavras-chaves:** DFT. Polímero. Adsorção. Tratamento de efluentes.

## ABSTRACT

The density method was used to understand the adsorption process of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions with the methacrylate monomer. of Vanillin. All data is related to the stability of the students studied using Gaussian09 software download tools. The conformations are possible to be studied using the energy minima. Several analyzes were carried out: Conformational analysis, molecular electrostatic potential (MEP) map, adsorption energy, boundary orbitals, hardness and softness, all of which are necessary for the prediction of complex formation. To date, one of the adsorption sites has been studied in which each was one of the major nitrogen and oxygen instruments of the imine and carboxyl groups in contact with the nitrogen atoms. Percentage of oxygen emission because the rate of nitrogen loading is increased in the formation of Schiff's base with the proximity of the aromatic. The monomer showed to be more adsorbent for the Cu (II) and Cr (III) ions because of the high energy values involved, and according to the calculations in QTAIM, the vanillin was added with a covalent partial character. The monomer derived from vanillin shows good stability against the aqueous medium and the presence of metals is a good material for the remediation of effluents, however it did not show good adsorbent for Cd (II) and Zn (II) ions.

**Key-words:** DFT. Polymer. Adsorption. Wastewater treatment.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Monômero <i>Vanillin Methacrylate</i> .....	16
Figura 2 3-metoxi-4-hidroxibenzaldeído (Vanilina) .....	27
Figura 3 - PVMA ( <i>Polymer Vanillin Methacrylate</i> ) .....	28
Figura 4 - Mapa de Contorno das Bacias dos oxigênios da molécula de peróxido de hidrogênio. ....	35
Figura 5 - Mapa de Relevô da densidade eletrônica.....	35
Figura 6 - Caminho das Bacias gerados pela densidade eletrônica tridimensional.....	37
Figura 7 - Contornos do Laplaciano da densidade de carga dos oxigênios da molécula de peróxido de hidrogênio. ....	38
Figura 8 - Ângulos diedros escolhidos para análise conformacional. ....	41
Figura 9 - Variação de energia relativa do primeiro diedro do VMA ( <i>Monômero Vanillin Methacrylate</i> ).....	42
Figura 10 - Variação de energia relativa do segundo diedro indicado do VMA ( <i>Monômero Vanillin Methacrylate</i> ).....	42
Figura 11 - Variação de energia relativa do terceiro diedro indicado do VMA ( <i>Monômero Vanillin Methacrylate</i> ).....	43
Figura 12 - Monômero <i>Vanillin Methacrylate</i> otimizado ao mínimo de energia.....	44
Figura 13 - a) Mapa de potencial eletrostático do VMA. b) Representação da estrutura do VMA interagindo com metal. ....	45
Figura 14 - Representação Gráfica do HOMO para o monômero VMA. ....	49
Figura 15 - Representação Gráfica do LUMO para o monômero VMA. ....	50
Figura 16 - Representação Gráfica dos Orbitais HOMO e LUMO para os íons metálicos $Cd^{2+}$ , $Cr^{3+}$ e $Cu^{2+}$ . ....	51
Figura 17 - Representação Gráfica dos Orbitais HOMO e LUMO para os íons metálicos $Hg^{2+}$ , $Pb^{2+}$ e $Zn^{2+}$ . ....	51
Figura 18 - a) Monômero b) interação com íon arbitrário c) interação com $Cd^{2+}$ d) interação com $Cr^{3+}$ e) interação com $Cu^{2+}$ f) interação com $Hg^{2+}$ g) interação com $Pb^{2+}$ h) interação com $Zn^{2+}$ . ....	54
Figura 19 - Imagem de QTAIM, demonstrando as interações parcialmente covalente e eletrostáticas, nos BCP para os complexos formados com a Vanilina Metacrilada.....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites máximos permitidos de alguns metais em água doce. ....	22
Tabela 2 - Energias dos orbitais HOMO e LUMO, Dureza e Moleza obtidos para o monômero e para os íons metálico. Os cálculos foram realizados usando o método wb97xd com função de base 6-31+G(d,p) para os átomos C, O, H, N e Função de base LANL2DZ para os íons metálicos. Dados em eV. ....	47
Tabela 3 - Variação das Energias de interação e energia de Gibbs dos complexos formados com íon metálico pelo método WB97XD/6-31+G(d,p)/LANL2DZ.....	55
Tabela 4 - Distâncias de interação calculadas (em Å) e frequências vibracionais (em cm <sup>-1</sup> ) do Monômero de Vanilina Metacrilato e dos complexos formados.....	57
Tabela 5 - Parâmetros topológicos calculados em unidades atômicas (u.a) nos BCPs das interações.....	58

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT	Density Functional Theory
UFT	Universidade Federal do Tocantins
MEP	Mapa de potencial eletrostático
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
HF	Hartree Fock
STFs	Slater-Type Functions
GTOs	Gaussian Type Orbitals
GEA	Gradient Expansion Approximation
GGA	Gradiente Generalization Approximation
DFT	Density Functional Theory
HSAB	Hard Soft Acid Base principle
MEP	Molecular Electrostatic Potential
FMO	Frontier Molecular Orbital
HOMO	High Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
QTAIM	Quantum Theory of Atoms in Molecules
SMD	Solvent Model Density
BP	Bond Path
BCP	Bond Critical Point
CCP	Cage Critical Point

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\psi$	Função de onda
$\hat{H}$	Hamiltoniano
$E$	Energia total
$e$	Elétron
$E_o$	Energia do estado fundamental
$\rho(r)$	Densidade de carga elétrica
$V_{ext}(r)$	Potencial externo
$\rho_0(r)$	Densidade eletrônica do estado fundamental
$I$	Potencial de ionização
$A$	Afinidade eletrônica
$\eta$	Dureza
$S$	Moleza
$f(r)$	Função de Fukui
$E_{int}$	Energia de interação eletrônica
$E_{complexo}$	Energia de interação do complexo
$E_{molécula}$	Energia da molécula
$E_{ion}$	Energia do íon metálico
$\Delta G$	Varição da energia de Gibbs
$G_P$	Energia de Gibbs dos produtos
$G_R$	Energia de Gibbs dos reagentes
$\mu$	Eletronegatividade
$\omega$	Eletrofilicidade
$H(r)$	Energia do ponto crítico de ligação
$G(r)$	Energia cinética
$V(r)$	Energia potencial
$\nabla^2\rho$	Laplaciano eletrônico
$\text{Å}$	ångström

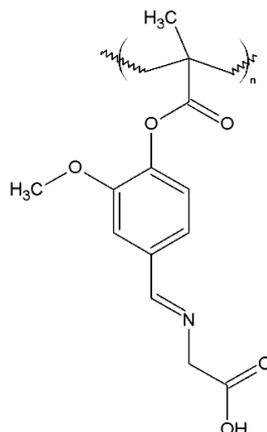
## SUMÁRIO

1	<b>Introdução</b> .....	15
2	<b>Objetivos</b> .....	18
2.1	Objetivos Gerais .....	18
2.2	Objetivos Específicos .....	18
3	<b>Metodologia</b> .....	19
4	<b>Revisão Bibliográfica</b> .....	21
4.1	Poluição Por Metais.....	21
4.1.1	Cádmio .....	22
4.1.2	Cobre .....	23
4.1.3	Cromo .....	23
4.1.4	Mercúrio .....	24
4.1.5	Chumbo .....	25
4.1.6	Zinco.....	25
4.2	Métodos De Remoção De Metais Pesados Em Corpos Hídricos .....	25
4.2.1	Adsorção.....	26
4.3	Vanilina .....	27
4.4	Química Teórica .....	28
4.4.1	<i>Ab Initio</i> - Hartree Fock.....	29
4.4.2	Semi-Empíricos .....	30
4.4.3	Teoria Do Funcional De Densidade (Dft) .....	30
4.4.4	Funções De Base .....	32
4.4.5	<i>Quantum Theory Of Atoms In Molecules</i> (Qtaim).....	33
5	<b>Resultados</b> .....	40
6	<b>Considerações Finais</b> .....	60
6.1	Contribuições Da Dissertação .....	61
7	<b>Referências</b> .....	62
8	Apêndice A - Figuras Das Análises De Qtaim Com Suas Densidades Eletrônicas Em Seus Respetivos Bcps De Interação .....	67

# 1 INTRODUÇÃO

A síntese de materiais poliméricos a partir de matérias-primas derivadas de recursos renováveis tem atraído cada vez mais atenção nas últimas décadas, devido às preocupações com a diminuição dos recursos oriundos de combustíveis fósseis (Llevot, A. *et al.*, 2015). Em conjunto com essa situação, o crescimento econômico e a industrialização levaram pesquisadores a investigar a possibilidade de tratamento de efluentes contaminados com metais pesados por meio de processos de adsorção utilizando polímeros derivados de biomassa (Thangaratinam *et al.*, 2012). Um exemplo de biomassa que pode ser usada é a vanilina (Fache *et al.*, 2014a).

A vanilina (3-metoxi-4-hidroxibenzaldeído) é um composto derivado de biomassa, apresenta fórmula molecular  $C_8H_8O_3$  e massa molecular  $152,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Pode ser extraída da vagem de plantas do gênero vanila, e é comumente utilizada como aromatizante de alimentos e na indústria farmacêutica (Shakeel, Hundre, Karthik, & Anandharamakrishnan, 2015). É considerada o composto aromático de mais alto interesse para a indústria de produtos de aroma e fragrâncias de perfume (Almeida *et al.*, 2019). A demanda de vanilina superou em muito o fornecimento de grãos de baunilha e apenas menos de 1% da vanilina é produzida a partir de grãos de baunilha (Fache *et al.*, 2015). Atualmente, a grande maioria da vanilina é produzida a partir da matéria-prima petroquímica guaiacol [ $C_6H_4(OH)(OCH_3)$ ] que é obtida diretamente do alcatrão de faia. (Pinto *et al.*, 2012). No entanto, em comparação com o guaiacol, a lignina é uma matéria-prima mais vantajosa para a produção de vanilina devido à sua estrutura aromática única, além de ser um resíduo nocivo da extração da celulose (Cegłowski e Schroeder, 2015). A Figura 1 ilustra uma seção do polímero derivado da vanilina após a metacrilização.

Figura 1 - Monômero *Vanillin Methacrylate*

Na literatura há apenas um estudo que relata a aplicação de um polímero oriundo da vanilina (Figura 1) como material adsorvente de íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Este material merece grande atenção, pelos grupos aldeídos, pela base de Schiff presente na estrutura, por possui baixo peso molecular e não apresentar toxicidade (Zhang *et al.*, 2016). Também é importante ressaltar que poucos trabalhos estudam a adsorção de íons metálicos com matrizes de biopolímeros. Neste contexto destacamos o trabalho de Hassan, que analisou a adsorção de  $\text{Hg}^{2+}$  em dois polímeros derivados de quitosana (Hassan, 2017). No trabalho o autor atribui que o responsável pela fisissorção ocorrida foi a base de Schiff presente na estrutura (Hassan, 2017).

Dentre os íons metálicos considerados perigosos podemos destacar o mercúrio, chumbo, cádmio, cromo que figuram como alguns dos elementos pesados mais nocivos ao meio ambiente, devido a sua toxicidade e ampla distribuição. Estes cátions tornam-se mais perigosos dependendo do seu estado de oxidação e a contaminação na natureza ocorre devido à presença desses metais em fertilizantes, pesticidas e resíduos gerais ou industriais (Cegłowski e Schroeder, 2015). Por exemplo, o chumbo é largamente utilizado em processos de soldagem, na construção civil, bem como na indústria de munições, tintas e baterias. Afeta os órgãos do corpo humano, principalmente rins e fígado, e o sistema nervoso, cardiovascular e reprodutor (Bonnet *et al.*, 2017).

No entanto, alguns metais, como o zinco e cobre são essenciais para alguns mecanismos fisiológicos de seres humanos além de ser constituinte de muitas enzimas. A manifestação dos seus efeitos tóxicos estão associadas à sua concentração e pode distribuir-se por todo o organismo, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelas celulares e membranas celulares (Cochrane *et al.*, 2006). Assim o estudo para a remoção de íons metálicos de meios hídricos é importante em função dos prejuízos ao meio ambiente e a saúde que esses contaminantes podem causar (Thangaratinam *et al.*, 2012).

Neste contexto um grave problema ambiental e de grande preocupação é a presença de metais pesados em corpos hídricos. Por não serem biodegradáveis, os metais pesados podem permanecer nos ecossistemas e bioacumular nos organismos vivos comprometendo todo um nicho ecológico (Erdemir, Bahadir e Yilmaz, 2009). Assim tendo em vista o possível potencial de adsorção do polímero de vanilina e o problema causado por metais pode-se traçar o objetivo do trabalho.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos Gerais**

O presente trabalho tem como objetivo entender os mecanismos de adsorção, bem como, as interações e energias envolvidas entre o material derivado do monômero da vanilina e os íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .

### **2.2 Objetivos Específicos**

- I. Investigar as interações presentes na adsorção de íons metálicos com o polímero derivado da vanilina;
- II. Compreender a natureza de interação entre os íons metálicos e os sítios disponíveis no polímero;
- III. Entender os principais efeitos estereoeletrônicos responsáveis pelo mecanismo de adsorção;
- IV. Buscar elucidar a estrutura eletrônica dos mecanismos estudados com seus mínimos de energia.

### 3 METODOLOGIA

Os cálculos teóricos dos mecanismos de adsorção foram executados utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT - *Density Functional Theory*) com o funcional híbrido WB97XD (Chai e Head-Gordon, 2008). Para os cálculos do polímero a função de base utilizada foi a 6-31+G(d,p) que consegue descrever bem o sistema e possui boa demanda computacional. Já para os íons metálicos a função de base utilizada foi a LANL2DZ (Chiodo, *et al*, 2006) juntamente com o pseudopotencial LANL2DZ. O uso de pseudopotencial surge como uma opção que reduz o tempo computacional devido ao grande número de átomos e elétrons presentes no sistema.

O efeito de solvente (água) foi considerado empregado o modelo de solvente contínuo (SMD - *Solvation model density*) (Parr *et al.*, 1978). Já o efeito de dispersão D2 já se encontra no funcional utilizado. O mapa de potencial eletrostático (MEP - *map of electrostatic potential*) do monômero foi obtido a partir dos resultados da otimização da estrutura.

A energia do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO - *high occupied molecular orbital*) e a do orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO – *Lowest unoccupied molecular orbital*) foram empregados na obtenção da dureza e moleza. Pela teoria do funcional de densidade a dureza química pode ser calculada da seguinte maneira,

$$\eta \approx \frac{1}{2}(IE - EA) \approx \frac{1}{2}(E_{HOMO} - E_{LUMO}). \quad (1)$$

Em que, IE (ionization energy) é referente a energia de ionização a qual pode ser aproximada a  $E_{HOMO}$  e EA (electron affinity) é a afinidade eletrônica podendo ser expressada como  $E_{LUMO}$ . A equação 1 pode ser usada levando em consideração o teorema de Koopmans (Koopmans, 1934). A moleza é o inverso da dureza e foi calculada pela expressão:

$$s = \frac{1}{\eta} \quad (2)$$

As energias de interação dos complexos formados foram quantificados pela equação 3:

$$E_{int} = E_{complexo} - [E_{molécula} + E_{ion\ metálico}] \quad (3)$$

Os cálculos da energia de Gibbs foram calculados seguindo a equação 4 .

$$\Delta G = \sum G_P - \sum G_R \quad (4)$$

Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa Gaussian 09 (FRISCH, *et al.*, 2009). Algumas estruturas foram geradas utilizando o programa Gauss View 5.09 (DENNINGTON, KEITH, MILLAM, 2009).

