



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

**DAVI TEXEIRA REIS**

**ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS  
 $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  NAS MATRIZES DE CELULOSE E SEUS  
DERIVADOS**

GURUPI/TO  
2019

**DAVI TEXEIRA REIS**

**ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS  
Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> NAS MATRIZES DE CELULOSE E SEUS  
DERIVADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Biotecnologia como requisito parcial à obtenção do  
grau de mestre em Biotecnologia.

Orientador: Dr. Douglas Henrique Pereira

GURUPI/TO  
2019

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

---

R375e Reis, Davi Teixeira.  
Estudo Teórico da Adsorção dos Íons Metálicos Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> nas Matrizes de Celulose e seus Derivados. / Davi Teixeira Reis. – Gurupi, TO, 2019.  
88 f.

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal do Tocantins  
– Câmpus Universitário de Gurupi - Curso de Pós-Graduação (Mestrado) em Biotecnologia, 2019.

Orientador: Douglas Henrique Pereira

1. Adsorção. 2. Química Teórica. 3. Metais Tóxicos. 4. Celulose. I. Título

**1. CDD 660.6**

---

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.

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



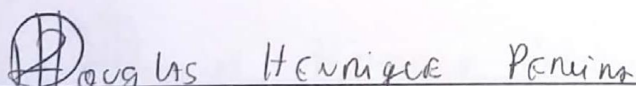
## DAVI TEXEIRA REIS

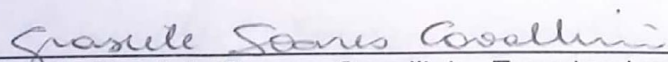
### Estudo teórico da adsorção dos íons metálicos $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}$ nas matrizes de celulose e seus derivados.

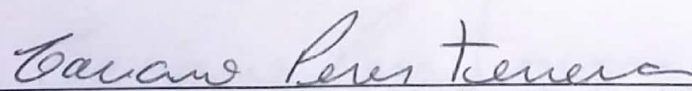
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Biotecnologia em 08/03/2019 foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Biotecnologia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Data da aprovação: 08/03/2019.

Banca Examinadora:

  
Prof. Dr. Douglas Henrique Pereira – Orientador - UFT

  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Grasielle Soares Cavallini – Examinadora - UFT

  
Prof. Dr. Taciano Peres Ferreira – Examinador - UFT

Gurupi (TO).  
2019.

*Dedico...*  
*As meus pais Gimair Texeira dos Reis e Vera*  
*Lúcia da Silva pelo amor, compreensão, paz,*  
*incentivo, dedicação e ensinamentos durante*  
*toda a minha vida.*

*Ofereço...*  
*Aos meus irmãos Cairon T. Reis (in*  
*memorian), Callel T. Reis, Gimair Augusto L.*  
*Reis e João Aquiles L. Reis por todos os dias*  
*que não podemos ficar juntos, pela fé e*  
*confiança demonstrado, e pelo apoio*  
*incondicional que foi uma das principais*  
*razões de nunca desistir.*

*Para os crentes, Deus está no princípio das coisas. Para os cientistas, no final de toda reflexão.*

*Max Planck*

*Todos nós, filósofos, cientistas e pessoas comuns, poderíamos fazer parte da discussão da questão de por que é que nós existimos, assim como o universo. Se encontrássemos a resposta para isso, seria o triunfo definitivo da razão humana - pois então nós conheceríamos a mente de Deus*

*Stephen Hawking*

## AGRADECIMENTOS

A minha companheira **Ruth Alves de Oliveira**. Agradeço pelo amor, apoio, dedicação, por toda ajuda oferecida emocionalmente, por acreditar e torcer a cada dia, mês e ano que se passa, além de partilhar momentos de alegria e tristeza me dando força a cada passo.

Aos meus Pais, **Gimair Texeira dos Reis** e **Vera Lúcia da Silva** e irmãos **Cairon Texeira Reis** (in memorian), **Callel Texeira Reis**, **Gimair Augusto Lemos Reis** e **João Aquiles Lemos Reis**, que mesmo longe sempre estiveram ao meu lado, me dando força, e confiando em cada decisão minha com paciência e carinho, me apoiando como poucos.

Ao meu sobrinho **Alexandre Martins Reis** e cunhada “irmã” **Renata Martins** que mesmo de longe sempre pediu a Deus por minha proteção e sucesso, e nunca deixaram de acreditar torcendo mais e mais a cada conquista.

Ao professor doutor **Douglas Henrique Pereira**, pela paciência na orientação sempre se empenhando cada vez mais para transmitir da melhor forma o conhecimento científico e me proporcionando mais esta conquista importante em minha carreira acadêmica.

Aos meus companheiros do 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**, **Igor Hernandes Santos Ribeiro**, que aos trancos e barrancos estavam todos ali, juntos se ajudando.

Aos meus eternos amigos, **Sara dos Santos Almeida**, **Ytalo Ayala**, **Derci Júnior**, **Andre Felipe**, **Rodrigo Barbaresco**, **Adriano Gustavo**, **Gisele Alves** e **Everton Garcia** e a todos os outros não mencionados de perto e de longe, pelos inúmeros e imensuráveis momentos de alegria, união e descontração e principalmente pela amizade.

À Universidade Federal do Tocantins, pela estrutura fornecida para concluir mais este trabalho. À UNICAMP pelo recurso computacional. À CAPES pois este trabalho foi realizado com a ajuda de uma bolsa de estudos financiada pelo Programa de pós-graduação em Biotecnologia da Universidade Federal de Tocantins E por fim, porém o mais importante, a Deus pelos grandes e pequenos momentos, pelas tristezas e alegrias, por ter me proporcionado a possibilidade de crescer, ter os melhores amigos, obter este título nesta Universidade, por ser o que sou pelo que ainda irei aprender e pela minha vida.

## RESUMO

Um dos biopolímeros mais abundantes na natureza é a celulose que, por sua vez, é aproveitada na indústria de diversas maneiras distintas. Este polímero pode ser obtido através de plantas ou por meio de bactérias, sendo a *Acetobacter xilinum* a mais conhecida. Uma aplicação importante para a celulose e seus derivados que vem sendo elucidada nos dias atuais é a sua utilização em processos adsorptivos, como na recuperação de águas residuárias carregadas de metais tóxicos. O presente trabalho buscou estudar o potencial de adsorção da celulose e alguns derivados deste polímero, Acetato de Celulose, Carboximetilcelulose e Xantato de Celulose frente aos cátions metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ . Para isto foi realizado um estudo teórico de adsorção dos íons nas matrizes destes polímeros, com o intuito de compreender os efeitos estereoeletrônicos e toda energia envolvida nos processos adsorção. As estruturas dos polímeros e a interação foram otimizadas para seu mínimo de energia utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT). Após a otimização das estruturas em seus mínimos de energia, foram realizadas as seguintes análises: Mapa de Potencial Eletrostático (MEP), Índices de Reatividade, Orbitais Moleculares de Fronteira (FMO), parâmetros estruturais, energia de interação e análise de QTAIM. Os estudos de MPEs, FMOs e índices de reatividade demonstraram que é possível prever o local de interação. Análises estruturais provaram que as interações ocorrem. As energias de interação calculadas demonstraram que todos os íons interagem efetivamente com as matrizes de adsorção e entre eles o íon  $\text{Cr}^{3+}$  foi o que interagiu mais efetivamente. Dentre os polímeros o Xantato de Celulose mostrou ser uma das melhores matrizes de interação por apresentando dois sítios de interação juntamente com Celulose que apresentou menores distâncias de interações e energias próximas das energias do Xantato de Celulose. Por fim, as análises da QTAIM permitiu caracterizar a natureza da interação, na qual a maioria das interações apresentaram caráter parcialmente covalentes (e algumas interações foram classificadas como do tipo eletrostático).

**Palavras-chaves:** Biopolímero. Metais tóxicos. Adsorção. DFT. QTAIM. FMOs.



## ABSTRACT

The most abundant biopolymers in nature is cellulose which is used in industry in several different ways. This polymer can be found through plants or through bacteria, being a well-known *Acetobacter xilinum*. An important application for a cellulose and its derivatives that has been elucidated these days is its use in adsorbent processes, such as a recovery of wastewater loaded with toxic metals. The present study aimed to study the adsorption potential of cellulose and polymers derivatives, cellulose acetate, carboxymethylcellulose and cellulose xanthate against  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  metal cations. For this, a theoretical study of ion adsorption in the matrices of these polymers was carried out, in order to understand the stereoelectronic effects and all the energy involved in the processes in adsorption. The structures of polymers and the interaction were optimized for their minimum energy used the theory of functional density (DFT). After the presentation of the structures at their energy minima, the following analyzes were performed: Electrostatic Potential Map (MEP), Reactivity Indices, Frontier Molecular Orbital (FMO), structural parameters, interaction energy and QTAIM analysis. The study of MPEs, FMOs and reactivity indexes has been possible to predict the site of interaction. Subsequent analyzes have proven that interactions occur. The calculated electron interaction energies correspond to all levels of interaction with adsorption matrices and among them  $\text{Cr}^{3+}$  was the one that interacted most effectively. Among the polymers, the cellulose Xanthate showed to be one of the best matrices of interaction by presenting two interaction sites together with Cellulose that presented smaller distances of interactions and energies close to the energies of the Cellulose Xanthate. Finally, the QTAIM analysis allowed characterizing the nature of the interaction, in which the majority of the interactions were partially covalent and some interactions were classified as electrostatic type.

**Key-words:** Biopolymer. Toxic metals. Adsorption. DFT. QTAIM. FMOs.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1:</b> Estrutura da celulose com ligações $\beta$ -1,4 e um grau n de polimerização. ....	22
<b>Figura 2:</b> Carboximetilcelulose com grau n de polimerização. ....	23
<b>Figura 3:</b> Acetato de celulose com grau n de polimerização. ....	24
<b>Figura 4:</b> Xantato de celulose com grau n de polimerização. ....	24
<b>Figura 5:</b> Rota metabólica genérica para a biossíntese de celulose por <i>G. xylinus</i> . Glicoquinase ATP (a). Fosfoglicomutase (b). ....	26
<b>Figura 6:</b> Principais aplicações da celulose. ....	30
<b>Figura 7:</b> Esquema da distribuição do cobre em águas naturais, em que, 1 é material coloidal do tipo orgânico ou inorgânico, 2 material inorgânico simples de cobre ligado em um composto ( $\text{Cl}^-$ , $\text{HCO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ ), 3 complexos inorgânicos estáveis, 4 substâncias húmicas, 5 material particulado inorgânico, 6 material particulado orgânico e 7 complexos orgânicos simples. Adaptado (TWISS et al. 2001). ....	32
<b>Figura 8:</b> Gráfico da especiação do $\text{Cr}^{3+}$ (STUMM, MORGAN, 1996). ....	34
<b>Figura 9:</b> Estrutura química da DEAE-C, grupos dietilaminoetanol estão protonados mostrando afinidade a íons negativos. ....	36
<b>Figura 10:</b> Representação esquemática para a molécula de $\text{H}_2^+$ . ....	38
<b>Figura 11:</b> Representação esquemática para a molécula de $\text{H}_2$ . ....	39
<b>Figura 12:</b> Modelo de função gaussiana para o átomo de oxigênio. ....	48
<b>Figura 13:</b> I e A estão representado pelas linhas tracejadas de acordo com as diferenças finitas e a função energia do sistema depende diretamente do número N de elétrons (DUARTE, 2001). ....	55
<b>Figura 14:</b> Dímeros mono substituídos de: Celulose ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$ ), Carboximetilcelulose ( $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_{16}$ ), Acetato de Celulose ( $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_{14}$ ) e Xantato de Celulose ( $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ ). Íons metálicos escolhidos para o processo de interação $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ ....	61
<b>Figura 15:</b> Mapa de potencial eletrostático para as matrizes de adsorção: a) Celulose, b) Carboximetilcelulose, c) Acetato de Celulose e d) Xantato de Celulose. ....	63
<b>Figura 16:</b> Orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO para as matrizes selecionadas ....	66
<b>Figura 17:</b> Estruturas otimizadas da CE, CMC e AC, interagindo com $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Cr}^{3+}$ .....	70

<b>Figura 18:</b> Otimização do XC interagindo com os íons metálicos em dois sítios de interação. .....	71
<b>Figura 19:</b> Imagem de QTAIM, mostrando as interações parcialmente covalente (ligadas) e eletrostáticas (tracejada), nos BCPs (bolinhas verdes) para os complexos formados com o CMC, CE e AC.....	87
<b>Figura 20:</b> Imagem de QTAIM, mostrando as interações parcialmente covalente (ligadas) e eletrostáticas (tracejada), nos BCPs (bolinhas verdes) para os complexos formados com o XC.....	88

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Rendimento de produção de CB das diferentes estirpes bacterianas. Adaptado (SILVA, BUENO, NEVES, 2016). ..... 27
- Tabela 2:** A Capacidade máxima de adsorção (CMA) de metais em diversos derivados de celulose: (a) nanofibras de celulose incorporadas com poli ácido acrílico, (b) aminopropiltriétoxissilano (APS) de celulose microfibrilada modificada (MFC) em solução aquosa, (c) fibra de carboximetil celulose e (d) celulose modificada contendo cobre. ... 35
- Tabela 3:** FMOs e índices de reatividade, dureza ( $\eta$ ) e maciez (S) para as matrizes de adsorção e os íons metálicos. Dados em  $\text{kcal mol}^{-1}$ . ..... 64
- Tabela 4:** Distâncias de interação calculadas (em Å) e frequências vibracionais (em  $\text{cm}^{-1}$ ) da Celulose, do Carboximetilcelulose e do Acetato de Celulose e dos complexos formados. .... 68
- Tabela 5:** Distâncias de interação calculadas (em Å) e frequências vibracionais (em  $\text{cm}^{-1}$ ) do Xantato de Celulose e dos complexos formados..... 69
- Tabela 6:** Energias de interação eletrônica ( $E_{int}$ ) a 0 Kelvin e energia de Gibbs ( $\Delta G$ ) a 298 K para os complexos estudados. Os valores foram obtidos em fase aquosa com o nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p)/LANL2DZ. Em que “1” são resultados para a interação do XC na posição 1 e “2” na posição 2. Dados em  $\text{kcal mol}^{-1}$ . ..... 72
- Tabela 7:** Parâmetros topológicos calculados em unidades atômicas (ua) nos BCPs das interações. Em que “1” são resultados para a interação do XC na posição 1 e “2” na posição 2. .... 74

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NW	Nano Wollastonite
MDF	Medium Density Fiberboard
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CB	Celulose Bacteriana
CE	Celulose
AC	Acetato de Celulose
CMC	Carboximetilcelulose
XC	Xantato de Celulose
GS	Grau de Substituição
ATP	Adenosina Trifosfato
CS	Celulose Sintáse
CMCr	Celulose Microcristalina
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
CMA	Capacidade Máxima de Adsorção
pH	Potencial Hidrogeniônico
HF	Hartree Fock
STFs	Slater-Type Functions
GTOs	Gaussian Type Orbitals
KS-SCF	Kohn Sham – Self Consistent Field
LSDA	Local Spin-Density Approximation
GEA	Gradient Expansion Approximation
DFT	Density Functional Theory
HSAB	Hard Soft Acid Base principle
MEP	Molecular Eletrostatic Potencial
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

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\psi$	Função de onda
$\hat{H}$	Hamiltoniano
$E$	Energia total
$N_A$	Núcleo A
$N_B$	Núcleo B
$e$	Elétron
$Z$	Carga do núcleo
$R$	Razão das massas do núcleo e do elétron
$r_N$	Distância dos núcleos
$r_{e-N}$	Distância entre elétron e núcleo
$h_i$	Operador de um elétron
$i,j$	Coordenadas de elétrons
$\varphi_i$	Função spin-orbital
$E_{ele}$	Energia eletrônica
$J_j$	Operador de Coulomb
$E_{real}$	Energia real
$K_j$	Operador de Troca e correlação
$\chi_{nlm}$	Função de base
$R_{nl}(r)$	Função radial
$Y_{lm}$	Harmônico esférico
$n$	Número quântico principal
$l$	Número quântico secundário
$m$	Número quântico magnético
$a_0$	Raio de Bohr
$P_l^n$	Polinômios de Laguerre
$N(n, \zeta)$	Constante de normalização
$\zeta$	Expoente orbital
$e$	Constante de Euler
$S$	Constante de Blindagem
$\hat{T}$	Operador de energia cinética
$\hat{V}_e$	Operador de energia de repulsão entre os elétrons

$\hat{U}$	Operador de energia de potencial externo gerado pelos núcleos
$\hat{E}_{rep}$	Potencial em relação aos elétrons
$E_0$	Energia do estado fundamental
$\rho(r)$	Densidade de carga elétrica
$V_{ext}(r)$	Potencial externo
$\rho_0(r)$	Densidade eletrônica do estado fundamental
$\hat{H}_{KS}$	Operador de Kohn-Sham
$V_{ef}$	Potencial efetivo
$T_s[\rho]$	Energia cinética para um gás de elétrons
$E_{xc}[\rho]$	Termo de troca e correlação
$V_{xc}(r)$	Potencial de troca
$I$	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
$\Delta G$	Variação 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

## SUMÁRIO

1.	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	18
2.	<b>OBJETIVOS</b> .....	21
2.2.	Objetivo geral.....	21
2.3.	Objetivos específicos .....	21
3.	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	22

## CAPÍTULO I

	<b>CELULOSE E SEUS DERIVADOS: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES.</b> .....	22
3.1.	<b>Estrutura da celulose e derivados</b> .....	22
3.2.	<b>Celulose bacteriana</b> .....	25
3.3.	<b>Aplicabilidade e comercialização da celulose</b> .....	27
3.3.1.	Indústria de papel e celulose .....	27
3.3.2.	Aplicação da celulose na indústria têxtil.....	28
3.3.3.	Aplicação da celulose na indústria farmacêutica e cosmética.....	28
3.3.4.	Aplicação da celulose na indústria de alimentos .....	29
3.3.5.	Celulose bacteriana e aplicações .....	29
3.4.	<b>Aplicações gerais da celulose</b> .....	30

## CAPÍTULO II

### ÍONS METÁLICOS: CONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES, ESPECIAÇÃO E A

### UTILIZAÇÃO DE ADSORVENTES A BASE DE CELULOSE .....

3.5.	<b>Metais como contaminantes hídricos</b> .....	31
3.5.1.	Especiação e impactos do Cobre ao ambiente.....	32
3.5.2.	Especiação e impactos do Cádmio ao ambiente.....	33
3.5.3.	Especiação e impactos do Cromo ao ambiente .....	34
3.5.4.	Materiais celulósicos como agente adsorvente .....	35

## CAPÍTULO III

	<b>MÉTODOS QUÂNTICOS PARA APLICAÇÃO EM SISTEMAS QUÍMICOS</b> .....	37
3.6.	<b>Método hartree-fock</b> .....	37
3.7.	<b>Funções de base</b> .....	43
3.7.1.	Funções Hidrogenóides.....	44
3.7.2.	Funções de Slater STFs ( <i>Slater-Type Functions</i> ).....	45
3.7.4.	Funções de Polarização.....	46
3.7.5.	Funções Difusas.....	47



3.7.6.	Exemplo prático de função de base .....	48
<b>3.8.</b>	<b>Teoria do funcional da densidade .....</b>	<b>48</b>
3.8.1.	1° Teorema de Hohenberg e Kohn .....	50
3.8.2.	2° Teorema de Hohenberg e Kohn .....	52
3.8.3.	Equações de Kohn-Sham .....	52
<b>3.9.</b>	<b>Índices de reatividade química .....</b>	<b>54</b>
3.9.1.	Potencial químico e eletronegatividade .....	55
3.9.2.	Dureza ( $\eta$ ).....	57
3.9.3.	Moleza ( $S$ ) .....	57
3.9.4.	Índice da reatividade de Fukui .....	57
<b>4.</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>59</b>
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>61</b>
<b>5.1.</b>	<b>Parte (a) estudo dos possíveis sítios de interação .....</b>	<b>62</b>
5.1.1.	Mapa potencial eletrostático dos polímeros .....	62
5.1.1.	Orbitais moleculares de fronteira e índices de reatividade .....	64
<b>5.2.</b>	<b>Parte b estudo das interações dos íons metálicos com as matrizes poliméricas .....</b>	<b>67</b>
5.2.1.	Análises estruturais e vibracionais.....	67
5.2.3.	Análises QTAIM .....	73
<b>6.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>75</b>
<b>6.1.</b>	<b>Contribuições da dissertação.....</b>	<b>76</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>77</b>
	<b>APÊNDICE .....</b>	<b>87</b>

### 3. INTRODUÇÃO

A celulose vem sendo utilizada como matéria prima há aproximadamente 150 anos e um dos primeiros materiais produzidos a partir da modificação química da celulose surgiu em 1870, patenteado pelos irmãos Hyatt (HYATT, 1880). Neste contexto fez-se o nitrato de celulose pela reação com ácido nítrico obtendo o termoplástico chamado celulóide (primeiro material polimérico), evidenciando que já nesta época novos materiais poderiam ser sintetizados a partir da celulose (SCONBEIN, 1847).

Estudos demonstram que além da celulose ser o biopolímero mais comum, representando cerca de  $1,5 \times 10^{12}$  toneladas da produção mundial de biomassa ao ano é também considerada uma fonte ilimitada na demanda de produtos mais seguros no sentido ambiental (KLEMM, et al. 2005). Nos últimos anos, compostos de celulose vêm ganhando espaço no meio científico em pesquisas para o tratamento de resíduos, pois é uma fonte renovável e facilmente disponível (BOUHDADI, et al. 2011). Os campos de pesquisa de materiais inorgânicos ou biopolímeros está crescendo, no entanto, a celulose possui vantagens com relação a outros polímeros, pois, além de ser uma fonte renovável e abundante também é de baixo custo e biodegradável (SILVA FILHO, et al. 2012).

A celulose pode ser obtida de outros organismos além das plantas, tais como algas, fungos e alguns tipos de bactérias, porém cada organismo produz este biopolímero com estruturas supramoleculares específicas (DE MELO, 2007). As celulosas produzidas por diferentes fontes são muito estudadas com foco na sua estrutura, cristalinidade e reatividade da biomolécula, além da capacidade de desenvolvimento de novos biomateriais (DE MELO, 2007).

Um grupo que vem sendo muito estudado é a celulose bacteriana (CB) (BOTTENE, et al. 2015). Como sugere o nome, este tipo de celulose é produzida a partir de diversas bactérias, sendo a mais estudada atualmente a *Acetobacter xylinum*, este gênero de bactéria por sua vez, é do tipo gram-negativa, com morfologia do tipo bastonete e metabolismo aeróbico (UMARTYOTIN, MANUSPIYA, 2015). Sua estrutura assemelha-se muito com a celulose vegetal, porém com alto grau de pureza, além de não estar associada a hemicelulose e lignina (FU, ZHANG, YANG, 2013).

Aproximadamente 3,2 toneladas de toda celulose produzidas, ou seja, aproximadamente 2%, são usadas para a síntese de alguns tipos de ésteres e éteres e também na produção de fibras e filmes de celulose regenerada (DE MELO, 2007). Os derivados de celulose mais utilizados

na indústria estão voltados para filmes ópticos, meios de adsorção, laminados, como aditivos de materiais de construção, cosméticos, alimentício e farmacêutico (GALLEGO, et al. 2015). A celulose se mostra eficiente em diversas áreas da química e da biotecnologia como na imobilização de proteínas (MARTINEZ, et al. 2000) e anticorpos (LOESCHER, et al 1998), na separação de moléculas enantioméricas (FRANCO, et al. 2001), na formação de misturas entre polímeros sintéticos e biopolímeros, pois possui uma ótima quiralidade e biocompatibilidade (LINDER, et al. 2003).

O que difere a celulose de polímeros sintéticos é principalmente sua sensibilidade às hidrólises e oxidação de grupos acetais, além de possuir uma cadeia robusta e diversas funcionalidades distintas, tais características determinam suas propriedades químicas e formas de manipulação (KLEMM, et al. 2005). Um exemplo de aplicação da celulose e derivados é na adsorção, o qual pode ser descrito como a fixação de um composto a uma superfície adsorvente. Este processo é classificado de acordo com as fases que constitui o sistema, que pode ser líquido/gás, sólido/gás, sólido/líquido e líquido/líquido, e também podem se classificar de acordo com o tipo de adsorção, que pode ser física (fisissorção), química (quimissorção) e de troca iônica (SCONBEIN, 1847).

