

Eduardo Walneide Castilho Almeida

**MODELAGEM DE SUPERFÍCIES DE LIGNINA, CELULOSE, QUITINA E
QUITOSANA DOPADAS COM AGENTES QUÍMICOS COM POTENCIAL
CATALÍTICO PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração: Físico-Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Hélio Ferreira Dos Santos

Juiz de Fora

2014

Eduardo Walneide Castilho Almeida

Modelagem de superfícies de lignina, celulose, quitina e quitosana dopadas com agentes químicos com potencial catalítico para a transesterificação de triglicerídeos

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração: Físico-Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do grau de doutor em química.

Aprovado em 19 de março de 2014.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hélio Ferreira Dos Santos (Orientador)
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof.
Universidade

Prof. Dr.
Universidade

Prof. Dr.
Universidade

Prof. Dr.
Universidade

À Deus, à minha família, aos meus amigos e à minha amada esposa.

AGRADECIMENTOS

Uma etapa concluída é sempre fruto de muitas experiências vividas. No meu caso foi suficiente para mudar de país, casar, mudar de cidade e fazer pesquisa. Tudo em 4 anos...

Não posso deixar de agradecer aos meus amigos e companheiros especiais do NEQC: Antônio, Arthur, Bruna, Diego, Lucas, Leonardo, Willian, Nathália, Luiz Antônio e Hélio e todos os novos e velhos IC's. Obrigado pelo apoio, pelas conversas amigáveis e científicas e pela amizade.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química, o meu agradecimento por propiciarem o meu desenvolvimento enquanto pesquisador e pessoa.

Por toda a colaboração que já se arrasta por mais de uma década, agradeço aos amigos do peito Hernandes, César, Lucas, Rafael e Ramon.

Ao orientador e amigo, Hélio, pelo apoio às ideias mirabolantes, pela amizade e por acreditar no meu potencial durante todo o período de trabalho.

Ao amigo Marcone, por ter me auxiliado a transformar uma disciplina em um trabalho de mestrado e doutorado.

Ao amigo e colaborador Wagner de Almeida, pelo apoio e prestatividade de sempre e por ter proporcionado meu estágio sanduíche em Manchester.

To Patrick for the patience and kind attention during my season under his supervision at University of Manchester. Thanks a lot.

Aos meus pais, Márcio e Conceição, pela segurança, carinho e apoio dados nos momentos mais difíceis e pela paciência nos momentos de maior estresse.

À minha amada esposa Grazielle que foi capaz de me aturar durante os longos últimos meses de estresse do doutorado. Te amo!

Agradeço também aos órgãos de fomento: CAPES, CNPq e FAPEMIG e à Universidade Federal de Juiz de Fora pela disponibilidade de recursos.

Finalmente, agradeço a Ele que se manteve a todo o momento ao meu lado, mesmo sem eu perceber e acabou por me indicar o caminho do sucesso em meio a tantas dificuldades.

*"Ambas, a religião e a ciência da natureza envolvem,
em seu exercício, a afirmação de Deus."*

Max Planck

RESUMO

No presente trabalho, modelos biopoliméricos derivados de biomassa foram estudados visando avaliar sua viabilidade enquanto superfícies capazes de funcionar como potenciais agentes catalíticos heterogêneos para o processo de transesterificação de óleos vegetais. Inicialmente, modelos representativos de lignina (dímeros), celulose (dímeros, trímeros, tetrâmeros e pentâmeros), quitina (dímeros, tetrâmeros e hexâmeros) e quitosana (dímeros, tetrâmeros e hexâmeros) foram submetidos a uma metodologia sequencial quântica-quimiométrica-quântica de análise conformacional. Por meio desta, foram selecionados os pares de ângulos torcionais de maior efeito para a descrição de energia total dos modelos derivados de biopolímeros. Os dados estruturais das estruturas moleculares de modelos de lignina, celulose, quitina e quitosana otimizadas através deste método apresentaram um bom acordo com valores experimentais constantes na literatura. Logo, tais modelos serviram de base para o estudo da interação entre estes biopolímeros e alguns compostos de comprovado poder catalítico para o processo de transesterificação de óleos vegetais. A análise do processo de interação envolvendo o trióxido de enxofre (SO_3), o metóxido de sódio (MS), o complexo metálico $\text{Sn(IV)(3-hidróxi-2-metil-4-pirona)}_2$ (CM) e o tetrafenilporfirinato de estanho (IV) como dopantes dos modelos biopoliméricos apontou a viabilidade do processo de dopagem de materiais derivados de biomassa através da obtenção de valores baixos para as energias de interação (E_{int}) em todos os casos. Para o dopante SO_3 foram estabelecidos alguns parâmetros termodinâmicos e cinéticos atrelados ao processo reacional de dopagem das superfícies de modelos de lignina, celulose, quitina e quitosana. Os resultados apontaram a viabilidade termodinâmica e cinética do processo, por meio da obtenção de uma barreira de ativação moderada ($\Delta G^\ddagger \sim 20,0 \text{ kcal mol}^{-1}$) aliada a uma viabilidade entálpica de, aproximadamente, $-8,0 \text{ kcal mol}^{-1}$. A variação da energia livre de Gibbs reacional ($\Delta_r G$) mostrou-se favorável à ocorrência dos processos reacionais em todos os casos.

Palavras-chave: Biodiesel. Triglicerídeos. Catalisadores. Modelagem molecular. Biopolímeros.

ABSTRACT

In the present work, biopolymeric models derived from biomass have been studied seeking to evaluate their surfaces feasibility as heterogeneous catalytic agents for transesterification of vegetable oils. First of all, representative models from lignin (dimers), cellulose (dimers, trimmers, tetramers and pentamers), chitin (dimers, tetramers and hexamers) and chitosan (dimers, tetramers and hexamers) were submitted to a quantum mechanics-chemometry-quantum mechanics sequential methodology for conformational analysis. Through this sequential approach, pairs of torsional angles were selected according their roles on the total energy description of biopolymer-derived models. The structural data from molecular models of lignin, cellulose, chitin and chitosan, optimized by means of the sequential methodology above mentioned, presented a good agreement with experimental data form the literature. Thus, these models were used to evaluate the interaction of biopolymers and some promising catalytic compounds used for transesterification of vegetable oils. The analysis of the interaction process involving sulfur trioxide (SO_3), sodium methoxide (MS), $\text{Sn(IV)(3-hydroxy-2-methyl-4-pirone)}_2$ (CM) and tin(IV) tetraphenylporphyrin (PM) as dopant of biopolymeric models have pointed out the feasibility of the doping process of biomass-derived materials. The interaction energy (E_{int}) have presented low values for all systems. For the SO_3 dopant some thermodynamics and kinetics parameters related to the doping process of some lignin, cellulose, chitin and chitosan models were established. The results pointed out the thermodynamic and kinetic process availability by obtaining a small activation barrier ($\Delta G^\ddagger \sim 20,0 \text{ kcal mol}^{-1}$) and favorable enthalpic contribution of about $-8,0 \text{ kcal mol}^{-1}$. The change in Gibbs free energy associated to the chemical reactions ($\Delta_r G$) was favorable to the occurrence of reaction processes in all cases.

Keywords: Biodiesel. Triglycerides. Catalysts. Molecular modeling. Biopolymers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Gráfico 1.	Principais fontes para a matriz energética mundial no ano de 2012 (BP, 2011)	23
Figura 1.	Estrutura geral de um monômero de lignina e os principais tipos de ligações encontradas entre eles: (a) β -O-4 (b) β -5' (c) 3-5' (d) α -O-4. Na estrutura geral $R_1 = R_2 = H$ (p-Hidroxifenila); $R_1 = OCH_3$ e $R_3 = H$ (Guaiacila); $R_1 = R_3 = OCH_3$ (Siringila).	25
Figura 2.	Representação genérica da estrutura da lignina. Em destaque, os principais tipos de <i>cross-link</i> entre as principais unidades monoméricas.	27
Figura 3.	Estrutura básica de um filamento de celulose realçando as ligações do tipo β -1,4 entre unidades glicosídicas.	29
Figura 4.	Estrutura representativa da aglomeração de celulose (verde), hemicelulose (azul) e lignina (vermelho) em materiais vegetais.	29
Figura 5.	Estrutura básica de um filamento de (a) quitina e (b) quitosana realçando as ligações do tipo β -1,4 entre unidades de N-acetil-D-glicosamina e D-glicosamina, respectivamente.	32
Esquema 1.	Esquema geral da reação de transesterificação de um TG derivado de óleo vegetal.	33
Esquema 2.	Mecanismo genérico de transesterificação via catálise ácida.	36
Esquema 3.	Mecanismo genérico de transesterificação via catálise básica.	37
Esquema 4.	Mecanismo genérico de transesterificação via catálise metálica.	38
Esquema 5.	Mecanismo genérico de transesterificação via catálise enzimática.	39
Gráfico 2.	Gráfico genérico de Distribuição Normal de Efeitos (DNE) evidenciando os efeitos mais significativos (em vermelho).	47
Figura 6.	Representação gráfica dos ensaios a serem realizados em um planejamento 3^4 do tipo Box-Behnken, evidenciando os múltiplos ensaios 2^2 que compõem a análise.	50
Fluxograma 1.	Relação de interdependência entre as principais variáveis DFT.	54
Fluxograma 2.	Método autoconsistente KS-SCF.	58
Figura 7.	Representação de um processo de solvatação envolvendo água como solvente apresentando os dipólos individuais (a) e o campo contínuo atribuído ao vetor de polarização, destacando a cavidade do soluto (b).	61
Figura 8.	Representação gráfica do método QST de busca de estados de transição. R representa as coordenadas dos reagentes, P corresponde às coordenadas dos produtos, X diz respeito às coordenadas de varredura do TS e T é o vetor tangente utilizado para a varredura da PES.	67
Figura 9.	Representação genérica de uma coordenada de reação. Em evidência, o ponto de sela característico de um estado de transição.	69
Figura 10.	Esquema geral da seleção dos níveis assinalados no planejamento de Box-Behnken (-1, 0 e +1) para cada um dos quatro ângulos diedros selecionados em cada modelo molecular (ω_1 , ω_2 , ω_3 e ω_4).	71

Fluxograma 3.	Fluxograma evidenciando as etapas de trabalho para a análise conformacional.....	73
Figura 11.	Estrutura geral dos dímeros de lignina trabalhados evidenciando os ângulos diedros avaliados na análise conformacional proposta. (a) β -O-4: $\omega_{1[\beta-O-4]}(C6,C1,C\alpha,C\beta)$, $\omega_{2[\beta-O-4]}(C1,C\alpha,C\beta,C\gamma)$, $\omega_{3[\beta-O-4]}(C\gamma,C\beta,O,C4')$ e $\omega_{4[\beta-O-4]}(C\beta,O,C4',C3')$; (b) β -5': $\omega_{1[\beta-5]}(C6,C1,C\alpha,O)$; (c) 3-5': $\omega_{1[3-5]}(C2,C3,C5',C6')$ e (d) α -O-4: $\omega_{1[\alpha-O-4]}(C6,C1,C\alpha, C\beta)$, $\omega_{2[\alpha-O-4]}(C\gamma,C\beta,C\alpha,O)$, $\omega_{3[\alpha-O-4]}(C\beta,C\alpha,O,C4')$ e $\omega_{4[\alpha-O-4]}(C\alpha,O,C4',C5')$	76
Gráfico 3.	PEC obtidas para a análise conformacional dos dímeros do tipo 3-5' considerando as unidades fenólicas (a) GG, (b) GH, (c) GS, (d) HH, (e) HS, (f) SS no nível de teoria HF/6-31G.....	78
Gráfico 4.	PEC obtidas para a análise conformacional dos dímeros do tipo β -5' considerando as unidades fenólicas. (a) GG, (b) GH, (c) GS, (d) HH, (e) HS, (f) SS.	80
Figura 12.	Gráficos de DNE para os dímeros do tipo α -O-4. As variáveis mais relevantes (com maior efeito) apresentam-se distantes da reta ajustada. (a) GG; (b) GH; (c) GS; (d) HH; (e) HS; (f) SS.	87
Figura 13.	Gráficos de DNE para os dímeros do tipo β -O-4. As variáveis mais relevantes (com maior efeito) apresentam-se distantes da reta ajustada. (a) GG; (b) GH; (c) GS; (d) HH; (e) HS; (f) SS.	88
Figura 14.	Mapas de contorno das PES para os dímeros de lignina do tipo α -O-4. Os pontos numerados correspondem aos cinco confôrmeros de menor energia. Regiões em azul: baixos valores de energia; bordeaux: valores de energia medianos; verde: altos valores de energia.....	90
Figura 15.	Mapas de contorno das PES para os dímeros de lignina do tipo β -O-4. Os pontos numerados correspondem aos cinco confôrmeros de menor energia. Regiões em azul: baixos valores de energia; bordeaux: valores de energia medianos; verde: altos valores de energia.....	91
Figura 16.	Variação das energias totais em fase gás para os dímeros de α -O-4 e β -O-4, considerando quatro diferentes níveis de teoria. Os valores foram comparados dois a dois, sendo atribuído valor “zero” à estrutura de menor energia.....	97
Figura 17.	Estrutura otimizada (HF/6-31G) do modelo de um oligômero de lignina (oito unidades) obtido através dos blocos construtores estudados (dímeros).....	98
Figura 18.	Estrutura dos modelos de celulose estudados. (a) Cel_2, (b) Cel_3, (c) Cel_4 e (d) Cel_5.	100
Figura 19.	Gráficos de DNE para os modelos de celulose. As variáveis mais relevantes (com maior efeito) apresentam-se distantes da reta ajustada. (a) Cel_2; (b) Cel_3; (c) Cel_4; (d) Cel_5.....	104
Figura 20.	Mapas de contorno das PES para os modelos de celulose. Os pontos numerados correspondem aos cinco confôrmeros de menor energia. Regiões em azul: baixos valores de energia; bordeaux: valores de energia medianos; verde: altos valores de energia.	107
Figura 21.	Estruturas otimizadas no nível L1 (HF/6-31G) dos confôrmeros de celulose enumerados para cada modelo de acordo com as PES (Figura 20).	108

Figura 22.	Estrutura dos modelos de quitina estudados. (a) Cti_2, (b) Cti_4 e (c) Cti_6.	113
Figura 23.	Estrutura dos modelos de quitosana estudados. (a) Cto_2, (b) Cto_4 e (c) Cto_6.	114
Figura 24.	Gráficos de DNE para os modelos de quitina e quitosana. As variáveis mais relevantes (com maior efeito) apresentam-se distantes da reta ajustada. (a) Cti_2; (b) Cti_4; (c) Cti_6; (d) Cto_2; (e) Cto_4 e (f) Cto_6.	118
Figura 25.	Mapas de contorno das PES para os modelos de quitina e quitosana. Os pontos numerados correspondem aos cinco confôrmeros de menor energia. Regiões em azul: baixos valores de energia; bordeaux: valores de energia medianos; verde: altos valores de energia.	120
Figura 26.	Estruturas otimizadas no nível L1 (HF/6-31G) dos confôrmeros de quitina enumerados para cada modelo de acordo com as PES (Figura 25).	122
Figura 27.	Estruturas otimizadas no nível L1 (HF/6-31G) dos confôrmeros de quitosana enumerados para cada modelo de acordo com as PES (Figura 25).	1233
Figura 28.	Estruturas otimizadas no nível B3LYP/6-31G dos modelos moleculares dos catalisadores de transesterificação estudados. (a) SO ₃ ; (b) MS; (c) CM; (d) PM.	129
Figura 29.	Estruturas otimizadas no nível B3LYP/6-31G dos modelos de lignina (L2), celulose (C3), quitina (QI3) e quitosana (QO3) utilizados no estudo de interação com agentes catalíticos.	129
Figura 30.	Estruturas dos modelos biopoliméricos estudados, ressaltando os sítios de interação considerados (1 a 4).	131
Figura 31.	Estruturas otimizadas (fase gás – B3LYP/6-31G) dos modelos de interação lignina-SO ₃ . As cargas de Mulliken para os átomos de enxofre e oxigênio envolvidos na interação são descritas (em u.a.).	133
Figura 32.	Mapas de potencial eletrostático (MEP) para os modelos de interação lignina-SO ₃ que apresentaram menores valores de energia de interação. Regiões em vermelho correspondem à alta densidade eletrônica; regiões em azul correspondem à baixa densidade eletrônica.	137
Figura 33.	Estruturas otimizadas (B3LYP/6-31G) dos modelos de interação envolvendo celulose, quitina e quitosana com SO ₃ . As cargas de Mulliken para os átomos de enxofre, oxigênio e nitrogênio envolvidos na interação são descritos.	139
Figura 34.	Estruturas otimizadas (fase gás – B3LYP/6-31G) dos modelos de interação lignina-MS.	144
Figura 35.	Estruturas otimizadas (B3LYP/6-31G) dos modelos de interação envolvendo celulose (C3), quitina (QI3) e quitosana (QO3) com MS.	151
Figura 36.	Estruturas otimizadas (fase gás – B3LYP/6-31G/LanL2DZ) dos modelos de interação lignina-CM.	158
Gráfico 5.	Graus de trigonalidade (τ) e as energias de interação (E_{int}) obtidas para os modelos de interação lignina-CM pentacoordenados.	166
Figura 37.	Estruturas otimizadas (B3LYP/6-31G/LanL2DZ) dos modelos de interação envolvendo celulose (C3), quitina (QI3) e quitosana (QO3) com CM.	168