A caracterização das interações entre os íons metálicos e as matrizes de adsorção, bem como a natureza da interação foram realizadas pelas análises QTAIM – *Quantum Theory Atoms in Molecules* (BADER, ESSEN, 1984; BADER, 1990). A QTAIM proporciona uma análise quântica sobre a localização e o comportamento dos átomos em uma ligação ou interação química, de acordo com a densidade eletrônica do sistema (BADER, ESSEN, 1984; BADER, 1990). Neste tipo de análise é possível descrever a natureza da interação através de alguns parâmetros como densidade eletrônica ( $\rho(r)$ ), Laplaciana da densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho(r)$ ), energia cinética ( $G(r)$ ) e a energia potencial ( $V(r)$ ). Segundo a QTAIM quando dois átomos interagem entre si, forma-se uma trajetória de ligação (BP - *Bond Path*), a formação destas trajetórias de gradiente de densidade originam-se a partir de um ponto localizado entre dois átomos, conhecidos como ponto crítico de ligação (BCP – *Bond Critical Point*), as propriedades analisadas nestes pontos forneceram informações com relação às características da ligação. A energia eletrônica total ( $H(r)$ ) do ponto crítico de ligação (BCP) é definida como sendo (BADER, ESSEN, 1984; BADER, 1990):

$$H(r) = G(r) + V(r) . \quad (5)$$

Valores negativos de ( $\nabla^2\rho(r)$ ) indicam ligações de caráter covalente, enquanto valores positivos indicam interações intermoleculares (Van der Walls e Ligações de hidrogênio, por exemplo) (KEITH, BADER, ARAY, 1996). Além disso, a razão entre a energia cinética  $G(r)$  e a energia potencial  $V(r)$  no BCP é usada para caracterizar a natureza da interação (POPELIER, 1999; KUMAR, RAGHAVENDRA, SUBRAMANIAN, 2016). Todas as análises QTAIM foram realizadas usando o software AIMALL (KEITH, 2017).

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir será apresentado um levantamento teórico, com bibliografias recentes e/ou de alta relevância no cenário científico, a cerca de todos os assuntos que envolvem a temática do projeto desenvolvido, bem como, a poluição da água por metais pesados, com ênfase na situação do Brasil. Uma abordagem individual de cada íon metálico poluente e os métodos de remoção desses poluentes, com destaque a adsorção. Será apresentado também um histórico, aplicações e origem da matriz do material trabalhado, o qual é derivado da Vanilina. E por fim um apanhado sobre a química computacional e os métodos de cálculos que foram aplicados para a elaboração do trabalho.

### 4.1 Poluição Por Metais

Em 1980, Fellenberg já definia a poluição como qualquer alteração física, química ou biológica que produza modificação no ciclo biológico normal, interferindo na composição da fauna e da flora do meio (Fellenberg, 1980).

É fato que o crescimento massivo do consumo e exploração de matérias-primas, alinhado com o progresso populacional proveniente das últimas décadas, vêm causando grandes danos ao meio ambiente. Diante dessa situação observa-se o aumento significativo da contaminação por íons metálicos (SILVA JUNIOR et al., 2008). Concentrações de metais pesados superiores às tidas como referência são muitas vezes encontradas na natureza (Thangaratinam *et al.*, 2012). Esta contaminação pode ocorrer naturalmente, associadas a depósitos naturais, por intemperismo destas áreas, ou por ação antrópica, devido a episódios de descarga de efluentes domésticos ou em decorrência de atividades industriais como mineração, tintas, curtume, papel, atividades agrícolas como uso de fertilizantes e agrotóxicos. Estas atividades dispõem efluentes que contém metais em sua composição e os mais presentes são: Níquel, Chumbo, Cromo, Cádmio, Cobre, Zinco, Ferro, entre outros (Bonnet *et al.*, 2017)

Estes metais podem ser encontrados sob diversas formas: em solução na forma iônica ou na forma de complexos solúveis, sejam estes orgânicos ou inorgânicos. Assim, uma vez depositados no meio ambiente, podem distribuir-se na água, solo ou ar, e em diferentes situações podem mudar seu estado de oxidação e incorporar-se aos seres vivos (Feema, 1992).

Há metais que são importantes no funcionamento do organismo humano, como o cromo e o ferro, em concentrações adequadas. No entanto quando estão em excesso podem causar em

humanos, muitas doenças e sérios problemas fisiológicos, já que são cumulativos no corpo humano (Cegłowski e Schroeder, 2015; Shakeel *et al.*, 2014). A contaminação ocorre através da inalação ou ingestão, essa última, causada pela capacidade das plantas de bioacumular os metais (Sanches, 2003).

Neste contexto, fez-se necessário o estabelecimento de normas para o lançamento de efluentes. Os valores máximos permitidos de metais pesados nos cursos de água são estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Para que tais efluentes líquidos possam ser dispostos em corpos hídricos, as normas ambientais exigem que os mesmos sejam tratados, de modo que a concentração dos metais dissolvidos não ultrapasse os limites legais estabelecidos. A Tabela 1 fornece os parâmetros máximos permitidos de alguns metais em efluentes de acordo com a resolução 430/2011 do CONAMA.

Tabela 1 - Limites máximos permitidos de alguns metais em água doce.

Metais	Valores Máximos
Cádmio (Cd)	0,2 mg/L
Chumbo (Pb)	0,5 mg/L
Cobre (Cu)	1,0 mg/L
Cromo (VI) (Cr <sup>6+</sup> )	0,1 mg/L
Cromo trivalente (III) (Cr <sup>3+</sup> )	1,0 mg/L
Mercúrio total (Hg)	0,01 mg/L
Zinco (Zn)	5,0 mg/L

Fonte: CONAMA, 2011

Essas espécies em altas concentrações podem afetar a fertilidade dos solos e no caso de aquíferos e águas superficiais, pode ocorrer um sério comprometimento do uso do recurso como fonte de água para o consumo humano e fauna nativa (Shao, Li e Wang, 2014).

#### 4.1.1 Cádmio

O cádmio é um metal pesado muito tóxico, na natureza, é um elemento traço cuja concentração na crosta terrestre varia de 0,15 a 0,20 ppm e seu principal mineral fonte é a greenockita CdS de ampla aplicação indústria (Kaviani *et al.*, 2019). Cerca de 34% do uso total desse elemento é em revestimentos metálicos, principalmente nas indústrias automobilística, espacial e de telecomunicações; aproximadamente 23% do consumo destina-se à produção de pigmentos para tintas, vernizes e plásticos com base de sulfeto e sulfoselenito de cádmio; outras aplicações vão desde a indústria de PVC e plásticos afins (cerca de 15%) até produção de cabos

de alta condutividade (Liu *et al.*, 2019). Contudo, o cádmio é considerado um elemento carcinogênico ou altamente indutor de carcinogênese e produz efeitos tais como lesão dos tubos proximais dos rins, efeitos fetotóxicos, degradação do DNA, hipertensão, ruptura de sistemas enzimáticos complexos, entre outros (Lu *et al.*, 2019; Saleem *et al.*, 2015).

#### 4.1.2 Cobre

Por ser um metal estável e pouco reativo, é um dos poucos que se encontra na natureza em estado puro, seu uso é muito difundido desde a antiguidade em que se produziam as ligas de bronze e latão. O elemento pode ser encontrado na natureza em diferentes formas de compostos minerais, tais como CuS, CuFeS<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, dentre outros (Ali, Al Hamouz e Hassan, 2013). O cobre é o 25º elemento mais abundante da crosta terrestre com cerca de 0,007%, é empregado na indústria elétrica, automobilística, mineração, fertilizantes, utensílios domésticos, tubulações de água e outras aplicações. Aproximadamente 40% da produção anual de cobre é consumida na preparação de ligas, principalmente com zinco, estanho, alumínio e níquel (Cestari, Vieira e Mattos, 2006).

O cobre pode estar presente na respiração celular, formação óssea, desenvolvimento do tecido conjuntivo, mielinização do sistema nervoso central, queratinização e pigmentação de tecidos, além de ser componente essencial de diversas metaloenzimas (Gubbuk *et al.*, 2009). No entanto em concentrações maiores é associado a catálise da formação de radicais livres e precursor da doença de Wilson, a qual é responsável por deterioração da coordenação motora e mental (Li *et al.*, 2012). Apresenta toxicidade para o meio hídrico, inibindo o desenvolvimento natural de plantas e organismos (Chang, Su e Wu, 2014).

#### 4.1.3 Cromo

É um metal acinzentado oriundo do mineral cromita (FeO.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e pode ser encontrado em solos, águas, rochas, fauna, flora e até mesmo na poeira vulcânica. O mesmo é usado em indústrias de galvanoplastia, na fabricação de ligas como aço inoxidável, em indústrias de corantes, de curtimento de couro, no tratamento da madeira, entre outros (Chalmardi *et al.*, 2018).

No ambiente aquático o cromo existe nos estados trivalente, Cr(III), e hexavalente, Cr(VI), e exhibe diferentes propriedades químicas que estão relacionadas ao seu estado de oxidação. Enquanto o cromo trivalente é um micronutriente essencial, associado ao

metabolismo de lipídios e carboidratos e cuja ausência está relacionada à diabetes e doenças cardiovasculares, o Cr(VI) é considerado perigoso para a saúde pública devido às suas propriedades mutagênicas e carcinogênicas, sendo  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  a concentração máxima permitida em águas destinadas ao consumo humano (Kanagaraj *et al.*, 2017).

O aparecimento de compostos de Cr(VI) geralmente apresenta ocorrência por conta de ação antrópica, no entanto em contato com membranas biológicas podem ser reduzidos a Cr (III) causando danos à estrutura celular. Dessa forma afliu um aumento na concentração de Cr (III) acima do normal, causando um desequilíbrio e transformando o Cr (III) em tóxico (Erbahar, Emül e Açıkgoz, 2018). A presença desse íon pode causar irritações, e as partes mais atingidas são a pele e o sistema respiratório, podendo causar ulcerações e até perfuração no septo nasal. A intoxicação torna-se séria quando há adsorção pelo trato intestinal. O cromo apresenta toxicidade para os seres presentes no meio hídrico, dependendo das espécies, tempo de exposição e fatores ambientais como temperatura, pH, oxigênio dissolvido e dureza (Chalmardi *et al.*, 2018; Erbahar, Emül e Açıkgoz, 2018).

#### 4.1.4 Mercúrio

O íon  $\text{Hg}^{2+}$ , é um dos metais pesados considerado prejudicial a todos os seres vivos, mesmo presente em concentrações traço. É reconhecido como um dos poluentes mais difusos, bioacumulativos e sua remoção da água e de outros meios aquosos é um grande desafio (Kaviani *et al.*, 2019). As fontes de mercúrio são oriundas geralmente de atividades antrópicas, como combustão de carvão, produção de aço e processos industriais de fabricação de álcalis e de cloro (Moudgil *et al.*, 2019). O mercúrio, sob qualquer forma é tóxico para os sistemas neurológico, gastrointestinal e renal. A inalação de vapor de mercúrio pode produzir efeitos prejudiciais nos sistemas nervoso, digestivo e imunológico, nos pulmões e nos rins e pode ser fatal (Tg *et al.*, 2019). O mercúrio pode ser encontrado de 3 formas: mercúrio elementar, sais inorgânicos e compostos orgânicos. O mercúrio elementar pode ser oxidado em inorgânicos compostos de mercúrio tais como sais e óxidos. Uma das forma mais mortífera do mercúrio é o metil mercúrio  $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$ . Seres aquáticos, como os peixes, são organismos que podem absorver Hg em grande quantidade, de modo que esse mercúrio acumulado no animal pode ser transmitido para toda a cadeia alimentar ao qual os seres humanos também fazem parte (Kaviani *et al.*, 2019; Tg *et al.*, 2019).

#### 4.1.5 Chumbo

O chumbo é encontrado na natureza acumulado em minas como resultado dos processos de diferenciação que ocorreram durante a evolução do planeta, e seus resíduos são classificados pelas normas brasileiras como perigosos (Zhao *et al.*, 2018). É considerado um metal não essencial para o corpo humano, assim mesmo em quantidades traço é tóxico e pode levar a distúrbios de praticamente todas as partes do organismo - sistema nervoso central, sangue e rins – culminando com a morte. Em doses menores, acarreta alteração na produção da hemoglobina e em processos bioquímicos cerebrais causando alterações psicológicas e comportamentais. As indústrias nas quais o chumbo é utilizado são, principalmente, mineração, cerâmica, baterias e pintura (Bonnet *et al.*, 2017; Oyetade *et al.*, 2017).

#### 4.1.6 Zinco

O zinco é um metal pesado de alta aplicabilidade na indústria. Utilizado na produção de baterias e pigmentação, sua principal importância está na aplicação da galvanoplastia de chapas e peças metálicas pelas indústrias siderúrgicas, o que corresponde por 50% do seu uso. Nesse processo apenas 40% do uso do metal é efetivamente consumido, o restante é disposto no meio ambiente (Majumdar *et al.*, 2019).

É um metal essencial para funções biológicas e para o metabolismo dos animais. Tem importância funcional e estrutural por compor mais de 300 enzimas e proteínas. No entanto, em altas concentrações, pode ser prejudicial ao ecossistema e aos animais e causar muitas doenças nos seres humanos, como náusea, anemia, dores no estômago, irritação na pele e danos no pâncreas (Calborean, Graur e Bintintan, 2017). É considerado mais prejudicial para os animais, e em concentrações maiores pode trazer sabor característico à água. O Conselho Nacional do Meio Ambiente, por meio da resolução 430 de março de 2011, atualizada, estabelece a concentração máxima para descarte de resíduo de Zn de 5,0 mg/L (CONAMA 2011).

### 4.2 Métodos De Remoção De Metais Pesados Em Corpos Hídricos

Existem muitos métodos consolidados para a remoção de metais pesados, entre eles tem-se filtração por membranas, osmose reversa, precipitação química, evaporação, troca iônica, extração por solventes e a adsorção (Shakeel *et al.*, 2014). Cabe destacar que o método mais utilizado atualmente é a precipitação química, que pode ser feita, por exemplo, pela adição de

uma base (geralmente hidróxido de cálcio) ao efluente, de modo que haja a formação de produtos insolúveis sob a forma de hidróxidos e óxidos (Cochrane *et al.*, 2006). Processos subsequentes de sedimentação e filtração são então realizados para que, posteriormente, a água tratada possa ser recuperada. Contudo, estas técnicas tradicionais são inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos de extração resultante deste processo (Cegłowski e Schroeder, 2015).

Dessa forma a adsorção merece destaque por ser um processo físico-químico eficaz para a remoção de íons de metais pesados de águas até mesmo quando presentes em baixas concentrações de forma viável (Shao, Li e Wang, 2014).

#### **4.2.1 Adsorção**

É o processo pelo qual uma substância, presente no gás ou líquido adere à superfície de um material sólido. Pode ser considerada uma transferência de massa, que possibilita a separação de componentes presente em um fluido (Haghseresht e Lu, 1998).

A adsorção pode ser representada quantitativamente por meio de isotermas. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorbato e a quantidade adsorvida na fase sólida do adsorvente, em uma determinada temperatura. Há dois tipos principais de adsorção em sólidos: a adsorção física e a adsorção química (Tan, Hameed e Ahmad, 2007). Na adsorção química ou quimiossorção, o composto adsorvido interage com a superfície do adsorvente por meio das valências livres do composto havendo a formação de ligações químicas. Já a adsorção física ou fisiossorção não há a formação de ligações químicas. O composto é adsorvido por forças de Van der Waals (Atkins, 2008).

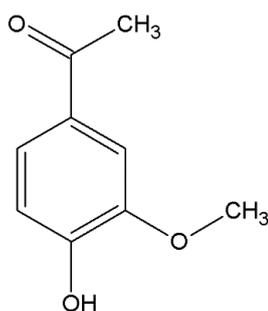
A eficiência do processo de adsorção está diretamente ligado a uma série de fatores como: temperatura, superfície de contato, propriedades do adsorvente e adsorbato e pH do meio (Gao, R. *et al.*, 2015). A variação de temperatura pode aumentar ou diminuir a velocidade de difusão das moléculas de soluto. O aumento favorece a maior difusão das moléculas na camada periférica externa e nos poros internos das partículas do adsorvente. Dessa forma, uma mudança na temperatura provoca uma alteração na capacidade de adsorção de um adsorvente por um adsorbato (Abdullah *et al.*, 2019; Oyetade *et al.*, 2017). A superfície de contato está relacionada com os sítios onde o cátion pode ser ligado ao adsorvente, isso depende da distribuição do tamanho de poros e dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente (Sun *et al.*, 2019).