Uma aplicação importante da adsorção que já é estudada é a retirada de metais tóxicos presentes em águas contaminadas, pois, estes elementos podem alterar o sistema biológico das espécies dependendo de cada organismo. Vale ressaltar que, para alguns indivíduos determinados metais podem apresentar toxicidade, enquanto que, para outros podem ser considerados essenciais, dependendo da concentração (FLORENCE, MORRISON, STAUBER, 1992). Daniele Lobo e colaboradores mostraram a eficiência de remoção de Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II) por adsorção utilizando uma matriz de acetato de celulose (LOBO, et al. 2010).

Não só trabalhos experimentais são evidenciados na literatura, estudos teóricos analisando a capacidade de adsorção da celulose estão surgindo. Uma abordagem utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT – *Density Functional Theory*) evidenciou a capacidade de adsorção de unidades monoméricas de celulose como  $\beta$ -D-glicose em superfície de caulinita motivados pelo uso de caulinita na indústria de papel como pigmento para enchimento e revestimento (LEE, et al. 2013). Taghiyar et al, (2016) investigaram a adsorção de nano wollastonite (NW) em matriz de celulose também utilizando a DFT para melhorar as propriedades mecânicas em painéis de placa de fibra de média densidade (MDF – *Medium Density Fiberboard*) e verificaram que além de eficaz, melhoram a sua condutividade térmica como um material compósito de madeira.

Com foco na área farmacêutica Kaviani e colaboradores (2019) demonstraram que a química teórica têm se mostrado uma ferramenta importante para estudos de adsorção, em um trabalho recentemente, utilizaram a Teoria do Funcional de Densidade, para explicar a complexação dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , e  $\text{Pb}^{2+}$  em DMSA (Ácido meso-2,3-dimercaptosuccínico). Estudos relacionado ao tratamento de águas vem ganhando cada vez mais atenção, principalmente para remoção de metais tóxicos.

Metais tóxicos, causam grandes problemas ambientais quando despejado de forma incorreta em ambientes aquáticos (SIEGEL, 2002; REHMAN, 2018; NASCIMENTO, et al, 2014; NASCIMENTO, NETO, MELO, 2014). Metais como, Cobre (Cu), Cádmio (Cd) e Cromo (Cr), são potencialmente tóxicos, e quando presentes nas águas podem causar danos ao fígado, bem como irritação no sistema nervoso central (FUTULAN, et al, 2011; TCHOUNWOU, et al, 2012; NOLDBERG, FOWLER, NOLDBERG, 2014). No Brasil o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução 357/2005, alterada pela Resolução 410/2009 e 430/2011) estabelece que os níveis máximos de Cádmio total, Cobre dissolvido e o Cromo em suas formas de oxidação  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$  na água são de:  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  respectivamente (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2011).

Neste contexto é importante a remoção de cátions metálicos de ambientes aquáticos e para remoção destas espécies químicas potencialmente tóxicas de efluentes, diversas técnicas podem ser aplicadas, sendo que a adsorção, se destaca por apresentar alta seletividade e eficiência (NASCIMENTO, et al, 2014; NASCIMENTO, NETO, MELO, 2014). Tendo em vista a importância da celulose, seus inúmeros derivados e sua aplicabilidade para o processo de adsorção podemos definir o objetivo do trabalho.

## 4. OBJETIVOS

### 2.2.Objetivo geral

Utilizar cálculos teóricos para o estudo da adsorção, com matriz adsorvente de Celulose – CE e seus derivados, Acetato de Celulose – AC, Carboximetilcelulose – CMC e Xantato de Celulose – XC para remoção de íons metálicos ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ ), evidenciando assim os principais efeitos, mecanismos, interações e a energia responsável pela adsorção.

### 2.3.Objetivos específicos

- i. Estudar a adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  com a matriz de celulose;
- ii. Estudar diferentes derivados da celulose avaliando o melhor adsorvente para ser utilizado;
- iii. Entender os principais efeitos estereoeletrônicos responsáveis pelo mecanismo de adsorção;
- iv. Buscar elucidar a estrutura eletrônica dos mecanismos estudados.

## 5. BIBLIOGRAFIA

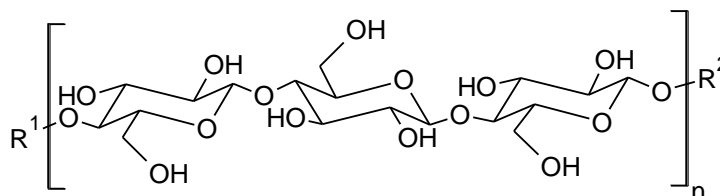
### CAPÍTULO I

#### CELULOSE E SEUS DERIVADOS: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES.

##### 3.1. Estrutura da Celulose e Derivados

A celulose é considerada o biopolímero mais abundante na natureza e constitui o principal componente das fibras vegetais, conferindo rigidez à planta (HOKKANEN, BHATNAGAR, 2016). É um polissacárideo linear de cadeia longa unida por ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4, (Figura 1), de unidades  $\beta$ -D-glucopirranose (FARUK, et al, 2012; HENRIKSSON, BERGLUND, 2007; LIMA, et al, 2015; WILLIAM, et al, 2008).

**Figura 1:** Estrutura da celulose com ligações  $\beta$ -1,4 e um grau n de polimerização.

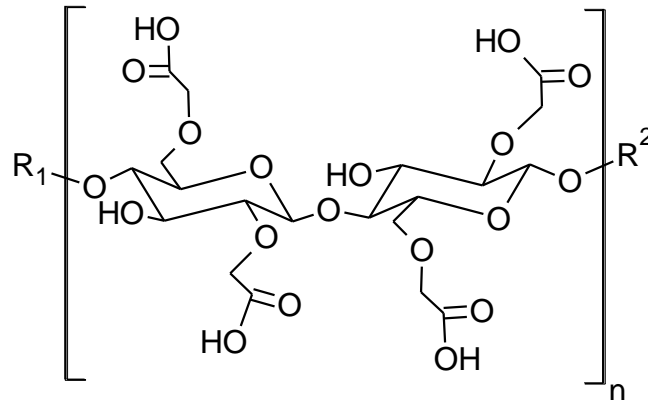


Em um monômero de celulose tem-se como grupos funcionais, hidroxilas (-OH) e um grupo metanol (-CH<sub>2</sub>OH). A estrutura do polímero existe de forma ordenada, pois nota-se ausência de cadeias laterais ou de ramificações, neste sentido a celulose é um polímero semicristalino por apresentar fases cristalinas e amorfas (HOKKANEN, BHATNAGAR, 2016). A celulose apesar de possuir um grupo metanol no carbono 6 e grupos hidroxilas nos carbonos 2 e 3 (ambos hidrofílicos), não apresenta solubilidade em solventes comuns, pois possui forte ligação de hidrogênio entre si pelos grupos laterais. O resultado destas interações entre as unidades de glicose induz à formação de regiões cristalinas (WILLIAM, et al, 2008). Sua modificação para obtenção de derivados de celulose se dá nos grupos hidroxilas (OH) devido sua reatividade, o que garante a estas moléculas a propriedade de formar ligações de hidrogênio e assim muitas vezes, característica semi-sólida.

Estes compostos derivados de celulose vem sendo muito estudados e utilizados em vários setores da indústria, como tratamento de efluentes, fabricação de papel, aditivos alimentares, aplicações farmacêuticas e acabamento têxtil (GALLEGO, et al. 2015). Vários tipos de derivados de celulose e as funcionalidades dependem do grupo substituinte, como por exemplo:

- a) O carboximetilcelulose (CMC), possui aplicações na medicina, tintas, detergentes e no domínio alimentar, também possui algumas características úteis como, alta viscosidade a baixas concentrações, e propriedades tensoativas antiespumante (CASABURI, et al, 2018). Na produção deste polímero deve-se reagir monocloroacetato de sódio ( $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ ) em meio contendo hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) com celulose.

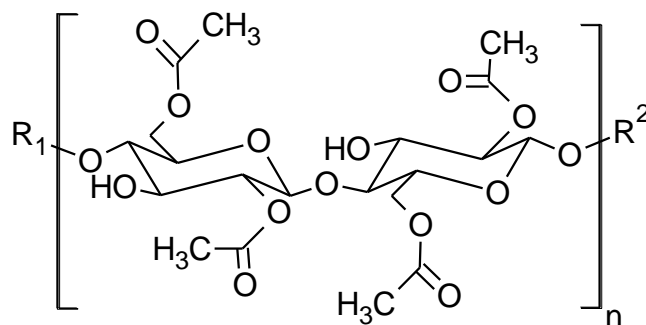
**Figura 2:** Carboximetilcelulose com grau n de polimerização.



Na Figura 2 observa-se uma estrutura de CMC com auto grau de substituição (GS). Este composto possui afinidade com a água devido aos grupos carboximetil ligados a estrutura (CASABURI, et al, 2018).

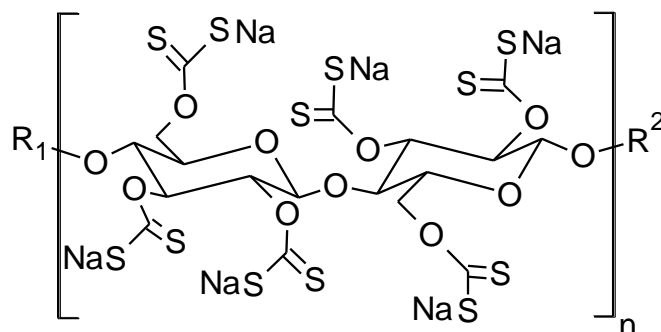
- b) Acetato de celulose (AC), trata-se de um éster de celulose obtido pela reação da celulose, com anidrido acético e ácido acético, na presença de ácido sulfúrico como catalisador (BOTARO, 2012). O AC é comumente utilizado na indústria têxtil devido sua solubilidade em acetona e sua facilidade de modelação em altas temperaturas, para produção de filtros de cigarro e para fabricação de filmes fotográficos. Neste último caso, tem sido substituído pelo nylon, pois, com o tempo pode ocorrer oxidação liberando ácido acético. Este composto é solúvel em álcool e alguns éteres, porém, não possui solubilidade em água. A Figura 3 estrutura abaixo mostra um AC com alto grau de substituição.

**Figura 3:** Acetato de celulose com grau n de polimerização.



- c) Xantato de Celulose (XC), também conhecido como Viscose pode ser obtido ao reagir celulose com dissulfeto de carbono em meio básico de NaOH, o que por sua vez é insolúvel em água (SHA, et al, 2009). O XC tem caráter básico de acordo com a teoria de Lewis, logo, quando comparado à celulose pura, possui maior capacidade de troca iônica ou adsorção, o que indica uma possível aplicação como adsorvente de metais tóxicos (BEYKI, et al, 2014). O XC é insolúvel em água, ou seja, é um composto hidrofóbico, porém o alto teor de enxofre na molécula indica que a estrutura pode formar interações de sulfeto. Na Figura 4 está representado a estrutura do Xantato de Celulose com GS de 100%.

**Figura 4:** Xantato de celulose com grau n de polimerização.



Como os derivados de celulose são os resultados de substituições em grupos hidroxila de cada anel de glicose por outros tipos de grupos funcionais, então estes compostos se tornam menos cristalinizados (ALVES, 2014). O grau de substituição das hidroxilas da celulose não é uniforme e sua função comercial dependerá de como está distribuída as substituições no polímero.



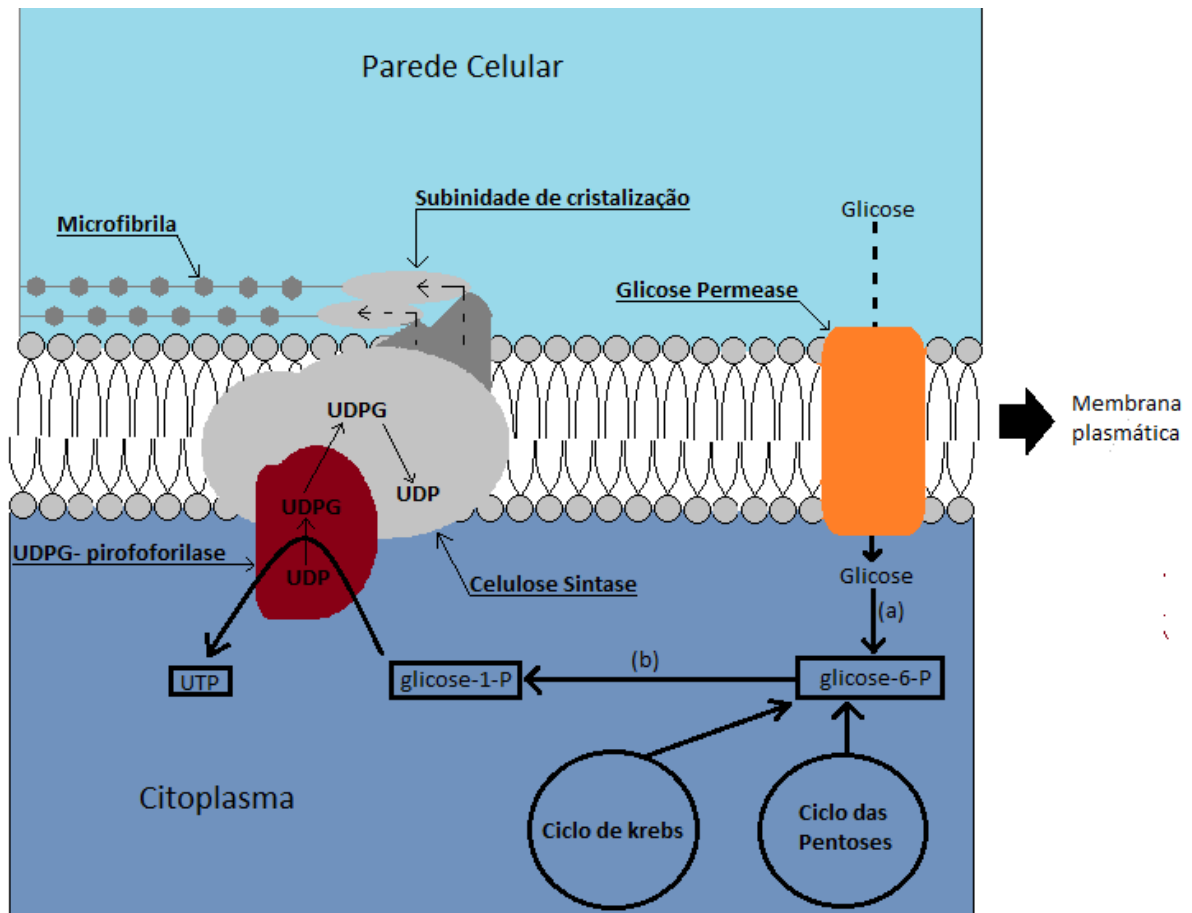
### 3.2.Celulose Bacteriana

A celulose mais explorada atualmente é naturalmente obtida pela madeira, no entanto além das plantas diversos seres vivos também são fontes de celulose, dos quais podemos citar os musgos, algas, animais marinhos e algumas bactérias, neste último caso as mais conhecidas são do gênero *Gluconacetobacter* (LIMA, et al, 2015). A celulose bacteriana (CB) apesar de possuir fórmula molecular idêntica a celulose a base de plantas, tem propriedades físicas e mecânicas significativamente diferentes. A fibra da CB não possui estruturas presentes na celulose de planta como lignina e hemicelulose, demonstrando alta pureza química, durabilidade, biodegradabilidade, elasticidade, força de tensão, elevada capacidade de retenção e absorção de água (99% de sua massa) e cristalinidade entre 60-90% (ALMEIDA, et al, 2013).

A celulose bacteriana forma nanofibrilas longas de aproximadamente 1,5 nm em suas cadeias iniciais. Se comparada com as fibrilas da celulose de plantas as nanofibrilas da CB possui maior área superficial. A CB também possui subfibrilas que posteriormente são cristalizadas em microfibrilas formando feixes de microfibrilas (LIMA, et al, 2015). Pelo fato de possuir menor diâmetro das microfibrilas a CB é inerte metabolicamente, além de não ser tóxica e alergênica (ALMEIDA, et al, 2013). A largura dessas microfibrilas é de aproximadamente 1 a 9 nm, e se estabilizam por ligações de hidrogênio, formando uma estrutura densa e reticulada (LIMA, et al, 2015).

A bactéria mais estudada quando se trata de CB é a *Gluconacetobacter xylinum*, pois, esta produz celulose a partir de uma ampla gama de fontes de carbono (LEE, et al, 2014). A produção de celulose em *G. xylinum* acontece de três formas diferentes, como observado na Figura 5, pelo ciclo das pentoses fosfato, pelo ciclo de Krebs ou quando a glicose entra diretamente no citoplasma pela enzima glicose permease, tal processo dependerá do estado fisiológico da célula associada à gliconeogênese (LIMA, et al, 2015).

**Figura 5:** Rota metabólica genérica para a biossíntese de celulose por *G. xylinus*. Glicoquinase ATP (a). Fosfoglicomutase (b).



O processo de síntese de CB requer um gasto energético de cerca de 10% do ATP gerado no metabolismo celular, isto implica no fato de que os microrganismos produtores de CB devem possuir metabolismo aeróbico, pois, geram um maior saldo de energia em forma de ATP. Na conversão da glicose em celulose quando esta vem do meio extracelular, ocorre a catalise por um grupo de quatro enzimas, primeiro a Glicoquinase, a qual promove a fosforilação do carbono 6 da glicose, convertendo-a em glicose-6-fosfato, em seguida a Fosfoglicomutase catalisa uma reação de isomerização de posição da glicose-6-fosfato em glicose-1-fosfato, então a UDPG-pirofosforilase sintetiza a UDP-glicose (UDPG), e por fim tem-se a Celulose Sintase (CS) que sintetiza a celulose a partir da UDPG (DONINI, et al, 2010).

Um outro composto também muito importante na síntese chama-se ácido diguanílico cíclico (c-di-GMP), um regulador alostérico. Este regulador é na verdade um ativador da CS, pois na ausência de c-di-GMP, a celulose sintase fica inativa e com baixa atividade (LIMA, et al, 2015). Os principais microrganismos produtores de CB estão listados na Tabela 1, de acordo com sua fonte de carbono e seus rendimentos.

**Tabela 1:** Rendimento de produção de CB das diferentes estirpes bacterianas. Adaptado (SILVA, BUENO, NEVES, 2016).

<b>Microrganismo</b>	<b>Fonte de Carbono</b>	<b>Produção (g/L)</b>
<i>A. xylinum</i> BRC 5	Glicose	15,30
<i>G. hansenii</i>	Glicose	1,72
<i>Acetobacter sp.</i> V6	Glicose	4,16
<i>Acetobacter sp.</i> A9	Glicose	15,20
<i>A. xylinum</i> BPR2001	Frutose	12,00
<i>A. xylinum ssp. sucrofermentans</i> BPR2001	Frutose	10,40
<i>G. xylinus</i> K3	Manitol	3,34
<i>G. xylinus</i> IFO 13773	Melaço	5,76
<i>G. xylinus</i> IFO 13773	Glicose	10,10
<i>Gluconacetobacter sp.</i> RKY5	Glicerol	5,63
<i>A. xylinum</i> NUST4.1	Glicose	6,00

### 3.3. Aplicabilidade e Comercialização da Celulose

Cerca de 2% de toda celulose produzida é utilizada para a síntese de alguns tipos de ésteres e éteres, bem como na produção de fibras e filmes de celulose regenerada. A celulose por ser produzida, em sua maioria, por plantas é um biopolímero abundante na natureza e devido suas propriedades é capaz de desempenhar diversas funções em indústrias têxteis, farmacêutica, cosméticas, indústria de alimentos, papel entre outras (SHOKRI, ADIBKIA, 2013).

#### 3.3.1. Indústria de papel e celulose

O mercado brasileiro de papel no período de 2004 a 2014 teve um aumento aproximado de 3% ao ano, o que conseqüentemente desencadeia um aumento no consumo de celulose. O Brasil se destaca como maior produtor de papel da América do Sul, visto que é estimada, para esta região, uma taxa de crescimento no mercado de papel de 2% ao ano no prazo de 2014 a 2030 (SILVA, BUENO, NEVES, 2016).

No Brasil a espécie mais plantada para finalidades desse ramo industrial é o eucalipto, pois apresenta um rápido crescimento e são utilizados para gerar papéis de imprimir, sanitários, entre outros que sejam de baixa resistência ao rasgo. Em 2008, os principais grupos

responsáveis pela produção de papel foram: Klabin, Suzano, Internacional Paper e Votorantim celulose e papel, sendo produzidos 9,41 milhões de toneladas de papel durante o ano e essas empresas foram responsáveis pela produção de 41,2% desse total (MONTEBELLO, BACHA, 2013).

### 3.3.2. Aplicação da celulose na indústria têxtil

A diversidade de fibras utilizadas pelo setor têxtil divide-se em duas categorias: fibras naturais e fibras químicas. Dentro do conceito de fibras químicas existe ainda a distinção entre fibras artificiais e sintéticas. As fibras naturais podem ser de origem animal, com destaque para lã e seda, ou vegetal, destacando-se o algodão (OLIVEIRA, 1997).

Para a fabricação de fibras sintéticas e artificiais uma série de produtos químicos são utilizados. Na produção de fibras sintéticas a matéria-prima utilizada são os produtos químicos da indústria petroquímica, já para fabricação das fibras artificiais a matéria-prima utilizada é de origem natural e geralmente é obtida pela modificação química da celulose (ALCANTARA, DALTIM, 1996).

Entre as principais fibras oriundas da celulose que são utilizadas pelo complexo têxtil estão a celulose (natural e sintética), o acetato de celulose e o xantato de celulose, Figuras 1, 3 e 4 e respectivamente (GUARATINI, ZANONI, 2000).

### 3.3.3. Aplicação da celulose na indústria farmacêutica e cosmética

A celulose natural tanto quanto os seus derivados são amplamente utilizados nas indústrias farmacêuticas e cosméticas, podendo ser empregados desde embalagens a sistemas de liberação de fármaco (SILVA, et al, 2011).

Desde 1930 a indústria farmacêutica utiliza celulose como desintegrante e diluente de comprimidos. Uma modificação importante na celulose que desencadeou o seu uso como agente de compressão direta de comprimidos, foi o isolamento da porção cristalina. Para realizar o isolamento, a alfa-celulose sofre após o tratamento mecânico a hidrólise ácida, o que proporciona a celulose microcristalina (CMCr) (LIMA, PETROVICK, 1997).

As peculiaridades da CMCr que promovem o seu uso em medicamento são atribuídas as seguintes características: possuir atoxicidade, ser inerte, oferecer dureza ao comprimido e por apresentar compressibilidade favorável e desintegração facilitada (TOLLER, SCHIMIDT,

1997). Outros derivados de celulose que também se destacam no ramo industrial de fármacos e de cosméticos é a metilcelulose e carboximetilcelulose (CMC – Figura 2) (SILVA, et al, 2011).

Os biopolímeros representantes são utilizados com o intuito de produzir géis hidrofílicos por não serem gordurosos e possuírem melhor espalhabilidade, além de serem atóxicos e de baixo custo (SILVA, et al, 2011).

#### 3.3.4. Aplicação da celulose na indústria de alimentos

Fibras insolúveis, tais como a celulose e a hemiceluloses, presentes em fibras alimentares de elementos de origem vegetal, colaboram para as funções gastrointestinais e auxiliam na prevenção de doenças como constipação e diverticulites (RAUPP, 1999).

Sendo assim, estas fibras são incorporadas em alimentos com a finalidade de modificação de textura, aparência e estabilidade. Um trabalho realizado por Caleguer e Benassi (2007) trata sobre a adição de fibras e carboximetilcelulose em preparados em pó para refrescos, o qual demonstrou que a aceitação pelas amostras modificadas foi mais satisfatória em relação ao padrão já existente.