Gráfico 6.	Graus de trigonalidade (τ) e as energias de interação (E_{int}) obtidas para os modelos de interação pentacoordenados envolvendo celulose, quitina e quitosana com CM.	175
Figura 38.	Estruturas otimizadas (fase gás – B3LYP/6-31G/LanL2DZ) dos modelos de interação lignina-PM.	178
Figura 39.	Estruturas otimizadas (B3LYP/6-31G/LanL2DZ) dos modelos de interação envolvendo celulose (C3), quitina (QI3) e quitosana (QO3) com PM.	186
Esquema 6.	Esquema representativo da ação de um catalisador (CAT) oriundo da dopagem de um biopolímero pelo agente SO_3 no processo de transesterificação de triglicérides (TG) formando ésteres de ácido graxo (EAG) e derivados diglicéricos (DG).	194
Figura 40.	Estruturas de interação lignina- SO_3 consideradas para a análise termodinâmica e cinética.	196
Figura 41.	Perfil termodinâmico do processo reacional de sulfonação dos dímeros de lignina, destacando os reagentes, produtos e os estados de transição otimizados em fase gasosa (B3LYP/6-31+G*). (a) L2_A1; (b) L2_B1; (c) L2_C1; (d) L2_D1. (<i>continua</i>).....	198
Figura 42.	Estruturas dos TS e dos produtos de reação (fase gás) para os quatro processos analisados envolvendo os modelos de lignina.	201
Figura 43.	Estruturas de interação envolvendo celulose, quitina e quitosana com SO_3 consideradas para a análise termodinâmica e cinética.	202
Figura 44.	Perfil termodinâmico do processo reacional de sulfonação dos modelos de celulose, quitina e quitosana, destacando os reagentes, produtos e os estados de transição otimizados (B3LYP/6-31+G*). (a) C3; (b) QI3; (c) QO3. (<i>continua</i>).....	205
Figura 45.	Estruturas dos TS e dos produtos de reação (fase gás) para os três processos analisados envolvendo os modelos de celulose, quitina e quitosana.	208

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Principais tipos de <i>cross-link</i> existentes entre monômeros fenólicos.	26
Tabela 2.	Catalisadores sólidos heterogêneos utilizados na reação de transesterificação de TG (BORGES; DÍAZ, 2012).	35
Tabela 3.	Exemplos de alguns planejamentos de processos (FERREIRA, SERGIO LUIS COSTA et al., 2007).	43
Tabela 4.	Parâmetros utilizados na análise de variância para o ajuste de um modelo de acordo com o método dos mínimos quadrados. (BARROS NETO, DE et al., 2007).	45
Tabela 5.	Níveis das variáveis (ω_i) a serem considerados nos ensaios de acordo com o planejamento de Box-Benhken. Nota-se que cada linha da tabela corresponde a um fatorial completo 2^2 considerado para um par de variáveis.	49
Tabela 6.	Matriz de planejamento X para o fatorial incompleto de Box-Behnken 3^4	51
Tabela 7.	Principais características das diferentes classes de funcionais DFT (SANTRA, 2010).	60
Tabela 8.	Equações para o cálculo da entropia, energia térmica interna e capacidade calorífica a volume constante, obtidas através das funções de partição.	64
Tabela 9.	Estruturas otimizadas (HF/6-31G) dos dímeros de lignina estudados.	74
Tabela 10.	Valores dos ângulos diedros otimizados obtidos por análise das PEC para os dímeros de 3-5' e β -5'.	79
Tabela 11.	Valores de ângulos diedros considerados na análise quimiométrica dos modelos de lignina de acordo com a codificação dos níveis do planejamento BB. Os valores obtidos através da otimização inicial de geometria (HF/6-31G) correspondem aos valores codificados como -1.	82
Tabela 12.	Equações dos modelos ajustados para a descrição de energia (em Hartree) dos dímeros de lignina em função dos ângulos diedros, bem como alguns parâmetros estatísticos utilizados para a validação dos mesmos (F_{reg} , R^2 e SW). Os diedros com maior influência para a energia também são descritos.	85
Tabela 13.	Valores dos principais ângulos diedros para os dímeros de α -O-4 e β -O-4. Os confôrmeros mais estáveis apresentam-se destacados em negrito.	94
Tabela 14.	Valores das variações de energia eletrônica em fase gás (HF/6-31G) para os dímeros de α -O-4 e β -O-4. Os valores são comparativos e, portanto, adota-se o valor zero para as estruturas mais estáveis.	95
Tabela 15.	Comparação entre alguns ângulos diedros dos confôrmeros de menor energia, da estrutura cristalográfica (Exp.) e de busca conformacional estocástica (SCS) para os modelos diméricos β -O-4_HH e β -O-4_SS. Todos os valores apresentados estão em graus ($^\circ$).	96
Tabela 16.	Valores de ângulos diedros considerados na análise quimiométrica dos modelos de celulose (Cel) de acordo com a codificação dos níveis do planejamento BB. Os valores obtidos através da otimização inicial de geometria (HF/6-31G) correspondem aos valores codificados como -1.	102

Tabela 17.	Equações dos modelos ajustados para a descrição de energia (em Hartree) dos modelos de celulose em função dos ângulos diedros, bem como alguns parâmetros estatísticos utilizados para a validação dos mesmos (F_{reg} , R^2 e SW). Os diedros com maior influência para a energia também são descritos e seus respectivos coeficientes aparecem em negrito nas equações.	103
Tabela 18.	Valores dos principais ângulos diedros para os modelos de celulose. Os confôrmeros mais estáveis apresentam-se destacados em negrito.	109
Tabela 19.	Valores das variações de energia eletrônica em fase gás (HF/6-31G) para os modelos de celulose.	109
Tabela 20.	Comparação entre os valores de alguns ângulos diedros obtidos para os confôrmeros de celulose mais estáveis em diferente níveis de teoria (L1, L2, L3 e L4) e valores experimentais oriundos de análise de cristalografia de raios-X de celulose (NISHIYAMA et al., 2002).	111
Tabela 21.	Valores de ângulos diedros considerados na análise quimiométrica dos modelos de quitina (Cti) e quitosana (Cto) de acordo com a codificação dos níveis do planejamento BB. Os valores obtidos através da otimização inicial de geometria (HF/6-31G) correspondem aos valores codificados como -1..	115
Tabela 22.	Equações dos modelos ajustados para a descrição de energia (em Hartree) dos modelos de quitina (Cti) e quitosana (Cto) em função dos ângulos diedros, bem como alguns parâmetros estatísticos utilizados para a validação dos mesmos (F_{reg} , R^2 e SW). Os diedros com maior influência para a energia também são descritos e seus respectivos coeficientes aparecem em negrito nas equações.	116
Tabela 23.	Valores dos principais ângulos diedros para os modelos de celulose. Os confôrmeros mais estáveis apresentam-se destacados em negrito.	124
Tabela 24.	Valores das variações de energia eletrônica em fase gás (HF/6-31G) para os modelos de quitina e quitosana.	124
Tabela 25.	Comparação entre os valores de alguns ângulos diedros obtidos para os confôrmeros de quitina mais estáveis em diferente níveis de teoria (L1, L2, L3 e L4) e valores experimentais oriundos de análise de cristalografia de raios-X de quitina (NISHIYAMA et al., 2011).	125
Tabela 26.	Comparação entre os valores de alguns ângulos diedros obtidos para os confôrmeros de quitosana mais estáveis em diferente níveis de teoria (L1, L2, L3 e L4) e valores experimentais oriundos de análise de cristalografia de raio-X de quitosana (YUI et al., 1994).	126
Tabela 27.	Parâmetros estruturais para as estruturas otimizadas (fase gás) no nível B3LYP/6-31G dos modelos de interação lignina-SO ₃	135
Tabela 28.	Energias de interação (E_{int}) aferidas para os modelos de lignina-SO ₃ em fase gás e em solução (PCM – metanol) considerando a correção BSSE (B3LYP/6-31+G**/6-31G).	136
Tabela 29.	Parâmetros estruturais para as estruturas otimizadas (fase gás) no nível B3LYP/6-31G dos modelos de interação de celulose, quitina e quitosana com SO ₃	140

Tabela 30.	Energias de interação (E_{int}) aferidas para os modelos de interação envolvendo celulose, quitina e quitosana com SO_3 em fase gás e em solução (PCM - metanol) considerando a correção BSSE (B3LYP/6-31+G*/6-31G) para ambas as abordagens.....	142
Tabela 31.	Cargas de Mulliken obtidas para os átomos de sódio - Na (MS) - e oxigênio - O (MS) – do metóxido de sódio e oxigênio - O (L2) - e hidrogênio - H (L2) dos dímeros de lignina no nível B3LYP/6-31G.....	145
Tabela 32.	Parâmetros estruturais para as estruturas otimizadas (fase gás) no nível B3LYP/6-31G dos modelos de interação lignina-MS.	147
Tabela 33.	Energias de interação (E_{int}) aferidas para os modelos de lignina-MS em fase gás considerando a correção BSSE (B3LYP/6-31+G*/6-31G).....	148
Tabela 34.	Cargas de Mulliken obtidas para os átomos de sódio - Na (MS) - e oxigênio - O (MS) – do metóxido de sódio e oxigênio ou nitrogênio – O/N (BP) - e hidrogênio - H (BP) dos biopolímeros no nível B3LYP/6-31G.	152
Tabela 35.	Parâmetros estruturais para as estruturas otimizadas (fase gás) no nível B3LYP/6-31G dos modelos de interação envolvendo celulose, quitina e quitosana com MS.....	153
Tabela 36.	Energias de interação (E_{int}) aferidas para os modelos de interação envolvendo celulose, quitina e quitosana com MS em fase gás considerando a correção BSSE (B3LYP/6-31+G*/6-31G).	155
Tabela 37.	Cargas de Mulliken obtidas para os átomos de estanho - Sn(CM) – do CM e oxigênio - O(L2) - e hidrogênio - H(L2) dos dímeros de lignina no nível B3LYP/6-31G/LanL2DZ.....	159
Tabela 38.	Parâmetros estruturais para as estruturas otimizadas (fase gás) no nível B3LYP/6-31G/LanL2DZ dos modelos de interação lignina-CM. (<i>continua</i>)	161
Tabela 39.	Parâmetros estruturais dos sistemas de interação lignina-CM.....	164
Tabela 40.	Energias de interação (E_{int}) aferidas para os modelos de lignina-CM em fase gás considerando a correção BSSE (B3LYP/6-31+G*/LanL2DZ//6-31G/LanL2DZ).	165
Tabela 41.	Cargas de Mulliken obtidas para os átomos de estanho - Sn(CM) – do CM e oxigênio - O(BP) - e hidrogênio - H(BP) dos biopolímeros no nível B3LYP/6-31G/LanL2DZ.....	169
Tabela 42.	Parâmetros estruturais para as estruturas otimizadas (fase gás) no nível B3LYP/6-31G/LanL2DZ dos modelos de interação entre celulose, quitina e quitosana e CM. (<i>continua</i>).....	170
Tabela 43.	Parâmetros estruturais dos sistemas de interação envolvendo celulose, quitina e quitosana com CM.	173
Tabela 44.	Energias de interação (E_{int}) aferidas para os modelos de interação e celulose, quitina e quitosana com CM em fase gás considerando a correção BSSE (B3LYP/6-31+G*/LanL2DZ//6-31G/LanL2DZ).....	174
Tabela 45.	Cargas de Mulliken obtidas para os átomos de estanho - Sn(PM) – do PM e oxigênio - O(L2) - e hidrogênio - H(L2) dos dímeros de lignina no nível B3LYP/6-31G/LanL2DZ.....	179

Tabela 46.	Parâmetros estruturais para as estruturas otimizadas (fase gás) no nível B3LYP/6-31G/LanL2DZ dos modelos de interação lignina-PM. (<i>continua</i>)	180
Tabela 47.	Energias de interação (E_{int}) aferidas para os modelos de lignina-PM em fase gás considerando a correção BSSE (B3LYP/6-31+G*/LanL2DZ//6-31G/LanL2DZ).	185
Tabela 48.	Cargas de Mulliken obtidas para os átomos de estanho – Sn(PM) – do PM e oxigênio - O(BP) - e hidrogênio - H(BP) dos biopolímeros no nível B3LYP/6-31G/LanL2DZ.....	188
Tabela 49.	Parâmetros estruturais para as estruturas otimizadas (fase gás) no nível B3LYP/6-31G/LanL2DZ dos modelos de interação entre celulose, quitina e quitosana e PM.....	190
Tabela 50.	Energias de interação (E_{int}) aferidas para os modelos de interação e celulose, quitina e quitosana com PM em fase gás considerando a correção BSSE (B3LYP/6-31+G*/LanL2DZ//6-31G/LanL2DZ).....	193
Tabela 51.	Valores das energias livres de Gibbs de ativação das reações direta (ΔG^\ddagger) e inversa ($\Delta G^\ddagger_{(-1)}$), das entalpias ($\Delta_r H$) e energias livres de Gibbs de reação ($\Delta_r G$), bem como das constantes de velocidade dos processos diretos (k) e inversos ($k_{(-1)}$) para a reação dos modelos de lignina com SO_3 em fase gás e em solução (PCM – metanol) a 298,15 K.....	197
Tabela 52.	Valores das energias livres de Gibbs de ativação das reações direta (ΔG^\ddagger) e inversa ($\Delta G^\ddagger_{(-1)}$), das entalpias ($\Delta_r H$) e energias livres de Gibbs de reação ($\Delta_r G$), bem como das constantes de velocidade dos processos diretos (k) e inversos ($k_{(-1)}$) para a reação dos modelos de celulose, quitina e quitosana com SO_3 em fase gás e em solução (PCM – metanol) a 298,15 K.....	203

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ΔG^\ddagger	Energia livre de Gibbs de ativação da reação direta
$\Delta G^\ddagger_{(-1)}$	Energia livre de Gibbs de ativação da reação inversa
$\Delta_r G$	Variação da energia livre de Gibbs da reação
$\Delta_r H$	Variação da Entalpia de reação
ANOVA	Análise de Variância
<i>anti</i>	Parâmetro conformacional estrelado
B3LYP	Funcional DFT híbrido
B88	Funcional DFT LDA Becke'88
BO	Born-Oppenheimer
BSSE	<i>Basis set superposition error</i>
C3	Trímero de celulose
CAT	Catalisador
Cel_2	Dímero de Celulose
Cel_3	Trímero de Celulose
Cel_4	Tetrâmero de Celulose
Cel_5	Pentâmero de Celulose
CM	$\text{Sn}^{+2}(3\text{-hidróxi-2-metil-4-pirona})_2$
COSMO	<i>Conductor-like Screening Model</i>
CP	<i>Counterpoise</i>
Cti_2	Dímero de Quitina
Cti_4	Tetrâmero de Quitina
Cti_6	Hexâmero de Quitina
Cto_2	Dímero de Quitosana
Cto_4	Tetrâmero de Quitosana
Cto_6	Hexâmero de Quitosana
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DG	Diglicerídeo
DNE	Distribuição Normal dos Efeitos
DOE	<i>Design of Experiments</i>
EAG	Éster de Ácido Graxo
G	Guaiacila

GB/SA	<i>Generalized Born Surface Area model</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
H	<i>para</i> -Hidróxifenila
HF	Método de <i>Hartree-Fock</i>
HK	Hohenberg-Kohn
k	Constante de velocidade da reação direta
k ₍₋₁₎	Constante de velocidade da reação inversa
KS-SCF	<i>Kohn-Sham – Self Consistent Field</i>
IRC	Coordenada Intrínseca de Reação – <i>Intrinsic Reaction Coordinate</i>
L1	Nível de teoria HF/6-31G
L2	Nível de teoria HF/6-31+G(2d)
L2_A	Dímero de lignina do tipo GH – α -O-4
L2_B	Dímero de lignina do tipo GH – β -O-4
L2_C	Dímero de lignina do tipo GH – β -5'
L2_D	Dímero de lignina do tipo GH – 3-5'
L3	Nível de teoria B3LYP/6-31G
L4	Nível de teoria B3LYP/6-31+G(2d)
LANL2DZ	Pseudopotencial DFT
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
LYP	Funcional GGA de Lee-Yang-Parr
MEP	Mapa de Potencial Eletrostático Molecular – <i>Molecular Electrostatic Potential Map</i>
MS	Metóxido de Sódio
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
PCM	<i>Polarizable Continuum Model</i>
PEC	<i>Potential Energy Curve</i>
PES	<i>Potential Energy Surface</i>
PM	Tetrafenilporfirina de estanho (IV)
QI3	Trímero de Quitina
QO3	Trímero de Quitosana
QST	<i>Quadratic Synchronous Transit Method</i>
S	Siringila
SCRF	<i>Self-Consistent Reaction Field</i>
SCF	<i>Self-Consistent Field</i> – Método do Campo Autoconsistente