### 4.3 Vanilina

A vanilina é um composto aldeído e fenólico natural, derivado de biomassa, encontrado tanto como vanilina livre ou como um fragmento de algumas macromoléculas. Este composto é responsável pelas propriedades aromatizantes do extrato de baunilha. Pode ser extraída da vagem de plantas do gênero *vanilla*. É considerado o composto aromático de mais alta significância no mundo no mercado de produtos de aromas e fragrâncias (Almeida *et al.*, 2019). É usado em uma ampla gama de aplicações, tais como aromatizante em alimentícios, farmacêuticas, bebidas, perfumaria, indústrias cosméticas em geral (Shakeel, Hundre, Karthik, & Anandharamakrishnan, 2015). A vanilina pode ser usada como antioxidantes na indústria de alimentos, e tem efeitos antibacterianos (Amarasekara, Wiredu e Razzaq, 2012). Alguns estudos discutem o poder vanilina de prevenir danos causados pela exposição de radiação ultravioleta tipo B na pele (Fache *et al.*, 2014).

Também pode estar presente em certos tipos de rolhas visto que pode apresentar atividade antioxidante em alguns vinhos (Firdaus e Meier, 2013). Além disso, a vanilina apresenta propriedades ópticas não lineares com maior eficiência de geração de segundo harmônico, possuindo grande potencial de aplicação na produção de dispositivos ópticos (Kwon *et al.*, 2013; Llevot, Audrey *et al.*, 2015). A Figura 2 ilustra a estrutura da Vanilina.

Figura 2- 3-metoxi-4-hidroxibenzaldeído (Vanilina)

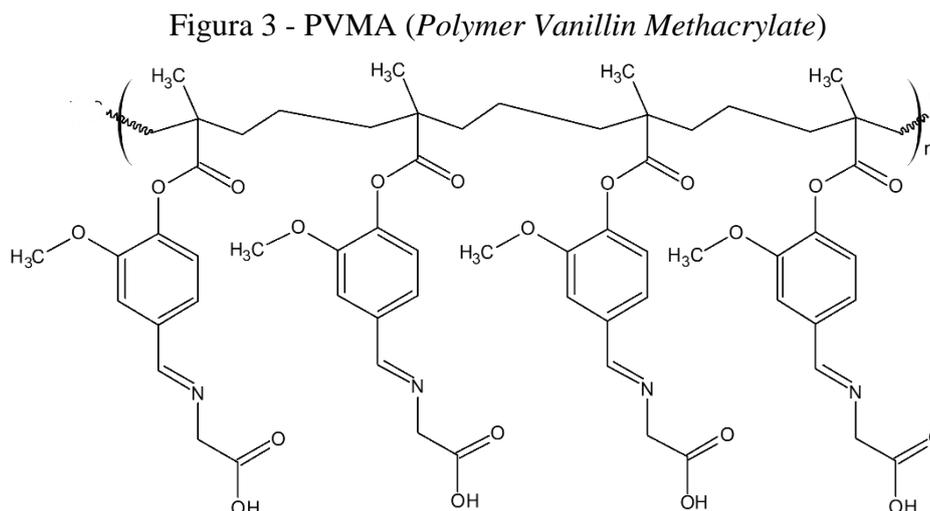


Os polímeros à base de vanilina são amplamente utilizados na preparação de benzoxazina e polibenzoxazinas renováveis, poliésteres, compósitos, entre outros. No entanto novas sínteses poliméricas com estruturas e propriedades distintas foram estabelecidas a partir da vanilina e constatou-se que os mesmos possuem características antibacteriana e funcionam como antioxidantes, adsorventes e base de Schiff (Zhang *et al.*, 2016).

Sua aplicação no tratamento de efluentes industriais, pode ter bom valor efetivo devido a sua grande capacidade de adsorção com os íons metálicos de efluentes por conta de suas propriedades de quelação, além de não apresentar toxicidade no meio, mesmo contendo grupos

fenólicos e aldeídos em sua estrutura (Shakeel, et al 2015). Além disso pode ser utilizado com matriz para a produção de novos materiais.

O polímero sintetizado leva a abreviação PVMA de *Polymer vanillin methacrylate*. Uma das matrizes está substituída pela glicina para formar uma base de Schiff, a qual aumenta o sítio de interação para se ligar aos íons. A Figura 3 representa o material após a substituição do grupo glicina e a polimerização por adição.



#### 4.4 Química Teórica

Também conhecida como química computacional, é uma área da química que estuda as interações e propriedades de átomos e moléculas por meio de cálculos computacionais (Luber, 2019).

Esta área de estudo apresentou alto crescimento nos últimos anos devido ao avanço tanto dos hardwares de computadores, quanto dos softwares que conseguem simular com eficiência estudos relacionados à investigação das estruturas eletrônicas dos compostos (Cowen, Karim e Piletsky, 2016).

No âmbito geral, existem diversos métodos computacionais, e estes são classificados em alguns grupos principais: métodos *Ab Initio*, métodos semi-empíricos (SE), e o métodos baseados na teoria do funcional da densidade, DFT (*Density Functional Theory*).

A base para todos os cálculos teóricos estudados destacados é feito através de aproximações realizadas na equação de Schrödinger independentemente do tempo, representada abaixo:

$$H \Psi = E \Psi \quad (6)$$

em que na equação 6,  $E$  é a energia do sistema,  $\Psi$  é a função de onda e  $H$  é o hamiltoniano.

#### 4.4.1 *Ab Initio* - Hartree Fock

Quando se trata de Química Teórica, o método de Hartree-Fock (HF) pode ser considerado o ponto de partida para a grande maioria dos trabalhos computacionais sobre a estrutura eletrônica de átomos e moléculas. É um método usado como uma aproximação para a determinação da função de onda e a energia de sistemas multieletrônicos em estado estacionário (Blinder, 2019).

A ideia básica parte de que cada elétron em um átomo ou molécula interage com o campo médio de outro elétron presente no mesmo sistema. Esse fato leva a um conjunto de equações diferenciais simultâneas para os orbitais de elétrons, que podem ser resolvidos gradativamente, até que um campo auto-consistente seja alcançado (Motoumba *et al.*, 2019).

A aproximação de Born-Oppenheimer é inerentemente assumida nessa teoria, ou seja, a função de onda molecular é, na verdade, uma função das coordenadas de cada um dos núcleos, além dos elétrons. Assim é possível obter a solução exata da energia total de um sistema contendo o mínimo de átomos e elétrons (Yang e Yu, 2019).

Ao derivar o que hoje é chamado de equação de Hartree como uma solução aproximada da equação de Schrödinger, Hartree exigiu que o campo final, calculado a partir da distribuição de carga, fosse "autoconsistente" com o campo inicial assumido. Assim, a autoconsistência era um requisito da solução. As soluções para as equações não lineares Hartree-Fock também se comportam como se cada partícula fosse submetida ao campo médio criado por todas as outras partículas e, portanto, a terminologia continuava. As equações são quase universalmente resolvidas por meio de método iterativo, embora o algoritmo de iteração de ponto fixo nem sempre obtém uma convergência. Este esquema de solução não é o único possível e não é uma característica essencial do método de Hartree-Fock (Blinder, 2019).

O método Hartree-Fock encontra sua aplicação típica na solução da equação de Schrödinger para átomos, moléculas, nanoestruturas e sólidos (Clementi e Hofmann, 1995).

As equações de Roothaan transformam um cálculo de HF em um problema de álgebra matricial, para o qual os computadores modernos são altamente adeptos. Os bons resultados de HF podem representar mais de 99% da energia total. No entanto o erro de 1% restante, que é devido à correlação de elétrons, é essencial para explicar as propriedades químicas dos átomos e moléculas. O cálculo da energia de correlação é então o objetivo de vários métodos pós-HF (Alfredsson e Hermansson, 1999).

#### 4.4.2 Semi-empíricos

Representam uma classe de métodos computacionais adaptados ao cálculo de energias de ligação e fundamentam-se na escolha de parâmetros que permitem calcular a energia de interação. Trabalham com os elétrons de valência e usam, em geral, bases mínimas de orbitais atômicos (OA), s e p e orbitais do tipo Slater (STO), com expoentes determinados por parametrização (Atkins, 2006).

Dessa forma, os métodos semi-empíricos, SE, também chamados de semi-experimentais combinam a parte teórica com dados experimentais (Lewars, 2019). Semelhantemente aos métodos *Ab Initio*, ambos começam com a resolução da Equação de onda de Schrödinger e então introduzem algumas hipóteses visando aumentar a velocidade dos cálculos, assim negligenciam algumas integrais eletrônicas de termos menos importantes e outras são parametrizadas por resultados experimentais ou simulações de alta precisão (Goodman, Gu e Pophristic, 1999; Lewars, 2019).

#### 4.4.3 Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

A teoria funcional da densidade (DFT) é um dos métodos de química computacional mais utilizados atualmente e tornou-se uma ferramenta muito popular para entender processos em nível atômico/molecular (Alfredsson e Hermansson, 1999). Suas aplicações vêm apresentando crescimentos cada vez maiores. É uma abordagem poderosa, bem-sucedida e promissora para calcular estruturas moleculares, energia total do sistema, frequências vibracionais, energias de atomização, energias de ionização, propriedades elétricas e magnéticas, mecanismos de reação, entre outras (Blinder, 2019).

Apresenta facilidade se comparado a métodos descritos anteriores como Hartree-Fock, ao qual leva em consideração uma função de onda multieletrônica, o que confere equações matemáticas complicadas e de alto nível de compreensão. A DFT leva em consideração a densidade eletrônica do sistema, além de considerar as correlações eletrônicas com um custo computacional mais baixo (Curtiss *et al.*, 2000). Dessa forma possibilita a viabilidade para aplicação do método DFT em sistemas maiores, ou seja, com elevada quantidade de átomos (Zhou, Wheelless e Liu, 1996).

Os primeiros cientistas a relacionarem a energia com densidade eletrônica foram Enrico Fermi e L. Hilleth Thomas, que consideraram uma aproximação para encontrar a estrutura

eletrônica de átomos observando somente a densidade dos elétrons no estado fundamental. Esta teoria ficou conhecida como a Teoria de Thomas-Fermi, no entanto não era capaz de descrever corretamente as ligações moleculares (Weiner e Trickey, 2000).

A maior contribuição para a DFT veio em 1964 por Pierre Hohenberg e Walter Kohn, que ajudaram tornar tal teoria completa, o qual provaram que o uso da densidade eletrônica presente no sistema como uma variável básica era aplicável, e que as mesmas devem ser vistas como uma aproximação da teoria exata. Apesar disso, a teoria Hohenberg-Kohn não demonstrava como a densidade dependia da carga, somente que essa função existia (Blinder, 2019).

Assim, Kohn e Sham aprimoraram o método, criando equações de densidade que levam em consideração os orbitais presentes no sistema. Nessa proposta surge o termo da energia de troca-correlação, o que foi possível estabelecer as interações entre elétrons (Lewars, 2019).

A problemática maior da Teoria do Funcional de Densidade, está relacionado as aproximações da energia de correlação e de troca, com isso, muitos métodos têm sido desenvolvidos e aprimorados de tal forma a se obter resultados mais próximos dos reais. Assim estes métodos são aplicáveis para situações ou áreas mais específicas (Lewars, 2019). A Aproximação de Densidade Local (LDA - *Local Density Approximation*) veio como uma alternativa simples, pois considera que a densidade eletrônica tende a variar pouco, analogamente a um fluido uniforme de elétrons. A LDA mais tarde foi melhorada com a correção de primeira ordem a chamada Aproximação de Gradiente Generalizado de sigla GGA (*Generalised Gradient Approximation*), em que as equações continuam separando as contribuições de troca e correlação (Blinder, 2019; Curtiss *et al.*, 2000; Lewars, 2019).

Apesar da grande quantidade de funcionais GGA como BLYP, PBE1PBE, PWPW91, BP91, entre outros, atualmente os funcionais mais utilizados são do tipo híbrido, aos quais combinam os funcionais de troca-correlação com o termo de troca do método de Hartree-Fock, como é o caso do funcional B3LYP, que é um dos DFT's mais citados e utilizados na literatura (Alfredsson e Hermansson, 1999).

O funcional WB97XD, que é aplicado no trabalho em questão, é um híbrido, que foi desenvolvido em 2008 por J.D Chai e M. Head-Gordon, o qual inclui um modelo de dispersão átomo-átomo empírica em seu algoritmo. O funcional produz resultados com precisão satisfatória para cálculos de interações termoquímicas, cinéticas e de caráter iônico. O WB97XD é significativamente superior para interações não ligadas (Chai e Head-Gordon, 2008).

#### 4.4.4 Funções de Base

As funções de base são um conjunto de equações que são utilizados para representar a função de onda eletrônica seja no método de Hartree-Fock ou Teoria do Funcional de Densidade, a fim de transformar as equações diferenciais parciais do modelo em equações algébricas adequadas para uma aplicação mais eficiente em uma máquina computacional (Roothaan, 1951). A escolha da função de base determina o que seria o nível de cálculo a ser empregado no sistema (Morgon, 2001).

Essas funções descrevem os orbitais atômicos. Há três tipos mais conhecidos: funções Gaussianas, funções do tipo Slater, e funções referentes diretamente a cada orbital atômico ou molecular. Entre essas as do tipo Gaussianas são as mais utilizadas, pois permitem implementações mais eficientes dos métodos pós-Hartree-Fock (Ortolan, 2013).

As funções do tipo Slater (STO), que são soluções para a equação de Schrödinger de átomos semelhantes ao hidrogênio decaem exponencialmente a medida que se distanciam do núcleo. Apesar de espécies hidrogenóides não possuírem interações multieletrônicas, pode ser observado que os orbitais moleculares de Hartree-Fock e a teoria do funcional de densidade (DFT) também exibem decaimento exponencial da energia em função da distância entre espécies (Trzesniak, 2002). Além disso, esses tipos de funções são capazes de descrever com precisão a densidade eletrônica próximo ao núcleo (Morgon, 2001).

Todavia, essas funções são pesadas computacionalmente, o que pode inviabilizar alguns cálculos. Assim essas funções foram aproximadas como combinações lineares a funções Gaussianas, as quais se tornaram computacionalmente econômicas por serem reescritas como integrais de linha (Morgon, 2001).

As aproximações mais simples são as utilizações da função mínima, que considera uma função para cada orbital. Por exemplo, para o Hidrogênio somente uma função para o orbital 1s, já para o Nitrogênio surge a necessidade de 5 funções, que são referentes aos orbitais 1s, 2s e os três orbitais 2p. No entanto, quando se aplica esse tipo de função no qual se considera uma equação para cada orbital, os resultados se divergem muito dos resultados experimentais (Atkins, 2006).

Para átomos com elétrons em mais de 3 níveis surge a necessidade de ser adicionadas funções para descrever a polarização da densidade eletrônica do átomo em moléculas. Estas são chamadas de funções de polarização (Morgon, 2001). Por exemplo, enquanto a base mínima definida para o hidrogênio é uma função que se aproxima do orbital atômico 1s, um conjunto simples de base polarizada tem tipicamente duas funções s e uma p, que consiste em três funções

básicas:  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ . Isso adiciona flexibilidade ao conjunto de bases, permitindo efetivamente que os orbitais moleculares envolvendo o átomo de hidrogênio sejam mais deslocalizados em relação ao núcleo de hidrogênio. Isso apresenta grande importância para a representação gráfica de ligações químicas, porque as ligações são frequentemente polarizadas (Alcácer, 2007). Da mesma forma, funções do tipo d podem ser adicionadas a um conjunto de base com orbitais de valência p, e funções f para um conjunto de base com orbitais do tipo d, e assim por diante (Alcácer, 2007).