Éteres de celulose são largamente utilizados no ramo industrial para as atividades das indústrias de fármacos, cosméticos e alimentos. Segundo dados do BNDES (Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social), em 2012, 640 mil toneladas de éteres de celulose foram dispostas no mercado com um aumento de 4% ao ano até 2017. Mais de 100 mil toneladas dos éteres de celuloses produzidos anualmente são destinados às indústrias alimentícias e aplicados em produtos finais para o consumo humano, tais como: maionese, sorvete e molho de salada (BNDES, 2014).

#### 3.3.5. Celulose bacteriana e aplicações

O processo simplificado de obtenção de CB pronta para uso, ocorre depois da retirada da bactéria e desidratação, gerando um produto com potencial aplicabilidade industrial, versatilidade, menos oneroso e sustentável, diminuindo o impacto ambiental por não gerar resíduos tóxicos e não ocupar terras destinadas à agricultura para a produção de madeira (DONINI, et al, 2010).

Algumas aplicações da celulose bacteriana se distinguem em relação à celulose vegetal, a elevada pureza da CB permite sua utilização em peles artificiais temporárias, para tratamento

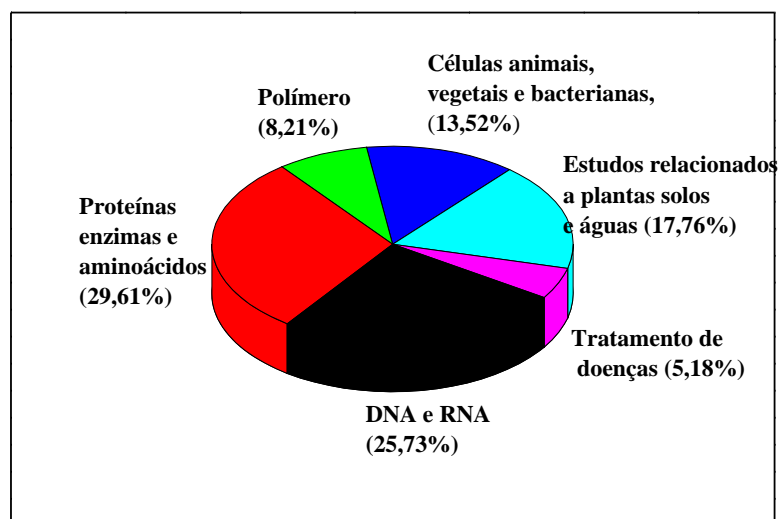
de queimaduras, úlceras, implantes dentários a diafragma sensível para fones de ouvido (JONAS, FARAH, 1998).

Ferramentas da biologia molecular podem proporcionar aumento na produção de CB podendo substituir a celulose vegetal, o que implicaria em mudanças em diversos setores, tais como, econômico, social e ambiental (DONINI, et al, 2010).

### 3.4. Aplicações Gerais da Celulose

A partir de um levantamento das principais aplicações da celulose, realizado no site Science Direct, em 2018, Figura 6, foi possível observar que a maior parte das pesquisas com a celulose estão relacionados a proteínas, enzimas e aminoácidos, concentrando cerca de 29% das pesquisas. Outro ponto importante observado é o início de estudos voltados para a área da saúde com aproximadamente 5% de pesquisas para o tratamento de doenças. RASSU, por exemplo, publicou um trabalho em 2016, que mostra o tratamento de câncer de mama utilizando celulose regenerada oxidada para remodelar e preencher a falta de volume na cirurgia de conservação da mama (RASSU, 2016).

**Figura 6:** Principais aplicações da celulose.



## CAPÍTULO II

### ÍONS METÁLICOS: CONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES, ESPECIAÇÃO E A UTILIZAÇÃO DE ADSORVENTES A BASE DE CELULOSE

#### 3.5. Metais como Contaminantes Hídricos

A água é um recurso hídrico essencial para a vida na Terra e com o desenvolvimento industrial e a modernização cada vez mais acentuados, este recurso de está sendo comprometido. Contaminantes como metais tóxicos, corantes, produtos farmacêuticos, surfactantes, pesticidas, produtos de higiene pessoal, entre outros, encontram-se presentes nas águas superficiais em solução ou em suspensão (SIYAL, et al, 2018). Metais tóxicos prejudicam tanto a saúde humana quanto dos animais, reduzindo a biodiversidade aquática, além de apresentarem capacidade de bioacumulação (ALWAN, et al, 2010; DA'NA, 2017). Esses metais tóxicos presentes nas águas podem causar danos no fígado, bem como irritação no sistema nervoso central (FUTULAN, et al, 2011). O chumbo e o cádmio estão entre os metais mais tóxicos (LU, et al, 2010).

O transporte destes poluentes em meio aquoso pode se dar através de material em suspensão, pois os contaminantes podem ser adsorvidos a estas gotículas ou partículas sólidas, e desta forma podem ser transportadas pela água por longas distâncias (OGA, CAMARGO, BATISTUZZO, 2008). Quando se trata de metais como contaminantes, tem-se três fatores que afetam o seu comportamento em meio aquoso, os quais são (OGA, 2006):

- I. Propriedades físico-químicas do meio, como estado de oxi-redação, força iônica, movimento da água e atividade da biota;
- II. Tipo e concentração dos constituintes da água;
- III. Tipo e densidade dos sorventes sólidos e a cinética das reações, influenciadas pela temperatura e atividade biológica.

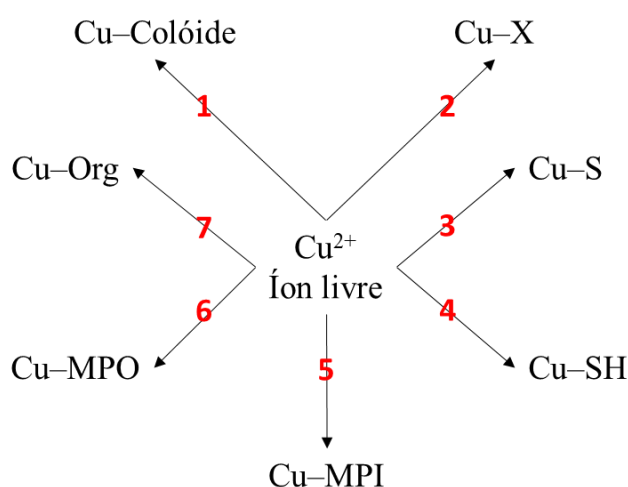
O estado de oxidação do metal no meio influencia diretamente na sua dispersão, devido a fatores como solubilidade, mobilidade, toxicidade e reatividade. Neste sentido, íons metálicos que possuem alto grau de oxidação tendem a existir como metais oxi-ânions e em soluções formam ligações covalentes, como o cromo hexavalente e o arsênio pentavalente como exemplo (OGA, CAMARGO, BATISTUZZO, 2008). Devido suas altas cargas positivas, estes íons metálicos podem ligar-se a regiões negativas de moléculas biológicas, o que aumenta a toxicidade dessas espécies químicas (OGA, CAMARGO, BATISTUZZO, 2008).

Segundo Oga 2008 normalmente a ligação dos metais pesados a outras espécies químicas cresce no seguinte sentido  $Cd > Zn > Pb > Cu$  (OGA, CAMARGO, BATISTUZZO, 2008).

### 3.5.1. Especificação e impactos do Cobre ao ambiente

A mobilidade e biodisponibilidade do cobre em ambientes aquáticos, são mais afetadas pela sua especificação química, do que por sua concentração no meio. Quando dissolvido em águas naturais ele pode estar na forma de diferentes espécies químicas, como complexos orgânicos ou inorgânicos ou na forma livre (GERRINGA, et al, 1998). A Figura 8, ilustra de forma simplificada as diversas formas deste metal encontrado em efluentes.

**Figura 7:** Esquema da distribuição do cobre em águas naturais, em que, 1 é material coloidal do tipo orgânico ou inorgânico, 2 material inorgânico simples de cobre ligado em um composto ( $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ), 3 complexos inorgânicos estáveis, 4 substâncias húmicas, 5 material particulado inorgânico, 6 material particulado orgânico e 7 complexos orgânicos simples. Adaptado (TWISS et al. 2001).



O íon  $Cu^{2+}$  livre possui forte tendência para formar complexos (Figura 8), alguns quelatos de interesse analítico com sistemas reativos orgânicos, como ditionamida e  $\alpha$ -benzoinoxima (cuprón) (BURRIEL, et al, 2001). A grande utilização deste metal é na indústria elétrica devido sua alta condutividade, porém também é aproveitada em outros setores como na agricultura para fungicidas, em dutos de água por causa de sua inércia química e em ligas metálicas (LEE, 1996; MEENA, et al, 2005).



O cobre trata-se de um metal essencial em pequenas quantidades, em maiores concentrações este se torna tóxico (GALARIS, EVANGELOU, 2002). Seu efeito nocivo surge da sua capacidade de catalisar a formação de radicais livres, quando em altas concentrações pode causar a doença de Wilson (GALARIS, EVANGELOU, 2002; SANTOS JUNIOR, et al, 2002). Suas principais fontes de contaminação são os efluentes dos processos de manufatura de peças de cobre (SCHAKE, 1987).

### 3.5.2. Especificação e impactos do Cádmio ao ambiente

O cádmio possui capacidade de ligar-se a grupos da cisteína, histidina, aspartato e glutamato, causando deficiência de ferro. Pode ser encontrado na natureza na maioria das vezes ligado ao zinco, com proporções variando entre 1:100 a 1:1000, além de que pode ser dissolvido por soluções ácidas e pelo nitrato de amônio. Quando aquecido em altas temperaturas transforma-se em óxido de cádmio (CASTAGENTTO, 2002). Alguns trabalhos mostram que o cádmio age direto no fígado inibindo enzimas. O íon  $Cd^{2+}$  pode deslocar metais de proteínas de transferência eletrônica, metaloproteínas (o zinco da fosfatase alcalina, por exemplo) o que inativa este tipo de enzima, fazendo com que ela pare de fazer sua função no organismo (LARINI, 1947). Este cátion metálico com concentrações em torno de  $5 \times 10^{-6}$  M começa a afetar a fosforilação oxidativa, etapa crucial da respiração celular, já em concentrações da ordem de dez vezes maior ocorre a completa inibição da respiração mitocondrial, fixando-se em elementos da cadeia respiratória. Este processo ocorre em células do fígado participantes do sistema imunológico do organismo, conhecidas como macrófagos alveolares (LARINI, 1947).

O Cádmio é um metal bioacumulativo que se encontra em sétimo colocado na lista de metais tóxicos da ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*). É um metal não essencial e muito tóxico, que se caracteriza por possuir ação em sistemas enzimáticos celulares, estresse oxidativo e por causar déficit nutricional em vegetais (IRFAN, et al, 1987). Quanto a sua toxicidade, possui ação diretamente nos rins e no fígado (JAISHANKAR, et al, 2016).

Dentre as fontes antrópicas deste metal atualmente, podemos destacar seu uso em baterias recarregáveis, na produção e consumo de ligas especiais, em pigmentos e revestimentos, como estabilizador plástico, atividades de galvanoplastia, componentes eletrônicos, mineração, emissões de indústrias de ferro e aço, combustíveis fósseis, cimentos e fertilizantes fosfatados, obtidos de rochas fosfáticas, além de ser encontrado na fumaça do tabaco (CASTAGENTTO, 2002; HENSON, CHEDRESE, 2004; HAN, SHANG, DU, 2009;

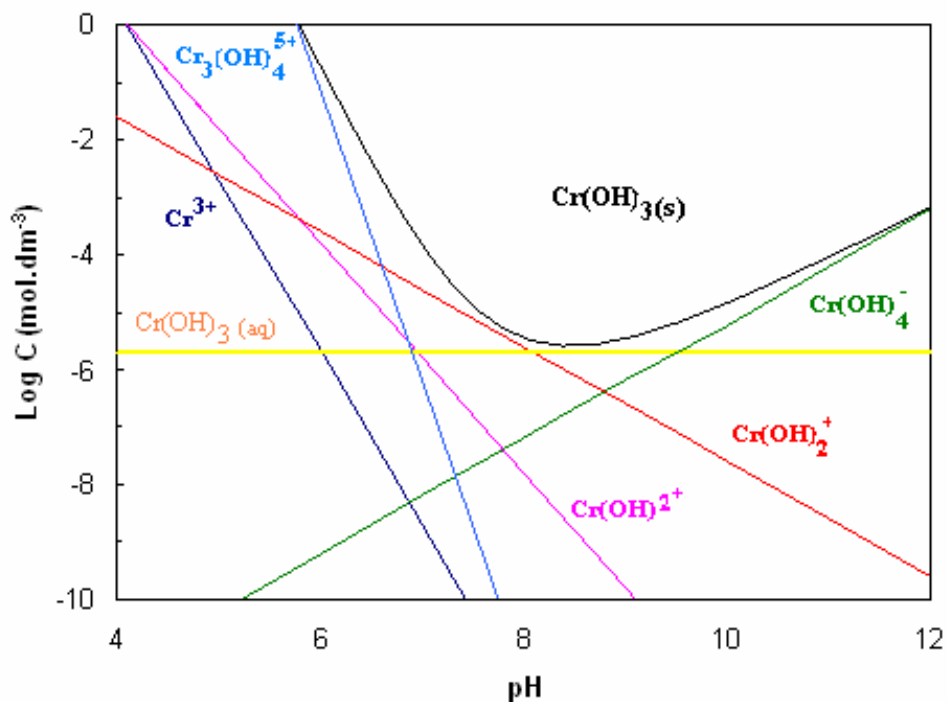
JAISHANKAR, et al, 2016). Estudos comprovam que o Japão e a China são campeões em exposição ambiental do Cádmiio (HUFF, et al, 2007).

### 3.5.3. Especificação e impactos do Cromo ao ambiente

O cromo pode ser encontrado na natureza com estados de oxidação variando de  $\text{Cr}^{2+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$ , sendo que as suas formas mais comuns são a trivalente e a hexavalente e para os dois casos este metal se demonstra tóxico para os organismos vivos em geral (MOHANTY, PATRA, 2013; RODRIGUES, et al, 2007).

Este metal é liberado diretamente no meio ambiente pelos esgotos e por fertilizantes, com a queima de petróleo a base de material de ferro-cromato, aço de cromo, perfuração de postos de petróleo, curtumes, galvanoplastia, lixiviação de aterros sanitários, tintas oxidantes, além de poder entrar em sistemas de água potável a partir de inibidores de corrosão de tanques de água ou através da contaminação da água subterrânea (GHANI, 2011; VISVANATHAN et al., 1989; WOLINSKA, STEPNIEWSKA, WLOSEK, 2013;). Na Figura 9, estão representados as linhas que mostram o equilíbrio químico entre os diversas espécies químicas de  $\text{Cr}^{3+}$  de acordo com o pH do meio, considerando o meio como sendo águas naturais.

**Figura 8:** Gráfico da especificação do  $\text{Cr}^{3+}$  (STUMM, MORGAN, 1996).



### 3.5.4. Materiais celulósicos como agente adsorvente

Como consequência do aumento da tecnologia e da expectativa de vida da população, ocorreu nos últimos anos um grande desenvolvimento nos setores industriais e agrícolas, bem como o aumento das atividades domésticas, o que levou a inserção de diversos tipos de poluentes no meio ambiente, principalmente nos solos e no meio aquático. Dentre esses poluentes temos substâncias orgânicas, ânions inorgânicos, metais e micropoluentes. Para a remoção desta grande quantidade de poluentes, devido suas diferentes matrizes estruturais são necessárias várias técnicas (HOKKANEN, BHATNAGAR, 2016). Na última década vários pesquisadores apontaram a técnica de adsorção como um grande potencial para remoção de poluentes, o que indica um grande aumento de pesquisas utilizando celulose pura ou modificada como matriz adsorvente. A Tabela 2 evidencia pesquisas em que a celulose e seus derivados são aplicados em processos de adsorção.

**Tabela 2:** A Capacidade máxima de adsorção (CMA) de metais em diversos derivados de celulose: (a) nanofibras de celulose incorporadas com poli ácido acrílico, (b) aminopropiltriétoxisilano (APS) de celulose microfibrilada modificada (MFC) em solução aquosa, (c) fibra de carboximetil celulose e (d) celulose modificada contendo cobre.

Adsorvente	pH	Adsorbato	CMA	Referência
PAA-celulose <sup>a</sup>		Cd(II)	162,5 (mg/g)	(CHITPONG, HUSSON, 2017)
APS/MFC <sup>b</sup>	5,0	Cu(II)	2,74 (mmol/g)	(HOKKANEN, et al, 2014)
		Cd(II)	3,45 (mmol/g)	
		Ni(II)	2,63 (mmol/g)	
ECMCF <sup>c</sup>	6,0	Cd(II)	150,60 (mg/g)	(WEI, et al, 2015)
Cell-N-Cu <sup>d</sup>	8,4	As(V)	98,9 (mg/g)	(YOUSIF, ZAID, IBRAHIM, 2014)

O processo de adsorção nada mais é que a fixação de um composto a uma superfície adsorvente. Estes processos são classificados de acordo com as fases que constitui o sistema, que pode ser líquido/gás, sólido/gás, sólido/líquido e líquido/líquido, que também podem se classificar de acordo com o tipo de adsorção, sendo de três tipos, física (fisissorção), química (quimissorção) ou de troca iônica.

Adsorventes produzidos a partir de modificação química da celulose apresentam em sua estrutura vários componentes como carbono, hidroxilas, éteres, ésteres, nitratos que são na

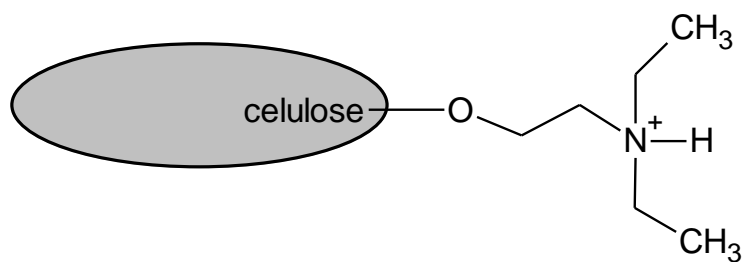
maioria das vezes, responsáveis por forças de interação intermolecular, logo os grupos adsorventes (GUPTA, et al, 2013).

A quimissorção refere-se à ligação química, que pode ser do tipo metálica, iônico ou covalente. Na fisissorção, os adsorbatos (poluentes) acumulam-se nas superfícies do adsorvente por interações intermoleculares, neste caso, as principais forças físicas que controlam a adsorção são as interações de van der Waals, as ligações de hidrogênio, a interação de dipolo-dipolo induzida, etc (HOKKANEN, BHATNAGAR, 2016).

Produtos à base de celulose são usados em diversas técnicas de separação, seja no ramo de alimentos e bebidas, farmacêutico, pesquisa científica, tratamento de águas residuárias, entre outros. No tratamento de efluentes os éteres e ésteres de celulose são os mais utilizados atualmente, pois são capazes de fazer todo tipo de filtração como ultrafiltração, filtração de partículas, nanopartículas, micropartículas e hiperfiltração (AMIM, et al, 2010), devido a sua boa capacidade de adsorção de metais tóxicos e outros poluentes. A celulose não modificada apresenta propriedade de adsorção, porém quando modificada quimicamente apresenta capacidade de adsorção mais elevada para diversos poluentes (HOKKANEN, BHATNAGAR, 2016).

O exemplo mais clássico de adsorção a base de celulose utilizada é o caso do dietilaminoetil celulose (DEAE-C) (Figura 7), usado na técnica de cromatografia de troca iônica, isto ocorre, pois o grupo amino encontra-se carregado positivamente podendo se ligar a grupos negativos. Esta técnica é uma cromatografia de coluna utilizada para purificação de proteínas carregadas negativamente ou ácidos nucleicos, neste caso, o adsorvente captura o adsorbato, e são liberados quando aumenta a concentração de sal no solvente para equilibrar as cargas.

**Figura 9:** Estrutura química da DEAE-C, grupos dietilaminoetanol estão protonados mostrando afinidade a íons negativos.



### CAPÍTULO III

## MÉTODOS QUÂNTICOS PARA APLICAÇÃO EM SISTEMAS QUÍMICOS

Em meados da década de 1920, ocorreu um grande avanço das pesquisas na área da mecânica quântica molecular. Foi nesta época que Erwin Schrödinger publicou sua equação que permitiu calcular a energia envolvida em um átomo de hidrogênio (SCHRÖDINGER, 1926). Logo depois motivado por esses avanços Douglas R. Hartree em 1927 propôs outra forma para resolver sistemas contendo muitos elétrons, seu método foi o ponto de partida para o desenvolvimento de outros métodos envolvendo sistemas de muitos corpos (HARTREE, 1928).

Pode-se dizer que Hartree foi o primeiro cientista a aplicar métodos numéricos para resolver o problema de muitos elétrons, e sua grande ideia foi tratar os elétrons como partículas independentes. Esses problemas podem ser facilmente manipulados com o auxílio da tecnologia atual, porém, naquele tempo o recurso computacional para este tipo de trabalho era apenas um sonho do futuro (CUSTODIO, 2015).

O método de Hartree apresentava inicialmente várias falhas, motivos pelos quais levaram Slater e Fock, a melhorar este método por volta de 1930, neste momento o método passou a considerar o caráter de antissimetria dos elétrons e este novo método passou a ser conhecido como método de Hartree-Fock (FOCK, 1930).

Até meados da década de 1960, estes métodos que levam em consideração a função de onda característica para solução de problemas envolvendo muitos elétrons, ainda eram muito difíceis de se trabalhar, levando em consideração o recurso computacional da época, motivos que levaram Walter-Kohn a partir da teoria de Thomas Fermi, a proporem uma forma de resolver esse tipo de problema a partir de uma função de densidade eletrônica ao invés de função de onda, o que hoje conhecida como teoria do funcional da densidade (KOHN, 1999).

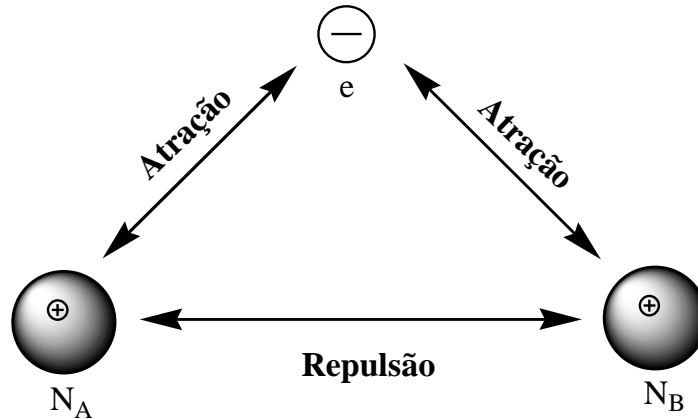
### 3.6.Método Hartree-Fock

A aproximação de Born-Oppenheimer é importante para um bom entendimento do método Hartree-Fock, para este caso, desprezar quaisquer efeitos relativísticos. Por esta aproximação é possível obter a solução exata da energia total de um sistema contendo o mínimo de átomos e elétrons. Através da equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H\Psi = E\Psi \tag{1}$$

A equação de Schrödinger se mostrou muito útil, porém não consegue prever resultados de sistemas de muitos elétrons. Considerando então uma molécula de  $H_2^+$  representado na Figura 10 com dois núcleos e um elétron.

**Figura 10:** Representação esquemática para a molécula de  $H_2^+$ .



Para este exemplo o Hamiltoniano da equação de Schrödinger pode ser escrito como:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_{eA}^2 - \sum_N \frac{1}{2R}\nabla_N^2 - \sum_N \frac{Z_N}{r_{e-N}} + \frac{Z_{N_A}Z_{N_B}}{r_N} \quad (2)$$

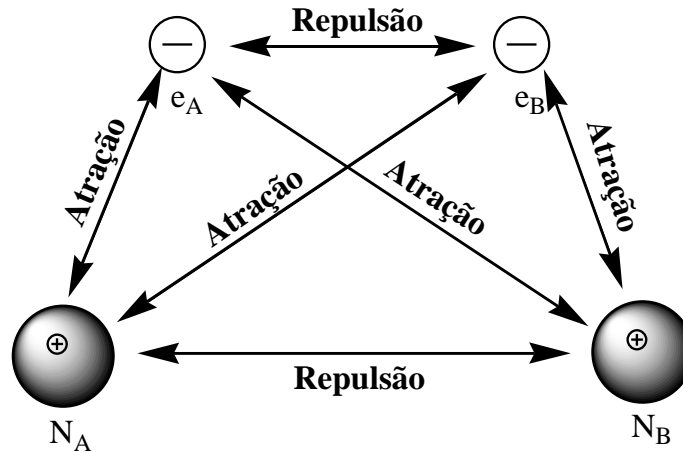
Em que  $r_N$  é a distância entre os núcleos,  $r_{e-N}$  a distância entre o elétron e os núcleos,  $Z_N$  a carga do núcleo e  $R$  é a razão entre as massas do núcleo e do elétron (SZABO,1989). O primeiro e o segundo termo, são energia cinética do elétron e do núcleo, respectivamente, no terceiro as forças de atração entre o elétron e os núcleos, e o quarto termo representa a força de repulsão dos núcleos.