SCS	<i>Stochastic Conformational Searching</i>
SO ₃	Trióxido de enxofre
STQN	<i>Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton</i>
SW	Shapiro-Wilk
<i>syn</i>	Parâmetro conformacional eclipsado
TFD	Thomas-Fermi-Dirac
TG	Triglicerídeo
TS	Estado de Transição (<i>Transition State</i>)
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raio-X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1. BIOCOMBUSTÍVEIS	21
1.2. MACROMOLÉCULAS DERIVADAS DE BIOMASSA	24
1.2.1. LIGNINA	24
1.2.2. CELULOSE	28
1.2.3. QUITINA E QUITOSANA	31
1.3. CATALISADORES UTILIZADOS NA TRANSESTERIFICAÇÃO	33
1.4. OBJETIVOS	40
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	41
2.1. QUIMIOMETRIA	41
2.1.1. ASPECTOS GERAIS	41
2.1.2. PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS	42
2.1.3. PLANEJAMENTO FATORIAL DE BOX-BEHNKEN	48
2.2. MÉTODOS QUÂNTICOS	52
2.2.1. ASPECTOS GERAIS	52
2.2.2. A TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT)	52
2.2.3. MODELO DO SOLVENTE CONTÍNUO	60
2.2.4. CÁLCULO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	62
2.3. MÉTODOS DE ANÁLISE REACIONAL	65
2.3.1. SYNCHRONOUS TRANSIT-GUIDED QUASI-NEWTON (STQN)	65
2.3.2. COORDENADA INTRÍNSECA DE REAÇÃO (IRC)	68
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
3.1. ANÁLISE CONFORMACIONAL DE MODELOS BIOPOLIMÉRICOS ATRAVÉS DO PLANEJAMENTO QUIMIOMÉTRICO DE BOX-BEHNKEN 3⁴	70
3.1.1. METODOLOGIA DE EXECUÇÃO	70
3.1.2. MODELOS DE LIGNINA	73
3.1.2.1. ANÁLISE DOS DÍMEROS DE LIGNINA DO TIPO β-5' E 3-5'	76
3.1.2.2. ANÁLISE DOS DÍMEROS DE LIGNINA DO TIPO α-O-4 E β-O-4	80
3.1.3. MODELOS DE CELULOSE	98
3.1.3.1. ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA	101
3.1.3.2. ANÁLISE QUANTO-MECÂNICA	106
3.1.4. MODELOS DE QUITINA E QUITOSANA	112
3.1.4.1. ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA	114
3.1.4.2. ANÁLISE QUANTO-MECÂNICA	119
3.2. ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE MATERIAIS BIOPOLIMÉRICOS E CATALISADORES DO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	127
3.2.1. METODOLOGIA DE EXECUÇÃO	128
3.2.2. BIOPOLÍMEROS DOPADOS COM ÓXIDO SULFÚRICO (SO₃)	132
3.2.2.1. MODELOS DE LIGNINA	132

3.2.2.2. MODELOS DE CELULOSE, QUITINA E QUITOSANA	138
3.2.3. <i>BIOPOLÍMEROS DOPADOS COM METÓXIDO DE SÓDIO (MS)</i>	143
3.2.3.1. MODELOS DE LIGNINA	143
3.2.3.2. MODELOS DE CELULOSE, QUITINA E QUITOSANA	149
3.2.4. <i>BIOPOLÍMEROS DOPADOS COM UM COMPLEXO DE ESTANHO (IV) – CM</i>	155
3.2.4.1. MODELOS DE LIGNINA	156
3.2.4.2. MODELOS DE CELULOSE, QUITINA E QUITOSANA	167
3.2.5. <i>BIOPOLÍMEROS DOPADOS COM UMA PORFIRINA DE ESTANHO (IV) – PM</i>	176
3.2.5.1. MODELOS DE LIGNINA.....	177
3.2.5.2. MODELOS DE CELULOSE, QUITINA E QUITOSANA	185
3.3. ESTUDO TEÓRICO DO PROCESSO REACIONAL ENVOLVENDO MODELOS BIOPOLIMÉRICOS E ÓXIDO SULFÚRICO	193
3.3.1. <i>METODOLOGIA DE EXECUÇÃO</i>	193
3.3.2. <i>MODELOS DE LIGNINA</i>	195
3.3.3. <i>MODELOS DE CELULOSE, QUITINA E QUITOSANA</i>	202
4. CONCLUSÕES	209
4.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	209
4.2. PRODUÇÕES CIENTÍFICAS RESULTANTES	210
4.2.1. <i>ARTIGOS CIENTÍFICOS</i>	210
4.2.2. <i>PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS</i>	211
4.2.3. <i>DEMAIS PRODUÇÕES CIENTÍFICAS</i>	211
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	212

1. INTRODUÇÃO

A realidade energética mundial pede uma mudança substancial no uso e reaproveitamento de materiais derivados de biomassa. A potencialidade e a aplicabilidade destes em diversas etapas da produção de energia se torna extremamente importante, uma vez que esta ação inibe, gradativamente, o uso de combustíveis fósseis. Milhares de toneladas de resíduos de biomassa são produzidos anualmente, havendo pois, abundância de materiais susceptíveis de serem estudados visando a aplicação no setor energético.

Dentre os quatro principais biomateriais na natureza, destacam-se a lignina, a celulose, a quitina e a quitosana, em termos de abundância. Os dois primeiros de origem vegetal e os dois últimos de origem animal. Tais materiais têm sido alvo de uma série de pesquisas visando a aplicação dos mesmos como fontes ou intermediários no processo de produção de energia, principalmente na área de biocombustíveis.

1.1. BIOCOMBUSTÍVEIS

A revolução industrial, iniciada há cerca de três séculos, marcou severamente o futuro da humanidade quando passou a recrutar máquinas capazes de exercer trabalhos até então impensados para os homens e suas simples ferramentas. A força bruta de vários humanos deu lugar a um conjunto de engrenagens movido a vapor d'água gerado pelo aquecimento do referido líquido contido em uma caldeira. Este cenário foi a tônica de todo o processo de implementação de uma nova filosofia econômica pautada por um modo de produção diferenciado. Logo, este modelo econômico passou a ser escravo de uma fonte de energia sem a qual nada seria possível: o combustível (DEMIRBAS, 2008a).

As inovações e a evolução do processo produtivo encheram os olhos da sociedade da época, o que incentivou o crescimento e o investimento alto em maquinários a vapor. O combustível usado para fomentar tamanha procura foi inicialmente o carvão mineral por motivos óbvios: baixo custo e abundância. Esta escolha permaneceu inalterada durante várias décadas, uma vez que o uso do carvão não trazia, aparentemente, grandes efeitos prejudiciais além daquele oriundo da fuligem expelida pelas chaminés. Todavia, como qualquer fonte de origem mineral, o carvão aos poucos foi se tornando escasso e, desta forma, passou a onerar

sobremaneira o processo produtivo (BARCA, 2011). Outras fontes foram então utilizadas em substituição ao primeiro combustível, todas igualmente de origem fóssil e, portanto, esgotáveis.

Atualmente o quadro apresenta-se bastante modificado. Muitas fontes renováveis principalmente derivadas de biomassa são utilizadas como fonte energética para os vários processos que apresentam tal demanda (DEMIRBAS, A, 2007; DEMIRBAS, A., 2007; BOZBAS, 2008; DEMIRBAS, 2008b, 2011; SHARMA et al., 2008; YUSUF et al., 2011). Tal mudança de paradigma se atém principalmente à motivação inerente aos problemas de poluição e aquecimento global agravados pelo uso de combustíveis fósseis. No entanto, a base da matriz energética mundial ainda consiste, essencialmente, em combustíveis de origem fóssil, conforme visto na Figura 1 (BP, 2011). Um dos principais entraves enfrentados no processo de inserção de combustíveis renováveis na matriz energética global diz respeito à preocupação de nações de vários continentes com uma possível crise de abastecimento de alimentos; já que os combustíveis derivados de biomassa, em grande parte, derivam da atividade agrícola. Em verdade, tal argumentação possui um forte caráter político (SIMS et al., 2010; JANSSEN; RUTZ, 2011; TIMILSINA et al., 2011), uma vez que os países que se destacam na produção de biocombustíveis de primeira geração (derivados de culturas vegetais ou animais) são, via de regra, subdesenvolvidos. Desta forma, a substituição de combustíveis fósseis por aqueles renováveis implica, diretamente, em uma mudança na ordem da matriz energética mundial. Neste sentido, uma boa alternativa global encontrada diz respeito ao uso dos chamados biocombustíveis de segunda, terceira e quarta geração (PERSSON et al., 2002; RAGAUSKAS et al., 2006; SUHAS et al., 2007; GUTIÉRREZ et al., 2009; DEMIRBAS, 2009a, 2009b, 2011; ACHYUTHAN et al., 2010; SIMS et al., 2010; MATHEWS et al., 2011; BORGES; DÍAZ, 2012). Estes se baseiam em fontes secundárias de biomassa, tais como: palha de trigo, palha de milho, madeira, resíduos sólidos, algas e biodiesel. Dentre os combustíveis obtidos a partir destas fontes secundárias destacam-se o bioóleo, o álcool de lignocelulose, o biohidrogênio, o biodiesel de algas e a biogasolina. O desenvolvimento destas alternativas ecologicamente sustentáveis têm sido essencial para o incremento de alternativas renováveis de combustível em diversas regiões do globo, independente da oferta de terras produtivas dedicadas exclusivamente ao cultivo para uso energético.

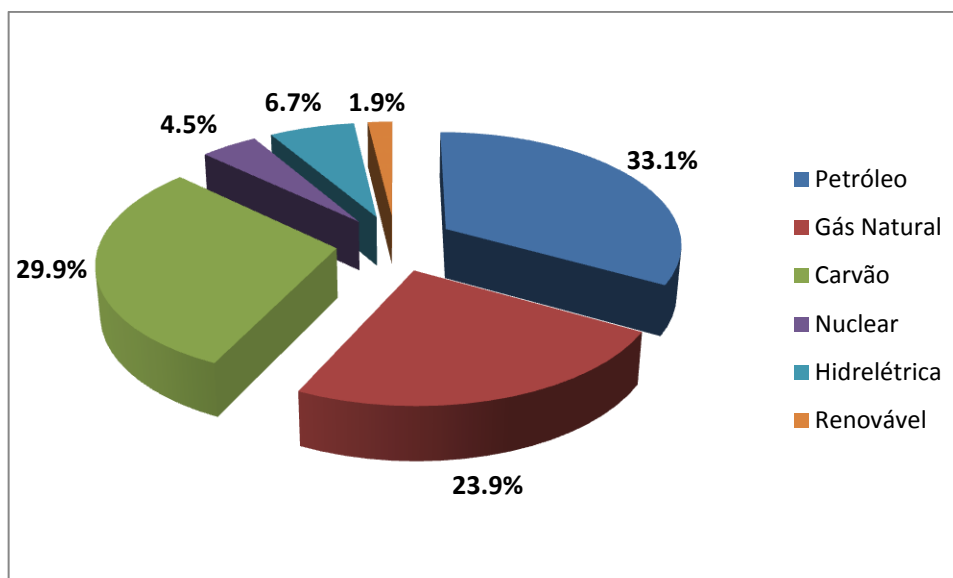


Gráfico 1. Principais fontes para a matriz energética mundial no ano de 2012 (BP, 2011).

A busca pela obtenção de biocombustíveis cada vez mais limpos e menos onerosos tem levado a um grande número de pesquisas envolvendo resíduos (TODA et al., 2005; OKAMURA et al., 2006; TAKAGAKI et al., 2006; LOU et al., 2008; NUNES et al., 2009; WEI et al., 2009; YANG et al., 2009; BOEY et al., 2009). Dentre estes se destacam, principalmente, aqueles derivados dos biocombustíveis de primeira geração. Grande destaque tem sido dado às pesquisas envolvendo resíduos vegetais (lignina e celulose, principalmente) e animais (quitina, principalmente) no processo de obtenção de novos combustíveis ou de alternativas limpas para etapas de produção já estabelecidas de outros bioderivados.

Alguns trabalhos recentes constantes na literatura têm reportado o uso dos mais variados biomateriais no processo de transesterificação de triglicerídeos. Dentre eles podemos citar casca de ovo (WEI et al., 2009), casca de camarão (YANG et al., 2009) e siri (BOEY et al., 2009), carboidratos (TODA et al., 2005; OKAMURA et al., 2006; TAKAGAKI et al., 2006; LOU et al., 2008) e restos de prensagem (torta) de sementes de café (NUNES et al., 2009). Estas massas residuais quando dopadas ou tratadas adequadamente, servem como catalisadores de desempenho satisfatório para a produção de biodiesel. O apelo principal para o uso de tais materiais se dá pela oportunidade de aproveitamento dos mesmos em comunidades ou cooperativas que necessitem de certa demanda de biodiesel e que trabalhem com determinadas culturas capazes de gerar resíduos com potencial catalítico.

Neste sentido, vislumbrando o crescente interesse nesta área de desenvolvimento tecnológico e a importância do tema em âmbito global, o presente trabalho visa modelar o mecanismo de transesterificação de triglicerídeos (principal método utilizado no processo de produção de biodiesel) catalisados por macromoléculas derivadas de biomassa (lignina, celulose e quitina) dopadas com agentes químicos com reconhecida ação catalítica.

1.2. MACROMOLÉCULAS DERIVADAS DE BIOMASSA

1.2.1. LIGNINA

As células vegetais possuem uma característica especial que as difere das células animais, em geral. As primeiras apresentam grande rigidez estrutural gerada pela presença de uma parede celular constituída, principalmente, pelo segundo material polimérico mais abundante na Terra: a lignina (PHILLIPS, 1934; SIMON; ERIKSSON, 1996; HÜTTERMANN et al., 2001; IKEDA et al., 2002; BOERJAN et al., 2003; BESOMBES et al., 2003b; AGACHE; POPA, 2005; NOTLEY; NORNGREN, 2006; SUHAS et al., 2007; SAZANOV; GRIBANOV, 2010; ZAKZESKI et al., 2010; LARSEN; BARSBERG, 2010; KIM et al., 2011; KARMANOV et al., 2011). Todo material vegetal apresenta grande quantidade deste polímero (cerca de 25% em massa na biomassa vegetal (ZAKZESKI et al., 2010)), que, em conjunto com a celulose e a hemicelulose, constituem as principais macromoléculas presentes na biomassa de origem vegetal.

Diferente da celulose que apresenta uma única unidade monomérica na estrutura polimérica, a lignina caracteriza-se por não possuir uma estrutura bem definida, em virtude das unidades fenólicas possíveis na cadeia macromolecular. Os alcoóis coniferílico (Guaiacila – G), *para*-Cumarílico (*p*-Hidroxifenila – H) e sinapílico (Siringila – S) constituem os três principais monômeros de lignina. Todavia, a complexidade estrutural desse material não se restringe a este ponto. As possibilidades de ligações permitidas entre os monômeros (*cross-link*) são diversas e aparecem em proporções distintas em cada tipo de material vegetal (Figura 2).