Outra adição comum a conjuntos de bases é a adição de funções difusas. Estas são funções de base Gaussianas estendidas com um pequeno expoente, que dão flexibilidade à porção "cauda" dos orbitais atômicos, longe do núcleo. Funções de base difusas são importantes para descrever ânions ou momentos de dipolos, mas também podem ser importantes para a modelagem que precisa simular ligações intra e intermoleculares (Morgon, 2001).

Uma função adequada para compreender um sistema orgânico composto somente por Carbono, Hidrogênio, Oxigênio e Nitrogênio, poderia ser 6-31+G(d,p). Ou seja, a função 6-31G com uma função difusa (+) e funções de polarização (d e p), suficiente para descrever os elétrons desses átomos visto que só possuem elétrons até o segundo nível e somente até o subnível p. Para os íons metálicos aos quais possuem elétrons em subnível d e f, a função de base LANL2DZ é viável para esse tipo de sistema.

Desenvolvido por Hay e Wadt, a LANL2DZ têm sido amplamente utilizados na química quântica, particularmente no estudo de compostos ou sistemas contendo átomos pesados. Estas funções de base foram obtidas pelo ajuste do procedimento de pseudo-orbitais com funções gaussianas (Chiodo, Russo e Sicilia, 2006).

#### **4.4.5 *Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM)***

A teoria quântica AIM (*Atoms in molecules*) foi desenvolvida a partir de 1960 durante décadas por R. Bader e seu grupo de pesquisa. É um modelo de sistemas eletrônicos moleculares e cristais nos quais os átomos e ligações de uma molécula, são expressões naturais da função de distribuição de densidade de elétrons. Uma distribuição de densidade de elétrons de uma molécula é uma distribuição de probabilidade que descreve a maneira pela qual a carga eletrônica é distribuída por todo o espaço de trajetória dos elétrons dentro do campo de força eletrostática exercido pelos núcleos dos átomos (Bader, Essen, 1984).

A QTAIM apropria-se da propriedade topológica dominante da grande maioria das distribuições de densidade de elétrons, ou seja, é a presença de máximos fortes que ocorrem

exclusivamente nos núcleos e certos elétrons dos quais estão interligados à densidade eletrônica (Kumar, Raghavendra e Subramanian, 2016). Em termos de um campo vetorial de gradiente de distribuição de densidade de elétrons, isso corresponde a um particionamento completo, sem sobreposição, de uma molécula em bacias tridimensionais que são unidas por fronteiras ou nós bidimensionais compartilhadas e chamados também de superfícies interatômicas (Kumar, Raghavendra e Subramanian, 2016).

Dentro de cada superfície interatômica, a densidade eletrônica é máxima no ponto de sela internuclear correspondente, que também se encontra no mínimo da crista entre o par correspondente de núcleos, a crista sendo definida pelo par de trajetórias de gradiente, ou caminho de ligação que se origina no ponto de sela e finaliza nos núcleos (Bader, 1990). Como os átomos na QTAIM são sempre limitados por superfícies com fluxo zero no campo vetorial de gradiente da densidade eletrônica, eles possuem algumas propriedades mecânicas quânticas únicas comparadas a outras definições do subsistema, incluindo energia cinética eletrônica exclusiva, a satisfação de um teorema virial eletrônico análogo ao molecular eletrônico e algumas propriedades variacionais interessantes (Bader, 1990).

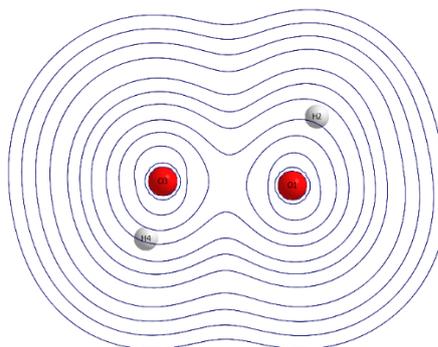
A QTAIM, fornecendo a base quântica para cada átomo em uma molécula e considera todos os conceitos relacionados da química experimental. Assim, além da definição de átomos e estrutura molecular, a QTAIM fornece a base física para o modelo de Lewis e seus conceitos químicos associados. O emparelhamento de elétrons e os conceitos associados de localização ou deslocalização eletrônica são determinados pelo valor da expressão física que representa a topologia do Laplaciano da densidade eletrônica, ou seja, o valor de  $\nabla^2\rho(r)$  (Bader, 1990).

Assim, a densidade eletrônica mensurável fornece a ligação entre os conceitos primários da química experimental e da mecânica quântica, fornecendo a previsão e a compreensão das propriedades da matéria no nível atômico (Bader, 1990).

#### **4.4.5.1 Representação**

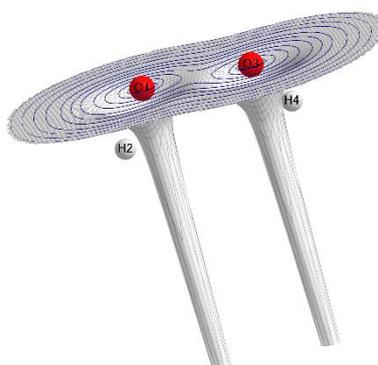
Na topologia química, a maior preocupação são com as propriedades dos campos escalares, como a função real  $\rho(r)$ . Essas propriedades são exibidas em termos globais no campo vetorial gradiente de  $\rho(r)$ . Uma análise da topologia de  $\rho(r)$  permite obter resultados a cerca de conceitos químicos relacionados aos átomos, moléculas, estruturas cristalinas e ligações (Bader, 1990). A Figura 4 representa a densidade de carga total  $\rho(r)$  no plano da molécula de peróxido de hidrogênio  $H_2O_2$ , pelo contorno das bacias.

Figura 4 - Mapa de Contorno das Bacias dos oxigênios da molécula de peróxido de hidrogênio.



Este é um quadro típico de  $\rho(r)$ , em que a distribuição é dominada pela atração eletrostática dos elétrons pelos núcleos carregados positivamente. Os máximos ocorrem nos sítios nucleares e  $\rho(r)$  decai de maneira quase esférica (Bader, 1990). A Figura 5 mostra um mapa de relevo da densidade eletrônica da região eletronegativa dos oxigênios do peróxido de hidrogênio, mostrando os máximos nos núcleos desse átomo.

Figura 5 - Mapa de Relevo da densidade eletrônica



A topologia da densidade eletrônica é dominada pelas forças de atração dos núcleos, conferindo-lhe sua característica topológica principal, um máximo local substancial na posição de cada núcleo. Uma consequência da dominância dos máximos nucleares na distribuição da densidade de elétrons é a associação de um átomo com uma região do espaço cujas fronteiras são determinadas pelo equilíbrio nas forças que os núcleos vizinhos exercem sobre os elétrons (Bader, 1990).

Um "ponto crítico" (CP) na densidade eletrônica é um ponto no espaço no qual as primeiras derivadas da densidade desaparecem, ou seja, onde o vetor zero significa que cada derivada individual no operador de gradiente, é zero e não apenas sua soma (Bader, 1990).

#### 4.4.5.2 Matriz Laplaciana e Hessiana

Uma maneira quantitativa de analisar a topologia de  $\rho(r)$  é considerar a primeira derivada, isto é, o  $\nabla(\rho)$ . Em certos pontos, chamados pontos críticos, esse gradiente desaparece. A característica desses pontos é determinada pela segunda derivada  $\nabla^2(\rho)$  e a chamada Hessiana de  $\rho$ . A Hessiana é a matriz simétrica ( $3 \times 3$ ) de derivadas secundárias parciais definida por:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{bmatrix}$$

Por meio da diagonalização desta matriz descrita acima, é possível definir os termos que não estão na diagonal para zero e obtêm-se os três eixos principais de curvatura. Esses eixos principais corresponderão aos eixos de simetria se o ponto crítico estiver em um elemento de simetria. A soma dos termos diagonais é chamada de Laplaciana de  $\rho$ ,  $\nabla^2(\rho)$  dado por:

$$\nabla^2(\rho) = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \quad (7)$$

é de fundamental importância para as análises (Bader, Essen, 1984).

#### 4.4.5.3 Definições de ponto crítico

Os pontos críticos são determinados de acordo com sua classificação ( $\omega$ ) e assinatura ( $\sigma$ ). A classificação é o número de curvaturas diferente de zero de  $r$  no ponto crítico. Um ponto crítico que tem o valor menor que 3 é matematicamente instável e desaparecerá ou se particionará sob pequenas perturbações da densidade causada pelo movimento nuclear. A presença de tal ponto crítico (com uma classificação inferior a três) indica uma mudança na topologia da densidade e, portanto, uma mudança na estrutura molecular. Por esta razão, pontos críticos menores que 3 geralmente não são encontrados em distribuições de carga de equilíbrio portanto geralmente  $\omega = 3$ . A assinatura é a soma algébrica dos sinais das curvaturas, ou seja, cada uma das três curvaturas contribui com +1 ou -1 dependendo se é uma curvatura positiva ou negativa (Bader, Essen, 1984). Existem quatro tipos de pontos críticos estáveis que possuem três autovalores diferentes de zero:

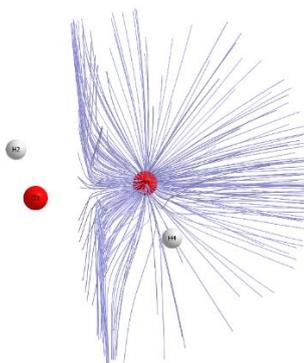
- (3,-3) Três curvaturas negativas:  $\rho$  é um máximo local
- (3,-1) Duas curvaturas negativas:  $\rho$  é um máximo no plano definido pelos correspondentes autovetores, mas é um mínimo ao longo do terceiro eixo perpendicular a este plano.
- (3,+1) Duas curvaturas positivas:  $\rho$  é um mínimo no plano definido pelos correspondentes autovetores e um máximo ao longo do terceiro eixo perpendicular a este plano.
- (3,+3) Três curvaturas são positivas:  $\rho$  é um mínimo local.

Cada tipo de ponto crítico descrito acima é identificado com um elemento de estrutura química. Sendo assim quando (3,-3) tem-se um ponto crítico nuclear (*nuclear critical point*, NCP); (3,-1) ponto crítico de ligação (*bond critical point*, BCP); (3,+1); ponto crítico de anel (*ring critical point*, RCP); e (3,+3) ponto crítico da gaiola (*cage critical point*, CCP) (Bader, Essen, 1984).

#### 4.4.5.4 O campo vetorial gradiente

Na Figura 6 tem-se uma representação do campo vetorial gradiente de  $\rho$  no plano molecular do peróxido de hidrogênio referente ao oxigênio.

Figura 6 - Caminho das Bacias gerados pela densidade eletrônica tridimensional.



As linhas de caminhos na cor azul traçam a direção do gradiente máximo de  $\rho$  ao deixar o núcleo. Para uma molécula na fase gasosa, as trajetórias geralmente terminarão no infinito. Em casos especiais, porém, eles terminarão em outro núcleo. Essas trajetórias especiais são conhecidas como trajetórias de vínculo. Esses caminhos especiais estão associados ao outro objeto topológico, o ponto crítico da ligação BCP (Bader, Essen, 1984).

Duas outras trajetórias deixam o ponto crítico e terminam no infinito. Eles fazem parte de grupo de trajetórias que definem a superfície do fluxo zero:

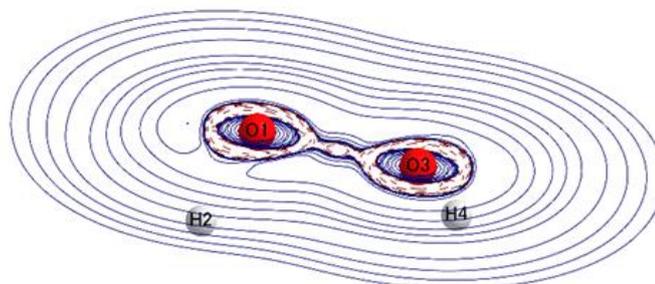
$$\nabla\rho(r) \cdot n(r) = 0 . \quad (8)$$

O produto escalar de  $\nabla\rho(r)$  com  $n(r)$  o vetor normal à superfície. Esta superfície envolve cada átomo e define um subespaço, a definição topológica quântica de um átomo em uma molécula (Bader, Essen, 1984).

#### 4.4.5.5 O Laplaciano da densidade de carga

O Laplaciano de  $\rho$ ,  $\nabla^2(\rho)$ , fornece uma medida da concentração de carga local ou depleção, valores positivos significam redução de carga local em linhas na cor azul, valores negativos significam concentração de carga local em cor vermelha que pode ser observado na Figura 7.

Figura 7 - Contornos do Laplaciano da densidade de carga dos oxigênios da molécula de peróxido de hidrogênio.



Freqüentemente mapas de  $\nabla^2(\rho)$ , também chamados de  $L$ , são desenhados, em que os contornos positivos implicam em concentrações de carga. A concentração de carga local não implica um máximo (Bader, Essen, 1984).

O Laplaciano  $\nabla^2(\rho)$  recupera a estrutura da camada dos átomos com a exceção geral dos metais de transição, pois, os efeitos da e uma camada  $N$  arbitraria, não são observados. A Laplaciana permite traçar os efeitos da ligação química na densidade de carga total. A topologia do Laplaciano  $\nabla^2(\rho)$ , fornece uma racionalização para reatividade química e formação de complexos. Quando análise é feita com metais, as áreas de redução de carga no átomo de metal são combinadas por áreas de alta concentração de carga nos ligantes ricos em elétrons como se fosse um encaixe entre átomos (Bader, Essen, 1984).

#### 4.4.5.6 Caracterização topológica de ligações químicas

É importante ressaltar que os caminhos de ligação elaborados nos cálculos não podem ser simplesmente equacionados e considerados como ligações químicas.

A utilização da teoria QTAIM requer a substituição do tipo de estrutura que considera o modelo de bola e bastão ou seus equivalentes orbitais de contribuições atômicas e sobrepostas, pelos conceitos de ligação entre átomos, assim dois átomos são ligados se os mesmos compartilham uma superfície interatômica e, conseqüentemente, são ligados por um caminho de ligação (Bader, 1990).

No entanto Bader e Essen propõem uma forma a mais de analisar o caráter de ligação/interação entre átomos. Considerou quem quando há compartilhamento de elétrons, ou seja, ligação covalente, há um alto valor da densidade eletrônica  $\rho(r)$  no ponto crítico de ligação BCP na ordem de  $10^{-1}$  u.a. e valor menor que zero do Laplaciano  $\nabla^2(\rho)$ . O valor negativo de  $\nabla^2(\rho)$  indica que há uma concentração de carga eletrônica no BCP, o que indica a natureza de interação de caráter covalente (Bader, Essen, 1984).

## 5 RESULTADOS

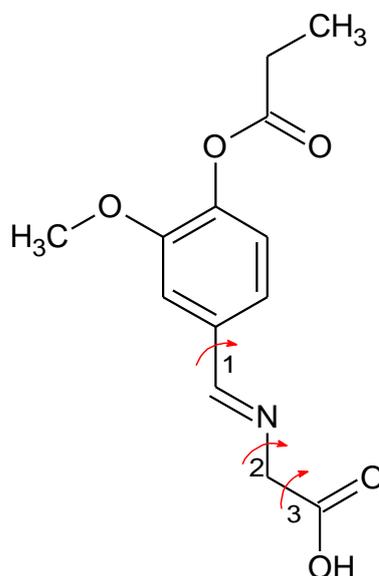
Para compreender a adsorção dos íons metálicos na matriz do polímero foi realizado um corte na estrutura do mesmo, a fim de executar um estudo mais aprofundado no monômero de forma a reduzir o tempo computacional dos cálculos. Para os cálculos iniciais foi utilizado apenas uma unidade monomérica.