Para Born-Oppenheimer a massa do elétron pode ser considerada desprezível em relação aos núcleos. Como as massas dos núcleos são muito maiores que as massas dos elétrons os núcleos se movem muito mais lento, a ponto de considerar seu movimento desprezível. Deste modo, o movimento dos elétrons não afetaria a posição dos núcleos, tornando a Equação 2 muito mais simples, pois, é possível excluir o termo de energia cinética dos núcleos e o termo de energia potencial entre os núcleos Excluindo os termos da energia cinética e potencial dos núcleos tem-se a Equação 3:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_{eA}^2 - \sum_N \frac{Z_N}{r_{e-N}} \quad (3)$$

Esta aproximação se mostra muito eficiente em casos restritos. Para o átomo de hidrogênio, por exemplo, se obtém a solução exata para equação de Schrödinger. Seu ponto fraco surge justamente quando aumenta o tamanho do sistema, uma vez que com o aumento do sistema o número de elétrons cresce, aumentando assim, o número de termos e tornando a equação impossível de se resolver. Como a molécula de H<sub>2</sub> é estável o número de elétrons aumenta para dois como mostrado na Figura 11:

**Figura 11:** Representação esquemática para a molécula de H<sub>2</sub>.



Neste caso particular o operador Hamiltoniano da Equação 1, aplicando a aproximação de Born-Oppenheimer pode ser escrito pela Equação 4:

$$H = -\sum_e \frac{1}{2} \nabla_{e_i}^2 - \sum_e \sum_N \frac{Z_N}{r_{e-N}} + \frac{1}{r_{e_A-e_B}} \quad (4)$$

O problema aparece justamente no último termo, que trata da repulsão entre os elétrons. O tratamento de Born-Oppenheimer considera apenas os núcleos fixos e os elétrons em constante movimento, esse movimento dos elétrons irá alterar diretamente tanto o potencial entre elétron-núcleo quanto entre elétron-elétron. Então surge D. R. Hartree com a ideia de considerar o elétron como uma partícula independente (ATKINS, 1997). Seu modelo ficou conhecido como método de Hartree e será mostrado de forma resumida com as equações a seguir. Considerando um sistema com  $n$  elétrons e  $n$  prótons, então o Hamiltoniano em unidades atômicas é dado pela Equação 5:

$$H = \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (5)$$

No primeiro termo  $h_i$  é o operador para um elétron o qual, constitui a energia cinética e o potencial do  $i$ ésimo elétron. No último termo tem-se a contribuição da repulsão de dois elétrons, de modo que,  $r_{ij}$  é a distância entre eles. Portanto, desprezando-se a repulsão eletrônica a Equação 6 para um sistema com  $n$  elétrons pode ser escrita como:

$$H\Psi(1,2,3, \dots, n) = \sum_{i=1}^n h_i \Psi(1,2,3, \dots, n) = E\Psi(1,2,3, \dots, n) \quad (6)$$

A partir deste ponto é preciso aplicar o modelo de partículas independentes proposto por Hartree, para conseguir resolver esta equação analiticamente. Neste caso então a função de onda será um produto de  $n$  funções spin-orbitais do tipo  $\varphi_i$  (CUSTODIO, 20015).

$$\Psi = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3) \dots \varphi_n(n) \quad (7)$$

Assim o produto de uma função de spin (que pode ser  $\alpha$  ou  $\beta$ ) com uma função orbital é definido como sendo uma função spin-orbital e suas coordenadas estão representadas pelos números em parênteses. Neste caso a Equação 6 pode ser separada em  $n$  equações de um elétron, da seguinte maneira:

$$h_i\varphi_i(i) = \varepsilon_i\varphi_i(i) \quad (8)$$

Com isso a energia eletrônica total do sistema será:

$$E_{ele} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \quad (9)$$

Este tipo de aproximação é atribuído para determinar a energia eletrônica total, porém, a inclusão de repulsões entre os elétrons torna impossível a resolução da equação de Schrödinger, como visto anteriormente, para isso, se faz necessário utilizar o teorema do valor médio, demonstrado por Dirac, então:

$$E_{ele} = \frac{\langle \Psi | \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\sum_{i=1}^n \langle \Psi | h_i | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} + \frac{\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \langle \Psi | \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (10)$$



Nos numeradores estão representados às energias do sistema enquanto que nos denominadores tem-se a função de onda normalizada, que será igual a um quando normalizada. Assim, simplificando e fazendo a substituição da Equação 7 na Equação 10, tem-se:

$$E_{ele} = \sum_{i=1}^n \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3) \dots \varphi_n(n) | h_i | \varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3) \dots \varphi_n(n) \rangle + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3) \dots \varphi_n(n) | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3) \dots \varphi_n(n) \rangle \quad (11)$$

Levando em consideração que o primeiro termo da equação 11 representa as coordenadas do i-ésimo elétron e que o último termo representa as coordenadas do i-ésimo e do j-ésimo elétron pode-se simplificar a Equação 11 em:

$$E_{ele} = \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i(i) | h_i | \varphi_i(i) \rangle + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \langle \varphi_i(i)\varphi_j(j)\varphi_j(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_i(i)\varphi_j(j) \rangle \quad (12)$$

Na equação 12 fica evidente a porção de energia cinética (1° termo) e de energia potencial (2° termo). Então os elétrons se distinguem descrevendo um em cada função spin-orbital particular, porém, não tem como estabelecer uma configuração eletrônica. Neste caso, não tem como saber quantos elétrons são colocados em cada orbital e ainda, se esses orbitais são ou não ortogonais (CUSTODIO, 20015).

Pela equação de Hartree o operador de Coulomb pode ser expresso pela equação 13:

$$J_j(i)\varphi_i(i) = \int \frac{\varphi_j^*(j)\varphi_j(j)}{r_{ij}} d\tau_j \varphi_i(i) \quad (13)$$

Desse modo a energia eletrônica é calculada a partir das funções de onda, no entanto, não tem como conhecer as funções de onda real do sistema, logo o que se faz é supor aquelas funções que melhor descrevem os elétrons. Em cada caso essas as funções serão diferentes, com isso a energia eletrônica total encontrada neste método nunca será a energia real do sistema, a menos que, as funções de onda sejam as funções verdadeiras. Isto se torna um parâmetro para saber o quão boa é a função de onda, ou seja, quanto mais próximo a energia eletrônica estiver da energia real melhor será a função de onda, ou seja:

$$E_{ele} > E_{real} \quad (14)$$

Este método definido por Hartree foi um grande marco na década de 1920, porém, ainda possuía duas falhas que foram corrigidas em meados de 1930. O primeiro problema aparece na Equação 7, que mostra que a função de onda resultante é o produto das funções de cada elétron, e assim não se considera indistinguibilidade eletrônica, ou seja, o elétron 1 seria representado apenas pelo spin-orbital 1, o 2 apenas pelo spin-orbital 2 e assim até o elétron  $n$  (MORGON, COUTINHO, 2007).

Outro problema se refere a simetria dos elétrons, pois, quando se tem uma distribuição eletrônica, o Princípio da Exclusão de Pauli deve ser levado em consideração, devido a distribuição de férmions. Nesta distribuição a característica antissimétrica é levada em consideração, pois troca o sinal quando se troca as coordenadas de dois elétrons em um orbital (SZABO, 1996). Uma forma de se resolver este problema seria fazendo o produto das funções de onda a partir de um determinante, pois na resolução de determinantes o sinal é invertido de acordo com as diagonais do determinante. Este determinante é conhecido como determinante de Slater (SLATER, 1929), ele foi aplicado pela primeira vez por Vladimir Fock, para melhorar a aproximação de Hartree, portanto, em um sistema contendo  $n$ -elétrons representado por  $n$  spin-orbitais aplicando o determinante de Slater tem-se:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(n) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \cdots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} \quad (15)$$

Como feito para a Equação 7, obtém-se o valor médio de  $E_{ele}$ , no entanto, dessa vez utiliza-se a função de onda resultante do determinante de Slater normalizado obtido na Equação 15 (MORGON, COUTINHO, 2007; POPLÉ, BEVERIDGE, 1970). Tem-se então a  $E_{ele}$  representada na Equação 16:

$$E_{ele} = \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i(1) | h_i | \varphi_i(1) \rangle + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \left\{ \left\langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_i(1) \varphi_j(2) \right\rangle - \left\langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_i(2) \varphi_j(1) \right\rangle \right\} \quad (16)$$

Comparando a Equação 16 com a Equação 12 de Hartree, observa-se que a principal diferença aparece no último termo, em que surge uma outra integral de repulsão entre os elétrons, este termo é denominado de integral de troca, e aparece como resultado da aplicação do determinante de Slater para a função de onda. Um outro fator importante que deve ser levado em consideração é que agora os elétrons são indistinguíveis, ou seja, neste momento pode-se utilizar qualquer índice na caracterização das coordenadas dos elétrons (CUSTODIO, 2015).

Da mesma forma do operador de Coulomb tem-se então os operadores de troca, Equação 17:

$$K_j(i)\varphi_i(i) = \int \frac{\varphi_j^*(j)\varphi_i(j)}{r_{ij}} d\tau_j \varphi_j(i) \quad (17)$$

Vale destacar que quando  $i = j$  as integrais de troca e de Coulomb são iguais e se cancelam, o que é interessante pois não afeta a energia eletrônica resultante. A  $E_{ele}$  correspondente para um sistema de muitos corpos pode ser escrita de forma simples:

$$E_{ele} = \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (18)$$

### 3.7. Funções de Base

O método HF foi o ponto de partida para cálculos de sistemas com muitos elétrons, e para isso, se faz necessário o conhecimento de um conjunto de funções para representar os orbitais, conhecidas como funções de base (DE MELO, 2010). O método conhecido popularmente como “método da combinação linear de orbitais atômicos” foi desenvolvido por J. J. Roothaan e pode ser obtido como uma combinação linear de funções de base (ROOTHAAN, 1951).

A escolha das funções de base deve seguir alguns critérios para realizar o cálculo. Primeiramente uma boa função de base se ajusta facilmente ao sistema de trabalho, além de mostrar resultados próximos aos experimentais; em segundo quanto a quantidade de funções, o ideal é que corresponda a uma série completa, ou seja, de modo que o cálculo não apresente uma dependência com relação ao número de funções, e por fim, o cálculo do sistema deve ser realizado sem grandes dificuldades, ou seja, com o menor tempo computacional (MORGON, CUSTÓDIO, 2001). Os tipos de funções podem ser encontradas na literatura sendo estas descritas nos itens abaixo.

### 3.7.1. Funções Hidrogenóides

Este foi o primeiro tipo de função de base para o método HF, pois foram obtidas a partir da solução exata da equação de Schrödinger para átomos com um elétron e corresponde a funções orbitais para átomos mono-eletrônicos (MORGON, CUSTÓDIO, 2001). Considerando átomos com um único elétron e carga atômica  $Z$  estas funções podem ser escritas em forma de coordenadas polares da seguinte maneira:

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (19)$$

Para esta expressão,  $R_{n,l}(r)$  corresponde a função radial:

$$R_{n,l}(r) = \left[ \left( \frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{ar}{2}} (\alpha r)^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\alpha r) \quad (20)$$

Na Equação 20  $L_{n-l-1}^{2l+1}(\alpha r)$  são os polinômios de Laguerre,  $n$ ,  $l$  e  $m$  são números quânticos,  $a_0$  corresponde ao raio de Bohr e  $\alpha$  é uma constante, ambos definidos respectivamente por:

$$a_0 = \frac{h^2}{me^2} \quad (21)$$

$$\alpha = \frac{2Z}{na_0} \quad (22)$$

O último termo da Equação 19 corresponde aos harmônicos esféricos ( $Y_{lm}(\theta, \phi)$ ) que são definido por:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = N_{l,m} P_l^n(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (23)$$

Em que  $P_l^n(\cos \theta)$  são polinômios associados a Laguerre e  $i$  representa o elétron.

### 3.7.2. Funções de Slater STFs (*Slater-Type Functions*)

Em 1930 Slater propôs um conjunto de funções de base, muito aceita na época, pois facilitava a determinação das integrais de energia. Este modelo de funções se assemelha com as funções do tipo hidrogenóides, porém, estas funções fazem uma modificação no termo radial em que:

$$R_n(r, \zeta) = N(n, \zeta) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (24)$$

$N(n, \zeta)$  corresponde a uma constante de normalização dada por:

$$N(n, \zeta) = \frac{\left(\frac{2}{\zeta}\right)^{\left(\frac{n+1}{2}\right)}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} \quad (25)$$

Na Equação 25 tem-se que  $\zeta$  é o parâmetro, conhecido como expoente orbital e determina as características dos orbitais, de modo que, se  $\zeta > 1$  tem-se orbitais contraídos, se  $0 < \zeta < 1$  tem-se orbitais do tipo difusos e neste caso a densidade de probabilidade se encontra em maior quantidade para regiões mais afastadas do núcleo. Este parâmetro é predeterminado e dado por (CAMILETTI, 2009):

$$\zeta = \frac{Z-S}{n} \quad (26)$$

em que  $Z$  é a carga nuclear e  $S$  é a constante de blindagem. O produto das partes radial de Slater com os harmônicos é dado por:

$$\Phi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = \frac{[2\zeta]^{\frac{n+1}{2}}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (27)$$

Existem duas diferenças básicas entre as funções do tipo Slater e hidrogenóides, primeiramente as funções hidrogenóides são ortogonais e as de Slater não. Outro fator importante é o potencial que se desenvolveu em cada tipo de função de base, no caso das hidrogenóides o potencial é dado por  $V = -Z/r$ , e para as funções de Slater o potencial é dado por (MORGON, CUSTÓDIO, 2001):

$$V = \frac{\zeta n}{r} + \frac{[n(n-1)-l(l+1)]}{2r^2} \quad (28)$$

### 3.7.3. Funções Gaussianas GTOs (*Gaussian Type Orbitals*)

A falha na função de Slater que culminou na criação das GTOs foi que as STFs não promovam uma resolução rápida e analítica das integrais de sistemas contendo dois elétrons com mais de um centro (MORGON, CUSTÓDIO, 2001). A Equação 29 representa a parte radial das funções gaussianas em termos de coordenadas polares:

$$R_n(r, \alpha) = N(n, \alpha) r^{n-1} e^{-\alpha r^2} \quad (29)$$

sendo  $N(n, \alpha)$  é dado por:

$$N(n, \alpha) = 2^{n+1} \alpha^{\frac{2n+1}{4}} [(2n-l)!]^{\frac{1}{2}} (2\pi)^{\frac{-1}{4}} \quad (30)$$

O parâmetro  $\alpha$ , é determinado de acordo com algum critério a ser definido. A principal diferença entre as funções STFs e GTOs é observada na parte do exponencial, pois na gaussiana ela se encontra elevado ao quadrado, desse modo o produto de funções gaussianas será sempre uma função gaussiana (SHAVITT, 1963). Neste tipo de funções de base as integrais de vários centros podem ser resolvidas mais facilmente, pois, utiliza o teorema de Gauss, o que permite mostrar que o produto de duas funções em dois pontos diferentes pode ser definido como sendo uma outra função centrada em um terceiro ponto em uma linha que liga os dois pontos anteriores (SHAVITT, 1963).

### 3.7.4. Funções de Polarização

Esse tipo de função é na verdade funções adicionais sobre a base original. Elas permitem uma melhor descrição dos elétrons no sistema. No entanto, em alguns casos é necessária a adição de funções do tipo d, f, g, etc. (MORGON, CUSTÓDIO, 2001).

Uma propriedade importante de GTOs é que a derivada da função de base do tipo s origina uma função de base do tipo p com o expoente igual, e da mesma forma, a derivada de uma função do tipo p origina uma outra função do tipo d com expoente igual da função anterior

e assim sucessivamente. Neste sentido podemos dizer que funções de polarização podem ser consideradas como a derivada da função de base inicial (MORGON, CUSTÓDIO, 2001).

É intuitivo entender que quanto mais funções de polarização são adicionadas maior será o custo computacional, portanto é natural que se faça o uso de apenas um conjunto de funções de polarização para aumentar a velocidade do cálculo. A presença destas funções é reconhecida com uma nomenclatura fácil de se entender, o símbolo \* indica um conjunto de base do tipo  $d$  adicionadas na base 6-31G no intuito de polarizar funções  $p$  permanecendo na forma 6-31G\*, se houver outro asteriscos significa a entrada de funções  $p$  sobre  $s$ . Uma outra maneira de se indicar essas funções é de forma mais explícita, ou seja, com o uso da própria letra  $d$  ao invés do asterisco, dessa maneira pode-se usar mais de um conjunto de bases (KRISHNAN, 1980). Por exemplo, a base 6-31G(3d2fg, 2pd), indica o uso de 3 conjuntos de função do tipo  $d$ , 2 do tipo  $f$  e 1 do tipo  $g$  para átomos maiores, e átomos simples com 2 conjuntos do tipo  $p$  e 1  $d$ .

A utilização dessas funções de polarização tende a melhorar de forma significativa os resultados dos cálculos e a escolha dessas funções devem ser feita de acordo com os recursos computacionais e a qualidade que se deseja dos resultados obtidos.

### 3.7.5. Funções Difusas

Este tipo de função de base também é uma adição de funções em cálculos moleculares, porém, diferentemente da funções de polarização elas não alteram significativamente as propriedades moleculares. Este conjunto tem como característica principal, sua aplicação em sistemas aniônicos. Esses sistemas possuem uma tendência de expansão de sua nuvem eletrônica, além de possuir um ou mais elétrons no sistema que não havia sido previsto no conjunto de base inicial. Vale lembrar que a inclusão de funções devem ser feitas na região de valência para descrever melhor esses elétrons (MORGON, CUSTÓDIO, 2001).

Para se obter expoentes de função difusa a região de valência deve-se considerar que ela se comporta como uma série geométrica (CUSTÓDIO, GODDARD, 1993). Assim obtém-se então o expoente a partir da seguinte equação:

$$\alpha_{i+1}(k) = \frac{\alpha_i^2(k)}{\alpha_{i-1}(k)} \quad (31)$$

A Equação 31  $\alpha_{i-1}$  representa o expoente da função do tipo  $k$ , e neste caso o ideal é que tenha dois menores expoentes de um tipo de função  $k$ ,  $\alpha_i$  e  $\alpha_{i-1}$ , de modo que  $\alpha_i$  seja maior que

$\alpha_{i-1}$ . A ideia é repetir esse processo quantas vezes for necessário até gerar todas as funções difusas necessárias (MORGON, CUSTÓDIO, 2001).

### 3.7.6. Exemplo prático de função de base

Segue a Figura 12 o exemplo de uma função de base do tipo 6-31+G(d,p), esta é uma função do tipo gaussiana que combina um conjunto de base polarizada e difusa, que descreve os elétrons do átomo de oxigênio.

**Figura 12:** Modelo de função gaussiana para o átomo de oxigênio.

O	0		
S	6	1.00	
		5484.6717000	0.0018311
		825.2349500	0.0139501
		188.0469600	0.0684451
		52.9645000	0.2327143
		16.8975700	0.4701930
		5.7996353	0.3585209
SP	3	1.00	
		15.5396160	-0.1107775
		3.5999336	-0.1480263
		1.0137618	1.1307670
SP	1	1.00	
		0.2700058	1.0000000
SP	1	1.00	
		0.0845000	1.0000000
D	1	1.00	
		0.8000000	1.0000000
		****	

## 3.8. Teoria do Funcional da Densidade

Depois de Schrödinger postular sua equação surge uma teoria que, em meados da década de 1960, ficou conhecida como a teoria do funcional da densidade (DFT – *Density Functional Theory*). Mas para a DFT se tornar conhecida alguns caminhos foram percorridos. Em 1927 Thomas e Fermi em estudos independentes, mostraram uma outra forma de estudar os elétrons, diferente da função de onda. E empregaram um modelo estatístico para uma aproximação, que chamaram de probabilidade de distribuição dos elétrons (THOMAS, 1927; FERMI, 1927).

Duas afirmações de Thomas definem bem o que diz o modelo de Thomas-Fermi:

- 1- “Os elétrons são distribuídos uniformemente no formato do espaço, de modo que, se observa o movimento de um elétron para cada célula unitária no espaço de fase



de translação e rotação de um elétron giratório. A parte do espaço de fase contendo elétrons é limitada àquela para a qual as órbitas são fechadas”.

- 2- E completa dizendo que existe um campo potencial eletrostático externo, de modo que, “O potencial V é determinado pela carga nuclear e essa distribuição de elétrons” (THOMAS, 1927).

O modelo de Thomas-Fermi permitiu então uma aproximação do potencial efetivo e da densidade eletrônica para um gás de férmions influenciado por um campo externo gerado pelos núcleos. Os trabalhos deste modelo foi o ponto de partida para Walter Kohn no desenvolvimento da teoria que, hoje conhecemos por teoria do funcional de densidade e que foi estabelecida a partir de dois teoremas de Hohenber e Kohn (HOHENBERG E KOHN, 1964).

A grande vantagem desta nova teoria foi a possibilidade de se fazer aproximações de sistemas maiores, com  $N_{\text{átomos}} \geq 20$ , e resultados com boa precisão à um menor custo computacional. O diferencial deste método foi a inserção do termo de troca-correlação, que permite melhor precisão dos resultados (MORGON, COUTINHO, 2007).

O cálculo da energia em função de um potencial externo e da densidade eletrônica pode ser escrito usando a aproximação de Born-Oppenheimer como:

$$\hat{H} = -\hat{T} - \hat{U} + \hat{V}_e + \hat{E}_{rep} \quad (32)$$

$\hat{T}$  é o operador de energia cinética,  $\hat{V}_e$  o de repulsão entre os elétrons,  $\hat{U}$  o potencial externo gerado pelos núcleos e  $E_{rep}$  o potencial em relação aos elétrons. Já o potencial externo é dado por:

$$\hat{U} = \sum_i^N \sum_A^M -\frac{Z_A}{|R_A - r_i|} = \sum_i^N v(r_i) \quad (33)$$

em que, N é o número de elétrons, M a quantidade de núcleos, i representa o elétron,  $Z_A$  o número atômico do átomo A,  $r_i$  a coordenada do elétron e  $R_A$  a coordenada do núcleo. A densidade eletrônica então pode ser definida pela Equação 34:

$$\rho(r) = \int \dots \int \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n)^* \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) dr_1 dr_2 \dots dr_n \quad (34)$$

em que  $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n)$  é a solução do estado fundamental. Neste caso a energia do sistema é:

$$E_o = \int \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n)^* \hat{H} \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) dr_1 dr_2 \dots dr_n = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (35)$$

Para esta expressão pode-se separar o potencial externo, escrevendo-o como um funcional da densidade eletrônica e assim a energia é escrita como (MORGON, COUTINHO, 2007):

$$E_o = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \quad (36)$$

Desse modo fica claro que o potencial externo em que se move um número N de elétrons determinam completamente a energia do estado fundamental em um sistema de muitos corpos. Essa propriedade foi determinada pelos teoremas de Hohenberg e Kohn e serão explicados nos dois tópicos subsequentes (MORGON, COUTINHO, 2007).

### 3.8.1. 1º Teorema de Hohenberg e Kohn

Este teorema estabelece uma relação unívoca entre a densidade eletrônica e o potencial externo, ou seja, diz que a densidade de carga  $\rho(r)$  de um sistema de muitos corpos em seu estado fundamental irá determinar o potencial externo  $V_{ext}(r)$  mais uma constante aditiva (MORGON, COUTINHO, 2007).