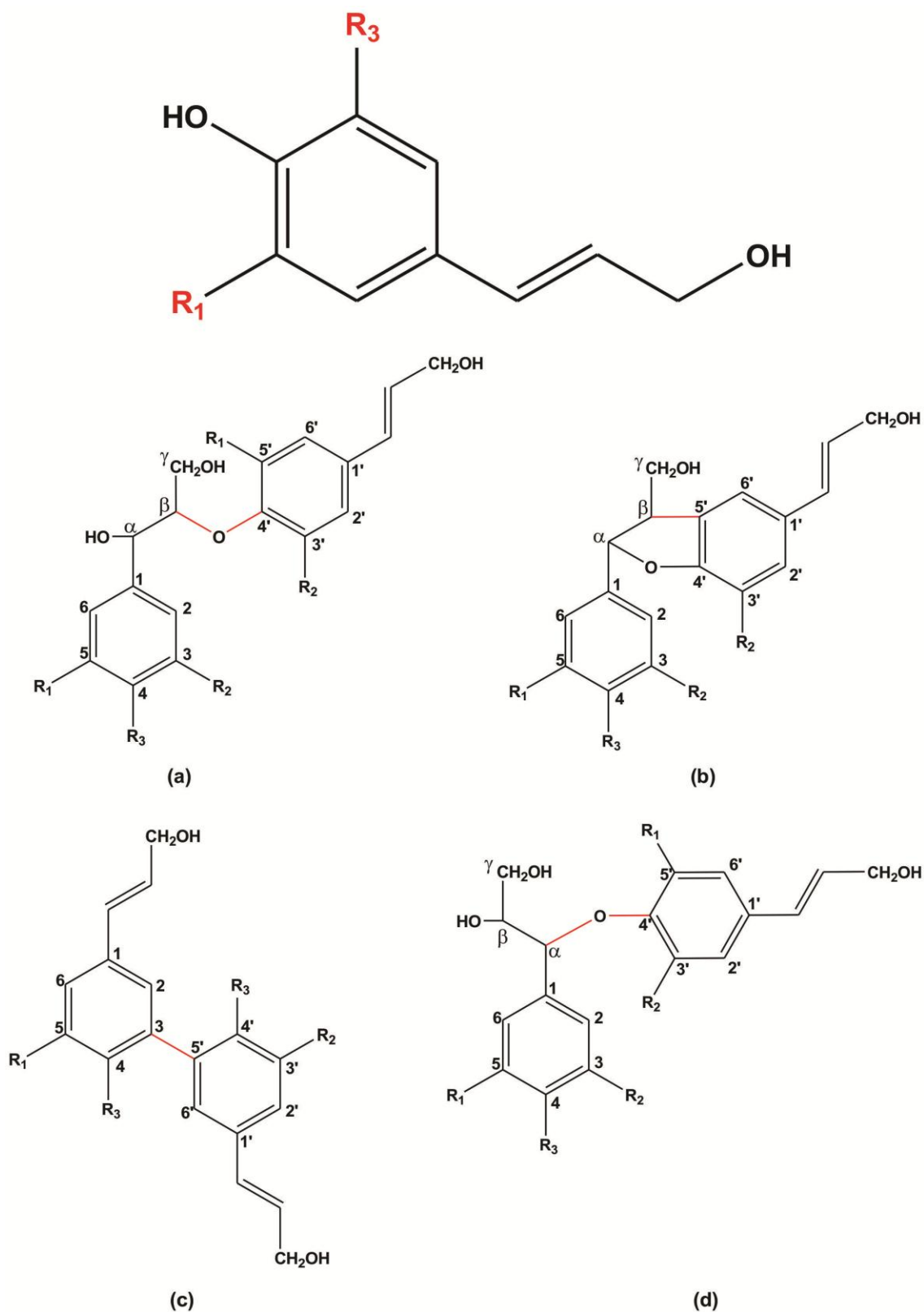


Figura 1. Estrutura geral de um monômero de lignina e os principais tipos de ligações encontradas entre eles: (a) β -O-4 (b) β -5' (c) 3-5' (d) α -O-4. Na estrutura geral $R_1 = R_2 = H$ (p-Hidroxifenila); $R_1 = OCH_3$ e $R_3 = H$ (Guaiacila); $R_1 = R_3 = OCH_3$ (Siringila).

A literatura reporta a presença maciça de quatro principais tipos de *cross-link* entre as unidades fenólicas (β -O-4, α -O-4, β -5' e 3-5'), os quais compreendem a mais de 80% das ligações observadas experimentalmente (Tabela 1) (SJÖSTRÖM, 1981; ZAKZESKI et al., 2010; KIM et al., 2011). As cinco outras formas possíveis de *link* entre monômeros de lignina compreendem os 20% restantes e, por este motivo, são pouco relatadas.

Tabela 1. Principais tipos de *cross-link* existentes entre monômeros fenólicos.

Tipo de <i>cross-link</i>	Porcentagem relativa (%)
β -O-4	48
β -5'	9-12
3-5'	9,5-11
α -O-4	6-8

Pela descrição apresentada, nota-se que as ligninas se caracterizam como um polímero tridimensional amorfo de alta complexidade estrutural (Figura 3). Esta questão interfere sobremaneira em processos de interação deste polímero com polissacarídeos presentes na estrutura citológica vegetal (celulose e hemicelulose, principalmente) de modo a facilitar a interpenetração de cadeias destes materiais (ZAKZESKI et al., 2010). Esta característica é, indubitavelmente, favorável do ponto de vista da resistência necessária à estrutura morfológica vegetal. Entretanto, do ponto de vista econômico-industrial, esta aglomeração molecular torna-se ruim. Tal aspecto se torna claro quando observamos o caso das indústrias de papel. Elas utilizam-se basicamente da base celulósica derivada da polpa retirada da madeira e extraem boa parte da lignina nesse processo, uma vez que esta atrapalha o processo de branqueamento dos papéis. Logo, a lignina se configura como um subproduto abundante das indústrias de papel e polpa celulósica. Dados do ano de 2004 (ZAKZESKI et al., 2010), apontam que apenas 2% da lignina extraída por tais indústrias foram comercializados na forma de combustível de baixo custo, sendo o restante descartado. Esta situação se justifica em virtude do baixo valor agregado aos produtos derivados de lignina. Entretanto este quadro de 2004 modificou-se acentuadamente a partir de uma iniciativa europeia – a criação do projeto EUROLIGNIN (GOSSELINK, 2004) em 2005. O intuito do mesmo consiste no

auxílio à difusão e à promoção de mercados voltados para o uso da biomassa advinda das indústrias de polpa e papel. A partir deste passo a lignina ganhou importância enquanto composto coadjuvante em diversas formulações, tal como em fibras de carbono, adesivos, resinas e polímeros modificados. Além disso, seu uso como catalisador em alguns processos importantes da indústria petroquímica e em outras reações, tornou-se vasto (ZAKZESKI et al., 2010).

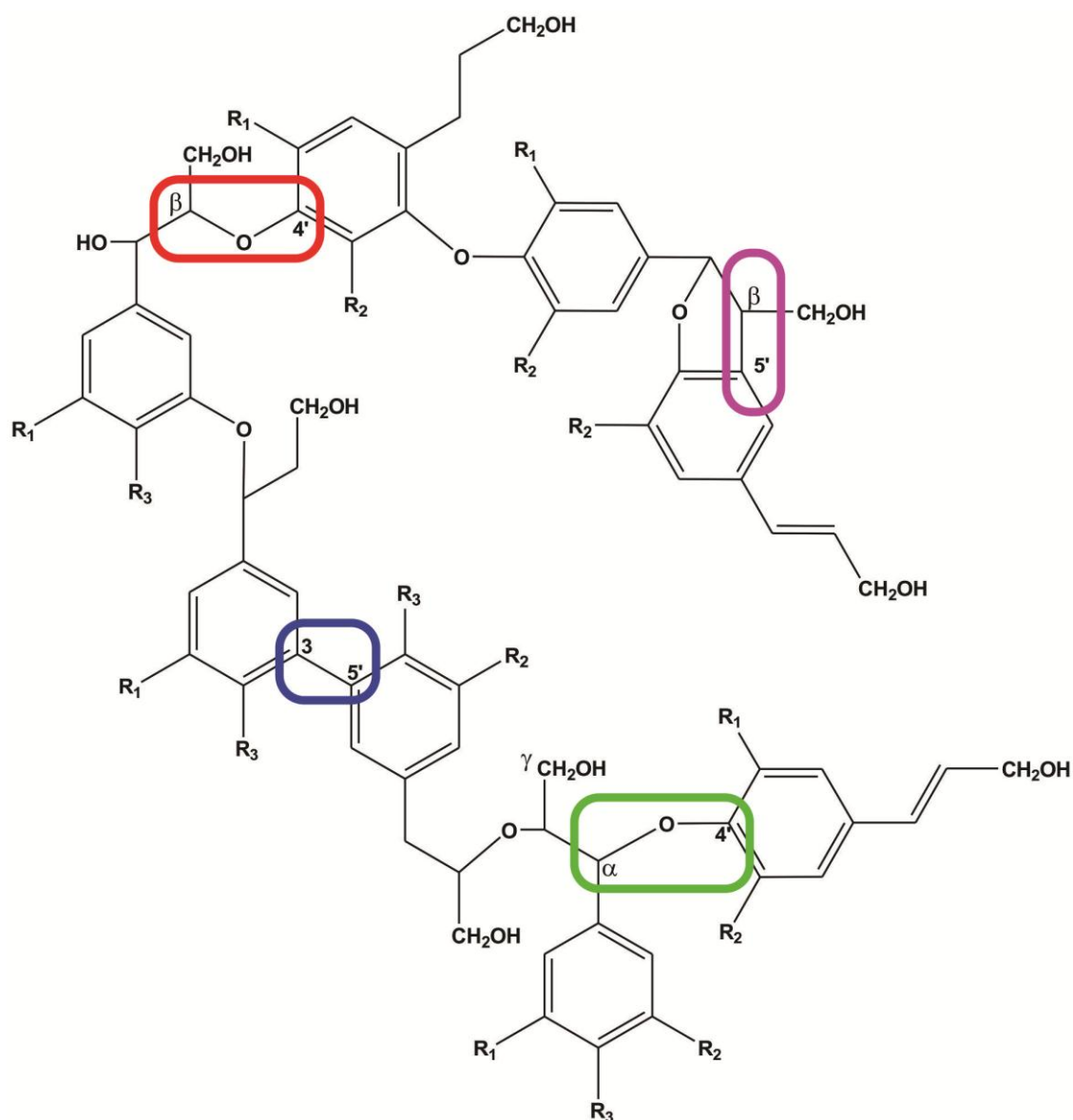


Figura 2. Representação genérica da estrutura da lignina. Em destaque, os principais tipos de *cross-link* entre as principais unidades monoméricas.

No entanto, as indústrias de papel e polpa não se configuram como as únicas responsáveis pela produção de lignina. Com o crescimento recente do mercado mundial de biocombustíveis, a produção de resíduos de biomassa veio a sofrer um conseqüente aumento proporcional à produção do referido combustível. O problema enfrentado pelas indústrias de papel e polpa até 2004 agora surgia para as produtoras de biocombustíveis. Logicamente, como as rotas estratégicas de comercialização dos resíduos de ligno-celulose já estavam traçadas por meio da ampliação da gama de aplicações desses produtos, o problema foi mais facilmente resolvido. No entanto, novas possibilidades de emprego para este resto da prensa (torta) de sementes ou arbustos passaram a ser aventadas. Uma delas chama atenção pelo caráter altamente renovável dentro do contexto das microeconomias (cooperativas, grupos de trabalhadores, etc.) e se resume ao uso da torta como suporte catalítico para a produção de biodiesel. Existem na literatura relatos sobre eficácia de tal processo experimentalmente (NUNES et al., 2009; GOUVEA et al., 2009; JOFFRES et al., 2014), fato que fomenta a busca por evidências mecánísticas do processo de transesterificação de óleos vegetais utilizando catalisadores derivados de biomassa. Para este intento, porém, faz-se necessário considerar a coexistência de lignina e celulose no material de origem vegetal. Coexistência esta que coopera para o alto grau de complexidade do sistema a ser estudado.

1.2.2. CELULOSE

A celulose se constitui na biomolécula mais abundante em nosso planeta. Formada por unidades de D-glicose unidas por ligações do tipo β -1,4 (Figura 4) ela encontra-se presente, principalmente, em estruturas vegetais como componente adjunto da estrutura da célula vegetal em conjunto com a hemicelulose e a lignina (Figura 5) (VIËTOR et al., 2002; MAZEAU; HEUX, 2003; SILVA PEREZ, DA et al., 2004; COCINERO et al., 2009; SHEN et al., 2009). Suas aplicações na indústria são diversas, principalmente devido às suas propriedades estruturais específicas que conferem grande resistência estrutural. Nos últimos anos diversos estudos foram publicados na literatura reportando as particularidades estruturais e conformacionais relativas à esta biomolécula (HARDY; OX, 1996; MARECHAL, 2000; VIËTOR et al., 2002; ZHBANKOV, 2002; NISHIYAMA et al., 2002; MAZEAU; HEUX, 2003; CHEN, 2004; CHEN et al., 2004; QUEYROU et al., 2004; TANAKA; OKAMURA,

2005; MAZEAU, 2005; COCINERO et al., 2009; FRENCH; JOHNSON, 2009; SHEN et al., 2009; YABUSHITA et al., 2014).

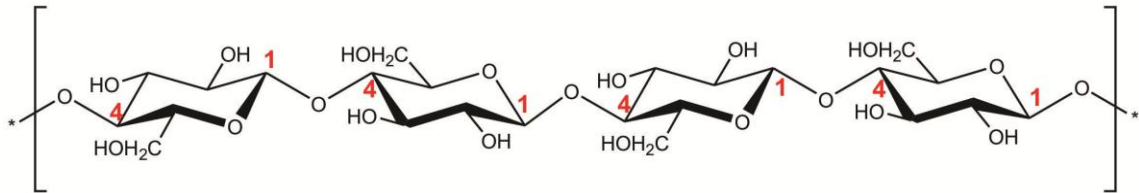


Figura 3. Estrutura básica de um filamento de celulose realçando as ligações do tipo β -1,4 entre unidades glicosídicas.

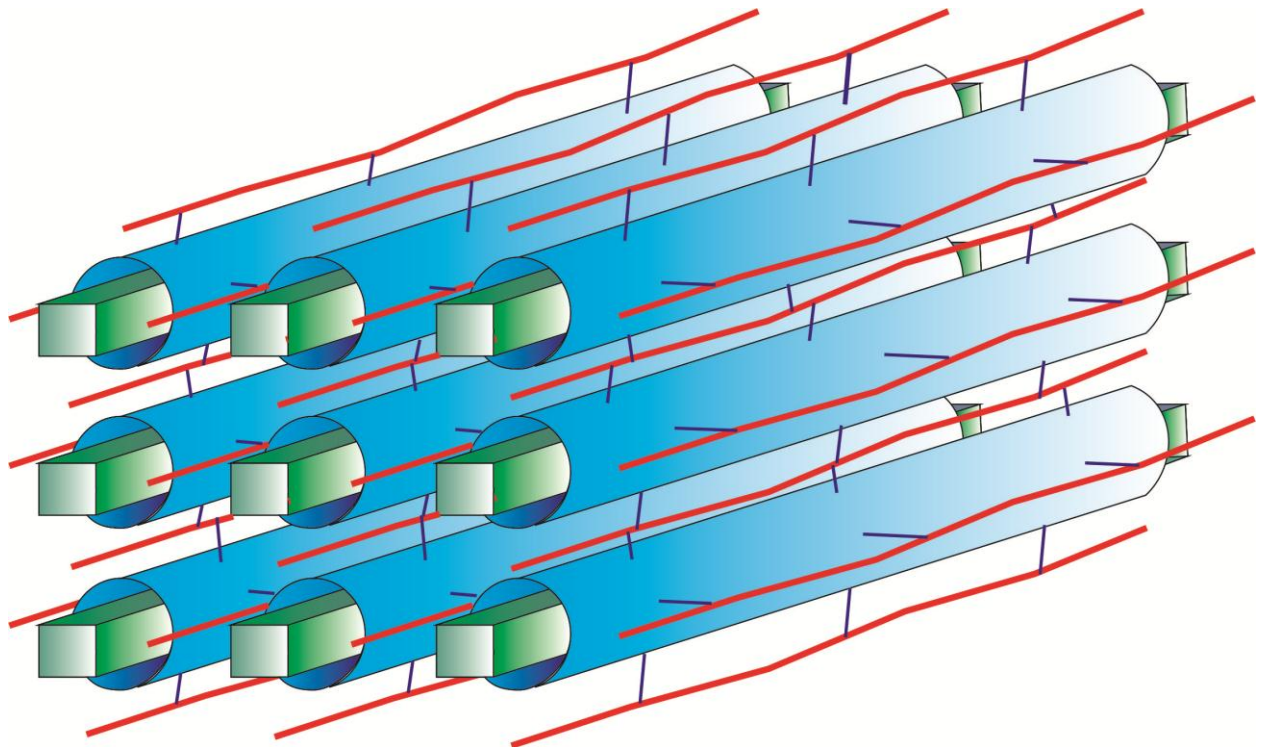


Figura 4. Estrutura representativa da aglomeração de celulose (verde), hemicelulose (azul) e lignina (vermelho) em materiais vegetais.

Em termos percentuais a celulose constitui, aproximadamente, 40% da massa seca na maioria das espécies vegetais (SJÖSTRÖM, 1981). Na parede celular das células vegetais, a celulose se apresenta na forma de filamentos lineares que interagem através de fortes ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Obviamente, devido ao grande número de sítios de ligação de hidrogênio na estrutura química da celulose, a cristalinidade deste polímero se compromete, sendo possível observar regiões cristalinas alternadas com regiões amorfas. Além disso, a estrutura fibrilar formando fibras com peso molecular médio (SJÖSTRÖM, 1981) entre 10.000 e 15.000 u (unidade de massa atômica) faz com que a celulose seja pouco solúvel em grande parte dos solventes, característica singular para a composição de uma parede celular resistente, tal qual a vegetal.