Para o estudo foi realizado as seguintes análises mecânico quânticas que serão descritas no trabalho: *a*) análise conformacional, *b*) mapa de potencial eletrostático (MEP), *c*) índices de reatividade, *d*) orbitais moleculares de fronteira, *e*) interação e *f*) energias de interação *g*) cálculos em nível de QTAIM.

## 5.1 Análise Conformacional

Uma molécula pode apresentar várias conformações devido a rotações em torno de uma ligação simples, principalmente quando se trata de compostos orgânicos. A análise conformacional estuda as variações de energias envolvidas, por resultado de rotações e ângulo diedro da ligação. Dessa forma é possível elucidar o confôrmero de menor energia, e consequentemente o mais estável para a estrutura. Para o estudo do monômero foram calculados 3 diedros na região do possível sítio de interação, Figura 8. Os cálculos foram realizados em rotação de 360° com intervalos de 10°.

Figura 8 - Ângulos diedros escolhidos para análise conformacional.

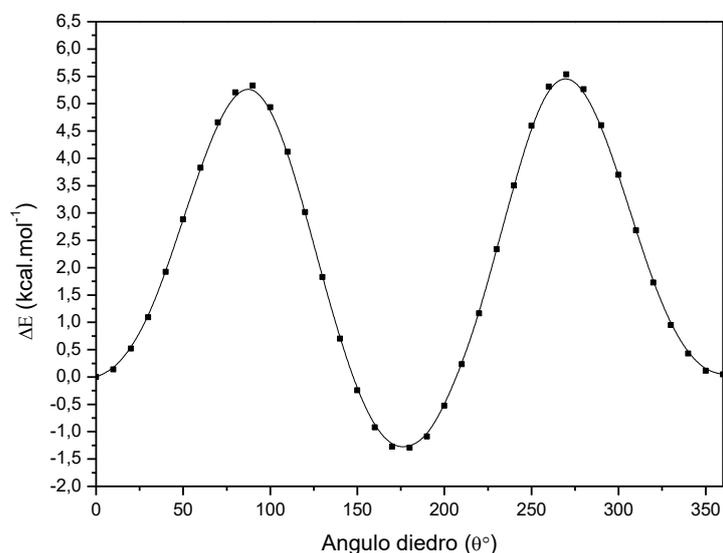


As barreiras de energia encontradas devem-se às diferenças de estabilidade termodinâmica de cada confôrmero que estão diretamente ligadas às interações intramoleculares, seja fraca ou forte, entre os grupos de átomos da molécula. Isto significa que, diferentes conformações têm diferentes estabilidades termodinâmicas, assim a uma dada temperatura existirá maior proporção das conformações mais estáveis e menor proporção das conformações menos estáveis. A análise conformacional do monômero gerou 111 estruturas e 11 conformações com energias distintas.

O primeiro diedro calculado foi entre a ligação sigma C-C do benzeno e o carbono ligado ao grupo imina. Foram encontradas 3 conformações, em que a mais estável se encontra com ângulo de 180° com energia de  $-537423,95227 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Nessa conformação os átomos

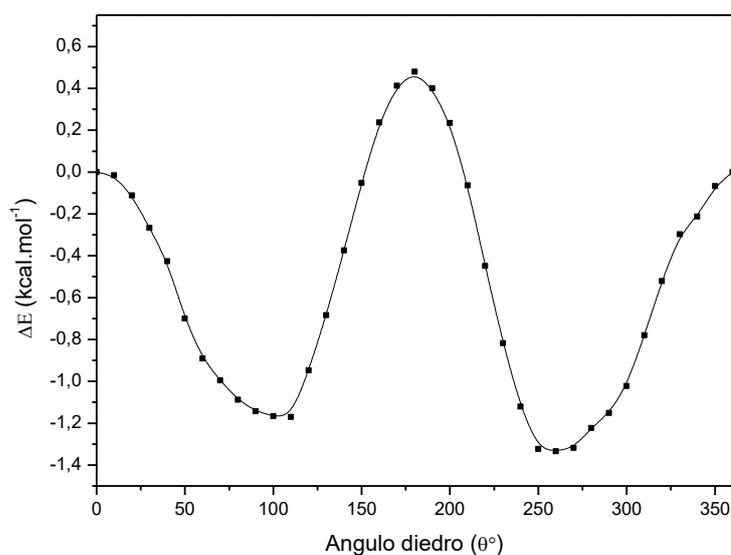
permaneceram todos no mesmo plano do anel aromático. O gráfico de variação de energia em função do ângulo da ligação pode ser observado na Figura 9.

Figura 9 - Variação de energia relativa do primeiro diedro do VMA (*Monômero Vanillin Methacrylate*).



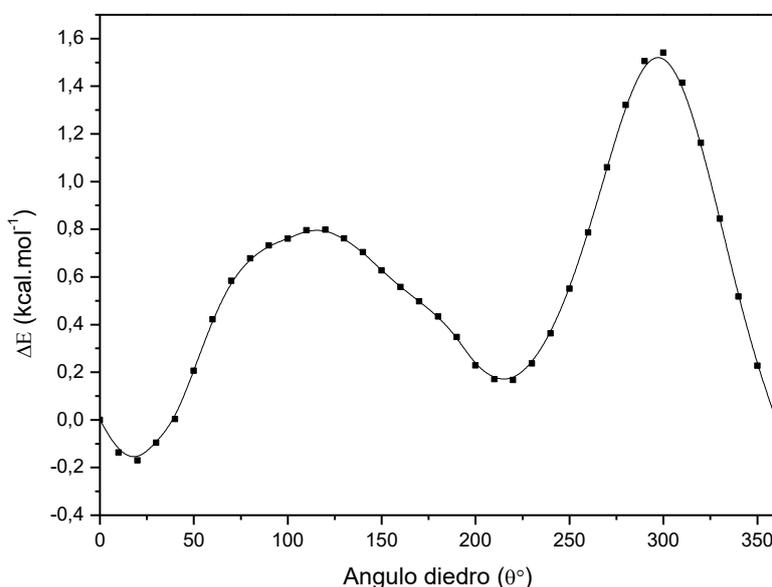
Pela rotação do diedro 2 observou-se o aparecimento de 3 conformações estáveis e a de menor energia foi estabelecida no ângulo de ligação de 260° com energia de -537422,83901 kcal mol<sup>-1</sup>. A variação de energia pelo ângulo pode ser observada na Figura 10. Na conformação mais estável se observa uma tendência do oxigênio do grupo carboxila se aproximar da base de Schiff.

Figura 10 - Variação de energia relativa do segundo diedro indicado do VMA (*Monômero Vanillin Methacrylate*).



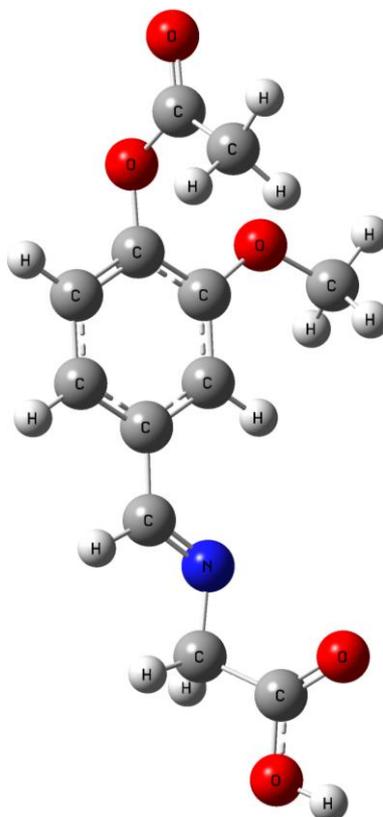
A terceira parte apropriou-se das conformações e otimizações já calculadas anteriormente. O diedro calculado ocorreu pela ligação sigma ( $\sigma$ ) entre o carbono da carboxila e o carbono ligado a imina, Figura 11, diedro 3. Foram encontradas 4 conformações, sendo a de menor energia no ângulo de diedro de  $20^\circ$  e com valor de  $-537423,974972 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Na estrutura encontrada o carbono do grupo carboxila ficou fora do plano do restante dos átomos, e para a interação com algum metal esse sítio se torna interessante pelo espaço livre para interação e redução de possíveis impedimentos estéricos.

Figura 11 - Variação de energia relativa do terceiro diedro indicado do VMA (Monômero Vanillin Methacrylate).



Após os cálculos da análise conformacional foi possível encontrar a estrutura otimizada a qual apresenta o mínimo valor de energia, conforme representado na Figura 12. Não houve a necessidade do cálculo da energia pela rotação entre a ligação (último grupo) C-O, pois o hidrogênio da hidroxila tende a ficar direcionado para o oxigênio da carbonila, estabelecendo uma ligação de hidrogênio intramolecular como interação estabilizante da conformação.

Figura 12 - Monômero Vanillin Methacrylate otimizado ao mínimo de energia.



Pelos resultados das análises conformacionais observa-se também que o anel aromático influencia diretamente na conformação do VMA, principalmente com os grupos próximos, grupo Base de Schiff, devido a influência da nuvem eletrônica gerada pelos carbonos e elétrons  $\pi$  do benzeno e pela geometria trigonal plana do grupo. Segundo (Gao, Z. *et al.*, 2015) essa planaridade aumenta as contribuições hiperconjugativas e de ressonância, mas, por outro lado pode contribuir para o aparecimento de repulsões estéricas.

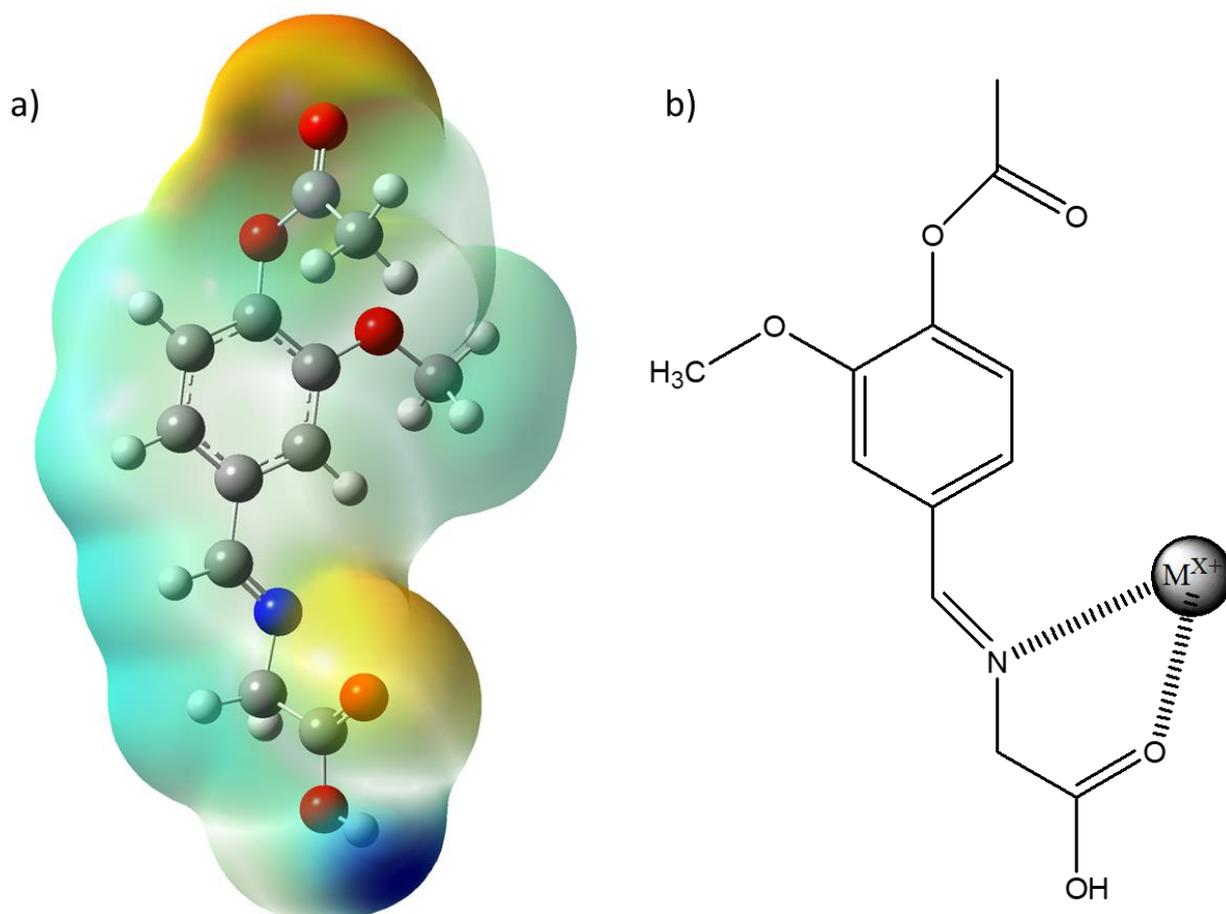
Já o grupo carboxila e hidrogênios presentes no final da cadeia sofrem pequenas rotações na busca de um arranjo de baixa energia, mesmo por apresentar alto grau de liberdade devido às ligações sigma  $\sigma$  presentes, pois prevalece os efeitos estéricos. Estes surgem devido interações, seja eletrônica, nuclear ou até mesmo entre elétron-núcleo de átomos ou nuvens eletrônicas próximas.

## 5.2 Mapa de Potencial Eletrostático (MEP)

O mapa de potencial eletrostático (*Molecular Electrostatic Potential* – MEP) é uma propriedade muito útil, pois fornece informações acerca da reatividade local das moléculas em estudo, por conta da densidade de elétrons presente. Por meio da análise desses mapas é possível prever possíveis sítios ou até mesmo a direção do comportamento de uma dada reação ou formação de um complexo molecular, além de indicar uma hipótese de polaridade em diferentes regiões (Hakiri *et al.*, 2018).

Assim, regiões no mapa que apresente coloração em tons de azul são referentes a regiões de densidade de carga parcial positiva enquanto regiões em tons avermelhados refere-se a locais com densidade de carga negativa. A Figura 13 a) demonstra o MEP do monômero bem como as colorações referentes a densidade de carga

Figura 13 - a) Mapa de potencial eletrostático do VMA. b) Representação da estrutura do VMA interagindo com metal.



No monômero é possível observar a presença de duas regiões com alta densidade de carga positiva, todas evidenciadas pelo hidrogênio dos grupos hidroxilas. Esta densidade de carga ocorre devido ao efeito indutivo retirador de elétrons presente no átomo do oxigênio que é muito eletronegativo.

As regiões de interesse para adsorção de metais devem apresentar coloração vermelha, ou seja, densidade de carga negativa, justamente para haver uma interação efetiva com os cátions metálicos, que por sua vez apresentam cargas positivas. Duas regiões apresentam esse quesito, no entanto devemos desconsiderar a região superior do polímero, pois a mesma estará conjugada com o restante das unidades monoméricas. Então na parte superior a interação com os íons metálicos será menos favorável em função do impedimento estérico que os outros grupos podem interferir.

Já na parte inferior do monômero o grupo imina e carboxila, compõe a outra região de interesse, concentram alta densidade de carga negativa por conta dos átomos de oxigênio e nitrogênio que são muito eletronegativos e assim susceptíveis a reações ou interações que envolvam eletrófilos. Outra região que merece atenção é o núcleo benzênico que apesar de não apresentar coloração avermelhada com muita evidencia por conta de hidrogênios do anel aromático, pode apresentar capacidade de interagir com os metais pela nuvem eletrônica gerada pelos orbitais  $sp^2$ . Assim com base no estudo do MEP é possível inferir o possível sítio de interação do monômero com o cátion metálico conforme a Figura 13 b).

### 5.3 Estudo da Teoria de Pearson HSAB – Hard And Soft Acid And Bases

Espécies de cargas opostas, tendem a se polarizar com diferentes facilidades devido sua nuvem eletrônica. Ralph Pearson definiu tais espécies como dura ou mole. Quando a nuvem eletrônica é facilmente polarizada considera-se uma espécie mole, e quando há uma dificuldade de polarização a mesma pode ser considerada dura. Neste contexto Pearson enunciou: "ácidos macios preferem bases macias, ácidos duros preferem bases duras" (Pearson, 1968).