Para demonstrar de maneira resumida este teorema é preciso considerar que o sistema esteja em seu estado fundamental. Adotando que dois potenciais externos  $\hat{V}_A(r)$  e  $\hat{V}_B(r)$  determinam a mesma densidade  $\rho(r)$  (KOCH, 2001), tem-se dois Hamiltonianos  $H_A$  e  $H_B$ :

$$\hat{H}_A = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_A(r) \quad (37)$$

$$\hat{H}_B = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_B(r) \quad (38)$$

Associando ao Hamiltoniano tem-se duas funções de onda,  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$ , então verifica-se pelo método variacional que:

$$E_A < \langle \Psi_B | \hat{H}_A | \Psi_B \rangle \quad (39)$$

sendo que:

$$\langle \Psi_B | \hat{H}_A | \Psi_B \rangle = \langle \Psi_B | \hat{H}_B | \Psi_B \rangle + \langle \Psi_B | \hat{H}_A - \hat{H}_B | \Psi_B \rangle \quad (40)$$

Fazendo a substituição da Equação 40 na 39 e seguido de uma simplificação baseado nas equações 37 e 38, logo:

$$E_A < E_B + \langle \Psi_B | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_A(r) - (\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_B(r)) | \Psi_B \rangle \quad (41)$$

$$E_A < E_B + \langle \Psi_B | \hat{V}_A(r) - \hat{V}_B(r) | \Psi_B \rangle \quad (42)$$

De forma recíproca, porém desta vez usando a função de onda  $\Psi_A$  como teste para a função de onda  $\Psi_B$  obtém-se:

$$E_B < E_A + \langle \Psi_A | \hat{V}_B(r) - \hat{V}_A(r) | \Psi_A \rangle \quad (43)$$

Quando aplicado a função de onda o operador do potencial externo pode ser escrito conforme a Equação 44(KOCH, 2001):

$$\int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (44)$$

Extraindo o potencial externo das Equações 42 e 43:

$$E_A < E_B + \int (V_A - V_B) \rho(r) dr \quad (45)$$

$$E_B < E_A + \int (V_B - V_A) \rho(r) dr \quad (46)$$

Invertendo o sinal da integral da Equação 46, Equação 47 abaixo fica:

$$E_B < E_A - \int (V_B + V_A) \rho(r) dr \quad (47)$$

Com isso:

$$E_A + E_B < E_B + E_A \quad (48)$$

A equação 48 mostra que cada potencial tem uma densidade de carga, ou seja, cada sistema possui uma densidade eletrônica característica. Assim o primeiro teorema confirma que se dois sistemas derem origem a uma mesma densidade eletrônica então estes sistemas são iguais (KOCH, 2001).

### 3.8.2. 2° Teorema de Hohenberg e Kohn

O segundo teorema trabalha com o método variacional e mostra que, o mínimo do funcional de energia corresponde a energia do estado fundamental. Então a partir da densidade eletrônica exata do estado fundamental  $\rho_o(r)$  e qualquer aproximação de densidade  $\rho(r)$  levará a uma energia maior que a energia do estado fundamental, ou seja,  $E[\rho(r)] \geq E[\rho_o(r)] = E_o$  (MORGON, COUTINHO, 2007). Assim é possível definir um funcional geral conforme a Equação 49:

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle \quad (49)$$

Portanto, de acordo com o método variacional, tem-se:

$$E_o = E_v[\rho_o(r)] = F[\rho_o(r)] + \int \rho_o(r)v(r)dr \leq E_v[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r)v(r)dr \quad (50)$$

Assim, o problema é resolvido pela minimização, de modo que, quando se encontra o menor valor para a energia obtém-se a energia para o sistema no estado fundamental.

### 3.8.3. Equações de Kohn-Sham

A ideia central de Kohn e Sham em 1965, foi utilizar um sistema de referência de partículas independentes (KOHN, SHAM, 1965). Dessa forma, surge um termo de troca e correlação e um termo de energia cinética (MORGON, COUTINHO, 2007).

O Hamiltoniano de Kohn e Sham não interage com os elétrons e depende exclusivamente do potencial local efetivo, Equação 51:

$$\hat{H}_{KS}\psi_i^{KS} = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}\right)\psi_i^{KS} = \varepsilon_i\psi_i^{KS} \quad (51)$$

A função de onda utilizada na Equação 51 é aproximada da mesma forma que no método de Hartree-Fock, ou seja, aplica-se o determinante de Slater para obter um produto de N-funções antissimétricas. E o potencial efetivo é dado por:

$$V_{ef}(r) = V(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r-r_1|} dr_1 + V_{xc}(r) \quad (52)$$

Já a densidade eletrônica é calculada como:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}(r)|^2 \quad (53)$$

A equação para a energia total do sistema pode ser escrita com os termos de repulsão eletrônica, da seguinte maneira:

$$E[\rho] = G[\rho] + \int \rho(r)V(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r_1)}{|r-r_1|} drdr_1 \quad (54)$$

Em que a função universal  $G[\rho]$  sub divide-se em dois termos:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (55)$$

Estes dois termos adicionais é que são os dois trunfos de Kohn e Sham, de modo que,  $T_s[\rho]$  corresponde a energia cinética de um gás de elétrons que não interagem e o termo  $E_{xc}[\rho]$  corresponde ao termo de troca e correlação, ou seja, o termo que considera a repulsão entre os elétrons. Desse modo, isolando  $V(r)$  na Equação 52 e substituindo na Equação 54 tem-se:

$$\begin{aligned} E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(r)V_{ef}(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r_1)}{|r-r_1|} drdr_1 - \int \int \frac{\rho(r)\rho(r_1)}{|r-r_1|} drdr_1 \\ - \int \rho(r)V_{xc}(r)dr + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (56)$$

Os somatórios de  $\epsilon_i$  na Equação 57 é igual aos dois primeiros termos da equação 56, dessa forma:

$$\sum_i \epsilon_i = T_s[\rho] + \int \rho(r)V_{ef}(r)dr \quad (57)$$

Então a forma final da equação de Kohn e Sham que determina a energia total do sistema pode ser escrita como:

$$E[\rho] = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r_1)}{|r-r_1|} dr dr_1 - \int \rho(r)V_{xc}(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (58)$$

Sendo que  $V_{xc}(r)$  é o potencial de troca e correlação e é definido como:

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (59)$$

É importante ressaltar que as equações de Kohn e Sham se resolvem por meio de um método autoconsistente (KS-SCF, *Kohn Sham – Self Consistent Field*), pois o potencial efetivo depende da densidade eletrônica (MORGON, COUTINHO, 2007). O termo de troca e correlação não é conhecido, portanto para o sucesso das equações é necessário que se faça uma boa aproximação deste termo e este é o maior desafio da DFT. Dentre as aproximações mais famosas pode-se citar a Aproximação da Densidade Spin Local (LSDA – *Local Spin-Density Approximation*) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GEA – *Gradient Expansion Approximation*) (MORGON, COUTINHO, 2007).

### 3.9. Índices de reatividade química

Os cálculos baseados na DFT têm sido cada vez mais utilizados por químicos teóricos para cálculos de propriedades eletrônicas. Um dos motivos dessa crescente utilização é pelo fato de que a densidade extraída dos cálculos DFT fornece informações muito úteis e usadas rotineiramente em estudos de química, como potencial químico, eletronegatividade, dureza, moleza, entre outros. O estudo destas propriedades estabelece uma conexão entre o cálculo quântico e as propriedades e conceitos químicos, facilmente entendidos pelos pesquisadores (MORGON, COUTINHO, 2007).

### 3.9.1. Potencial químico e eletronegatividade

Os trabalhos para se estabelecer a DFT conceitual foram iniciados por Parr e Yang em 1989 ao estudarem mais a fundo o multiplicador de Lagrange  $\mu$ , que determina a tendência do elétron de escapar do campo de um sistema (PARR, YANG, 1989). Na ocasião foi demonstrado que este multiplicador de Lagrange pode ser definido como sendo a derivada parcial da energia do sistema, em relação ao número de elétrons  $N$ , que sofre influência de um potencial externo  $V(r)$  (MORGON, COUTINHO, 2007):

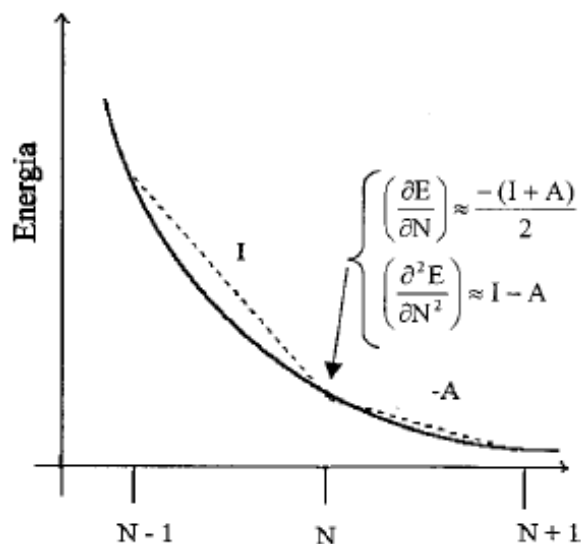
$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V(r)} \quad (60)$$

Faz-se uma aproximação do potencial e aplicando a técnica da diferença finita em que:

$$\mu = -\chi_M = -\frac{I+A}{2} \quad (61)$$

Na Equação 61,  $A$  representa a afinidade eletrônica vertical e  $I$  o potencial de ionização vertical, o que garante que o potencial externo seja constante. A Figura 13 apresenta as derivadas de primeira e de segunda ordem da energia que demonstra como as variáveis  $I$  e  $A$  são usadas para estimar o valor das derivadas da energia em relação ao número de elétrons  $N$  (MORGON, COUTINHO, 2007).

**Figura 13:**  $I$  e  $A$  estão representado pelas linhas tracejadas de acordo com as diferenças finitas e a função energia do sistema depende diretamente do número  $N$  de elétrons (DUARTE, 2001).



O potencial químico (eletronegatividade) representa então a tendência dos elétrons escaparem do sistema em equilíbrio, ou seja, as diferenças dos potenciais químicos de duas espécies determinam a transferência de elétrons entre elas. Neste sentido a DFT se mostra importante na observação desta propriedade, pois a teoria promove uma boa aproximação do potencial químico e leva em consideração o conceito de eletronegatividade e ao princípio da igualação da eletronegatividade (DUARTE, 2001).

A teoria da perturbação de 1º ordem descreve a mudança de um sistema eletrônico do seu estado fundamental para outro, assim como a equação diferencial total da energia  $E$ . A energia  $E = E[N, V]$  é um funcional que depende do número de elétrons  $N$  e do potencial externo  $V(r)$ . As duas equações estão representadas abaixo respectivamente:

$$dE = \mu dN + \int \rho(r) \delta V(r) dr \quad (62)$$

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V(r)} dN + \int \left( \frac{\partial E}{\partial V(r)} \right)_N \delta V(r) dr \quad (63)$$

Fazendo uma aproximação da energia total em função da densidade eletrônica  $E = E[\rho, V]$ , tem-se a Equação 64:

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial \rho(r)} \right)_{V(r)} \delta \rho(r) dr + \int \left( \frac{\partial E}{\partial V(r)} \right)_N \delta V(r) dr \quad (64)$$

Obtém-se então algumas relações importantes a partir dessas três equações:

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V(r)} \quad (65)$$

$$\left( \frac{\partial E}{\partial \rho(r)} \right)_N = \left( \frac{\partial E}{\partial V(r)} \right)_\rho = \rho(r) \quad (66)$$

Vale lembrar que a integral da densidade eletrônica determina o número de elétrons. Assim o potencial químico é uma propriedade que pode ser escrita em função do número de elétrons e do potencial externo (MORGON, COUTINHO, 2007). Portanto, a derivada de  $\mu$  leva a expressão abaixo:

$$d\mu = \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V(r)} dN + \int \frac{\partial \mu}{\partial V(r)} \delta V(r) dr \quad (67)$$



As equações 62, 63, 65 e 66 determinam importantes conceitos de química, como, dureza, moleza e índices de Fukui, que podem ser aproximados novamente pelo método das diferenças finitas (DUARTE, 2001).

### 3.9.2. Dureza ( $\eta$ )

Pela aproximação das diferenças finitas tem-se que a dureza pode ser aproximada pela diferença do potencial de ionização menos a afinidade eletrônica, desse modo:

$$\eta = \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V(r)} \cong I - A \quad (68)$$

### 3.9.3. Moleza ( $S$ )

A Moleza é definida como o inverso da dureza (YANG, 1985):

$$S = \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V(r)} \cong \frac{1}{I-A} \quad (69)$$

O princípio de Pearson, que diz “ácidos macios interagem com bases macias, assim como, ácidos duros interagem mais fortemente com bases duras”. Este princípio que também é conhecido como HSAB (*Hard Soft Acid Base principle*) também é considerado dentro da teoria do funcional de densidade (DUARTE, 2001).

### 3.9.4. Índice da reatividade de Fukui

O índice de Fukui ou função de Fukui consegue medir como o potencial químico é afetado pela perturbação externa, ou seja, consegue medir a reatividade local em relação a um ataque de um agente nucleófilo, eletrófilo ou frente a um reagente radicalar. Isso só é possível devido a função de Fukui trabalhar na região de valência do átomo ou molécula (LEE, YANG, PARR, 1987). Segue a Equação 70 de Fukui:

$$f(r) = \left( \frac{\partial \mu}{\partial V(r)} \right)_N = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{V(r)} \quad (70)$$

Esta função é descontínua para  $N$  igual a um número inteiro, pensando nisso Yang e Parr mostraram três definições para a função de Fukui (PERDEW, et al, 1982):

$$f^+(r) = \left[ \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{V(r)}^+ \quad (72)$$

$$f^-(r) = \left[ \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{V(r)}^- \quad (73)$$

$$f^0(r) = \left[ \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{V(r)}^0 \quad (74)$$

Sendo que as Equações 72, 73 e 73 representam os ataques nucleofílico, eletrófilico e de radical, respectivamente. Pela aproximação das diferenças finitas as Equações 72 e 73 ficam:

$$f^+(r) = \rho_{N=N_0+1}(r) - \rho_{N=N_0}(r) = \rho_{LUMO}(r) \quad (75)$$

$$f^-(r) = \rho_{N=N_0}(r) - \rho_{N=N_0-1}(r) = \rho_{HOMO}(r) \quad (76)$$

A terceira função (Equação 74) que identificaria  $f^0$  é dada como sendo a média das duas funções. Nestas equações após se aplicar a aproximação das diferenças finitas, a função de Fukui para o ataque nucleofílico está relacionado com o orbital desocupado de menor energia conhecido como orbital de fronteira LUMO. O ataque eletrófilico está relacionado com o orbital ocupado de mais alta energia conhecido como orbital de fronteira HOMO (MORGON, COUTINHO, 2007).

Levado em consideração que a energia do sistema é diferenciável em relação tanto ao potencial externo quanto ao número de elétrons, à energia total do sistema pode ser representada em função dessas grandezas da seguinte forma:

$$E[N, V] = N\mu - \frac{1}{2}N^2\eta + \int V(r)[\rho(r) - Nf(r)] dr + \dots \quad (77)$$

Logo a energia total de um sistema está relacionada com todas essas variáveis, como, potencial químico ( $\mu$ ), dureza ( $\eta$ ) e a funções de Fukui.

## 6. METODOLOGIA

Para avaliar como ocorre a interação dos íons metálicos com a celulose (CE) e seus derivados: acetato de celulose (AC), carboximetilcelulose (CMC) e xantato de celulose (XC), foram realizadas as análises de mapa potencial eletrostático (MEP – *Molecular Electrostatic Potential*), orbitais moleculares de Fronteira (FMO- *Frontier Molecular Orbital*), índices de reatividade, propriedades estruturais, energia de interação, energia de Gibbs e análise das propriedades topológicas da teoria quântica átomos em moléculas (QTAIM – *Quantum Theory of Atoms in Molecules*). As estruturas foram otimizadas até o mínimo de energia utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT- *Density Functional Theory*) com o funcional híbrido M06-2X (ZHAO, TRUHLAR, 2008). A função de base utilizada foi a 6-31+G(d,p) para os átomos de C, H, O e S. Para os íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  foi utilizado a função de base LANL2DZ (HAY, WADT, 1985).

Para confirmar que as estruturas otimizadas estavam em seu mínimo de energia, cálculos de frequência foram empregados e nenhuma frequência imaginárias foi encontrada. O efeito da água como solvente foi considerado empregando o modelo de solvente contínuo SMD (MARENICH, CRAMER, TRUHLAR, 2009). O nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p)/LANL2DZ foi utilizado para todas as análises mecânico quânticas descritas.

O processo de interação foi quantificado pela Equação 78:

$$E_{int} = E_{complexo} - [E_{molécula} + E_{ion}] \quad (78)$$

em que,  $E_{int}$  é a energia de interação,  $E_{complexo}$  corresponde a energia do complexo (polímero + íon),  $E_{molécula}$  e  $E_{ion\ metálico}$  são a energia do polímero e do íon metálico isolados, respectivamente. Os cálculos da energia de Gibbs foram calculados seguindo a Equação 79:

$$\Delta G = \sum G_P - \sum G_R \quad (79)$$

As energias dos orbitais moleculares HOMO (HOMO - *High occupied molecular orbital*) e LUMO (LUMO – *Lowest unoccupied molecular orbital*) foram empregados na obtenção dos índices de reatividade: dureza química ( $\eta$ ) e maciez (S). Pela teoria do funcional de densidade os índices podem ser calculados pelas equações 80 – 82 levando em consideração o teorema de Koopmans (KOOPMANS, 1934):

$$\eta = \frac{LUMO-HOMO}{2} \quad (80)$$

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (81)$$

$$\mu = \frac{(HOMO+LUMO)}{2} \quad (82)$$

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).

Para caracterizar as interações entre os íons metálicos e as matrizes de adsorção, bem como a natureza da interação foram realizadas análises QTAIM (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 e ESSEN, 1984; BADER, 1990). Em uma análise de QTAIM pode-se descrever a natureza da interação através de alguns parâmetros como densidade eletrônica ( $\rho$ ), Laplaciana da densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho$ ), energia cinética ( $G$ ) e a energia potencial ( $V$ ). 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 fornecem informações com relação as características da ligação. A energia eletrônica total ( $H$ ) do ponto crítico de ligação (BCP) é definida como sendo (BADER e ESSEN, 1984; BADER, 1990):

$$H(r) = G(r) + V(r) \quad (84)$$

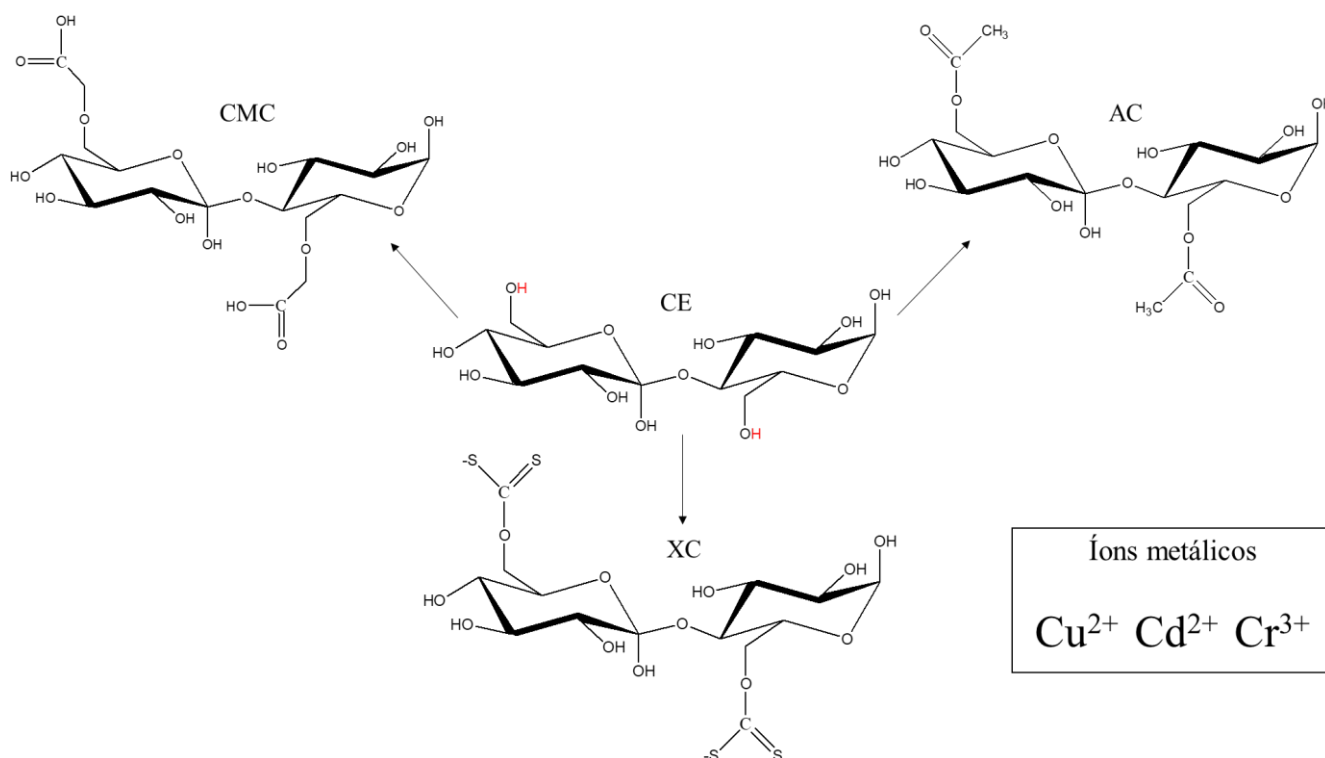
Valores negativos de ( $\nabla^2\rho$ ) indicam ligações covalentes, enquanto que, valores positivos indicam interações intermoleculares, como Van der Waals e ligações de hidrogênio (KEITH, BADER, ARAY, 1996). Além disso, a razão entre a energia cinética  $G(r)$  e a energia potencial  $V(r)$  no BCP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

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo da interação dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , com a celulose (CE) e seus derivados foi efetuado utilizando duas unidades monoméricas dos biopolímeros. Sabe-se que a celulose é um polímero formado por monômeros de glicose unidos por ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4 (KAVIANI, IZADYAR, 2018). Para o estudo fez-se um corte da estrutura e as extremidades da molécula foram completadas com átomos de hidrogênio.

Além da celulose foram escolhidos também mais três de seus derivados, o Acetato de Celulose (AC), o Carboximetilcelulose (CMC) e o Xantato de Celulose (XC) para avaliar qual composto possuiria maior poder de interação (adsorção) frente aos íons metálicos. A escolha destes derivados se deve a gama de trabalhos da literatura que evidenciam diversas aplicações para estes polímeros, dentre elas a adsorção (LOBO, et al, 2010; CHARVET, VERGELATI, LONG, 2019), além de serem biodegradável e renovável (KLEMM, et al, 2005). As estruturas dos polímeros estudados estão representadas na Figura 14.

**Figura 14:** Dímeros mono substituídos de: Celulose ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$ ), Carboximetilcelulose ( $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_{16}$ ), Acetato de Celulose ( $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_{14}$ ) e Xantato de Celulose ( $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ ). Íons metálicos escolhidos para o processo de interação  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .



Afim de apresentar uma melhor disposição das análises teóricas e suas funcionalidades o presente trabalho foi dividido em duas partes conforme a descrição.

**Parte (a)** São demonstrados os resultados das análises dos Mapas de Potencial Eletrostático, Orbitais de Fronteira e índices de reatividade. Com base nessas análises foi possível direcionar os possíveis sítios de interação das espécies com as matrizes dos polímeros.

**Parte (b)** Nessa seção encontram-se representados os resultados para as interações ótimas, com suas respectivas distâncias de interação, frequências, energia de interação eletrônica, energia de Gibbs e parâmetros topológicos.