Conforme exposto no item anterior, a celulose constitui a base das indústrias de papel e polpa. Logo, seu valor de mercado é considerável haja vista a demanda de papel e polpa celulósica no mundo. No entanto, outras aplicações deste biopolímero vêm ganhando força ultimamente, principalmente no campo dos biocombustíveis. A principal inovação no uso da celulose para fins energéticos se verifica no processo de produção de etanol celulósico. Muitos países vêm apostando fortemente nos biocombustíveis como uma alternativa energética barata e menos nociva ao meio ambiente. Desta forma, o processo de extração de celulose de resíduos de sementes, madeira, arbustos, dentre outros, para a fermentação deste material e conversão em etanol vêm se tornando um processo cada vez mais comum (PERSSON et al., 2002; GUTIÉRREZ et al., 2009). Em algumas regiões, inclusive, existe um acoplamento de sequências produtivas de biocombustíveis, utilizando o etanol celulósico como reagente para a produção de biodiesel advindo do óleo vegetal (GUTIÉRREZ et al., 2009).

Outras estratégias também utilizadas hoje em dia se assemelham àquelas aplicadas à lignina. Os restos da prensagem de sementes utilizados na produção de biocombustíveis têm sido utilizados como suporte catalítico (BOONAMNUAYVITAYA et al., 2005) para o processo de transesterificação de triglicerídeos presentes no óleo vegetal. Tal processo pode, inclusive, acoplar-se ao processo de produção de etanol celulósico, utilizando este produto como reagente no processo reacional catalisado por um suporte bioderivado. Isto se justifica, uma vez que boa parte do material vegetal não é aproveitado no processo de fermentação da celulose, incluindo a celulose em forma cristalina (menos susceptível à hidrólise) (GUTIÉRREZ et al., 2009). Desta forma, a utilização deste material cristalino, a princípio descartável, torna-se extremamente viável do ponto de vista econômico e de sustentabilidade.

Vários fatores, como vimos anteriormente, apontam de maneira favorável para o aproveitamento de biomassa vegetal. A abundância e o baixo custo do material, aliado à flexibilidade de usos e aplicações e à boa descrição química das substâncias, permitem um amplo espectro de estudos visando a aplicação destes biopolímeros na busca pela evolução de vários campos do setor de biocombustíveis.

1.2.3. QUITINA E QUITOSANA

Dentre os polissacarídeos presentes na natureza existe uma clara separação entre os mesmos com base nas principais fontes de obtenção. Enquanto a celulose, por exemplo, deriva de plantas e derivados agrícolas, a quitina e a quitosana são obtidas, principalmente, das conchas e exoesqueletos de crustáceos (PRASHANTH; THARANATHAN, 2007). Além disso, outra fonte importante de obtenção de quitina se encontra nos fungos e em algumas bactérias, onde a referida molécula desempenha importante função estrutural como componente importante da parede celular (KHOUSHAB; YAMABHAI, 2010). Nos mamíferos a quitina também aparece como componente das glicoproteínas (FERREIRA et al., 2009).

Estruturalmente, a quitina e a quitosana (seu derivado deacetilado) são muito semelhantes. Ambas são formadas por unidades de D-glicosamina ou N-acetil-D-glicosamina unidas entre si por meio de ligações glicosídicas do tipo β -1,4, tal qual a celulose (Figura 6). Estes sacarídeos formam filamentos poliméricos que são, via de regra, pouco solúveis em água, devido às ligações de hidrogênio interfilamentos (RINAUDO, 2006; KHOUSHAB; YAMABHAI, 2010). No entanto, cabe ressaltar que a quitosana apresenta certa solubilidade em meio aquoso ácido, devido à protonação do grupo $-NH_2$ (RINAUDO, 2006). A formação de polímeros em grandes filamentos confere a este material uma grande resistência mecânica, que pode ser ainda aumentada por meio de rotas sintéticas capazes de arquitetar *cross-links* entre filamentos vizinhos, aumentando assim, sobremaneira, o leque de aplicações destes polissacarídeos. Estes dois materiais já possuem uma vasta aplicabilidade, principalmente nas áreas de medicina, farmácia, alimentos, agricultura, eletrônica, energia, biotecnologia e nanotecnologia (KUMAR, 2000; KRAJEWSKA, 2004; PRASHANTH; THARANATHAN, 2007; PILLAI et al., 2009; KHOUSHAB; YAMABHAI, 2010).

Recentemente, uma nova possibilidade de uso da biomassa renovável advinda de artrópodes passou a ser aventada, principalmente, devido à possibilidade de aproveitamento de rejeitos de produção pesqueira. Alguns trabalhos experimentais recentes têm apontado para a possibilidade de uso de quitina e quitosana (puras ou modificadas quimicamente) como possíveis suportes catalíticos para a reação de produção de biodiesel (transesterificação) (SILVA, DA et al., 2008; YANG et al., 2009). O fato de que tais polímeros apresentam baixa solubilidade em lipídeos auxilia na difusão e emprego desta nova aplicabilidade, uma vez que catalisadores heterogêneos vêm sendo cada vez mais prospectados pela indústria produtora de biodiesel. Isto se dá, uma vez que a separação do produto final e o reaproveitamento do catalisador se tornam facilitados diante de tal condição. Além deste aspecto, o uso de substâncias derivadas de biomassa renovável como coadjuvante na produção de um combustível renovável, colabora para a diminuição de resíduos e para o aumento do grau de reaproveitamento intrínseco a este processo de produção.

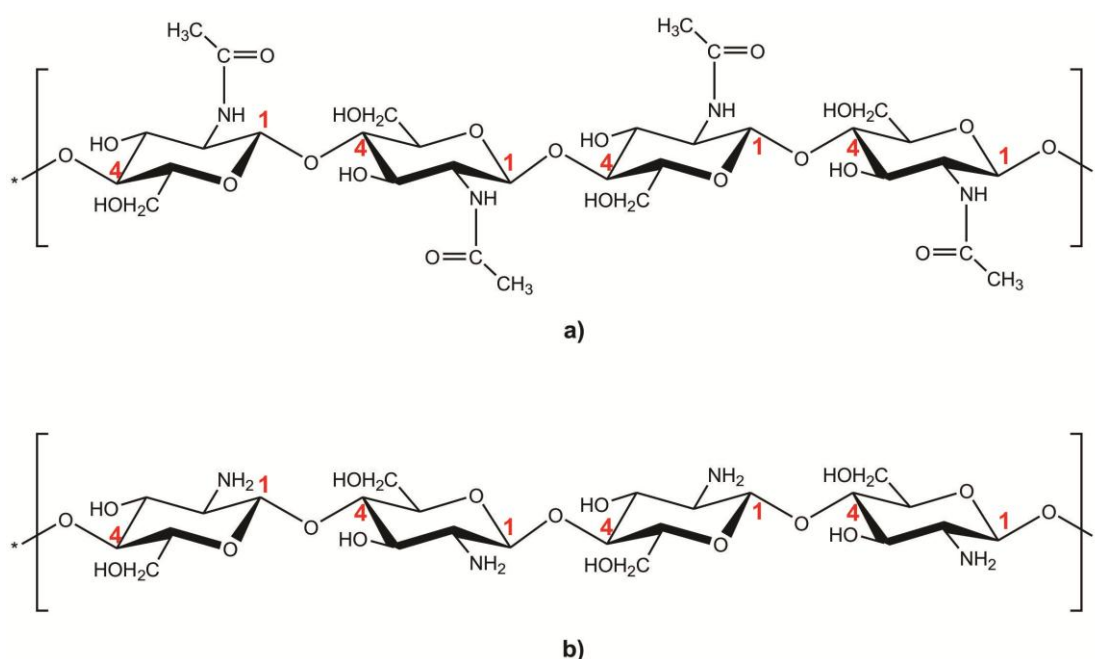
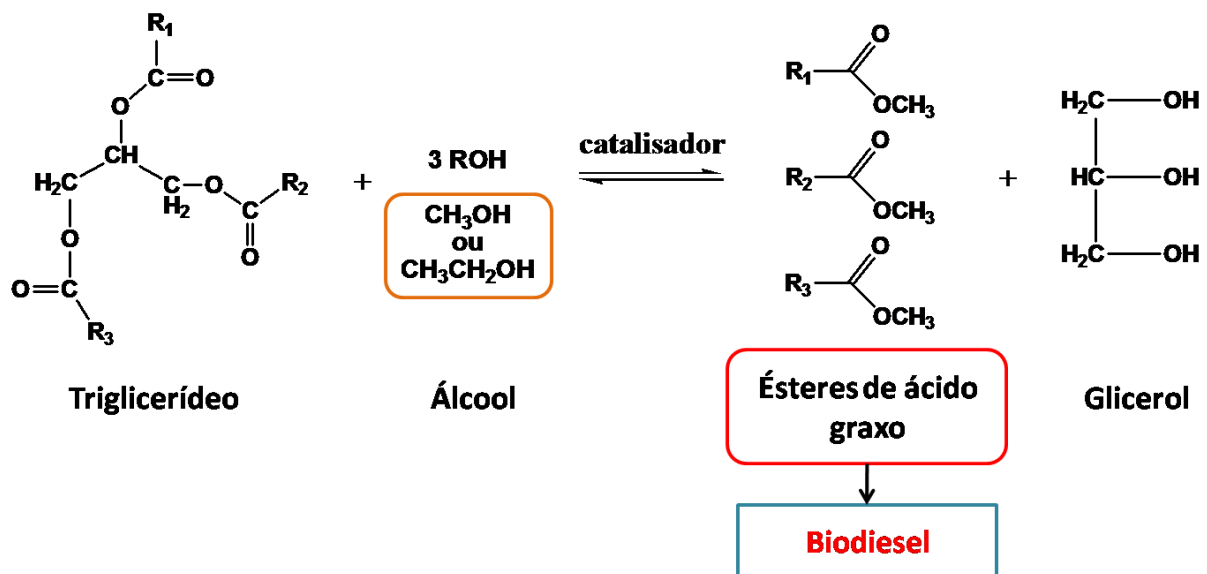


Figura 5. Estrutura básica de um filamento de (a) quitina e (b) quitosana realçando as ligações do tipo β -1,4 entre unidades de N-acetil-D-glicosamina e D-glicosamina, respectivamente.

1.3. CATALISADORES UTILIZADOS NA TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de transesterificação (Figura7) se traduz no método mais utilizado mundialmente para a produção de ésteres de ácido graxo (EAG, principal componente do biodiesel) (JOTHIRAMALINGAM; WANG, 2009; LEUNG et al., 2010; BORGES; DÍAZ, 2012; SANTACESARIA et al., 2012; RAMACHANDRAN et al., 2013). Este processo reacional consiste basicamente na conversão dos triglicerídeos (TG) em EAG mediante o uso de excesso de álcool (preferencialmente de cadeia curta) e de um catalisador que pode ser de diferentes naturezas químicas e que consiste em um dos principais gargalos da produção do referido combustível (SCHUCHARDT et al., 1998; GERIS et al., 2007; DEMIRBAS, 2008c; HELWANI et al., 2009; LEUNG et al., 2010). Atualmente, os principais catalisadores utilizados neste processo reacional são de caráter homogêneo (apresentam-se na mesma fase que os reagentes e produtos da reação), quais sejam: metóxido de sódio (NaOCH_3 – catalisador homogêneo básico), hidróxido de sódio (NaOH – catalisador homogêneo básico) (OLIVEIRA et al., 2008; LEUNG et al., 2010), e ácido sulfúrico (H_2SO_4 – catalisador homogêneo ácido) (TODA et al., 2005; OKAMURA et al., 2006; LEUNG et al., 2010; NAKAJIMA; HARA, 2012)



Esquema 1. Esquema geral da reação de transesterificação de um TG derivado de óleo vegetal.

Embora tais catalisadores promovam a conversão do TG em EAG com alto rendimento, alguns problemas práticos são reportados (SCHUCHARDT et al., 1998; NAKAJIMA; HARA, 2012). Um dos principais diz respeito à separação dos produtos de reação objetivando o reaproveitamento do catalisador. Como todos encontram-se na mesma fase, este processo torna-se difícil e, logo, caro para a indústria de biocombustíveis.

Neste sentido, a busca por novos catalisadores heterogêneos que apresentem baixo impacto para a natureza e que proporcionem um bom rendimento para a reação de transesterificação e uma fácil separação dos produtos reacionais, torna-se cada vez mais em voga no cenário científico. Trabalhos recentes apontam o uso de catalisadores oriundos do reaproveitamento dos mais diversos tipos de resíduos e materiais sólidos (SINGH CHOUHAN; SARMA, 2011; BORGES; DÍAZ, 2012), tais como: casca de ovo (WEI et al., 2009), casca de camarão (YANG et al., 2009) e siri (BOEY et al., 2009), carboidratos (TODA et al., 2005; OKAMURA et al., 2006; TAKAGAKI et al., 2006; LOU et al., 2008), celulose (SUGANUMA et al., 2010), carbono amorfo (NAKAJIMA; HARA, 2012) e restos de prensagem (torta) de sementes de café (NUNES et al., 2009). Estas massas residuais quando dopadas ou tratadas adequadamente, servem como catalisadores de desempenho satisfatório para a produção de biodiesel. Os dados relativos à aplicação de alguns materiais destes materiais sólidos na transesterificação de óleos vegetais podem ser observados na Tabela 2. O apelo principal para o uso de tais materiais se dá pela oportunidade de aproveitamento dos mesmos em comunidades ou cooperativas que necessitem de certa demanda de biodiesel e que trabalhem com determinadas culturas capazes de gerar resíduos com potencial catalítico.

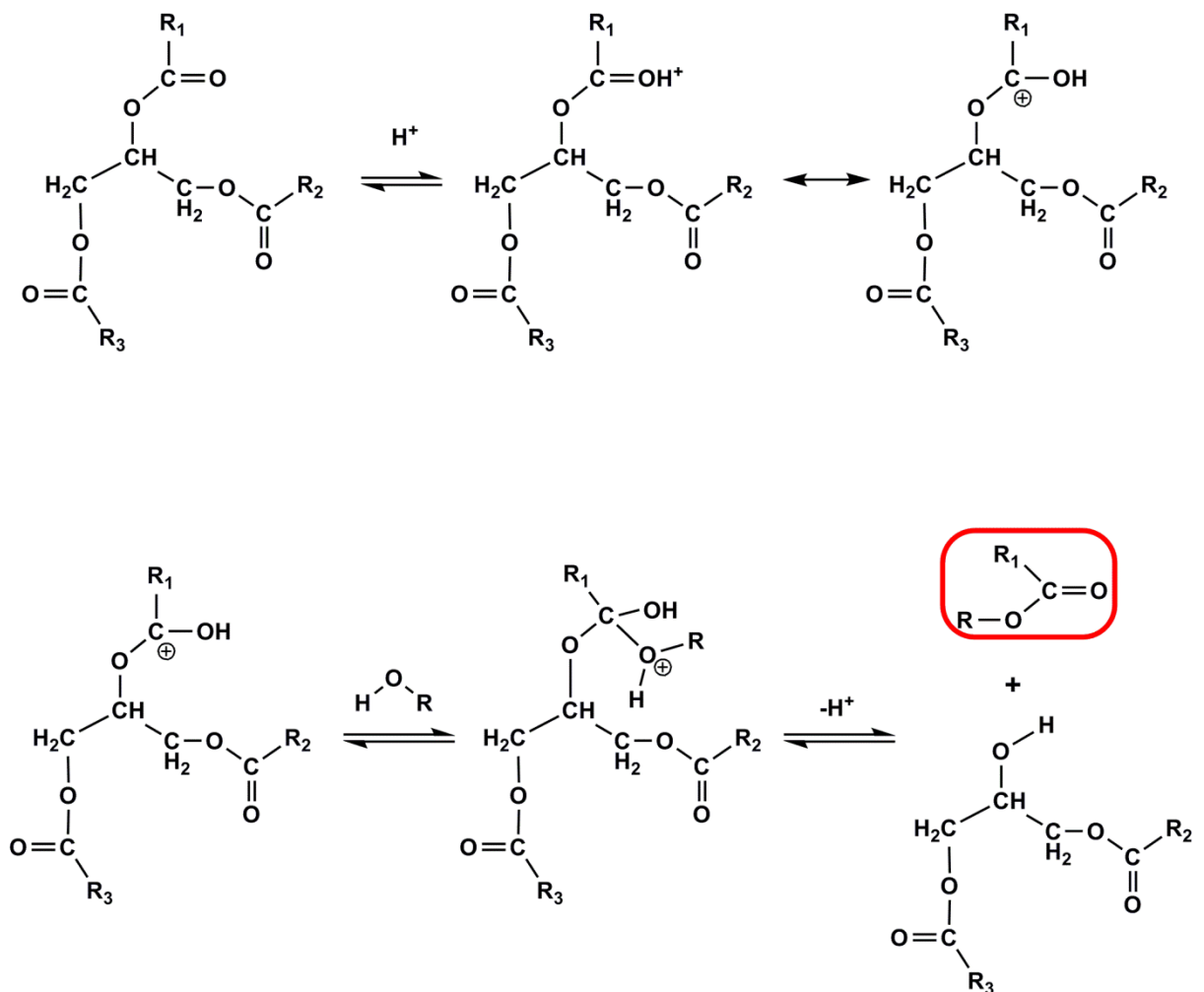
Tabela 2. Catalisadores sólidos heterogêneos utilizados na reação de transesterificação de TG (BORGES; DÍAZ, 2012).