No entanto, com a teoria dos orbitais moleculares de fronteira, pode-se atribuir que uma grande diferença entre o orbital ocupado de maior energia, e o orbital molecular desocupado de menor energia, define-se como espécie dura, e se a mesma variação de energia for mínima, considera-se a espécie mole. Essas propriedades podem ser calculadas utilizando a equação 9

$$\eta = \frac{1}{2}(E_L - E_H). \quad (9)$$

Embora os autores tenham utilizado em seus cálculos a aproximação da diferença finita, em que  $E_L$  e  $E_H$  correspondem a energia do LUMO e HOMO, respectivamente, os resultados se comportam como o esperado. O princípio da dureza/moleza foi utilizado no presente estudo para encontrar qual íon metálico interage mais favoravelmente com o monômero. A tabela abaixo mostra os valores de HOMO e LUMO das espécies, bem como, os cálculos de dureza e moleza.

Tabela 2 - Energias dos orbitais HOMO e LUMO, Dureza e Moleza obtidos para o monômero e para os íons metálico. Os cálculos foram realizados usando o método wb97xd com função de base 6-31+G(d,p) para os átomos C, O, H, N e Função de base LANL2DZ para os íons metálicos. Dados em eV.

Espécie	HOMO	LUMO	Dureza ( $\eta$ )	Moleza ( $s$ )
<b>Monômero</b>	-0,31364	-0,002	0,15582	6,417661
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	-0,69465	-0,00238	0,346135	2,889046
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	-0,25869	0,05612	0,157405	6,353038
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	-0,66395	0,0116	0,337775	2,960551
<b>Cr<sup>3+</sup></b>	-0,611	-0,37643	0,117285	8,52624
<b>Hg<sup>2+</sup></b>	-0,60018	-0,03307	0,283555	3,526653
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	-0,594	-0,04426	0,27487	3,638083

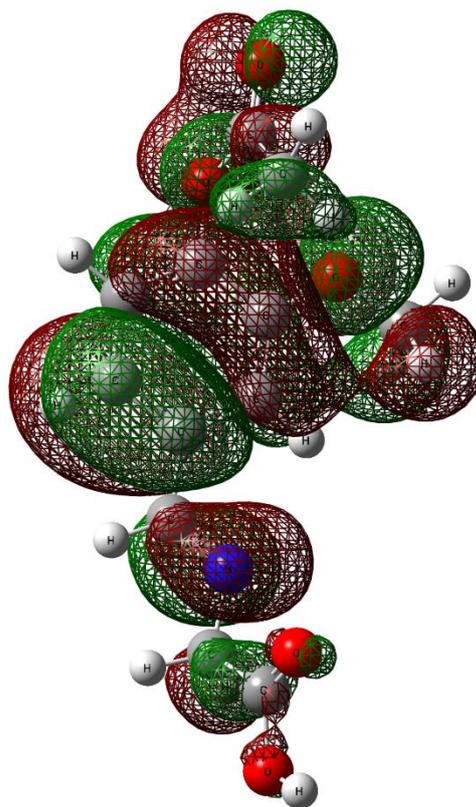
Após analisar os resultados encontrados foi possível considerar que o monômero é um composto relativamente mole. Tal fato se deve às regiões que realizam ressonância, como o anel aromático, juntamente com os grupos carboxila e imina, ao qual é responsável pela maior

dispersão dos elétrons pela estrutura, gerando um aumento da moleza. Para os metais, os íons cromo III e cobre II, foram os que apresentaram maior moleza e o cádmio II e zinco II apresentaram maior dureza. Então pelos cálculos de  $s$  pode-se inferir que os íon  $\text{Cu}^{2+}$ , por apresentar moleza próximo do valor do monômero tende a ter uma interação favorável segundo a teoria de Pearson, já o  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  apresentaram valores mais distantes, o que indica para adsorção com o monômero menos adequada.

### Representação Gráfica Dos Orbitais De Fronteira

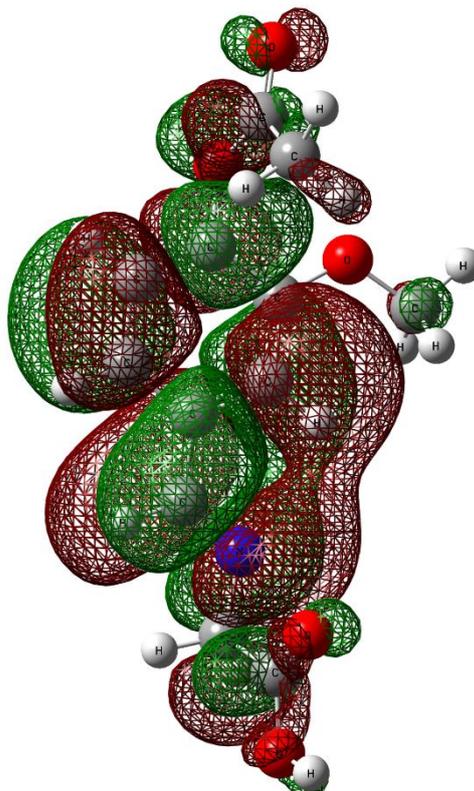
A disposição dos orbitais de fronteira HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) é uma importante ferramenta na análise qualitativa da possibilidade de ocorrer algum tipo de interação, além de poder prever a reatividade e estabilidade dos complexos. Os diagramas de contorno dos orbitais HOMO e LUMO do monômero foram calculados e estão representados nas Figuras 14 e 15.

Figura 14 - Representação Gráfica do HOMO para o monômero VMA.



O HOMO da molécula mostra uma deslocalização de orbitais  $\pi$  mais acentuada sobre o anel aromático e também sobre o grupo de base de Schiff. Observa-se também uma pequena densidade sobre a ligação C=O do grupo carboxila. Neste sentido é possível prever que o anel aromático pode estabelecer interação e também o grupo imina.

Figura 15 - Representação Gráfica do LUMO para o monômero VMA.



Ao se observar a Figura 15, constata-se que o LUMO do monômero localiza-se bem distribuído por quase toda a molécula com boa parte ocupando anel aromático além dos grupos imina e carboxila. Em geral, quanto maior for a região de interação entre os orbitais na formação da ligação, mais forte ela será. Assim, fatores como distância de ligação, eletronegatividades dos átomos envolvidas na ligação e geometria de interação entre os orbitais terão influência na força de ligação (Pereira *et al.*, 2016).

Logo, é importante fazer a análise dos orbitais de fronteira dos adsorbatos, nesse caso os íons metálicos, para compreender a geometria e qual tipo de orbital estão envolvidos para o estudo. As Figuras 16 e 17 trazem a representação dos HOMO's e LUMO's dessas espécies.

Figura 16 - Representação Gráfica dos Orbitais HOMO e LUMO para os íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .

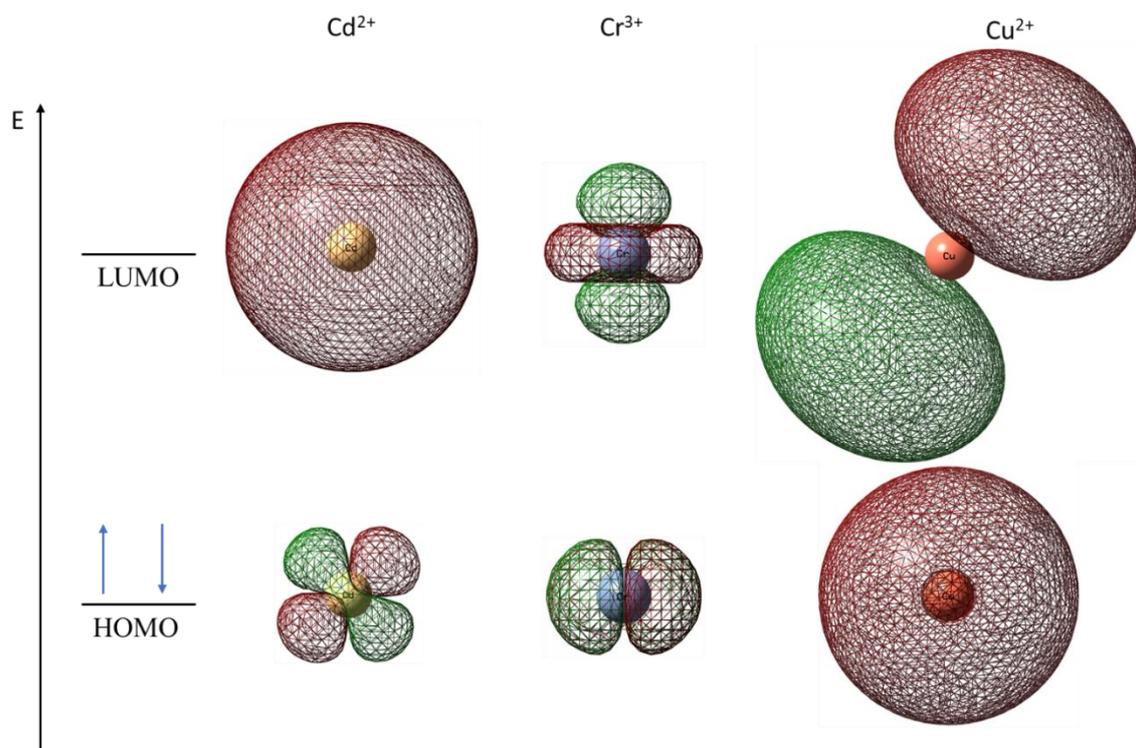
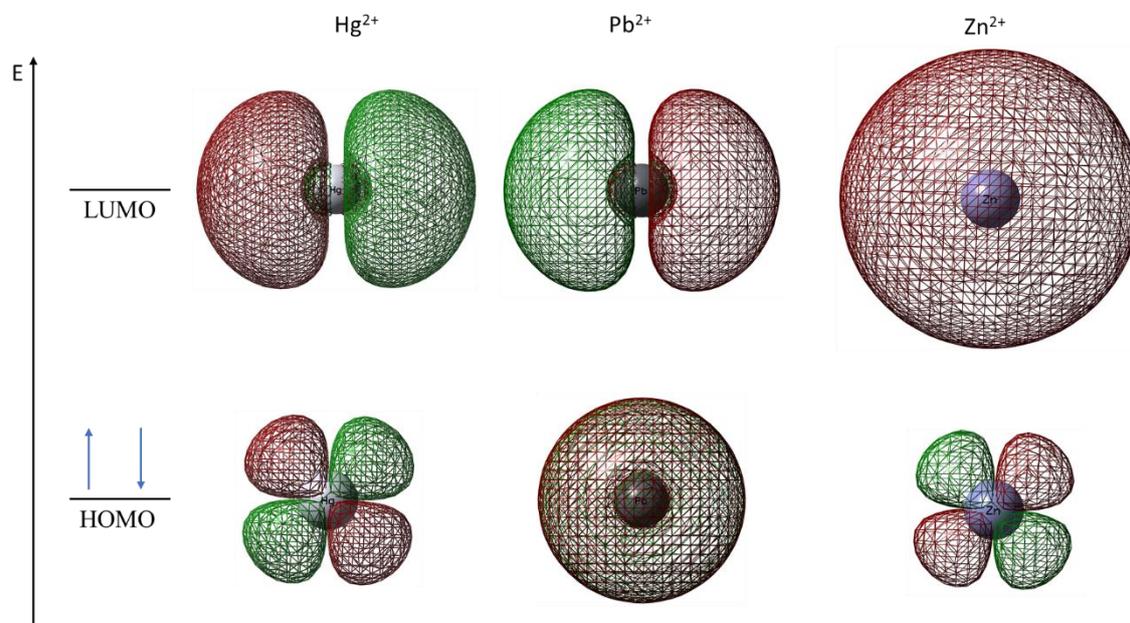


Figura 17 - Representação Gráfica dos Orbitais HOMO e LUMO para os íons metálicos  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .



Quanto a sobreposição de orbitais para realizar a interação de adsorção sabe-se que a contribuição de cada átomo ligante é diferente para a construção do orbital molecular.

Geralmente o elemento que apresenta maior eletronegatividade tem maior colaboração, assim o acréscimo da densidade de probabilidade recai mais sobre os átomos de nitrogênio e oxigênio do adsorvente, e dessa maneira os orbitais moleculares terão menor caráter do íon metálico por serem menos eletronegativos, no entanto seu estudo e geometria auxilia no entendimento de suas respectivas reatividades.

Os HOMO's do cádmio, mercúrio e zinco apresentam geometria de orbital d, exibem um menor volume de região. Os orbitais ocupado de maior energia do chumbo e cobre já são característicos de orbitais s, e apresentam um volume maior, frente aos outros. O HOMO do cromo, apesar de ser do tipo p, apresentam baixo volume de região em que se há alta probabilidade de se encontrar elétron.

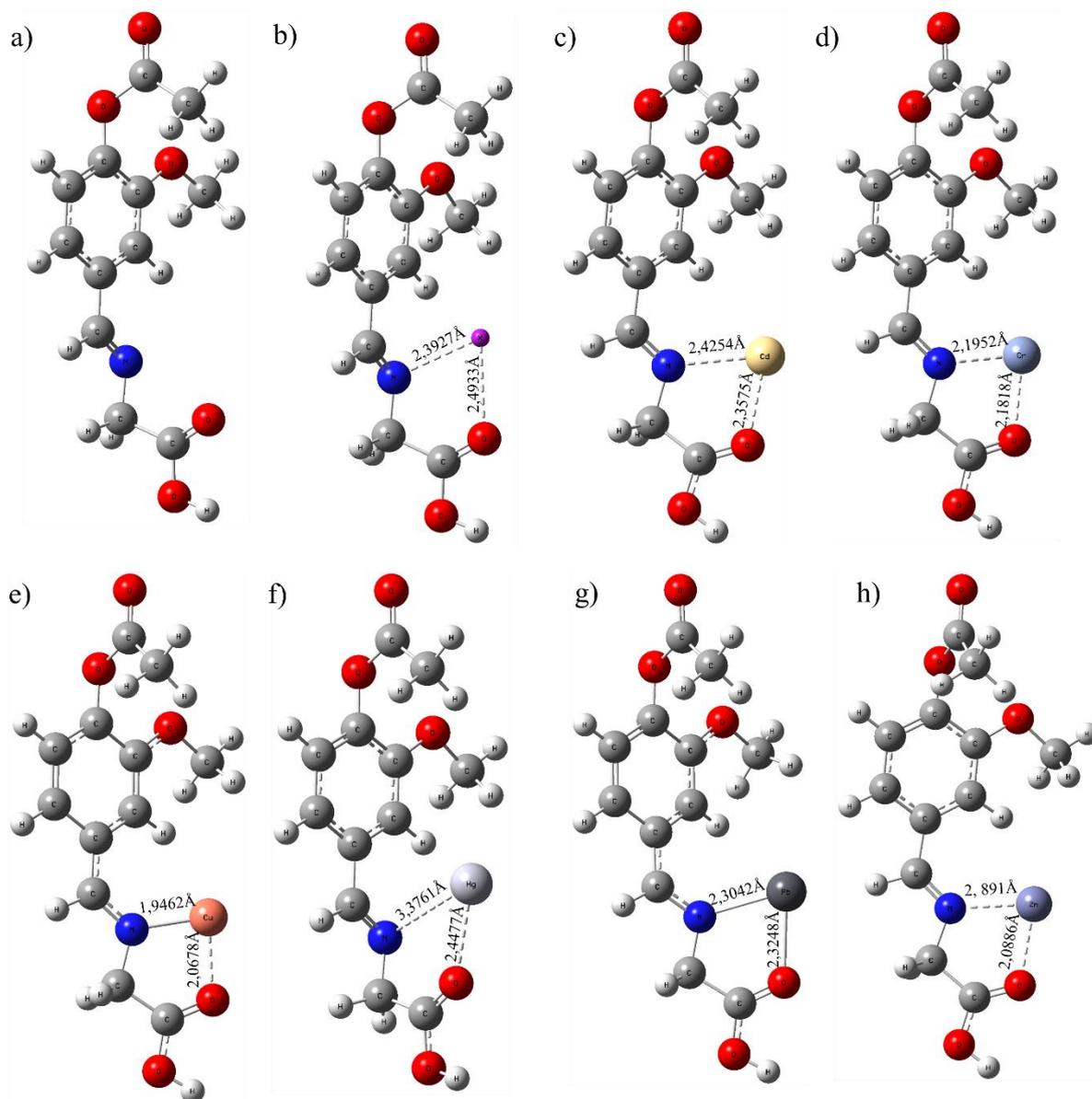
Quanto ao LUMO dos íons metálicos, apenas o cromo possui em orbital d, do tipo  $dz^2$ . O mercúrio, chumbo e cobre possuem orbital do tipo p, com destaque para o cobre, pelo alto volume apresentado, o que facilita melhor a interação com outras espécies. Zinco e cádmio, apresentam também orbital de grande volume, do tipo s.