### **5.1. Parte (a) Estudo dos possíveis sítios de interação**

#### **5.1.1. Mapa potencial eletrostático dos polímeros**

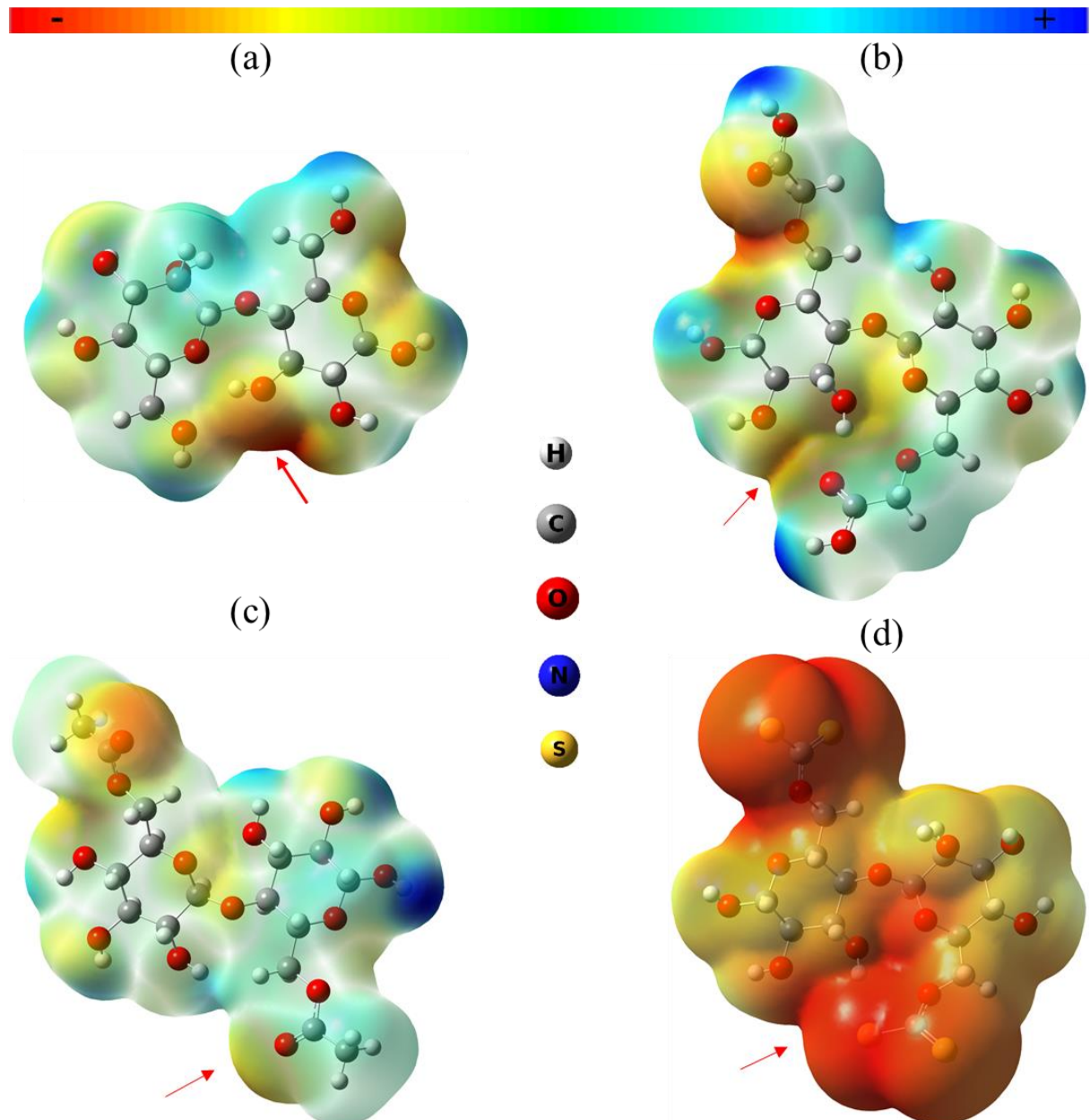
Os mapas de potencial eletrostático (MEPs) fornecem informações a respeito da reatividade local das moléculas em estudo e tem sido utilizados com sucesso para entender e elucidar possíveis sítios de interação (LIMA, et al, 2015; FARUK, et al, 2012). Os pontos de maior reatividade da molécula podem ser observados através do MEP, nas regiões de cores mais intensas, em que, o azul indica uma região parcialmente positiva e as cores mais alaranjadas ou em tons de vermelho são regiões parcialmente negativas.

Na Figura 15 estão representados os MEPs para os polímeros com dois monômeros unidos por ligações  $\beta$ -1,4 glicosídicas. Todos os mapas foram gerados com densidade 0,001 a.u. Os cátions metálicos não estão representados, mas como se trata de espécies positivas possui coloração totalmente azulada. Pela Figura 15 é possível inferir que os cátions metálicos irão interagir com os oxigênios dos polímeros CE, CMC e AC estes que possuem cargas negativas nas regiões em que se localizam os oxigênios. Os possíveis pontos de interação estão destacados na Figura 14 por setas.

No caso do XC os grupos sulfos ligados ao polímero modificam todo o MEP, pois, os átomos de sódio ligados ao enxofre que neutralizavam a carga não foram considerados para realização do cálculo. Os átomos de Na não foram considerados, uma vez que, como a complexação dos íons ocorre em meio aquoso a ligação Na-S quebra liberando  $\text{Na}^+$  deixando o enxofre com carga negativa ( $\text{S}^-$ ). Vale ressaltar que quando apresenta cargas negativas sob a molécula elas se dispersam sobre a molécula o que justifica a coloração do XC. Assim pelo Figura 14-d é possível inferir que os íons metálicos irão interagir com os grupos Sulfos.

Nas extremidades a direita e à esquerda dos polímeros aparecem regiões com cargas parcialmente negativas que não foram consideradas como sítios de interação, uma vez que, o estudo tenta reproduzir dados reais e estas são regiões de continuidade dos polímeros.

**Figura 15:** Mapa de potencial eletrostático para as matrizes de adsorção: a) Celulose, b) Carboximetilcelulose, c) Acetato de Celulose e d) Xantato de Celulose.



### 5.1.1. Orbitais moleculares de fronteira e índices de reatividade

Para verificar a reatividade de complexação entre as matrizes CE, CMC, AC, e XC e os íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , foi realizado o estudo de orbitais moleculares de fronteira (FMOs), (Figura 15) e verificado os índices de reatividade (DEKA, BHATTACHARYYA, 2015; HASAN, MURALEEDHARAN, MUJEEB, 2015), Tabela 3. Os orbitais moleculares de fronteira são importante, pois a partir do seu posicionamento pode-se realizar uma análise qualitativa e quantitativa da possibilidade de uma reação ocorrer (SHEIKHI, 2018). Diversas teorias surgem ao usar o conceito dos orbitais moleculares de fronteira e com diferentes aplicabilidades como em reações pericíclicas, complexos orgânicos e inorgânicos, comportamento ácidos e bases entre outras (DA SILVA, 2006; FUJIMOTO, 1987; FUJIMOTO, MIZUTANI, IWASE, 1986; HIRAO, OHWADA, 2003; PEREIRA, et al, 2016; PEREIRA RAMALHO, 2009; VIANELLO, MAKSIÉ, 2006).

**Tabela 3:** FMOs e índices de reatividade, dureza ( $\eta$ ) e maciez (S) para as matrizes de adsorção e os íons metálicos. Dados em  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

Moléculas	HOMO	LUMO	( $\eta$ )	(S)
CE	-208,703	11,11319	109,9083	0,009098
CMC	-208,352	10,43548	109,3937	0,009141
AC	-210,473	2,033131	106,253	0,009411
XC	-148,776	0,439257	74,60774	0,013403
$\text{Cd}^{2+}$	-433,785	34,9711	234,3779	0,004267
$\text{Cu}^{2+}$	-75,6525	-49,749	12,9518	0,077209
$\text{Cr}^{3+}$	-214,489	-202,504	5,992716	0,166869

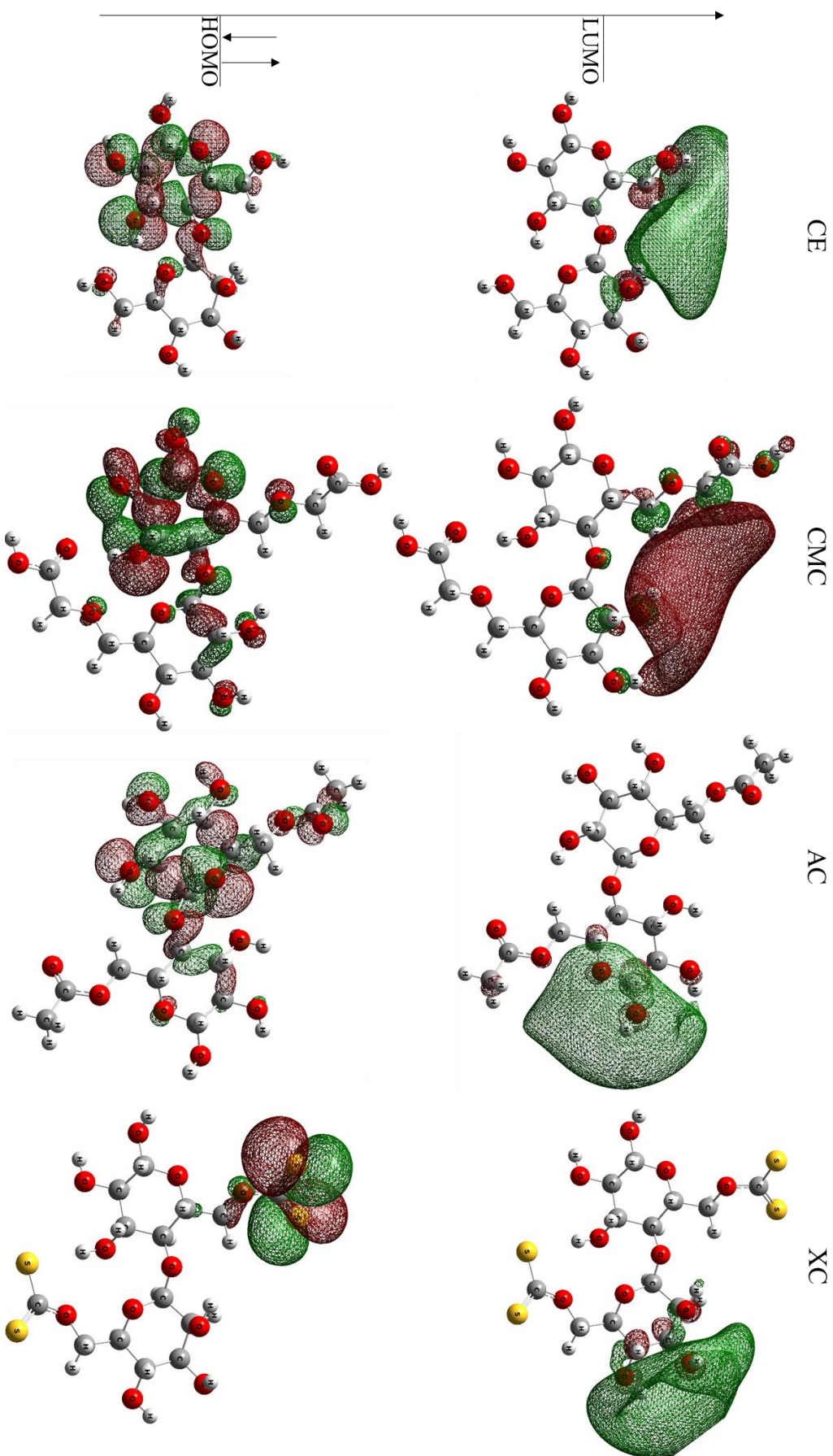
Pelos resultados obtidos, Tabela 3, verifica-se que as matrizes de adsorção CE, CMC e AC apresentam valores próximos de moleza sendo que o Acetato de Celulose é relativamente mais mole que a CE e o CMC. Para os íons metálicos, o  $\text{Cr}^{3+}$  apresenta a maior moleza, seguido do  $\text{Cu}^{2+}$  e por fim o  $\text{Cd}^{2+}$ . É possível inferir com os índices de reatividade, que o cátion mais mole irá interagir mais fortemente com o polímero mais mole em acordo ao conceito de Pearson, em que mole interage com mole e duro interage com duro (PEARSON, 1963), porém como a CE, o CMC e o AC possuem valores muito próximos de dureza e maciez, pode-se dizer o  $\text{Cr}^{3+}$  se torna o melhor candidato para interação nestes três polímeros. Comparando o XC com os demais polímeros é possível observar que é o polímero que apresenta a maior maciez entre



todos resultado da carga negativa e do volume atômico do enxofre. Assim o XC é o polímero que se torna o melhor candidato para adsorção com o  $\text{Cr}^{3+}$ .

A energia de HOMO indica a capacidade da molécula de doar elétrons para um receptor adequado, enquanto a energia do LUMO a capacidade de uma molécula para aceitar elétrons, ou seja, a interação irá ocorrer quando os orbitais HOMO de uma espécie sobrepor o orbital LUMO de outra. Na Figura 16 estão representados os orbitais de fronteira das matrizes de adsorção da CE, CMC, AC e XC respectivamente. Pela posição dos orbitais de fronteira encontrados é possível indicar que possivelmente os íons metálicos irão interagir com os oxigênios dos grupos terminais dos polímeros CE, CMC e AC, pois os oxigênios apresentam orbitais  $\pi$  que podem interagir com os íons metálicos. No caso do Xantato de Celulose observa-se orbitais  $\pi$  bem característico sobre os grupos sulfos, portanto, este seria o outro local de interação.

Figura 16: Orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO para as matrizes selecionadas



## 5.2. Parte b Estudo das Interações dos íons metálicos com as Matrizes poliméricas

### 5.2.1. Análises estruturais e vibracionais

As análises de MPEs, FMO e Índices de reatividade fornecem informações sobre os sítios de interação e permitiram reduzir o custo computacional localizando diretamente o sítio mais provável. Frente a estes resultados optou-se por localizar os íons metálicos com os grupos terminais hidroxilas (-OH), carbonilas (C=O) e sulfos da CE, CMC, AC e XC.

A formação dos complexos entre os polímeros e os íons metálicos apresentaram mais de uma interação para a celulose e o carboximetilcelulose. Para o AC foi verificado apenas uma interação que ocorreu entre o grupo carbonila com os íons. No caso particular do XC foi encontrado mais de um sítio de interação, portanto obtivemos aproximações dos metais tanto com as hidroxilas (posição – 1, Figura 18), quanto com os grupos sulfos da molécula (posição – 2, Figura 18).

As estruturas otimizadas estão representadas nas Figuras 17 e 18 juntamente com suas respectivas interações. Os parâmetros estruturais de formação dos complexos estão apresentados na Tabela 4 para a CE, AC, CMC. As distâncias entre os íons metálicos e átomos de oxigênio nos complexos mostram que o  $\text{Cr}^{3+}$  é o metal que mais se aproxima das matrizes de interação com valores de 2,08 Å para o complexo  $\text{AC-Cr}^{3+}$ , de 1,97 e 1,90 Å para as interações “a” e “b” respectivamente do complexo  $\text{CE-Cr}^{3+}$  e valores de 2,14 e 2,07 Å para as posições “a” e “b” respectivamente do complexo  $\text{CMC-Cr}^{3+}$ . Os valores dos comprimentos das distâncias de interação também evidenciam que a CE interage mais efetivamente com todos os íons metálicos quando comparado com o CMC e o AC, pois apresentam menores comprimentos de ligação e também um maior número de interações.

Analisando o CMC individualmente, observa-se que há três interações “a”, “b” e “c” com o átomo de  $\text{Cd}^{2+}$ . Este fato indica que na molécula os três sítios competem pelo átomo de Cádmio. As frequências vibracionais das ligações C-O e C=O da CE, do CMC e do AC referente às interações estão representados na Tabela 4. De acordo com os dados, as frequências vibracionais das ligações diminuem com a interação para todos os casos, o que confirma ocorre a interação. É importante destacar que nos cálculos de frequência apresentados não foi utilizado nenhum fator de escala para corrigir o erro associado ao método.

**Tabela 4:** Distâncias de interação calculadas (em Å) e frequências vibracionais (em cm<sup>-1</sup>) da Celulose, do Carboximetilcelulose e do Acetato de Celulose e dos complexos formados.

Molécula/ Complexo	Posição de interação	Comprimento de ligação da interação	Tipo / Frequência de ligação
CE	a	—	C–O/ 1230,59
	b	—	C–O/ 1185,90
CMC	a	—	C–O/ 1082,22
	b	—	C=O/ 1794,78
	c	—	C–O/ 1166,08
AC	—	—	C=O/ 1761,80
CE–Cu <sup>2+</sup>	a	2,84	C–O/ 1077,69
	b	2,00	C–O/ 1115,13
CE–Cd <sup>2+</sup>	a	2,33	C–O/ 1158,73
	b	2,29	C–O/ 1115,50
CE–Cr <sup>3+</sup>	a	1,97	C–O/ 1133,89
	b	1,90	C–O/ 1104,69
CMC–Cu <sup>2+</sup>	a	2,88	C–O/ 1072,27
	b	2,12	C=O/ 1748,89
CMC–Cd <sup>2+</sup>	a	2,34	C–O/ 1065,65
	b	2,31	C=O/ 1762,21
	c	2,24	C–O/ 1101,66
CMC–Cr <sup>3+</sup>	a	2,14	C–O/ 1070,82
	b	2,07	C=O/ 1757,88
AC–Cu <sup>2+</sup>	—	3,03	C=O/ 1592,51
AC–Cd <sup>2+</sup>	—	2,33	C=O/ 1720,77
AC–Cr <sup>3+</sup>	—	2,08	C=O/ 1708,04

Os parâmetros estruturais de formação dos complexos de Xantato de Celulose com os metais estão apresentados na Tabela 5. As distâncias entre os íons metálicos nos dois sítios de interação mostram que o Cu<sup>2+</sup> é aquele que mais se aproxima da matriz de interação com valores de 2,05 e 2,33 Å (posições a e b, respectivamente) para o Sítio de interação – 1 e 2,48 e 2,5 Å (posição c e d, respectivamente) para o Sítio de interação – 2.

**Tabela 5:** Distâncias de interação calculadas (em Å) e frequências vibracionais (em  $\text{cm}^{-1}$ ) do Xantato de Celulose e dos complexos formados.

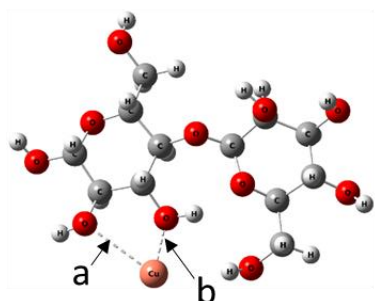
Molécula/ complexo	Sítio de interação – 1			Sítio de interação – 2		
	Posição	Comprimento	Frequência	Posição	Comprimento	Frequência
XC	a		1171,87	c		710,67
	b		710,67	d		
XC – $\text{Cu}^{2+}$	a	2,05	1068,4	c	2,48	707,82
	b	2,33	710,1	d	2,5	
XC – $\text{Cd}^{2+}$	a	2,28	1171,81	c	2,72	705,35
	b	2,65	705,77	d	2,79	
XC – $\text{Cr}^{3+}$	a	2,08	1168,67	c	2,58	707,61
	b	2,76	703,34	d	2,56	

Os valores dos comprimentos das distâncias de interação evidenciam também que, o primeiro sítio de interação estudado apresentam um menor comprimento de ligação entre os íons metálicos do que na posição 2. Este fato pode ser justificado, pois o átomo de oxigênio possuem uma menor nuvem eletrônica que os átomos de enxofre o que acarreta num menor comprimento de ligação.

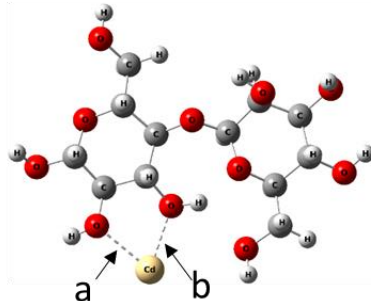
As frequências vibracionais das ligações C–O e C–S do XC referente às interações estão representadas na Tabela 5. Assim como, foi constatado para os outros polímeros, no Xantato de Celulose também as frequências vibracionais das ligações diminuem com a interação para todos os casos, confirmando assim a interação.

**Figura 17:** Estruturas otimizadas da CE, CMC e AC, interagindo com  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ .

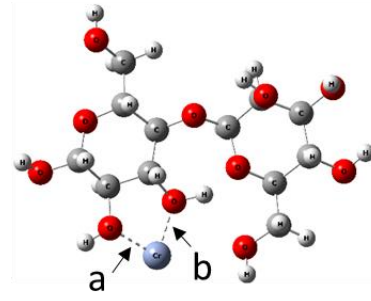
CE –  $\text{Cu}^{2+}$



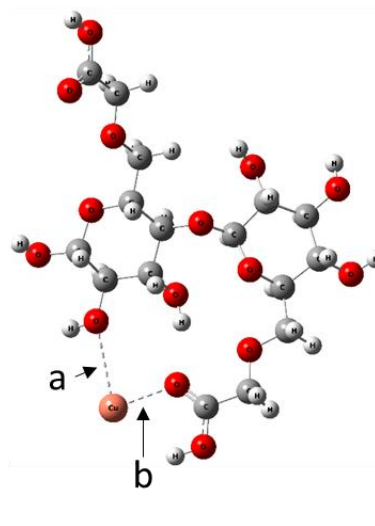
CE –  $\text{Cd}^{2+}$



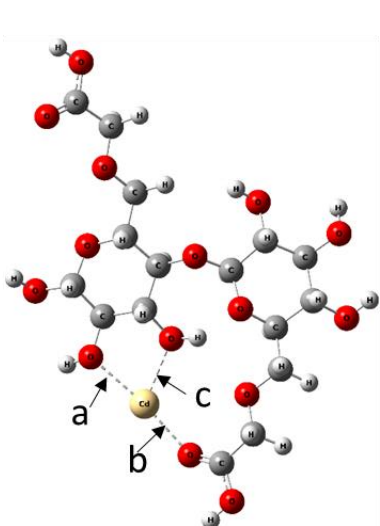
CE –  $\text{Cr}^{3+}$



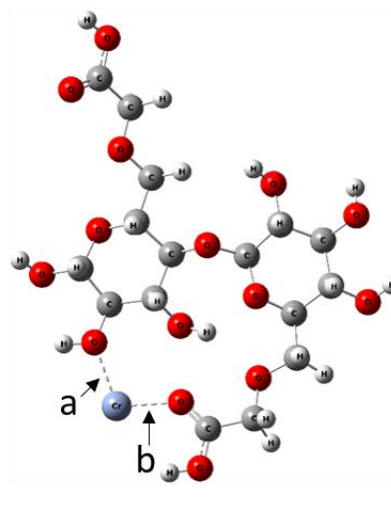
CMC –  $\text{Cu}^{2+}$



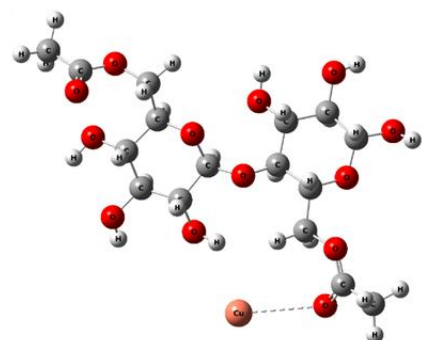
CMC –  $\text{Cd}^{2+}$



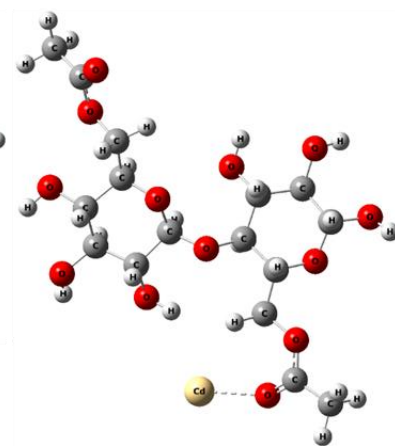
CMC –  $\text{Cr}^{3+}$



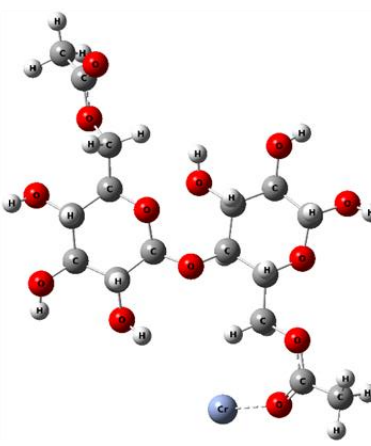
AC –  $\text{Cu}^{2+}$

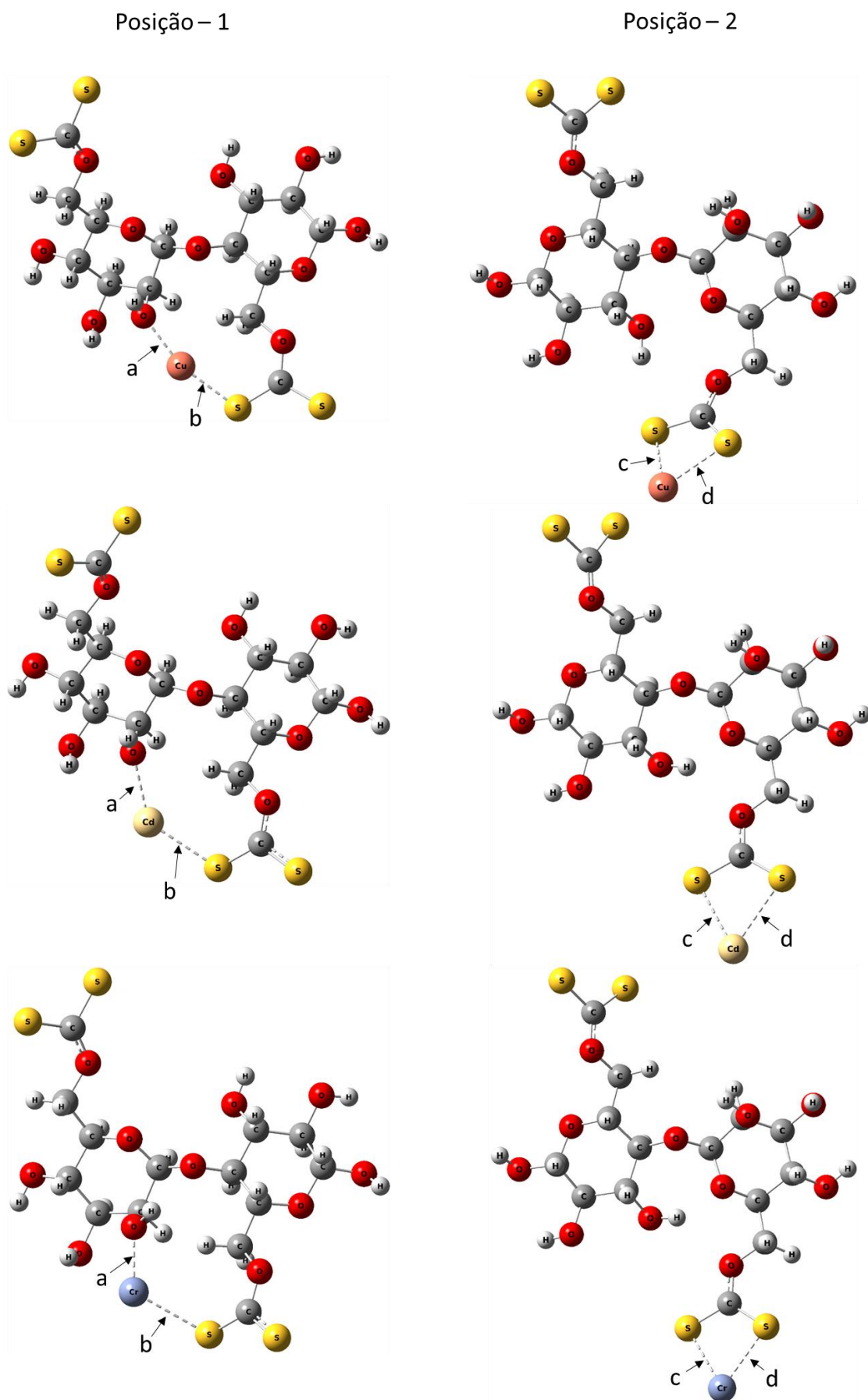


AC –  $\text{Cd}^{2+}$



AC –  $\text{Cr}^{3+}$



**Figura 18:** Otimização do XC interagindo com os íons metálicos em dois sítios de interação.

### 5.2.2. Energia de Interação e Energia de Gibbs

Para avaliar a magnitude da interação foi calculado a energia de interação eletrônica ( $E_{int}$ ) e a energia de Gibbs ( $\Delta G$ ) dos processos, Tabela 6.

**Tabela 6:** Energias de interação eletrônica ( $E_{int}$ ) a 0 Kelvin e energia de Gibbs ( $\Delta G$ ) a 298 K para os complexos estudados. Os valores foram obtidos em fase aquosa com o nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p)/LANL2DZ. Em que “1” são resultados para a interação do XC na posição 1 e “2” na posição 2. Dados em kcal mol<sup>-1</sup>.

	Energias de Interação			Energias de Gibbs		
	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
<b>CE</b>	-117,8349	-429,6905	-1070,0523	-109,8788	-421,0087	-1059,6765
<b>CMC</b>	-110,1628	-432,9838	-1064,7365	-100,9845	-424,6300	-1056,3056
<b>AC</b>	-99,6148	-418,2926	-1056,7389	-91,4689	-408,9881	-1047,7771
<b>XC<sup>1</sup></b>	-228,3181	-141,1338	-1146,3643	-219,7664	-134,1270	-1136,8652
<b>XC<sup>2</sup></b>	-226,0001	-144,9892	-1111,9995	-218,2540	-148,4951	-1113,4233

Os valores de  $E_{int}$  evidenciam que a tendência de interação dos íons metálicos com as matrizes de adsorção CE CMC e AC é  $Cr^{3+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$ , neste caso a Celulose apresentou maiores valores negativos de  $E_{int}$  com relação ao CMC e AC demonstrando ser a melhor matriz adsorvente.

Foi observado também que, para o XC os dados encontrados mostram que os dois sítios de interação apresentaram valores muito próximos de  $E_{int}$ , sendo que, o sítio de interação 1 mostrou um valor negativo relativamente maior para as interações com os íons Cu<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup>, enquanto que, para o Cd<sup>2+</sup> ocorreu o inverso. Este fato indica que o XC é uma excelente matriz de adsorção pois apresentam mais de um sítio efetivo de interação. Para este polímero a tendência de interação dos íons metálicos com a matriz de adsorção foi  $Cr^{3+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$ . Os valores de  $\Delta G$  também comprovam que os processos ocorrem de forma espontânea e os altos valores negativos indicam interação do tipo quimissorção.

De forma geral podemos dizer que o XC e a CE são as melhores matrizes de adsorção, por interagirem mais efetivamente com os íons metálicos estudados.



### 5.2.3. Análises QTAIM

A QTAIM é uma ferramenta muito útil para visualizar interações químicas, e a natureza das mesmas, incluindo as não covalentes. Os valores dos parâmetros topológicos para as interações do complexos estão representados na Tabela 6.

Quanto maior o valor da densidade eletrônica ( $\rho(r)$ ) no BCP maior a intensidade da interação, neste caso, a CE e o XC apresentaram maiores valores de  $\rho(r)$ , comprovando os resultados obtidos nas análises de  $E_{int}$ .

Os valores calculados mostram que o íon  $Cr^{3+}$  interage de forma mais efetiva com as matrizes. Valores da Laplaciana da densidade eletrônica  $\nabla^2\rho(r) < 0$  indicam ligações covalentes e  $\nabla^2\rho(r) > 0$  indicam ligações não covalente. Os resultados encontrados da  $\nabla^2\rho(r)$  evidenciam que as interações são não covalentes ( $\nabla^2\rho > 0$ ) para todos os complexos. Quando os valores de  $\nabla^2\rho(r)$  e da energia total  $H(r)$  são positivos a natureza da interação é eletrostática, já para valores de  $\nabla^2\rho(r)$  positivo e  $H(r)$  negativo as interações são parcialmente covalente.

Os resultados mostram que as interações na posição “b” dos complexos CE –  $Cu^{2+}$ , CMC –  $Cu^{2+}$ , CMC –  $Cd^{2+}$  e AC –  $Cr^{3+}$  e na posição “a” do CMC –  $Cd^{2+}$  possuem  $\nabla^2\rho(r)$  positivo e  $H(r)$  positivo evidenciando caráter eletrostático diferentemente das demais interações. Os resultados obtidos pela QTAIM não identificou a ligação “c” do complexo CMC –  $Cd^{2+}$  não sendo possível classificá-la.

No caso do XC para o sítio de interação 1 os resultados mostrados, Tabela 6, indicam que as interações entre os íons e os átomos de enxofre (posição “b”) possuem  $\nabla^2\rho(r)$  positivo e  $H(r)$  negativo evidenciando caráter parcialmente covalente para todos os complexos formados exceto no caso da interação com o  $Cr^{3+}$  apresentou caráter eletrostático. Já as interações com os átomos de oxigênio das hidroxilas (posição “a”) apresentaram  $\nabla^2\rho(r)$  positivo e  $H(r)$  positivo, mostrando caráter eletrostático.

As energias de interação nos BCPs podem também ser estimadas pela relação  $E_{int} = V(r)/2$  (ESPINOSA, et al, 2002; SOLIMAN, et al, 2018). Pelos resultados, Tabela 6, é possível inferir que a QTAIM mostra a mesma tendência que a encontrada na energia de interação eletrônica calculada pela Equação 78, confirmando o resultado já obtido.

As imagens de visualização das ligações obtidas no estudo de QTAIM estão apresentadas no apêndice do trabalho.

**Tabela 7:** Parâmetros topológicos calculados em unidades atômicas (ua) nos BCPs das interações. Em que “1” são resultados para a interação do XC na posição 1 e “2” na posição 2.

Complexo	Interação	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	$V(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$
<b>CE – Cu<sup>2+</sup></b>	a	0,013590	0,027942	0,008753	-0,010519	-0,001767
	b	0,053583	0,326270	0,075675	-0,069783	0,005892
<b>CE – Cd<sup>2+</sup></b>	a	0,048764	0,220445	0,050594	-0,052113	-0,001519
	b	0,053808	0,246414	0,057095	-0,059704	-0,002608
<b>CE – Cr<sup>3+</sup></b>	a	0,084649	0,483136	0,130001	-0,139317	-0,009316
	b	0,102812	0,597099	0,163397	-0,177955	-0,014558
<b>CMC – Cu<sup>2+</sup></b>	a	0,011331	0,021106	0,006887	-0,008498	-0,001611
	b	0,040709	0,211498	0,048466	-0,044057	0,004409
<b>CMC – Cd<sup>2+</sup></b>	a	0,008145	0,019312	0,003982	-0,003463	0,000519
	b	0,053766	0,281035	0,062840	-0,062648	0,000192
	c	—	—	—	—	—
<b>CMC – Cr<sup>3+</sup></b>	a	0,056087	0,281331	0,072408	-0,074568	-0,002160
	b	0,062384	0,335441	0,086070	-0,088417	-0,002347
<b>AC – Cu<sup>2+</sup></b>		0,009837	0,020084	0,006187	-0,007353	-0,001165
<b>AC – Cd<sup>2+</sup></b>		0,054046	0,281845	0,063308	-0,063804	-0,000496
<b>AC – Cr<sup>3+</sup></b>		0,054645	0,359717	0,087054	-0,084318	0,002735
<b>XC<sup>1</sup> – Cu<sup>2+</sup></b>	a	0,057883	0,443883	0,101228	-0,091485	0,009743
	b	0,063779	0,224901	0,062485	-0,068745	-0,006259
<b>XC<sup>1</sup> – Cd<sup>2+</sup></b>	a	0,050555	0,269330	0,060643	-0,060450	0,000193
	b	0,045533	0,114251	0,030565	-0,036193	-0,005628
<b>XC<sup>1</sup> – Cr<sup>3+</sup></b>	a	0,064363	0,389080	0,101338	-0,105496	-0,004622
	b	0,027319	0,101897	0,024910	-0,024348	0,000562
<b>XC<sup>2</sup> – Cu<sup>2+</sup></b>	c	0,044973	0,161326	0,042142	-0,043952	-0,001810
	d	0,043684	0,156681	0,040772	-0,042373	-0,001600
<b>XC<sup>2</sup> – Cd<sup>2+</sup></b>	c	0,041937	0,095422	0,025453	-0,030282	-0,004829
	d	0,035971	0,086446	0,021793	-0,024716	-0,002923
<b>XC<sup>2</sup> – Cr<sup>3+</sup></b>	c	0,040989	0,155258	0,041897	-0,044990	-0,003093
	d	0,042184	0,159716	0,043437	-0,046956	-0,003519

## 8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Cálculos DFT no nível M06-2X/6-31+G(d,p)/LANL2DZ foram empregados para investigar a capacidade de adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  em matrizes de Celulose e seus derivados Acetato de celulose, Carboximetilcelulose e Xantato de Celulose. Os resultados de MEP, índice de reatividade e orbitais de fronteira forneceram informações importantes para localizar o sítio de interação.

As distâncias de interação e as frequências indicaram que ocorre interação em todos os casos, com indicativo de que entre os polímeros CE, CMC e AC o complexo  $\text{CE-Cr}^{3+}$  formaram a interação mais forte, uma vez que suas distâncias em Å foram menores, o que foi comprovado com as energias de interação. Dentre estas três matrizes a Celulose se mostrou como o melhor adsorvente para os íons metálicos estudados

Os parâmetros topológicos calculados mostraram a ocorrência de interações com caráter parcialmente covalente em todos os casos, exceto para os complexos  $\text{CE - Cu}^{2+}$ ,  $\text{CMC - Cu}^{2+}$ ,  $\text{CMC - Cd}^{2+}$  e  $\text{AC - Cr}^{3+}$  (posição “b”) e do  $\text{CMC - Cd}^{2+}$  (posição “a”) que mostraram que essas interações são eletrostáticas.

O XC mostrou assim como a celulose se mostrou ser uma excelente matriz de adsorção, sendo que, ela possui mais de um sítio de interação, como verificado nas análises de MEPs e índices de reatividade. Dentre seus sítios de interação estudados, o segundo apresentou melhor interação, pois, apesar do sítio de interação 1 apresentar menores distâncias de interação, as energias de interação dos dois sítios foram quase iguais não mostrando diferenças significativas e os parâmetros topológicos do sítio de interação 2 mostrou uma interação com caráter parcialmente covalente em todos os casos diferentemente do outro.

Assim com este estudo é possível afirmar três pontos importantes: 1º) A interação dos íons metálicos com as matrizes de Celulose, Carboximetilcelulose, Acetato de celulose e Xantato de Celulose é viável do ponto de vista teórico o que permite estudos experimentais destes sistemas com aplicações ambientais; 2º) As matrizes de adsorção escolhidas são de fácil acesso embora outras matrizes oriundas de resíduos também possam ser utilizadas; 3º) Outros íons metálicos potencialmente tóxicos podem ser estudados como o  $\text{Pb}^{2+}$  e o  $\text{Hg}^{2+}$ .

## 6.1. Contribuições da dissertação

Durante a trajetória do mestrado foi possível participar em eventos científicos e a produção de alguns artigos científicos, sendo que outros artigos estão em fase final de redação e submetidos. Dentre os eventos científicos e publicações podemos citar:

- 2017 – 2017      Publicação de artigo: Factorial Planning and Response Surface for the Definition of Experimental Parameters in Scientific Research, a Review – *International Journal of Current Research* Vol. 9, Issue, 07, pp.53495-53502, 2017. ISSN: 0975-833X.
- 2018 – 2018      Submissão de Artigo: Plant and Bacterial Cellulose: Production, Chemical Structure, Derivatives and Applications – *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*.
- 2018 – 2018      Congresso: I CTQui – 1º Congresso Tocantinense de Química de 2018, com trabalho intitulado Estudo Teórico do Mecanismo de Adsorção do Íon  $\text{Cd}^{2+}$  em Celulose e Derivados;
- 2018 – 2018      Congresso: 4º SICTEG – Semana Integrada de Ciência e Tecnologia de Gurupi de 2018, com trabalho intitulado Estudo Teórico do Mecanismo de Adsorção do Íon  $\text{Cu}^{2+}$  em Celulose e Derivados;
- 2018 – 2018      Congresso: I CONBIOT – Congresso de Biotecnologia de Tocantins de 2018, com trabalho intitulado Estudo Teórico do Mecanismo de Adsorção do Íon  $\text{Cr}^{3+}$  em Celulose e Derivados;
- 2019 – 2019      Publicação: Capítulo de Livro: Produção de Biogás: Um Aspecto Geral - ICQ Editora Gráfica. Em edição final. ISBN 978-85-92651-02-2;
- 2019 – 2019      Artigo em fase final de redação: 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.

## 9. REFERÊNCIAS

- AIMAll (Version 17.11.14), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2017 (aim.tkgristmill.com)
- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. **A Química do Processamento Têxtil**. Química Nova, vol.19, n. 3, p. 320-330, 1996.
- ALMEIDA, D. M; Woiciechowski A. L.; Wosiacki G. **Propriedades Físicas, Químicas e de Barreira em Filme Formados por Blenda de Celulose Bacteriana e Fécula de Batata**. Polimeros v. 23, p. 538–546, 2013.
- ALVES L.; MEDRONHO B.; ANTUNES F. E.; FERNÁNDEZ-GARCÍA M. P; VENTURA J.; ARAÚJO J P.; ROMANO A.; LINDMAN B. **Unusual extraction and characterization of nanocrystalline cellulose from cellulose derivatives**. Journal of Molecular Liquids. v. 210, p. 106–112, 2014.
- ALWAN, G.M., MEHDI, F.A., ARAZAK, A.A., **Manual, N., 2010. Operation and Ph Control of A Wastewater treatment unit using labview**. Eng. Technol. J. 28 (17), 5525–5546.
- AMIM, J.; PETRI, D. F. S.; MAIA, F. C. B.; & MIRANDA, P. B. **Ultrathin cellulose ester filmes: Preparation, characterization and protein immobilization**. Química Nova, 33(10), 2010, 2064–2069.
- ATKINS, P. W. e FRIEDMAN, R. S. **Molecular Quantum Mechanics**. 3a edição. Oxford: Oxford University Press, 1997.
- 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.
- BERTHUMEYRIE S, COLLIN S, BUSSIÈRE P, THERIAS S. **Photooxidation of cellulose nitrate: New insights into degradation mechanisms**. J Hazard Mater [Internet]. Elsevier B.V.; 2014;272(2):137–47.
- BEYKI MH, BAYAT M, MIRI S, SHEMIRANI F, ALIJANI H. **Synthesis, Characterization, and Silver Adsorption Property of Magnetic Cellulose Xanthate from Acidic Solution: Prepared by One Step and Biogenic Approach**. Industrial Engineering Chemistry Research. 2014.
- BNDES - BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL, **relatório 4 – Derivados da celulose**, Autoria e Edição de Bain & Company, 1<sup>a</sup> Edição, Abril 2014.
- BORTOLIN, A.; LONGO, E.; MATTOSO, L. H. C. **Investigação do Processo de Absorção de Água de Hidrogéis de Polissacarídeo: Efeito da Carga Iônica, Presença de Sais**. Polímeros. v. 22, p. 311–317, 2012.

BOTARO, V. R. **Hidrogéis Superabsorventes a Base de Acetato de Tetracarboxílico (BTDA): Síntese, Caracterização e Estudos Físico-Químicos de Absorção.** Cellulose, v. 19, p. 278–284, 2009.

BOUHDADI R, BENHADI S, MOLINA S, GEORGE B, EL MOUSSAOUITI M, MERLIN A. **Chemical modification of cellulose by acylation: Application to adsorption of methylene blue.** Maderas Cienc y Tecnol [Internet]. 2011;13(1):105–16.

CALEGUER, V. F.; BENASSI, M. T. **Efeito da Adição de Polpa, Carboximetilcelulose e Goma Arábica nas Características Sensoriais e Aceitação de Preparados em Pó para Refresco Sabor Laranja,** Ciência e Tecnologia de Alimentos, vol. 27, n. 2, p. 270-277, 2007.

CASABURI A.; ROJO U. M.; CERRUTTI P.; VÁZQUEZ A.; FORESTI ML. **Carboxymethyl cellulose with tailored degree of substitution obtained from bacterial cellulose.** Food Hydrocolloids. February 2018;75;147-156.

CASTAGNETTO, J. M.; HENNESSY, S. W.; ROBERTS, V. A.; GETZOFF, E. D.; TAINER, J. A.; PIQUE, M. E.; **MDB: the Metalloprotein Database and Browser at The Scripps Research Institute,** Nucleic Acids Res, 2002 30, 379–382.

CHARVET, A; VERGELATI, C.; LONG, D. R.; **Mechanical and Ultimate Properties of Injection Molded Cellulose acetate/plasticizer Materials,** Carbohydrate Polymers, 2019, 204, 182–189.

CHAWLA P. R.; BAJAJ I. B.; SURVASE S. A.; SINGHAL R. S. **Microbial cellulose: Fermentative production and applications (Review).** Food Technology and Biotechnology, v. 47, n. 2, p. 107–124, 2009.

CHITPONG, N.; HUSSON, S. M. **Polyacid functionalized cellulose nanofiber membranes for removal of heavy metals from impaired waters.** Journal of Membrane Science, v. 523, p. 418–429, 2017.

DA SILVA, R. R.; RAMALHO, T. C.; SANTOS, J. M.; FIGUEROA-VILLAR, J. D. **On The Limits Of Highest-Occupied Molecular Orbital Driven Reactions: The Frontier Effective-For-Reaction Molecular Orbital Concept.** The J. of Phys. Chem., 2006, 110, 1031.

DA'NA, E. **Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: a review.** Microporous Mesoporous Mater. 2017 247, 145–157.

DE MELO, J. C. P. **Síntese e Caracterização de Derivados da Celulose Modificada com Anidridos Orgânicos – Adsorção e Termodinâmica de Interação com Cátions Metálicos.** Campinas SP: 2007.

DEKA, B. C.; BHATTACHARYYA, P. KR.; **Understanding Chitosan as a Gene Carrier: A DFT study,** Comp. and Theoretical Chem., 2015, 1051, 35.

DENNINGTON, R., KEITH, T. AND MILLAM, J. (2009) Gauss View, Version 5. Semichem Inc., Shawnee Mission.

DONINI Í. A. N.; DE SALVI D. T. B.; FUKUMOTO F. K.; LUSTRI W. R.; BARUD H. S.; MARCHETTO R.; MESSADDEQ Y.; RIBEIRO S. J. L. **Biossintese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana**. *Ecletica Quimica*, v. 35, n. 4, p. 165–178, 2010.

DUARTE H. A.; **Índices De Reatividade Química A Partir Da Teoria Do Funcional De Densidade: Formalismo E Perspectivas**, *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 4, 501-508, 2001.

ESPINOSA, E.; ALKORTA, I.; ELGUERO, J.; MOLINS, E.; **From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X-H...F-Y systems**. *J. Chem. Phys.*, 2002, 117, 5529–5542.

FARUK O.; BLEDZKI A. K.; FINK H.; SAIN M. **Progress in Polymer Science Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000 – 2010**. *Progress in Polymer Science*, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, 2012.

FERMI, ENRICO (1927). **"Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Proprietà dell'Atomo"**. *Rend. Accad. Naz. Lincei*. 6: 602–607.

FLORENCE, T. M.; MORRISON, G. M.; STAUBER, J. L. **Determination of trace element speciation and the role of speciation in aquatic toxicity**. *Science of The Total Environment*, vol 125, 1992, 1 – 13.

FOCK, V.; **Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems** *Z. Phys.* 1930, 61, 126.

FRANCO, P.; SENSO, A.; OLIVEROS, L.; MINGUILLON, C.; **J. CHROMATOGR. A. Covalently bonded polysaccharide derivatives as chiral stationary phases in high-performance liquid chromatography** 906, 2001, 155.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G.A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, J. A.; PERALTA JR., J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, Ö.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J.; *GAUSSIAN 09*, REVISION D.01, GAUSSIAN, INC.: WALLINGFORD CT, 2009.