Catalisador	Substrato	Condições ótimas de reação	Rendimento reacional
CaO (casca de ovo)	Óleo de Palma	T=65°, t=2h Metanol/óleo=12:1 Quant. de catal.=1,5%(m/m)	98%
CaO/Al ₂ O ₃	Óleo de Palma	T=64,3°, t=5h Metanol/óleo=12,1:1 Quant. de catal.=5,97%(m/m)	98,6%
KOH/MgO	Gordura de Carneiro	T=65°, t=20min. Metanol/óleo=22:1 Quant. de catal.=4,0%(m/m)	>98%
Silicato de sódio	Óleo de Soja	T=60°, t=1h Metanol/óleo=7,5:1 Quant. de catal.=3,0%(m/m)	~100%
Mg-Al (hidrotalcita comercial)	Óleo de Girassol	T=60°, t=24h Metanol/óleo=12:1 Quant. de catal.=2,0%(m/m)	50%

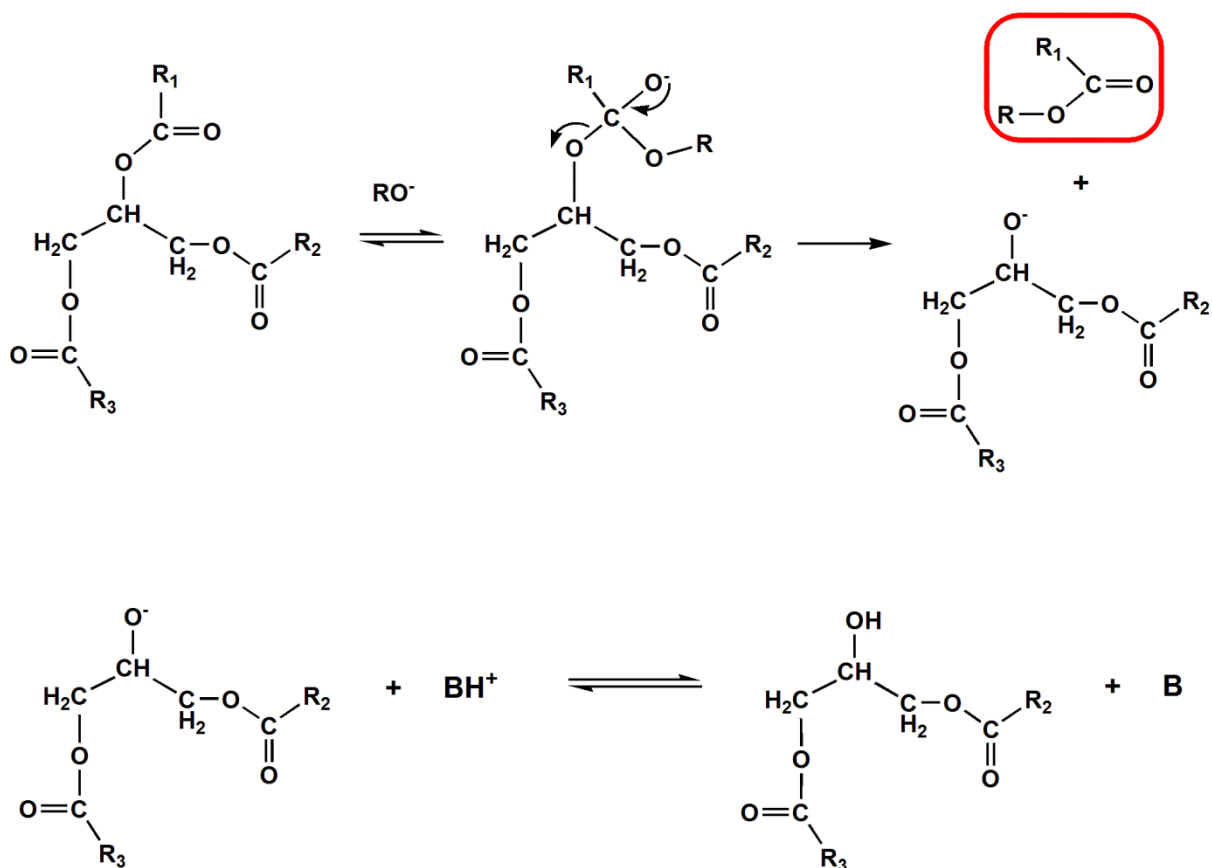
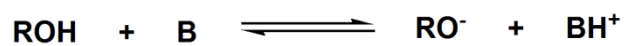
Neste sentido, o estudo de superfícies derivadas de resíduos sólidos se torna de suma importância para o desenvolvimento de novos catalisadores para o processo de produção de biodiesel. No Brasil, haja vista as fontes utilizadas para a produção deste combustível (POUSA et al., 2007), devemos considerar quatro constituintes residuais em especial: lignina, celulose, quitina e quitosana. Os dois primeiros constituem grande percentual em massa da torta da extração dos óleos vegetais (GUTIÉRREZ et al., 2009), enquanto os últimos podem ser obtidos, principalmente, a partir do exoesqueleto de artrópodes, em geral (PRASHANTH; THARANATHAN, 2007; DOMARD, 2011).

As superfícies anteriormente citadas não apresentam potencial catalítico intrínseco, sendo pois, necessário a dopagem das mesmas com agentes ativantes que apresentam potencial catalítico comprovado. Os diversos tipos de agentes dopantes utilizados para a modificação dos resíduos

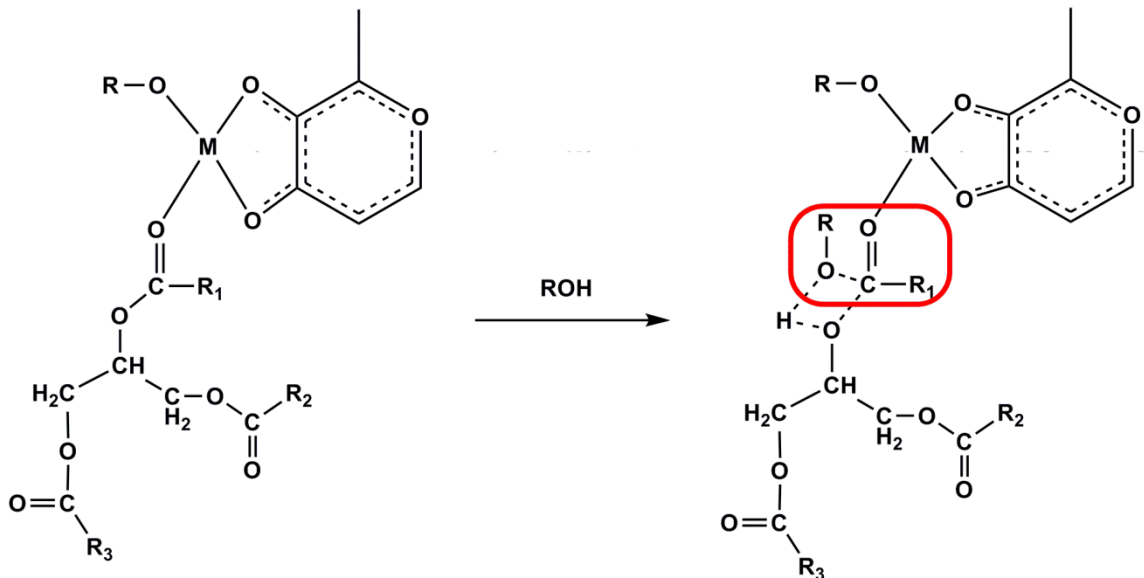
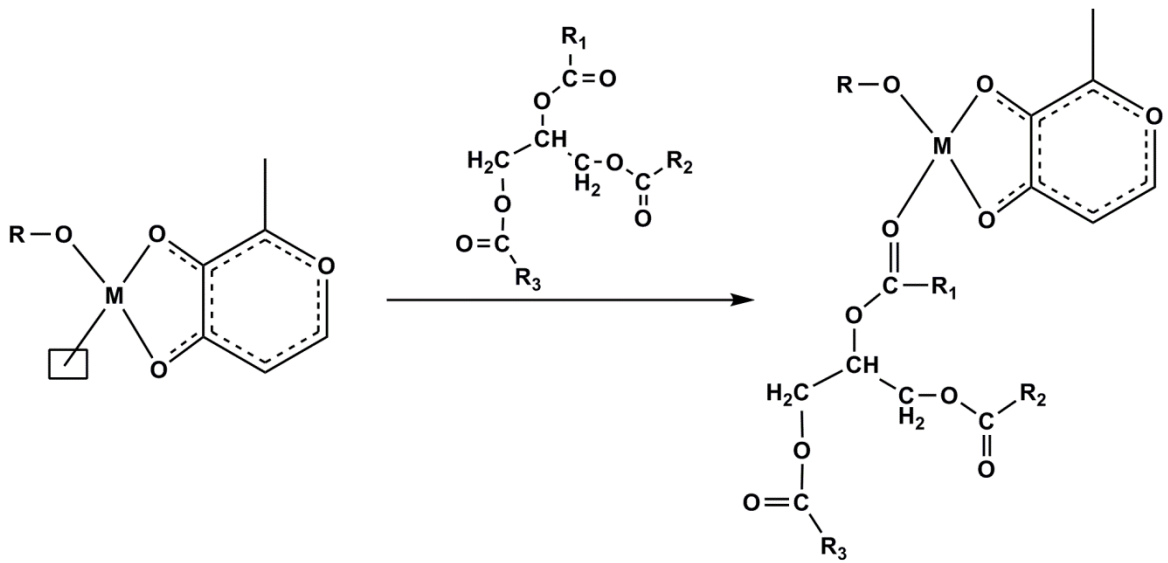
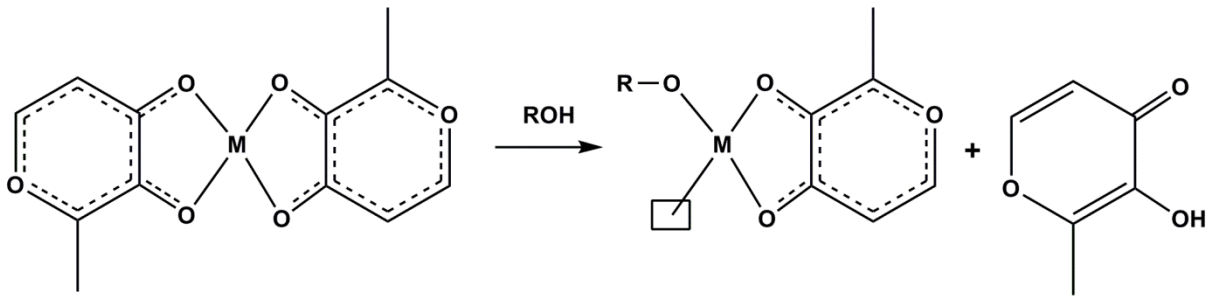
derivam basicamente dos catalisadores ácidos e básicos (SCHUCHARDT et al., 1998; MA; HANNA, 1999; KAIEDA et al., 2001; PINTO et al., 2005; MARCHETTI et al., 2007; DEMIRBAS, 2008a; LEUNG et al., 2010), metálicos (ABREU et al., 2003; ABREU, F. et al., 2005; ABREU, 2004a; PINTO et al., 2005), e enzimáticos (AL-ZUHAIR et al., 2007; DEMIRBAS, 2008a; RANGANATHAN et al., 2008; NIELSEN et al., 2008; FJERBAEK et al., 2009), amplamente utilizados na produção convencional de biodiesel. Os mecanismos gerais de ação destas classes de catalisadores aparecem representados nas Figuras 8-11. No caso da modificação das superfícies, os catalisadores alternativos gerados são aplicados em catálise heterogênea, aspecto vantajoso para a separação e purificação dos produtos finais e que levam, em geral, a um baixo custo de produção frente à catálise homogênea (JOTHIRAMALINGAM; WANG, 2009; HELWANI et al., 2009; LEUNG et al., 2010).



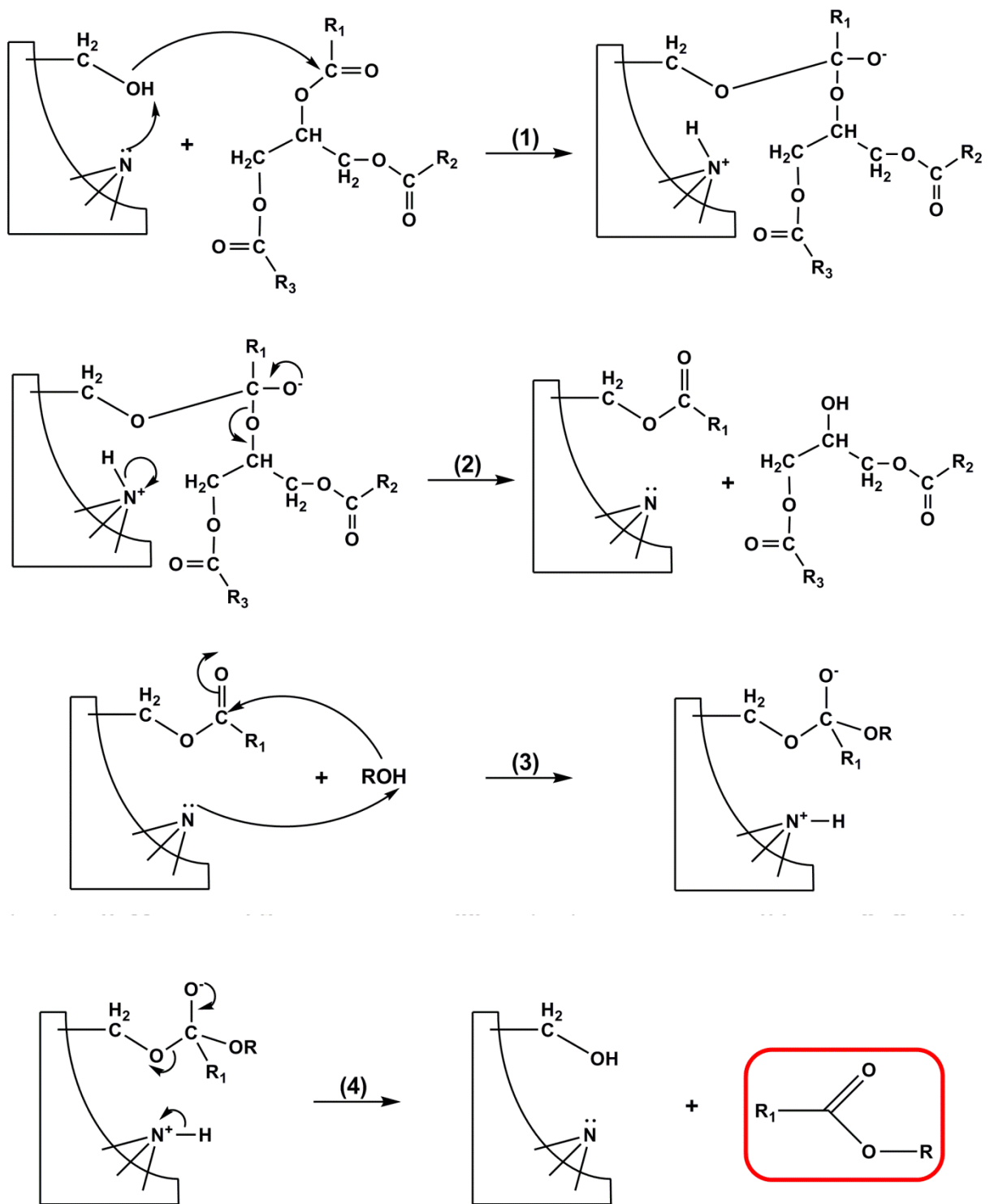
Esquema 2. Mecanismo genérico de transesterificação via catálise ácida.



Esquema 3. Mecanismo genérico de transesterificação via catálise básica.



Esquema 4. Mecanismo genérico de transesterificação via catálise metálica.



Esquema 5. Mecanismo genérico de transesterificação via catálise enzimática.

1.4. OBJETIVOS

Os estudos envolvendo biocombustíveis e suas áreas afins têm gerado inúmeros esforços nas mais diversas áreas do conhecimento. Em química, grande atenção tem sido dada aos aspectos referentes ao processo de produção e caracterização de biocombustíveis, com destaque para o biodiesel. A crescente busca pela resolução de problemas que se configuram em gargalos para a produção de biodiesel e expansão do mercado consumidor é uma realidade. Entretanto, tal mobilização ainda se restringe muito às buscas experimentais.