## 5.4 Interação

A adsorção como sendo a interação de átomos, íons ou moléculas com uma superfície, envolve variações de energias causadas pelas estabilidades eletrônicas das espécies. Há basicamente duas categorias, a fisissorção e a quimissorção. A primeira envolve interações mais fracas (abaixo de  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) de polarização do adsorbato e do adsorvente, o qual na maioria dos casos não há transferência de carga nem modificação da superfície, é exotérmica, pois a espécie perde energia ao interagir com a superfície, e é reversível. Mesmo envolvendo energias menores, pode haver interações de longo alcance. A quimissorção envolve energias maiores (acima de  $20 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), pode haver formação de ligação química entre o adsorbato e o substrato, nesse caso o processo é irreversível e ocorre em sítios específicos (Nascimento, 2014).

Existem alguns fatores que são responsáveis pela adsorção tais como: o comprimento das moléculas, a distorção assimétrica das espécies e a influência que cada metal pode ter de acordo com suas características. Foram realizadas adsorções somente com a parte que se mostrou mais carregada negativamente da molécula, ou seja, próximo da Base de Schiff e do grupo carboxila. A Figura 18 representa o monômero otimizado isolado, a posição inicial de cada íon antes da otimização e as estrutura otimizadas do monômero após a interação.

Figura 18 - a) Monômero b) interação com íon arbitrário c) interação com  $\text{Cd}^{2+}$  d) interação com  $\text{Cr}^{3+}$  e) interação com  $\text{Cu}^{2+}$  f) interação com  $\text{Hg}^{2+}$  g) interação com  $\text{Pb}^{2+}$  h) interação com  $\text{Zn}^{2+}$



Ao analisar a Figura 18, observou-se que a presença do íon metálico pôde gerar distorções na estrutura, devido principalmente às forças de atração ou repulsão eletrostática envolvidas. Apesar dos metais serem todos, inicialmente, colocados na mesma posição, após os cálculos de interação alguns deles resultaram em diferentes comportamentos devido às energias envolvidas. No entanto somente após analisar as energias dos processos é possível elucidar a relação entre as espécies. As energias de interação foram calculadas e encontram-se representadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Variação das Energias de interação e energia de Gibbs dos complexos formados com íon metálico pelo método WB97XD/6-31+G(d,p)/LANL2DZ

<b>Espécie Química</b>	<b><math>\Delta E</math> (kcal.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Delta G</math> (kcal.mol<sup>-1</sup>)</b>
<b>Complexo com Cd<sup>2+</sup></b>	-5,46058	2,99761
<b>Complexo com Cr<sup>3+</sup></b>	-177,38689	-169,30582
<b>Complexo com Cu<sup>2+</sup></b>	-200,31860	-191,0848
<b>Complexo com Hg<sup>2+</sup></b>	-3,288777	5,77434
<b>Complexo com Pb<sup>2+</sup></b>	-29,22357	-24,37159
<b>Complexo com Zn<sup>2+</sup></b>	-0,13742	9,08947

O primeiro íon metálico analisado foi o Cd<sup>2+</sup>, o qual os resultados obtidos demonstraram que o íon possui boa interação com os grupos imina e carbonila. O item c da Figura 18 exibe a estrutura otimizada e os parâmetros geométricos do átomo de cádmio adsorvido na superfície do polímero. Pode-se observar que a distância de equilíbrio entre o átomo de cádmio e os grupos descritos foi de cerca de 2,4254 Å com o N e 2,3575 Å com o O da carbonila, e a energia de adsorção calculada foi de -5,4605 kcal mol<sup>-1</sup>, o que demonstra uma interação do tipo fisissorção que é considerada relativamente fraca e que pode ser atribuída às forças de Van der Waalls.

O íon Cu<sup>2+</sup> formou uma ligação com o grupo imina, com distância de ligação de 1,9462 Å. Foi a menor distância de interação observada entre adsorbatos e adsorvente. A energia calculada foi de -200,3186 kcal mol<sup>-1</sup>, característica de formação de ligação química, e adsorção do tipo quimissorção. A energia de adsorção encontrada para o Cr<sup>3+</sup> foi de aproximadamente -177,38 kcal.mol<sup>-1</sup>, e aproximou do sítio de adsorção cerca de 2,19 Å do N e 2,18 Å do oxigênio. Apesar de ser o íon com menor raio atômico, o cobre (II) ainda obteve menores distâncias de interação. Assim podemos constatar que o polímero é um ótimo adsorvente para os íons de cobre e cromo. Energias de interação altas, que são característica de quimissorção, possivelmente envolveu a troca ou compartilhamento de elétrons entre o íon e a superfície do adsorvente. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção.

Já o íon  $\text{Hg}^{2+}$  foi o que mais distanciou-se dos grupos negativos estabelecendo-se a uma distância de 3,3761 Å do nitrogênio e 2,4477 Å do oxigênio com energia de  $-0,59 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . A energia encontrada é a mais fraca e a distância de ligação é geralmente muito maior do que aquela em que a molécula é quimicamente absorvida, além disso observou-se uma aproximação do íon com o anel aromático. Essa aproximação pode indicar a presença de interações dispersivas de longo alcance que desempenham um papel mais proeminente neste caso.

Para o íon  $\text{Pb}^{2+}$  a representação da interação estabeleceu ligação química tanto com o nitrogênio do grupo imina quanto com o oxigênio do grupo carboxila com valores de distâncias de 2,3042 Å e 2,3248 Å respectivamente e o valor de energia encontrado foi de  $-29.22 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , um valor de variação de energia encontrada pelos cálculos relativamente alto, visto o peso atômico do átomo de chumbo.

E por último, o íon zinco II teve comportamento similar ao cádmio, em que a distância de equilíbrio para os locais adsorventes foram de 2,8902 Å com o nitrogênio e 2,0886 Å com o oxigênio, com energia de  $-0,13742 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , característica de fissorção. O íon não estabeleceu nenhuma modificação notável na estrutura do monômero característica de uma interação fraca.

O grupo imina se mostrou um ótimo sítio de adsorção, pois, age como uma base de Lewis, ao qual tem boa capacidade de doar elétrons para os eletrófilos, nesse caso, os íons metálicos. A proximidade com o anel aromático aumenta essa propriedade visto que esse grupo pode atuar como um doador de elétrons acrescentando o efeito indutivo de forma a gerar um acúmulo de densidade de carga ao redor da interface do nitrogênio.

Uma outra forma de predizer a formação de complexos entre as bases do polímero e os íons metálicos é uma análise da frequência vibracional das ligações ou interações envolvidas no sistema. Apesar de o espectro do infravermelho ser uma importante técnica para a caracterização de substâncias, a utilização para confirmar a quelação do metal pelo valores do estiramento ou deformação é uma ferramenta útil para esse tipo de análise. A Tabela 4 traz as distâncias de interação/ligação em Å (ångström) e os valores das frequências em número de onda.

Tabela 4 - Distâncias de interação calculadas (em Å) e frequências vibracionais (em  $\text{cm}^{-1}$ ) do Monômero de Vanilina Metacrilato e dos complexos formados.

Complexo	Posição de interação	Comprimento de ligação/interação (Å)	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )
VMA	-	-	C=N/1974,84
	-	-	C=O/1775,82
VMA-Cádmio	N-Cd <sup>2+</sup>	2,4254	C=N/1845,65
	O-Cd <sup>2+</sup>	2,3575	C=O/1735,58
VMA-Cromo	N-Cr <sup>3+</sup>	2,1952	C=N/1907,98
	O-Cr <sup>3+</sup>	2,1818	C=O/1720,58
VMA-Cobre	N-Cu <sup>2+</sup>	1,9462	C=N
	O-Cu <sup>2+</sup>	2,0678	C=O/1699,04
VMA-Mercúrio	N-Hg <sup>2+</sup>	3,3761	C=N/1856,77
	O-Hg <sup>2+</sup>	2,4477	C=O/1755,81
VMA-Chumbo	N-Pb <sup>2+</sup>	2,3042	C=N/1727,31
	O-Pb <sup>2+</sup>	2,3248	C=O/1683,34
VMA-Zinco	N-Zn <sup>2+</sup>	2,8902	C=N/1911,16
	O-Zn <sup>2+</sup>	2,0886	C=O/1723,22

De acordo com os dados apresentados, observa-se que as frequências vibracionais de estiramento C=O e C=N, das ligações envolvidas na interação diminuíram. Este fato confirma a ocorrência da interação com o metal. Observa-se também que o pico da dupla ligação C=N para a interação com o Cu<sup>2+</sup> desapareceu, tal fato ocorreu por conta da redução no valor de frequência, ao qual pode ter sido sobreposto por outros picos, como confirmado no trabalho de Zhang, 2017.

É importante ressaltar que nos cálculos de frequência indicados foi utilizado fator de escala de 0,952 para corrigir o erro associado ao método, além disso, nenhuma frequência negativa foi encontrada nos cálculos.

## 5.5 Análise QTAIM

A teoria QTAIM é uma ferramenta cada vez mais utilizada para visualizar o caráter das interações químicas, incluindo as não covalentes. Os valores dos parâmetros topológicos: densidade eletrônica  $\rho(r)$ , Laplaciana da densidade eletrônica  $\nabla^2\rho(r)$ , energia do ponto crítico

de ligação  $H(r)$ , energia cinética  $G(r)$  e energia potencial  $V(r)$  para as interações dos complexos estão representados na Tabela 5.

Tabela - 5 Parâmetros topológicos calculados em unidades atômicas (u.a) nos BCPs das interações.

Complexo	Posição		$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$G(r)$	$V(r)$	$H(r)$
	de	interação					
VMA- Cádmio	N-Cd <sup>2+</sup>		0,049753	0,185806	0,043748	-0,046465	-0,002717
	O-Cd <sup>2+</sup>		0,045888	0,205594	0,046552	-0,047051	-0,000499
VMA- Cromo	N-Cr <sup>3+</sup>						
	O-Cr <sup>3+</sup>		0,063768	0,336225	0,084557	-0,085222	-0,000665
VMA- Cobre	N-Cu <sup>2+</sup>		0,092915	0,56213	0,150602	-0,160672	-0,01007
	O-Cu <sup>2+</sup>		0,061118	0,431308	0,099485	-0,091142	0,008343
VMA- Mercúrio	N-Hg <sup>2+</sup>		0,048282	0,16991	0,040503	-0,044549	-0,004046
	O-Hg <sup>2+</sup>		0,034861	0,132624	0,030981	-0,032085	-0,001104
VMA- Chumbo	N-Pb <sup>2+</sup>		0,058746	0,180352	0,020376	-0,027221	-0,006845
	O-Pb <sup>2+</sup>		0,06333	0,267194	0,02996	-0,033846	-0,003886
VMA- Zinco	N-Zn <sup>2+</sup>		0,015332	0,030329	0,008109	-0,008867	-0,000758
	O-Zn <sup>2+</sup>		0,055803	0,274044	0,061577	-0,06834	-0,006763

Quanto maior for o valor da densidade eletrônica  $\rho(r)$  no BCP maior a deverá ser a força de interação (SOLIMAN, et al, 2018). Os valores calculados mostram que o íon Cu<sup>2+</sup> interage de forma mais efetiva com a matriz, pois apresentou o maior valor de  $\rho(r)$  para o sítio de interação do íon com o nitrogênio e também um valor alto para a interação com o oxigênio. O chumbo mostrou também altos valores densidade eletrônica, tanto com o grupo amina como o grupo carbonila, o que confirma os valores de energias encontrados na Tabela 3.

Já para a análise da natureza de ligação/interação deve-se atentar aos valores da Laplaciana da densidade eletrônica. Quando o  $\nabla^2\rho(r)$  for menor que 0 (zero) indica presença de ligações covalentes já para valores de  $\nabla^2\rho(r)$  maiores que 0 (zero) aponta para ligações não covalentes. De acordo com os resultados encontrados de  $\nabla^2\rho(r)$  constata-se que as interações são todas não covalentes, ou seja,  $\nabla^2\rho > 0$ . O caráter da interação, deve-se observar tanto para os valores da Laplaciana quanto da Energia Total  $H(r)$  do sistema. Considera-se que para valores de  $\nabla^2\rho(r)$  e da energia total  $H(r)$  positivos o caráter da interação é eletrostática, e para

valores de  $\nabla^2\rho(r)$  positivo e  $H(r)$  negativo as interações são parcialmente covalentes. Os resultados mostram que praticamente todas as interações possuem  $\nabla^2\rho(r)$  positivo e  $H(r)$  positivo, portanto caráter eletrostático, com exceção da interação entre o oxigênio da carbonila e o  $\text{Cu}^{2+}$ , contudo, caráter parcialmente covalente. Os cálculos em nível da QTAIM não identificaram a ligação/interação entre o nitrogênio do grupo imina e o íon  $\text{Cr}^{3+}$ , assim não possível classificá-la.

As energias de interação nos BCPs podem também ser estimadas pela relação  $E_{\text{int}} = V(r)/2$  (Espinosa, *et al*, 2002; Soliman, *et al*, 2018). Pelos resultados, Tabela 5, é possível inferir que a QTAIM mostra a mesma tendência que a encontrada na energia de interação eletrônica calculada pela Equação 1, confirmando o resultado já obtido.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio dos cálculos DFT empregados em nível WB97XD/6-31+G(d,p)/LANL2DZ foi possível realizar o estudo da adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  no monômero metacrilado derivado da Vanilina. Por meio das análises de MEP, índice de reatividade e orbitais de fronteira foi possível identificar o sítio de adsorção esse que ocorre no grupo imina e carbonila do monômero.

Verificou-se que não houve modificação da estrutura do adsorvente após o processo de adsorção, no entanto, dependendo do íon metálico, é visto que a molécula sofre pequenas reorientações por conta da presença da espécie, o que não é suficiente para alterar a estrutura, como foi o caso do  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Os resultados confirmam que o grupo base de Schiff é um ótimo ligante para os metais devido ao aumento da densidade de carga do nitrogênio, comparado ao oxigênio. Alguns metais demonstram valores de energias de ligação inferiores, como o caso do cádmio e mercúrio, tal comportamento é um indicativo de que a interação de adsorção foi regida por interações de longo alcance associadas às forças de Van der Waals.

As análises em nível QTAIM confirmaram por meio valor de densidade eletrônica  $\rho(r)$  a força de interação do polímero com os íons metálicos que condizem com os cálculos de energia de interação. Além disso, os cálculos permitiram afirmar a natureza das interações entre a matriz e os íons metálicos, em que se observou que quase todas as interações são de caráter eletrostático.

A vanilina metacrilada mostrou ser um adsorvente adequado e promissor principalmente para os metais: chumbo, cobre e cromo, devido sua eficiência no processo, e estabilidade mesmo após o processo de adsorção. Já para os metais: cádmio, mercúrio e zinco, de acordo com os valores da energia de Gibbs, o processo de adsorção pode ser considerado não espontâneo.