FU, L.; ZHANG, J.; YANG, G. **Present status and applications of bacterial cellulose-based materials for skin tissue repair**. *Carbohydrate Polymers*, v. 92, n. 2, p. 1432–1442, 15 fev. 2013.

FUJIMOTO, H.; MIZUTANI, Y.; IWASE, K. **An Aspect Of Substituents And Peripheral Structures In Chemical Reactivities Of Molecules.** The J. of Phys. Chem., 1986, 90, 2768.

FUJIMOTO, H.; **Paired Interacting Orbitals: A Way Of Looking At Chemical Interactions** *Accounts of Chemical Research*, 1987, 20, 448.

FUTALAN, C.M., KAN, C.-C., DALIDA, M.L., PASCUA, C., WAN, M.-W., 2011. **Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite.** *Carbohydr. Polym.* 83 (2), 697–704.

GALARIS, D.; EVANGELOU A.; **The Role of Oxidative Stress in Mechanisms of Metal-induced Carcinogenesis,** *Critical Reviews in Oncology Hematology*, 2002, 42, 93-103.

GALLEGO R.; ARTEAGA J. F.; VALENCIA C.; FRANCO J. M. **Thickening properties of several NCO-functionalized cellulose derivatives in castor oil.** *Chemical Engineering Science*, v. 134, p. 260–268, 2015.

GERRINGA, L. J. A.; HUMMEL, H.; MOERDIJK-POORTVLIET, T. C. W. **Relations between free copper and salinity, dissolved and particulate organic carbon in the Oosterschelde and Westerschelde, Netherlands.** *Journal of Sea Research*, 40 (1998) 193–203.

GHANI A.; **Effect of chromium toxicity on growth, chlorophyll and some mineral nutrients Of brassica juncea L.** *Egyptian Acad J Biol Sci*, 2011, 2, 9–15.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes Têxteis.** *Química Nova*, vol. 23, n. 1. p. 71-78, 2000.

GUPTA V. K.; ALI I.; GUPTA V. K.; ALI I. **Chapter 2 – Water Treatment for Inorganic Pollutants by Adsorption Technology.** In: *Environmental Water*. [s.l: s.n.]. p. 29–91.

HAN, J. X.; SHANG, Q.; DU, Y.; **Review: effect of environmental cadmium pollution on human health.** *Health*, 2009, 1, 159–166.

HARTREE, D. R.; **The Wave Mechanics of an Atom with a non-Coulomb Central Field. Part III. Term Values and Intensities in Series in Optical Spectra** *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1928, 24, 111.

HARTREE, D. R.; **The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods** *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1928, 24, 89.

HASSAN, B.; MURALEEDHARAN, K.; MUJEEB, V. M. A.; **Virtual Screening of Molecular Properties of Chitosan and Derivatives in Search for Druggable Molecules.** *Int. J. of Biol. Macro.* 2015, 74, 483.

HAY, P. J.; WADT, W. R.; **Ab initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for Main Group Elements Na to Bi,** *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, 270-83.



HENRIKSSON, M.; BERGLUND, L. A. **Structure and Properties of Cellulose Nanocomposite Films Containing Melamine Formaldehyde.** Jour. of Appl. Poly. Scie. n. May, 2007.

HENSON, M. C.; CHEDRESE, P. J.; **Endocrine Disruption by Cadmium, a Common Environmental Toxicant With Paradoxical Effects on Reproduction.** Exp Biol Med (Maywood), 2004, 229, 383–392.

HIRAO, H.; OHWADA, T.; **Theoretical Study Of Reactivities In Electrophilic Aromatic Substitution Reactions: Reactive Hybrid Orbital Analysis,** The J. of Phys. Chem., 2003, 107, 2875.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. **Inhomogeneous Electron Gas.** Physical Review 1964, 136, 864.

HOKKANEN S.; BHATNAGAR A. **Adsorption of Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by amino modified nanostructured microfibrillated cellulose.** Cellulose, v. 21, n. 3, p. 1471–1487, 2014.

HOKKANEN, S.; BHATNAGAR, A. **A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity.** Water Research v. 91, p. 156–173, 2016.

HUFF, J.; LUNN, R. M.; WAALKES, M. P.; TOMATIS, L.; INFANTE, P. F.; **Cadmium-induced Cancers in Animals and in Humans.** Int. J. Occup. Environ. Health, 2007, 13, 202–212.

HYATT, J.W. **Manufacture of Celluloid.** U.S. Patent No. 232037, 1880.

IRFAN, M.; HAYAT, S.; AHMAD, A.; ALYEMENI, M. N.; **Soil Cadmium Enrichment: Allocation and Plant Physiological Manifestations,** Saudi J Biol Sci, 2013, 20, 1–10.

JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B. B.; BEEREGOWDA, K. N.; **Toxicity, Mechanism and Health Effects of Some Heavy Metals,** Interdiscipl. Toxicol, 2014, 7, 60-72.

JONAS, R.; FARAH, L. F. **Production and application of microbial cellulose,** Polymer degradation and Stability, 59, p. 101-106, 1998.

KAVIANI, S.; IZADYAR, M.; HOUSAINDOKHT, M. R.; **DFT Investigation on the Selective Complexation of Fe<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup> with Hydroxypyridinones Used for Treatment of the Aluminium and Iron Overload Diseases.** J. Mol. Graph. Model., 2018, 80, 182-189.

KAVIANI, S.; IZADYAR, M.; **The Possibility of Iron Chelation Therapy in the Presence of Different HPOs; a Molecular Approach to the Non-covalent Interactions and Binding Energies,** J. Mol. Struct., 2018, 1166, 448-455.

KAVIANI, S.; SHAHAB, S.; SHEIKHI, M.; AHMADIANAROG, M.; **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,** J. of Mol. Struct, 2019, 1176, 901--907.

KEITH, T.; BADER, R.; ARAY, Y.; **Structural Homeomorphism Between the Electron Density and the Virial Field**, *Int. J. Quantum Chem.* 1996, 57, 183–198.

KHON, W.; SHAM, L. J.; **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects** *Physical review*, 1965, 140, 1133.

KLEMM D, HEUBLEIN B, FINK H, BOHN A. **Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material** *Angewandte. Polym Sci.* 2005;3358–93.

KOCH, W. e HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. 2a edição. Weinheim: Wiley-VHC, 2001.

KOHN, W. “**Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals.**” *Rev. Mod. Phys.*, 71, 1253-1266, 1999.

KOOPMANS, T. A.; **Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms**, *Physica*, 1934, 1, 104.

KUMAR, P. S. V.; RAGHAVENDRA, V.; SUBRAMANIAN, V.; **Bader's Theory of Atoms in Molecules (AIM) and its Applications to Chemical Bonding**, *J. Chem. Sci.*, 2016, 128 1527-1536.

LARINI L.; **Toxicologia**. 3 ed. São Paulo. Editora Manoele. 1947

LEE K. Y.; BULDUM G.; MANTALARIS A.; BISMARCK A. **More than meets the eye in bacterial cellulose: Biosynthesis, bioprocessing, and applications in advanced fiber composites**. *Macromolecular Bioscience*, v. 14, n. 1, p. 10–32, 2014.

LEE S. G.; CHOI J.; KOH W.; JANG S. S. **Adsorption of  $\beta$ -D-glucose and cellobiose on kaolinite surfaces: Density functional theory (DFT) approach**. *Applied Clay Science* 71 (2013) 73–81.

LEE, C., YANG, W., PARR, R. G.; **Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density** *J. Mol. Structure (Theochem)* 1988, 163, 305.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. 4<sup>th</sup> ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1996.

LIANG S.; GUO X.; FENG N.; TIAN Q. **Effective removal of heavy metals from aqueous solutions by orange peel xanthate**. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 20, n. 50774100, p. s187–s191, 2009.

LIMA L. R.; SANTOS D. B.; SANTOS M. V.; BARUD H. S.; HENRIQUE M. A.; PASQUINI D.; PERCORARO E.; RIBEIRO S. J. L. **Nanocristais de celulose a partir de celulose bacteriana**. *Química Nova*, v. 38, n. 9, p. 1140–1147, 2015.

LIMA, S. A. N.; PETROVICK, P. R. **A Celulose na Farmácia**, *Caderno de farmácia*, vol. 13, n. 1, p.19-23, 1997.

LINDER, A. P., BERGMAN, R., BODIN, A., GATENHOLM, P., LANGMUIR; 19, 2003, 5072;

LOBO D. G. F. A., FILHO U. P. R., FILHO N. L. D., FRACETO L. F., ROSA A. H. **Preparação de Membranas de Acetato de Celulose Organomodificadas para Adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II).** Química Nova, Vol. 33, No. 5, 1135-1140, 2010.

LOESCHER, F., RUCKSTUHL, T., SEEGER, S., Adv. Mater.; 10, 1998, 1005;

LÜ, L., CHEN, L., SHAO, W., LUO, F. **Equilibrium and kinetic modeling of Pb(II) biosorption by a chemically modified orange peel containing cyanex 272.** J. Chem. Eng. 2010, 55 (10), 4147–4153

MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G.; **Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions,** J. Phys. Chem., 2009, 113, 6378–6396.

MARTINEZ, A. J., MANOLACHE, S., GONZALEZ, V., YOUNG, R. A., DENES, F. J. **Immobilized biomolecules on plasma functionalized cellophane. I. Covalently attached  $\alpha$ -chymotrypsin.** J. Biomater. Sci. Polym. Ed.; 11, 2000, 415;

MEENA, A. K.; MISHRA G.K.; RAI P.K.; CHITRA RAJAGOPAL; NAGAR P.N.; **Removal of Heavy Metal Ions From Aqueous Solutions Using Carbon Aerogel as an Adsorbent,** Journal of Hazardous Materials, 2005, 122, 161-170.

MOHANTY, M.; KUMAR PATRA, H.; **Effect of Ionic and Chelate Assisted Hexavalent Chromium on mung Bean Seedlings During Seedling Growt.** J. of Stress Physio. & Bioc., 2013, 9, 232–241.

MONTEBELLO, A. E. S.; BACHA, C. J. C. Est. Econ., São Paulo, vol.43, n.1, p.109-137, jan.-mar. 2013.

MULLIKEN, R. S.; **A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities.** J. Chem. Phys. 1934, 2, 782.

O' CONNELL D. W.; BIRKINSHAW C.; O' DWYER T. F. **Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review.** Bioresource Technology. v. 99, p. 6709–6724, 2008.

OGA S.; CAMARGO M. M. A.; BATISTUZZO J. A. O. **Fundamentos de Toxicologia. 3 ed.** São Paulo. Editora Atheneu. 2008.

OLIVEIRA, M. H. **Principais Matérias-Primas Utilizadas na Indústria Têxtil.** BNDES Setorial, mar/1997.

PARR, R. G.; PEARSON, R. G.; **Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity** J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 7512–7516.

PARR, R. G.; YANG, W.; **Density Functional Theory of Atoms and Molecules,** Oxford University Press, Oxford, 1989.

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

PEREIRA D. H.; RAMALHO, T. C.; **Understanding the Substituent Effect on the Acidity of Alcohols and para-substituted Phenols.** *Mol. Simulation*, 2009, 35, 1269-1278.

PEREIRA, D. H.; PORTA, F. A. L.; SANTIAGO, R.; GARCIA, D. R.; RAMALHO, T. C.; **Novas Perspectivas sobre o Papel dos Orbitais Moleculares de Fronteira no Estudo Da Reatividade Química: Uma Revisão,** *Rev. Virtual de Quím.* 2016, 8, 425.

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

RASSU, P. C. **Observed outcomes on the use of oxidized and regenerated cellulose polymer for breast conserving surgery – A case series.** *Annals of Medicine and Surgery*, v. 5, p. 57–66, fev. 2016.

RAUPP, D. S.; MOREIRA, S. S.; BANZATTO, D. A.; SGARBIERI, V. C. **Composição e Propriedades Fisiológico - Nutritivas de uma Farinha Rica em Fibra Insolúvel Obtida do Resíduo Fibroso de Fecularia de Mandioca,** *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, vol.19, n. 2, 1999.

RODRIGUEZ, M. C.; BARSANTI, L.; PASSARELLI, V.; EVANGELISTA, V.; CONFORTI, V.; GUALTIERI, P.; **Effects of chromium on photosynthetic and photoreceptive apparatus of the alga Chlamydomonas reinhardtii.** *Environ Res*, 2007, 105, 234–239.

SAMPATRAO, V.; VYANKATRAO, A.; JACKY, R. **International Journal of Biological Macromolecules Citric acid crosslinked cyclodextrin / hydroxypropylmethylcellulose hydrogel films for hydrophobic drug delivery.** *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 93, p. 75–86, 2016.

SANDERSON, R. T.; **Chemical Bounds and Bound Energy;** Academic: New York, 1971.

SANTOS JÚNIOR, A. F.; KORN M. G. A.; JAEGER H. V.; SILVA N. M. S.; COSTA A. C. S.; **Determinação de Mn, Cu e Zn em Matrizes Salinas após Separação e Pré-concentração Usando Amberlite XAD-7 Impregnada com Vermelho de Alizarina S,** *Quím. Nova*, 2002, 25, 1086-1090.

SCHAKE, A. R.; AVENS, L. R.; PADILLA, D. D.; ROMERO, D. A.; WORL, L. A.; PRENGER, F. C.; HILL, D. D.; TOLT, T. L.; **Magnetic separation for environmental metals remediation.** eds: Nash, K. I; Choppin, G. R. **Separation of F elements.** New York: Springer, 1987, 157-169, cap 18.  
SCHÖNBEIN, C.F. **Notiz über eine Veränderung der Pflanzenfaser und einiger andern organischen Substanzen** (in German). *Ber. Naturforsch. Ges. Basel* 1847, 7, 27.

SCHRODINGER, E; **Quantdsierung als Eiyenwertprobtem.** 1926, 13, 437 – 490.

SCHRODINGER, E; **Quantdsierung als Eiyenwertprobtem.** 1926, 18, 100 – 138.

SCHRODINGER, E; **Quantdsierung als Eiyenwertprobtem.** 1926, 4, 361 – 376.

SCHRODINGER, E; **Quantdsierung als Eiyenwertprobtem.** 1926, 6, 490 – 527.

SHEIKHI, M.; SHAHAB, S.; KHALEGHIAN, M.; HAJIKOLAEI, F.H.; BALAKHANAVA, I.; ALNAJJAR, R.; **Adsorption Properties of the Molecule Resveratrol on CNT(8,0-10) Nanotube: Geometry Optimization, Molecular Structure, Spectroscopic (NMR, UV/Vis, Excited State), FMO, MEP and HOMO-LUMO Investigations**, J. Mol. Struct., 2018, 1160, 479-487.

SHEIKHI, M.; SHAHAB, S.; KHALEGHIAN, M.; KUMAR, R.; **Interaction Between New Anti-cancer Drug Syndros and CNT(6,6-6) Nanotube for Medical Applications: Geometry Optimization, Molecular Structure, Spectroscopic (NMR, UV/Vis, Excited state), FMO, MEP and HOMO-LUMO Investigation**, Appl. Surf. Sci., 2018, 434, 504-513.

SHOKRI, J.; ADIBKIA, K. **Applications of cellulose and cellulose derivatives in pharmaceutical industries**. In: van de Ven T, Godbout L, editors. **Cellulose –medical, pharmaceutical and electronic applications**. InTech; 2013. p. 47–66.

SILVA C. M.; BOTTENE M. K.; BARUD H. G. O.; LIGABUE R A.; JAHNO V. D. **Wettability and Morphological Characterization of a Polymeric Bacterial Cellulose / corn Starch Membrane**. v. 18, n. Suppl 2, p. 109–113, 2015.

SILVA FILHO EC, SANTOS JÚNIOR LS, SILVA MMF, FONSECA MG, SANTANA SAA, AIROLDI C. **Surface cellulose modification with 2-aminomethylpyridine for copper, cobalt, nickel and zinc removal from aqueous solution**. Mater Res. 2012;16(ahead):0–0.

SILVA, C. A. F. E.; BUENO, J. M.; NEVES, M. R. **A indústria de Celulose e Papel no Brasil - A indústria de celulose e papel no Brasil na primeira década do século xxi- algumas considerações sobre o que poderá ainda acontecer**. Guia ABCTP - Fornecedores & Fabricantes, São Paulo, p. 20 – 32.

SILVA, D.M.; MUSIAL, D.C.; ALTMeyer, C.; VALENTINI, S.A. *Rev Ciênc Farm Básica Apl.*, vol 32, n 1, p. 41-45, 2011.

SIYAL A. A.; SHAMSUDDIN M. R.; KHAN M. I.; RABAT N. E.; ZULFIQAR M.; ZAKARIA H.; SIAME J.; AZIZLI K. A.; **A Review On Geopolymers As Emerging Materials For The Adsorption Of Heavy Metals And Dyes**. Journal of Environmental Management Volume 224, 2018, Pages 327-339.

SOLIMAN S. M.; BARAKAT A.; ISLAM M. S.; GHABBOUR H. A.; **Synthesis, Crystal Structure and DFT Studies of a New Dinuclear Ag(I)-Malonamide Complex**. Molecules, 2018, 23, 888.

STUMM, W. AND MORGAN, J.J. (1996) **Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters**. 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: McGraw-Hill Publishing Company, 1989.

TAGHIYARI H. R., MAJIDI R., JAHANGIRI A. **Adsorption of nanowollastonite on cellulose surface: effects on physical and mechanical properties of mediumdensity fiberboard (mdf)**. CERNE. v. 22 n. 2. p. 215-222. 2016.

THOMAS, L. H. (1927). **"The calculation of atomic fields"**. Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (5): 542–548.

TOLLER, A. B.; SCHMIDT, C. A. **Excipientes à Base de Celulose e Lactose para Compressão Direta**, *Disciplinarum Scientia. Série: Ciências da Saúde, Santa Maria*, vol. 6, n. 1, 2005.

TWISS, M. R; ERRECALDE, O.; FORTIN, C.; CAMPBELL, P. G. C; JUMARIE, C.; DENIZEAU, F.; BERKELAAR, E.; HALE, B.; VAN REES, K. **Coupling the Use of Computer Chemical Speciation Models and Culture Techniques in Laboratory Investigations of Trace Metal Toxicity**. *Chem. Spec. Bioavail.* 13:9-24, 2001.

UMMARTYOTIN, S.; MANUSPIYA, H. **A critical review on cellulose: From fundamental to an approach on sensor technology**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 41, p. 402–412, jan. 2015.

VIANELLO, R.; MAKSIÉ, Z. B.; **Triadic Analysis Of Substituent Effects—Gas-Phase Acidity Of Para-Substituted Phenols**, *Tetrahedron*, 2006, 62, 3402.

WEI, W.; KIM S.; SONG M. H.; BEDIAKO J. K.; YUN Y. **Carboxymethyl cellulose fiber as a fast binding and biodegradable adsorbent of heavy metals**. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 57, p. 104–110, 2015.

WOLIŃSKA, A.; STĘPNIEWSKA, Z.; WŁOSEK, R.; *Nat Sci*, 2013, 5, 253–258.

WYPYCH G. **HEC hydroxyethyl cellulose. Handbook of Polymers (2° Edition)**. Chemtec Publishing. 2016;164 – 165.

YANG, W.; PARR, R. G.; **Hardness, Softness, and the Fukui Function in the Electronic Theory of Metals and Catalysis**. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1985, 82, 6723.

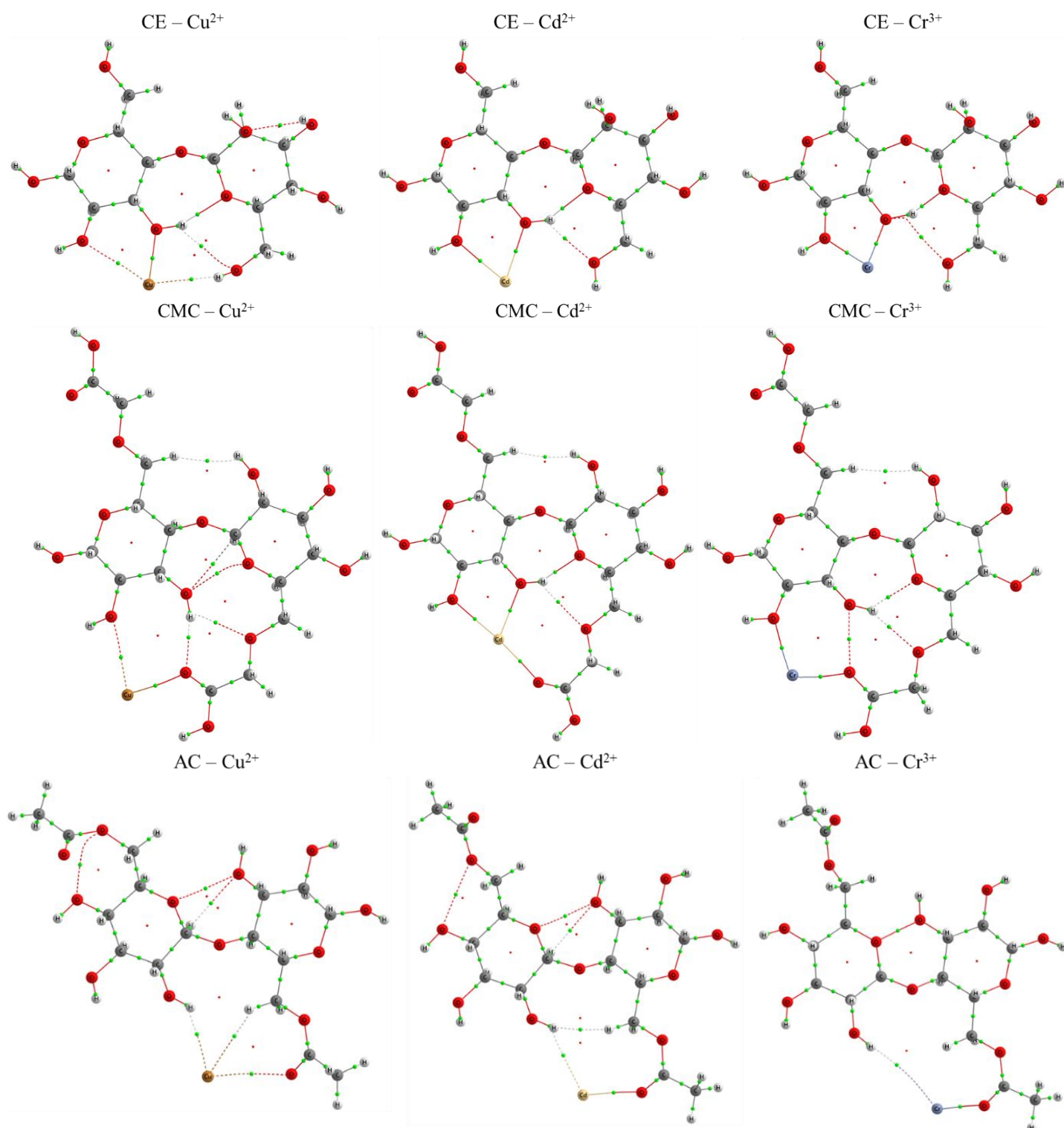
YOUSIF, A. M.; ZAID, O. F.; IBRAHIM, I. A. **Fast and selective adsorption of As(V) on prepared modified cellulose containing Cu(II) moieties**. *Arabian Journal of Chemistry*, n. V, 2014.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G.; **The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-class Functionals and 12 Other Functionals**, *Theor. Chem. Acc.*, 2008, 120, 215-41.

## APÊNDICE

### Figuras das análises de QTAIM com suas densidades eletrônicas em seus respectivos BCPs de interação

**Figura 19:** Imagem de QTAIM, mostrando as interações parcialmente covalente (ligadas) e eletrostáticas (tracejada), nos BCPs (bolinhas verdes) para os complexos formados com o CMC, CE e AC.



**Figura 20:** Imagem de QTAIM, mostrando as interações parcialmente covalente (ligadas) e eletrostáticas (tracejada), nos BCPs (bolinhas verdes) para os complexos formados com o XC.