Neste trabalho, utilizando-se de ferramentas de química teórica, objetiva-se modelar e compreender o comportamento químico de modelos derivados de lignina, celulose, quitina e quitosana (substratos derivados de material de descarte) frente a agentes dopantes utilizados no processo de transesterificação convencional: trióxido de enxofre, metóxido de sódio, $\text{Sn(IV)(3-hidróxi-2-metil-4-pirona)}_2$ e tetrafenilporfirina de estanho (IV). Tal intento apresenta claramente o desejo de se obter novas e potenciais estruturas catalíticas para o processo de transesterificação de TG. Uma análise mais ampla efetuada para os modelos de interação envolvendo as estruturas biopoliméricas e o agente catalítico trióxido de enxofre, visa elucidar características termodinâmicas e cinéticas do processo de dopagem dos modelos biopoliméricos.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. QUIMIOMETRIA

2.1.1. ASPECTOS GERAIS

Os inúmeros dados gerados em análises de problemas químicos, sejam eles experimentais ou teóricos, sempre impuseram dificuldades aos profissionais da área, principalmente no que tange à extração de respostas de interesse dentre vários valores numéricos. Neste sentido, a quimiometria surgiu na década de 70 do século passado como uma área da química voltada para o planejamento experimental, tratamento e organização dos dados oriundos de experimentos analíticos, principalmente, utilizando para tal, ferramentas matemáticas, estatísticas e computacionais (KOWALSKI, 1975; MARTENS; NAES, 1984; NAES; MARTENS, 1984; BRUNS; FAIGLE, 1985; BARROS NETO, DE; BRUNS, 2006). Por depender de uma grande capacidade de análise de dados, esta área via o seu desenvolvimento limitado pelo baixo poder de processamento de informações dos computadores existentes na época. Com o advento dos computadores modernos portando processadores cada vez mais potentes, a quimiometria passou a agregar ferramentas estatísticas mais poderosas voltadas, principalmente, para o reconhecimento de padrões (BRUNS & FAIGLE, 1985). Outras importantes subáreas da quimiometria se destacam, tais como: calibrações multivariadas (MARTENS; NAES, 1984; NAES; MARTENS, 1984), métodos estatísticos, processamento de sinais digitais e planejamento de experimentos (BRERETON, 2003).

Estas principais linhas de aplicação da quimiometria vêm alcançando adeptos em diversas áreas do conhecimento em virtude, principalmente, do amparo matemático e estatístico dado aos métodos a serem aplicados. Neste sentido, a padronização dos experimentos executados mediante os protocolos estatisticamente elaborados, torna-se uma ferramenta de credibilidade para a divulgação de resultados envolvendo um grande número de dados.

No Brasil três principais subáreas da quimiometria têm merecido destaque: planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e calibração multivariada (BARROS NETO, DE; BRUNS, 2006). A propagação desta área no Brasil pode ser ilustrada pelo número de publicações nos dois principais periódicos nacionais na área de química – *Journal of the Brazilian Chemical Society* e *Química Nova* – nos últimos dez anos. Entre 2003 e 2013 foram publicados 234 artigos envolvendo quimiometria, nas revistas citadas (pesquisa efetuada no banco de dados ISI Web of Knowledge na busca pelos termos: *Chemometrics, Factorial design, Pattern recognition e Multivariate calibration* nos periódicos: *Química Nova* e *Journal of the Brazilian Chemical Society*).

A química teórica vem fazendo bom uso das ferramentas quimiométricas existentes para solucionar alguns problemas já existentes de um modo diferente e, por diversas vezes, mais rápido e econômico. Na literatura, trabalhos envolvendo o *screening* de potenciais agentes farmacológicos (SZYMAŃSKI et al., 2013), a análise conformacional de moléculas (FREITAS et al., 2002; KIRALJ et al., 2007; CASTILHO-ALMEIDA et al., 2013), a comparação entre dados empíricos e teóricos (COCCHI et al., 1992), a determinação de parâmetros de dinâmica molecular – já implementado por nosso grupo (ALMEIDA et al., 2011) –, dentre outros pontos, têm se tornado cada vez mais comum. Tal fato se justifica pela alta credibilidade conferida aos dados obtidos quimiometricamente, em virtude do grande rigor estatístico considerado.

2.1.2. PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS

O planejamento prévio à execução de uma dada tarefa investigativa é uma ação que demanda certo tempo, mas que agiliza a execução dos trabalhos e leva, inevitavelmente, a uma grande economia de materiais e esforços posteriores. Seguindo esta linha de raciocínio, as técnicas de Planejamento e Otimização de Experimentos (DOE – *Design of Experiments*) visam orientar e dinamizar a prospecção por respostas diante de uma situação problema bem colocada.

Inúmeras são as situações que merecem investigação no campo da química, cada qual com suas particularidades inerentes. Logicamente para solucioná-las deve-se, primeiramente, ter ciência do problema a ser resolvido, saber como achar a resposta para o mesmo e escolher

o método mais eficaz a ser utilizado. De posse de uma boa organização daquilo que deve ser feito, os resultados de interesse surgem de maneira mais confiável. Neste sentido, a quimiometria surge como uma técnica de determinação de respostas matematicamente embasadas, apresentando para tal intento, diversas ferramentas que se adéquam a diferentes situações problema (Tabela 3).

Tabela 3. Exemplos de alguns planejamentos de processos (FERREIRA, SERGIO LUIS COSTA et al., 2007).

Objetivo	Técnica
Triagem de variáveis importantes	Planejamentos fracionários
Avaliação da influência de variáveis	Planejamentos fatoriais completos
Construção de modelos empíricos	Modelagem por mínimos quadrados
Otimização	MSR e Simplex
Construção de modelos mecanísticos	Dedução a partir de princípios

Os planejamentos fatoriais completos são aqueles de mais fácil entendimento. A enumeração dos ensaios a serem efetuados por meio destes planejamentos deriva das possibilidades enumeradas pelas k variáveis em seus p níveis ou valores (p^k experimentos). Quando alguns destes ensaios apontados pelo planejamento completo são criteriosamente omitidos, temos os planejamentos fatoriais fracionários. Nestes, uma das k variáveis estudadas é, na realidade, omitida de maneira criteriosa sem que haja perda de informações importantes relativas ao processo investigado. Esta estratégia propicia uma análise mais rápida de sistemas com grande número de variáveis sem que haja perdas consideráveis relativas a informações do mesmo.

A aplicação de planejamentos fracionários se apresenta como o foco de parte deste trabalho, uma vez que o sistema teórico analisado não possui dados na literatura, sendo necessária a triagem (*screening*) das variáveis envolvidas no processo investigado. Neste sentido, uma grande vantagem desta técnica se baseia no fato de a mesma possibilitar a modificação dos valores (níveis) de todas as variáveis envolvidas em um dado problema ao mesmo tempo (análise multivariada), permitindo assim, a identificação das variáveis que

apresentam maior peso para o processo analisado, bem como das interações importantes entre as mesmas (FERREIRA, SERGIO LUIS COSTA et al., 2007).

Dentre os principais planejamentos fracionários destacam-se os do tipo 2^{k-n} (onde k é o número de variáveis e n é o número inteiro correspondente ao número de relações geradoras), de Plackett e Burman, Taguchi e Box-Benkhken (do tipo 3^{k-n}). Sendo este último, objeto de maiores detalhamentos na seção que se segue.

Em geral, a otimização de experimentos permite o ajuste de um modelo matemático e estatístico (Equação 2.1) capaz de descrever o comportamento da resposta monitorada em função dos níveis das variáveis analisadas:

$$y_i = \hat{\beta}_0 + \sum_{i=1}^k \hat{\beta}_i \omega_i + \sum_{i=1}^k \hat{\beta}_{ii} \omega_i^2 + \sum_i \sum_j \hat{\beta}_{ij} \omega_i \omega_j + e_i \quad (2.1)$$

Na Equação (2.1), cada β_i corresponde ao coeficiente de ajuste relativo à variável ω_i , onde i equivale à variável analisada. Já os termos β_{ii} referem-se à combinação quadrática de um parâmetro ω_i , responsável pela curvatura associada à modelagem quadrática. Os β_{ij} são os termos cruzados e se associam diretamente aos efeitos de interação entre as variáveis ω_i e ω_j (sendo $i < j$). Por último, o termo e_i refere-se ao erro aleatório não-observável.

A inserção de parâmetros lineares, quadráticos e de outras ordens se dá conforme o grau de complexidade do modelo. Para tanto, a validação do ajuste se torna imprescindível para a aplicação do modelo dentro da faixa de níveis considerados para as variáveis. Neste sentido, a análise de variância (ANOVA), surge como um teste de pressuposição de grande aplicabilidade para verificação de possível ocorrência de falta de ajuste do modelo e na implementação de superfícies de resposta. Esta pode ser determinada a partir da equação ajustada e só é passível de interpretação quando dotada de sentido físico, fato que depende da validação do modelo mediante alguns parâmetros estatísticos bem determinados – Tabela 4 (PIMENTEL; BARROS NETO, DE, 1996).

Tabela 4. Parâmetros utilizados na análise de variância para o ajuste de um modelo de acordo com o método dos mínimos quadrados. (BARROS NETO, DE et al., 2007).

Fonte	Soma Quadrática	G.L.*	Média Quadrática
Modelo	$SQ_{reg} = \sum n_i[(y_e)_i - y_m]^2$	$p - 1$	$MQ_{reg} = \frac{SQ_{reg}}{p - 1}$
Residual	$SQ_r = \sum \sum [y_{ij} - (y_e)_i]^2$	$n - p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n - p}$
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum n_i[(y_e)_i - y_{im}]^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m - p}$
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum \sum [y_{ij} - y_{im}]^2$	$n - m$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n - m}$
Total	$SQ_{ep} = \sum \sum [y_{ij} - y_m]^2$	$n - 1$	

n_i é o número de repetições no nível i ; m equivale ao número de níveis distintos da variável x ; n corresponde ao número total de medidas efetuadas ($\sum n_i$); e p é o número de parâmetros do modelo de ajuste. O índice i relaciona-se ao nível da variável x , enquanto o índice j possui relação com as réplicas efetuadas em um determinado nível de x . Os somatórios abrangem o intervalo de $i = 1$ a $i = m$, com exceção para os segundos somatórios em SQ_r , SQ_{ep} e SQ_t que compreendem o intervalo de $j = 1$ a $j = n_i$. y_m corresponde à média de todos os valores de y ; y_{im} equivale à média das réplicas num dado nível i

*G.L.: Graus de liberdade

Estes parâmetros de validação estatística servem de base para o cálculo de três valores primordiais para a validação do modelo ajustado: o valor do teste-F calculado para a falta de ajuste (F_{faj}), o valor do teste-F calculado para a regressão (F_{reg}) e o valor da variação percentual explicada pelo modelo (R^2). Este último pode ser determinado através da razão entre a soma quadrática da regressão (SQ_{reg}) e a soma quadrática total (SQ_t) e pode variar no intervalo compreendido entre 0 e 1; quanto mais próximo de 1 for o valor de R^2 calculado, mais bem descrita se dá a variação em y e, portanto, melhor o modelo ajustado. Os outros parâmetros (F_{faj} e F_{reg} – Equações 2.2 e 2.3) relacionam-se com o teste-F, o qual se encontra associado aos graus de liberdade descritos na Tabela 4 para as diferentes fontes consideradas na ANOVA. Neste ponto, torna-se necessária a comparação dos valores calculados de F frente aos valores associados à distribuição F (FERREIRA, SERGIO LUIS COSTA et al., 2007). O parâmetro F_{faj} calculado deve ser menor que o valor de F tabelado para que o modelo ajustado não possua evidências estatísticas de falta de ajuste. Em contrapartida, quanto maior o valor de F_{reg} frente ao valor F tabelado, mais significativa será a regressão.

$$F_{faj} = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} \quad (2.2)$$

$$F_{reg} = \frac{MQ_{reg}}{MQ_r} \quad (2.3)$$

Dois outros importantes parâmetros estatísticos utilizados para a análise dos modelos matemáticos ajustados consistem no Teste de Shapiro-Wilk (SW) (SHAPIRO; WILK, 1965) e nos gráficos de Distribuição Normal dos Efeitos (DNE). O primeiro visa determinar a normalidade dos dados obtidos (calculados) através do modelo preditivo tendo como parâmetro os dados reais (esperados) utilizados para a estruturação do mesmo. Uma distribuição é dita normal, de acordo com o teste de SW se o valor calculado é maior que o valor de referência (tabelado), conforme a Equação 2.4.

$$SW_{calc} > SW_{ref} \quad (2.4)$$

A normalidade dos dados é importante para tal análise, uma vez que permite uma série de inferências com relação ao conjunto de dados e ao modelo analisado. A análise de DNE é uma destas que podem ser efetuadas com conjuntos de dados normalizados. Os gráficos de DNE permitem averiguar através dos resíduos (diferença numérica entre os valores esperados e os valores calculados), quais são as variáveis analisadas que promovem um maior efeito no modelo de predição. Tal ferramenta consiste em atribuir cada efeito relativo a uma variável a um valor de probabilidade acumulada. Graficamente, isto consiste em associar os valores dos efeitos das variáveis ao eixo das abscissas e o valor da distribuição normal padronizada ($Z \approx N(0,1)$) ao eixo das ordenadas (Figura 12).

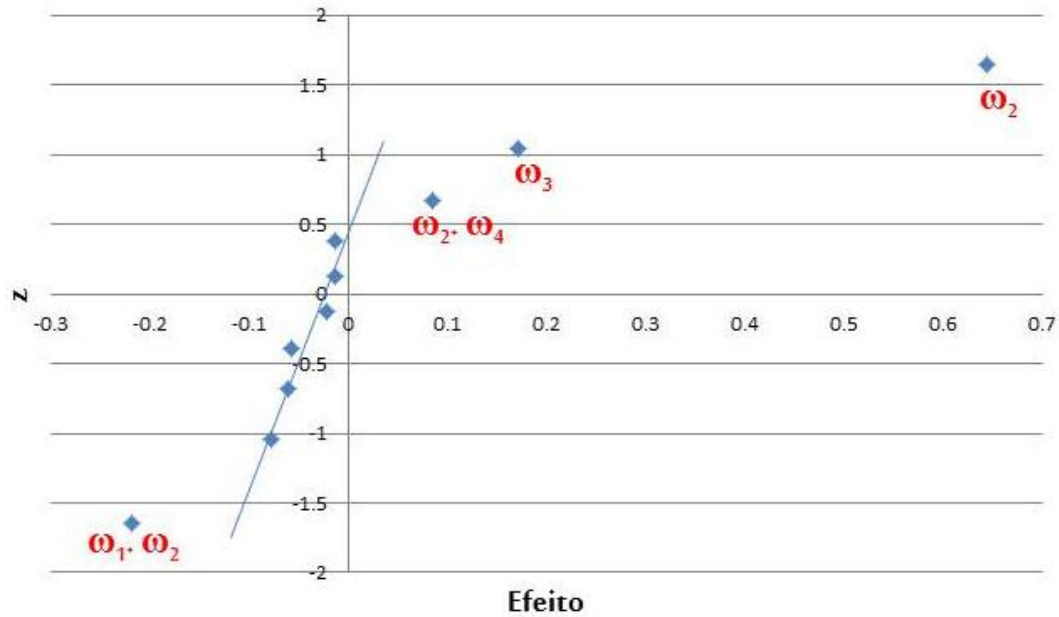


Gráfico 2. Gráfico genérico de Distribuição Normal de Efeitos (DNE) evidenciando os efeitos mais significativos (em vermelho).

A análise do gráfico de DNE é simples e baseia-se na análise da localização dos pontos dispostos no gráfico de DNE, conforme exposto na Figura 12. Os pontos centrais aparecem organizados em acordo com uma reta que abrange grande percentual da probabilidade acumulada em torno de uma região próxima ao valor zero das abscissas (efeito nulo). Logo, é lícito considerar esses pontos como oriundos de uma população normal de média zero, ou seja, sem nenhum efeito com significativo sentido físico. Já aqueles pontos afastados da região de distribuição normal citada anteriormente, possuem um padrão de comportamento bem diferenciado. O fato de se apresentarem distantes da reta de distribuição normal, indica que os mesmos não se enquadram no grupo dos efeitos sem significância. Logo, quanto mais afastados da reta ajustada na região central do gráfico de DNE, mais significativos serão as variáveis associadas a estes efeitos para a descrição do modelo analisado.

As ferramentas estatísticas apresentadas nesta seção serão aplicadas aos modelos químicos abordados neste trabalho em conjunto com o formalismo de Box-Behnken tratado na seção subsequente.