Dessa forma, todo o tratamento computacional descrito no trabalho, demonstrou ser capaz de fornecer informações necessárias para entender os mecanismos envolvidos, a localização dos possíveis sítios, determinar a conformação mais estável, e compreender de forma geral os processos envolvidos na interação das espécies estudadas. Assim, a metodologia seguida pode ser utilizada na predição de aplicabilidades de outros sistemas, envolvendo outros materiais e diferentes íons metálicos.

## 6.1 Contribuições Da Dissertação

Durante o período da execução e estudo no Programa de Pós-Graduação em Química foi possível a participação em eventos científicos e a produção de artigos científicos. Dentre os eventos científicos, publicações e submissões tem-se:

Estudo teórico das propriedades eletrônicas e estruturais da adsorção de íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  com a matriz de vanilina. I CTQui – 1º Congresso Tocantinense de Química, 29 a 31 de Agosto de 2018, Gurupi – TO – Brasil. Premiado em 2º Lugar:

Estudo Teórico Das Propriedades Eletrônicas E Estruturais Da Adsorção Do Íon Metálico  $\text{Hg}^{2+}$  com A Matriz De Vanilina. 4ª Semana Integrada De Ciência E Tecnologia De Gurupi de 17 a 19 de Outubro. Premiado em 3º Lugar:

Participação na Organização do “1 Ciclo de Palestras do Programa de Pós-Graduação em Química”; UFT, câmpus de Gurupi/TO;

Participação do Curso: Curso de Redação científica para discentes da graduação e pós-graduação da UFT, câmpus de Gurupi/TO;

Estudo Teórico Das Barreiras Rotacionais Interna Dos Etanos Substituído Por Flúor, Cloro, Bromo E Iodo. Submetido e aprovado no Edital N° 064/2018 Propesq Chamada Pública Para Auxílio De Tradução E/Ou Publicação De Artigos Científicos. Artigo em fase de submissão.

Artigo: DFT Study Of The Application Of Polymers Cellulose And Cellulose Acetate For Adsorption Of Metal Ions ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ ) Potentially Toxic. Submissão em 17 de março de 2019. Revista: Polymer Bulletin.

Artigo: A DFT based analysis of adsorption of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ , on vanillin monomer: a study of the removal of metal ions from effluents. Submissão em 26 de abril de 2019. Journal: Science of the Total Environment.

## 7 REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, N. H. *et al.* Solid matrices for fabrication of magnetic iron oxide nanocomposites: Synthesis, properties, and application for the adsorption of heavy metal ions and dyes. **Composites Part B: Engineering**, v. 162, p. 538–568, 1 abr. 2019.
- ALCÁCER, L. *Introdução à Química Quântica Computacional*. Lisboa: IST Press. 2007.
- ALFREDSSON, M.; HERMANSSON, K. Hartree–Fock and DFT calculations of quadrupole coupling constants in water clusters and ice. **Chemical Physics**, v. 242, n. 2, p. 161–175, 1 abr. 1999.
- ALI, S. A.; AL HAMOUZ, O. C. S.; HASSAN, N. M. Novel cross-linked polymers having pH-responsive amino acid residues for the removal of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution at low concentrations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 248–249, p. 47–58, mar. 2013.
- ALMEIDA, A. R. R. P. *et al.* Volatility and thermodynamic stability of vanillin. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 128, p. 45–54, 1 jan. 2019.
- AMARASEKARA, A. S.; WIREDU, B.; RAZZAQ, A. Vanillin based polymers: I. An electrochemical route to polyvanillin. **Green Chemistry**, v. 14, n. 9, p. 2395, 2012.
- ATKINS, P. W. e FRIEDMAN, R. S. **Molecular Quantum Mechanics**. 3a edição. Oxford: Oxford University Press, 2006.
- BADER, R.; **Atoms in Molecules: A Quantum Theory**. 1<sup>th</sup> ed. Oxford Univ. Press. Oxford, 1990.
- BADER, R.F.W. AND ESSEN H.; **The Characterization of Atomic Interactions**, J. Chem. Phys. 1984, 80, 1943-1960.
- BLINDER, S. M. Chapter 1 - Introduction to the Hartree-Fock method. *In*: BLINDER, S. M.; HOUSE, J. E. (Eds.). **Mathematical Physics in Theoretical Chemistry**. Developments in Physical & Theoretical Chemistry. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 1–30.
- BRASIL, Resolução CONAMA n°357, de 17 de março de 2011. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Publicado no D.O.U.
- CALBOREAN, A.; GRAUR, F.; BINTINTAN, V. DFT study of Zn<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> BCP8 bridled porphyrins: Theoretical correlations. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1099, p. 29–35, 1 jan. 2017.
- CEGŁOWSKI, M.; SCHROEDER, G. Removal of heavy metal ions with the use of chelating polymers obtained by grafting pyridine–pyrazole ligands onto polymethylhydrosiloxane. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 885–893, jan. 2015a.
- CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; MATTOS, C. R. S. Thermodynamics of the Cu(II) adsorption on thin vanillin-modified chitosan membranes. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 38, n. 9, p. 1092–1099, set. 2006.

CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 44, p. 6615–6620, 28 nov. 2008.

CHALMARDI, G. B. *et al.* A new Schiff-base as fluorescent chemosensor for selective detection of Cr<sup>3+</sup>: An experimental and theoretical study. **Tetrahedron**, v. 74, n. 18, p. 2251–2260, 3 maio 2018.

CHIODO, S.; RUSSO, N.; SICILIA, E. LANL2DZ basis sets recontracted in the framework of density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 10, p. 104107, 11 set. 2006.

CLEMENTI, E.; HOFMANN, D. W. M. Coulomb-hole-Hartree-Fock functional for molecular systems. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 330, n. 1, p. 17–31, 10 jan. 1995.

COCHRANE, E. L. *et al.* A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 198–206, set. 2006.

COWEN, T.; KARIM, K.; PILETSKY, S. Computational approaches in the design of synthetic receptors – A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 936, p. 62–74, 14 set. 2016.

ERBAHAR, D.; EMÜL, Y.; AÇIKGÖZ, M. Analysis of paramagnetic 3d ions (Cr<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup>) centers in fluoroelpasolite Cs<sub>2</sub>NaGaF<sub>6</sub> crystal by both DFT and SPM calculations. **Chemical Physics**, v. 501, p. 93–100, 14 fev. 2018.

ERDEMIR, S.; BAHADIR, M.; YILMAZ, M. Extraction of carcinogenic aromatic amines from aqueous solution using calix[n]arene derivatives as carrier. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2–3, p. 1170–1176, set. 2009.

FACHE, M. *et al.* Vanillin, a promising biobased building-block for monomer synthesis. **Green Chem.**, v. 16, p. 1987–1998, 2014.

FACHE, M.; BOUTEVIN, B.; CAILLOL, S. Vanillin, a key-intermediate of biobased polymers. **European Polymer Journal**, v. 68, p. 488–502, jul. 2015.

FELLENBERG, G. **Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental**. 1<sup>a</sup> ed. São Paulo: Pedagógica e Universitária Ltda, 1980.

FIRDAUS, M.; MEIER, M. A. R. Renewable co-polymers derived from vanillin and fatty acid derivatives. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 1, p. 156–166, jan. 2013.

FRISCH M. J. *et al.* Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2009.

GAO, R. *et al.* One-step synthesis of aldehyde-functionalized magnetic nanoparticles as adsorbent for fast and effective adsorption of proteins. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 637, p. 461–465, jul. 2015.

GAO, Z. *et al.* Aldehyde-functionalized mesostructured cellular foams prepared by copolymerization method for immobilization of penicillin G acylase. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, p. 90–96, jan. 2015.

GUBBUK, İ. H. *et al.* Adsorption of Cu(II) onto silica gel-immobilized Schiff base derivative. **Desalination**, v. 249, n. 3, p. 1243–1248, dez. 2009.

HAGHSERESHT, F.; LU, G. Q. Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds onto Coal-Reject-Derived Adsorbents. **Energy & Fuels**, v. 12, n. 6, p. 1100–1107, nov. 1998.

KANAGARAJ, R. *et al.* Highly selective and sensitive detection of Cr<sup>6+</sup> ions using size-specific label-free gold nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 251, p. 683–691, 1 nov. 2017.

KAVIANI, S. *et al.* DFT study on the selective complexation of meso-2,3-dimercaptosuccinic acid with toxic metal ions (Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>) for pharmaceutical and biological applications. **Journal of Molecular Structure**, v. 1176, p. 901–907, 15 jan. 2019.

KUMAR, P. S. V.; RAGHAVENDRA, V.; SUBRAMANIAN, V. Bader's Theory of Atoms in Molecules (AIM) and its Applications to Chemical Bonding. **Journal of Chemical Sciences**, v. 128, n. 10, p. 1527–1536, out. 2016.

KWON, J. *et al.* Inflammation-Responsive Antioxidant Nanoparticles Based on a Polymeric Prodrug of Vanillin. **Biomacromolecules**, v. 14, n. 5, p. 1618–1626, 13 maio 2013.

LEWARS, E. Chapter 7 - Personal computers in computational chemistry. *In*: BLINDER, S. M.; HOUSE, J. E. (Eds.). **Mathematical Physics in Theoretical Chemistry**. Developments in Physical & Theoretical Chemistry. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 219–260.

LI, JIE *et al.* Removal of Cu(II) and Fulvic Acid by Graphene Oxide Nanosheets Decorated with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 9, p. 4991–5000, 26 set. 2012.

LIU, X. *et al.* Turn on fluorescent detection for Cd<sup>2+</sup> based on surfactant controlled squaraine aggregation. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 208, p. 236–242, 5 fev. 2019.

LLEVOT, A. *et al.* ADMET polymerization of bio-based biphenyl compounds. **Polymer Chemistry**, v. 6, n. 44, p. 7693–7700, 2015.

LLEVOT, AUDREY *et al.* Renewable (semi)aromatic polyesters from symmetrical vanillin-based dimers. **Polymer Chemistry**, v. 6, n. 33, p. 6058–6066, 2015.

LU, Z.-N. *et al.* A selective fluorescent chemosensor for Cd<sup>2+</sup> based on 8-hydroxylquinoline-benzothiazole conjugate and imaging application. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 213, p. 57–63, 15 abr. 2019.

LUBER, S. Recent progress in computational exploration and design of functional materials. **Computational Materials Science**, v. 161, p. 127–134, 15 abr. 2019.

MAJUMDAR, D. *et al.* Dicyanamide-interlaced assembly of Zn(II)-schiff-base complexes derived from salicylaldimino type compartmental ligands: Syntheses, crystal structures, FMO, ESP, TD-DFT, fluorescence lifetime, in vitro antibacterial and anti-biofilm properties. **Inorganica Chimica Acta**, v. 489, p. 244–254, 1 abr. 2019.

MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. Função de base: O Ajuste Variacional. **Chemkeys**, v. 1, p. 17, fev. 2001.

MOTOUMBA, E. B. *et al.* Relativistic Hartree-Fock and Dirac-Fock atomic structure and radiative parameter calculations in nine-times ionized xenon (Xe X). **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 227, p. 130–135, 1 abr. 2019.

MOUDGIL, L. *et al.* Understanding the mechanism of adsorption of CTAB and polylysine on silver nanoparticles and detection of Hg<sup>2+</sup>: Experimental and DFT study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 276, p. 910–918, 15 fev. 2019.

NASCIMENTO, R. F. **Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos**. Fortaleza: Imprensa Universitária, UFC. 2014.

ORTOLAN, A. O. **Apostila de Práticas de Química Computacional**. 2013. 87. f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco – PR, 2013.

OYETADE, O. A. *et al.* Experimental and DFT studies on the selective adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> from aqueous solution by nitrogen-functionalized multiwalled carbon nanotubes. **Separation and Purification Technology**, v. 188, p. 174–187, 29 nov. 2017.

PEARSON, R. G.; **Hard and Soft Acids and Bases**. *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 3533-3539.

PENG, H. *et al.* Vanillin cross-linked chitosan microspheres for controlled release of resveratrol. **Food Chemistry**, v. 121, n. 1, p. 23–28, jul. 2010.

PEREIRA, D. H. *et al.* A study of the rotational barriers for some organic compounds using the G3 and G3CEP theories. **Journal of Molecular Modeling**, v. 20, n. 4, p. 2199, abr. 2014.

PEPELIER, P.; **Quantum Molecular Similarity. 1. BCP Space**, *J. Phys. Chem. A.*, 1999, 103, 2883–2890.

SALEEM, Q. *et al.* Single Lipid Bilayer Deposition on Polymer Surfaces Using Bicelles. **Biomacromolecules**, v. 16, n. 3, p. 1032–1039, 9 mar. 2015.

SANCHES, S. M. Agentes desinfetantes alternativos para o tratamento de água. **QUÍMICA NOVA NA ESCOLA**, p. 5, 2003.

SHAKEEL, F. *et al.* Measurement and correlation of solubility of bioactive compound silymarin in five different green solvents at 298.15K to 333.15K. **Journal of Molecular Liquids**, v. 195, p. 255–258, 1 jul. 2014.

SHAO, D.; LI, J.; WANG, X. Poly(amidoxime)-reduced graphene oxide composites as adsorbents for the enrichment of uranium from seawater. **Science China Chemistry**, v. 57, n.

SUN, J. *et al.* Unravelling the adsorption disparity mechanism of heavy-metal ions on the biomass-derived hierarchically porous carbon. **Applied Surface Science**, v. 471, p. 615–620, 31 mar. 2019.

- TAN, I. A. W.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 127, n. 1–3, p. 111–119, mar. 2007.
- TANG, H. *et al.* Combined experimental and theoretical studies on adsorption mechanisms of gaseous mercury(II) by calcium-based sorbents: The effect of unsaturated oxygen sites. **Science of The Total Environment**, v. 656, p. 937–945, 15 mar. 2019.
- TEMELLI, B.; GÜNDÜZ, M.; YÜKSEL, D. Ethynyl-bridged porphyrin-corrole dyads and triads: Synthesis, properties and DFT calculations. **Tetrahedron**, v. 74, n. 34, p. 4476–4488, 23 ago. 2018.
- TG, A. K. *et al.* Selective colorimetric chemosensor for the detection of Hg<sup>2+</sup> and arsenite ions using Isatin based Schiff's bases; DFT Studies and Applications in test strips. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 284, p. 271–280, 1 abr. 2019.
- WANG, Y. *et al.* Production of vanillin from lignin: The relationship between  $\beta$ -O-4 linkages and vanillin yield. **Industrial Crops and Products**, v. 116, p. 116–121, 1 jun. 2018.
- WEINER, B.; TRICKEY, S. B. State energy functionals and variational equations in density functional theory. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 501–502, p. 65–83, 28 abr. 2000.
- YANG, J.; YU, X. Liouville type theorems for Hartree and Hartree–Fock equations. **Nonlinear Analysis**, v. 183, p. 191–213, 1 jun. 2019.
- ZHANG, H. *et al.* Biomass Vanillin-Derived Polymeric Microspheres Containing Functional Aldehyde Groups: Preparation, Characterization, and Application as Adsorbent. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 4, p. 2753–2763, 3 fev. 2016.
- ZHAO, J. *et al.* Synthesis of Schiff base functionalized superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites for effective removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 347, p. 574–584, 1 set. 2018.
- ZHOU, X.; WHEELLESS, C. J. M.; LIU, R. Density functional theory study of vibrational spectra. 1. Performance of several density functional methods in predicting vibrational frequencies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 12, n. 1, p. 53–63, 1 jul. 1996..

## APÊNDICE A

FIGURAS DAS ANÁLISES DE QTAIM COM SUAS DENSIDADES ELETRÔNICAS EM SEUS RESPECTIVOS BCPS DE INTERAÇÃO

Figura 19 - Imagem de QTAIM, demonstrando as interações parcialmente covalente e eletrostáticas, nos BCP para os complexos formados com a Vanilina Metacrilada.