2.1.3. PLANEJAMENTO FATORIAL DE BOX-BEHNKEN

Conforme apresentado na seção anterior, o planejamento fatorial fracionário consiste em uma ferramenta importante para uma varredura inicial das variáveis envolvidas em sistemas pouco conhecidos. Determinar as variáveis de maior peso e a interação entre as mesmas é o passo inicial para a avaliação da verdadeira influência de variáveis importantes em um estudo fatorial completo. Em termos resumidos, o planejamento Box-Benhken é um tipo de planejamento fracionário que leva em consideração três diferentes níveis para as variáveis analisadas. Estes níveis correspondem aos valores investigados para cada variável e são denominados nível baixo (-1), nível médio (0) e nível alto (+1), seguindo uma ordem de intensidade ou de outra natureza, conforme o tipo de variável (quantitativa ou qualitativa). O número de ensaios a serem efetuados varia conforme o número de variáveis contidas no sistema a ser analisado, conforme nos aponta a Equação 2.5 (FERREIRA, S. L. C. et al., 2007; FERREIRA, S. L. C. et al., 2007):

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (2.5)$$

Nesta, o número de ensaios (N) efetuados apresenta-se como função do número de variáveis k e do número de ensaios elaborados no ponto central, C_0 (nível médio de todas as variáveis). Um fatorial completo envolvendo três níveis envolveria para um caso de três, quatro e cinco variáveis, respectivamente, 27, 81 e 243 ensaios para satisfazer as condições de análise. Entretanto, através do planejamento Box-Benhken, as mesmas situações são analisadas por meio de 13, 25 e 41 ensaios, respectivamente (considerando apenas um ensaio no ponto central C_0). Em síntese, este planejamento considera vários fatoriais completos 2^2 (ver Figura 13 e Tabela 5) para a composição das respostas a serem analisadas e, desta maneira, estabelece um “confundimento” envolvendo as variáveis que, no caso, passam a responder com menor significância. A perda de informações neste caso é irrelevante e, de certa forma, necessária para o bom entendimento geral de uma situação desconhecida envolvendo um número considerado de variáveis. A intenção deste tipo de planejamento de experimentos é alcançada com um pequeno número de ensaios.

Tabela 5. Níveis das variáveis (ω_i) a serem considerados nos ensaios de acordo com o planejamento de Box-Benhken. Nota-se que cada linha da tabela corresponde a um fatorial completo 2^2 considerado para um par de variáveis.

3 variáveis			4 variáveis				5 variáveis				
ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5
± 1	± 1	0	± 1	± 1	0	0	± 1	± 1	0	0	0
0	± 1	± 1	0	0	± 1	± 1	0	0	± 1	± 1	0
± 1	0	± 1	± 1	0	0	± 1	0	± 1	0	0	± 1
0	0	0	0	± 1	± 1	0	± 1	0	± 1	0	0
-	-	-	± 1	0	± 1	0	0	0	0	± 1	± 1
-	-	-	0	± 1	0	± 1	0	± 1	± 1	0	0
-	-	-	0	0	0	0	± 1	0	0	± 1	0
-	-	-	-	-	-	-	0	0	± 1	0	± 1
-	-	-	-	-	-	-	± 1	0	0	0	± 1
-	-	-	-	-	-	-	0	± 1	0	± 1	0
-	-	-	-	-	-	-	0	0	0	0	0

A análise das respostas observadas para cada ensaio determinado pelo planejamento de Box-Behnken permite, conforme apresentado anteriormente, a modelagem matemática de uma equação preditiva (Equação 2.1) que descreva o comportamento do sistema de interesse. Os efeitos das variáveis avaliadas constituem-se, na verdade, no dobro do valor aferido para cada coeficiente de ajuste (β_i) encontrado para cada variável (ω_i), de acordo com a Equação 2.1. Isto se explica, uma vez que os valores reais das variáveis foram substituídos pelos códigos -1, 0 e +1 para o cálculo do modelo preditivo. Dessa forma, como a codificação consiste, na realidade, em definir a origem dos eixos de cada variável no valor intermediário (0), o efeito é, na realidade, o dobro do estimador (β_i) (BRERETON, 2003). Em termos matriciais a Equação 2.6 evidencia o cálculo do valor dos efeitos:

$$Efeito = 2. (\mathbf{X}^T \cdot \mathbf{X})^{-1} \cdot (\mathbf{X}^T \cdot \mathbf{Y}) \quad (2.6)$$

Onde, são levadas em consideração a matriz de planejamento, X (contendo os níveis codificados de todas as variáveis, bem como das interações das mesmas – Tabela 6) e a matriz de resultados (contendo as respostas aferidas para cada um dos ensaios estipulados na matriz de planejamento), Y .

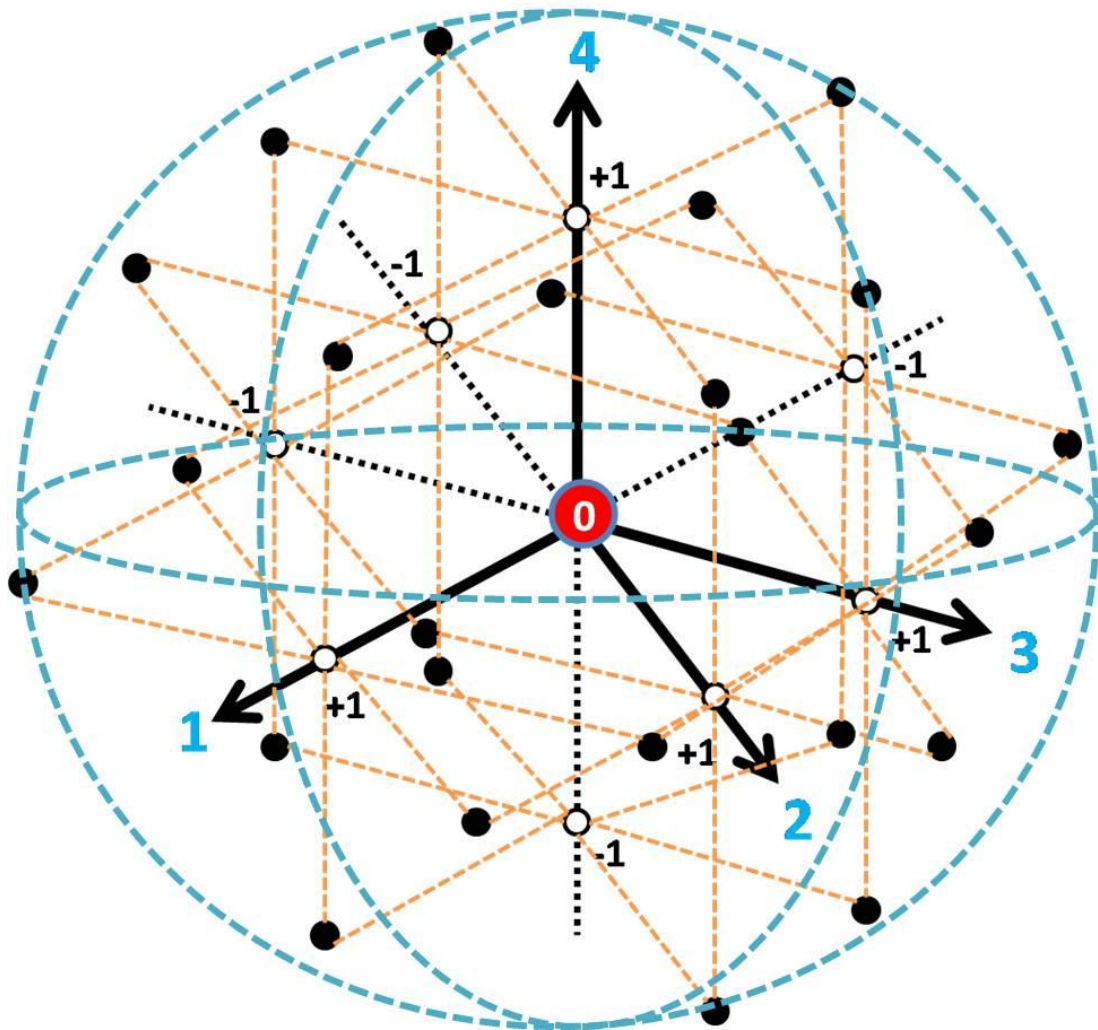


Figura 6. Representação gráfica dos ensaios a serem realizados em um planejamento 3^4 do tipo Box-Behnken, evidenciando os múltiplos ensaios 2^2 que compõem a análise.

Tabela 6. Matriz de planejamento X para o fatorial incompleto de Box-Behnken 3⁴.

Ensaio	Média	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	$\omega_1\omega_2$	$\omega_1\omega_3$	$\omega_1\omega_4$	$\omega_2\omega_3$	$\omega_2\omega_4$	$\omega_3\omega_4$	ω_1^2	ω_2^2	ω_3^2	ω_4^2
1	1	-1	-1	0	0	1	0	0	0	0	0	1	1	0	0
2	1	1	-1	0	0	-1	0	0	0	0	0	1	1	0	0
3	1	-1	1	0	0	-1	0	0	0	0	0	1	1	0	0
4	1	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	1	1	0	0
5	1	0	0	-1	-1	0	0	0	0	0	1	0	0	1	1
6	1	0	0	1	-1	0	0	0	0	0	-1	0	0	1	1
7	1	0	0	-1	1	0	0	0	0	0	-1	0	0	1	1
8	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	1	1
9	1	-1	0	0	-1	0	0	1	0	0	0	1	0	0	1
10	1	1	0	0	-1	0	0	-1	0	0	0	1	0	0	1
11	1	-1	0	0	1	0	0	-1	0	0	0	1	0	0	1
12	1	1	0	0	1	0	0	1	0	0	0	1	0	0	1
13	1	0	-1	-1	0	0	0	0	1	0	0	0	1	1	0
14	1	0	1	-1	0	0	0	0	-1	0	0	0	1	1	0
15	1	0	-1	1	0	0	0	0	-1	0	0	0	1	1	0
16	1	0	1	1	0	0	0	0	1	0	0	0	1	1	0
17	1	-1	0	-1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0
18	1	1	0	-1	0	0	-1	0	0	0	0	1	0	1	0
19	1	-1	0	1	0	0	-1	0	0	0	0	1	0	1	0
20	1	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0
21	1	0	-1	0	-1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1
22	1	0	1	0	-1	0	0	0	0	-1	0	0	1	0	1
23	1	0	-1	0	1	0	0	0	0	-1	0	0	1	0	1
24	1	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1
25	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

*O valor em negrito corresponde ao ponto central C_0 , previsto no modelo.

Neste trabalho, o planejamento de Box-Behnken será aplicado como uma ferramenta auxiliar na análise conformacional de sistemas biopoliméricos. Os detalhes do procedimento serão pormenorizados na Seção 3.1 deste manuscrito.

2.2. MÉTODOS QUÂNTICOS

2.2.1. ASPECTOS GERAIS

A química computacional se apresenta, tal como ela é atualmente, muito em virtude do desenvolvimento dos métodos quânticos. Sem dúvida, as metodologias clássicas possuem seu espaço e aplicabilidade específica para diversos sistemas. Entretanto, a teoria quântica possibilitou uma nova gama de informações acessíveis, principalmente, para sistemas pequenos, pouco susceptíveis às regras da mecânica clássica. Neste sentido, a evolução dos computadores, indubitavelmente, catapultou o uso das ferramentas quânticas, possibilitando o estudo de sistemas até pouco tempo inimagináveis (MORGON, 2001).

Neste trabalho, a escolha pela aplicação da metodologia quântica se deu em virtude do tamanho dos sistemas trabalhados (<100 átomos) e dos objetivos almejados, os quais não seriam bem descritos, ou mesmo possíveis, por meio da aplicação de métodos clássicos.

2.2.2. A TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT)

Em química quântica a resolução da Equação de Schrödinger independente do tempo (Equação 2.7) se configura no principal objetivo dos métodos aplicados, uma vez que a mesma é capaz de fornecer uma função de onda descritora do sistema e, dessa forma, uma gama de informações físicas a respeito do mesmo.

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2.7)$$

Nesta equação, \vec{r} representa o conjunto de coordenadas eletrônicas e nucleares e \hat{H} equivale ao operador Hamiltoniano de energia, que abarca termos de energia cinética e potencial (LEVINE, 2001). A resolução desta equação não é trivial e é plenamente possível apenas para sistemas hidrogenóides (portadores de apenas um elétron). Em casos multieletrônicos, as soluções obtidas não passam de meras aproximações obtidas por meio de

métodos teóricos que visam contornar o problema imposto pela dependência multipartícula apresentada no termo de energia potencial constante no operador Hamiltoniano.

Dentre os inúmeros métodos disponíveis para tal fim, a DFT (*Density Functional Theory* – Teoria do Funcional de Densidade) surge como uma alternativa interessante para a resolução da estrutura eletrônica de sistemas de médio e grande porte (MORGON; COUTINHO, 2007). O fato de se constituir em um método computacionalmente mais acessível e qualitativamente comparável frente a métodos de melhor correlação, faz da DFT uma opção adequada para o estudo de sistemas semelhantes àqueles estudados neste trabalho.

Toda a base do formalismo DFT encontra-se ligada aos primeiros estudos de Paul Drude envolvendo a densidade eletrônica $\rho(r)$ como uma variável de interesse no estudo de um sistema homogêneo do tipo gás de elétrons para metais. Os aperfeiçoamentos deste modelo levaram à obtenção do funcional de energia de Thomas-Fermi-Dirac (TFD), que serviu de base para o desenvolvimento da DFT moderna por parte de Hohenberg e Kohn em 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964). Estes cientistas elaboraram dois teoremas fundamentais para o desenvolvimento do referido método. Como base para o entendimento destes, devemos iniciar nossa análise pelo operador Hamiltoniano de um sistema eletrônico molecular (em unidades atômicas – distâncias em raios de Bohr e energias em Hartree) portador de M núcleos e N elétrons, segundo a aproximação de Born-Oppenheimer (BO), desconsiderando os efeitos relativísticos:

$$\hat{H}_{BO} = \underbrace{-\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}} - \underbrace{\sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|}}_{\hat{U}} + \underbrace{\sum_{i<j}^N \sum_j^N \frac{1}{|r_i - r_j|}}_{\hat{V}_e} + \underbrace{\sum_{B<A}^M \sum_A^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|}}_{\hat{E}_{rep}} \quad (2.8)$$

Nesta equação, i e j representam elétrons; A e B compreendem núcleos atômicos; r_i e R_A dizem respeito, respectivamente, às coordenadas do elétron i e do núcleo A ; e Z_A corresponde ao número atômico do átomo A . Notam-se na mesma equação a presença de termos relativos aos operadores energia cinética (\hat{T}), repulsão elétron-elétron (\hat{V}_e) – incluindo os termos de troca e correlação –, repulsão núcleo-núcleo (\hat{E}_{rep}) e potencial externo (\hat{U}) relacionado aos elétrons, normalmente devido às cargas dos núcleos Z_A .

Outra equação de interesse para nosso entendimento enuncia a densidade eletrônica $\rho(r)$ com base na solução do estado fundamental (Ψ) do Hamiltoniano.

$$\rho(r) = \int \dots \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (2.9)$$

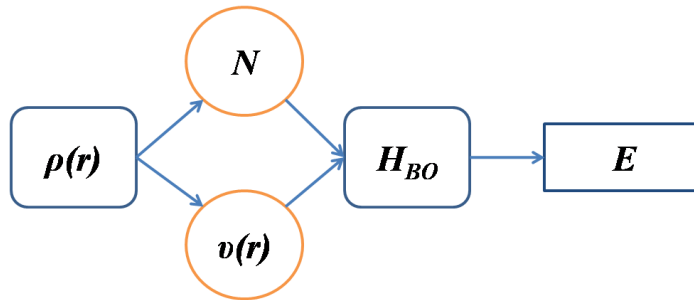
Logo, a energia total do sistema pode ser dada por:

$$E_0 = \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \hat{H}_{BO} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N = \langle \Psi | \hat{H}_{BO} | \Psi \rangle \quad (2.10)$$

Considerando as Equações 2.8, 2.9 e 2.10, podemos estabelecer uma nova equação para a energia total (Equação 2.11). Entretanto, nesta o operador \hat{H}_{BO} aparece desmembrado, uma vez que o potencial externo \hat{U} pode ser descrito como um funcional de densidade eletrônica.

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \quad (2.11)$$

A interpretação da Equação 2.11 é clara. Como \hat{T} e \hat{V}_e são funções exclusivas do número total de elétrons (N) do sistema, temos que estes definem bem o Hamiltoniano. Uma contribuição no mesmo sentido surge através do potencial externo expresso por meio de um funcional de densidade eletrônica. Na realidade, a referida equação é a forma matemática do primeiro teorema de Hohenberg-Kohn (HK) que “estabelece que o potencial externo é um funcional único de $\rho(r)$ além de uma constante aditiva” (MORGON; COUTINHO, 2007). Ou seja, conhecendo a densidade eletrônica, determina-se o potencial externo e o número de elétrons N do sistema, possibilitando assim, a determinação do Hamiltoniano respectivo (Figura 14).



Fluxograma 1. Relação de interdependência entre as principais variáveis DFT.

A resolução da Equação de Schrödinger independente do tempo ($\hat{H}_{BO}\Psi = E\Psi$) segundo a aproximação de BO nos fornece a energia do sistema. Seguindo a lógica exposta na Figura 14, podemos inferir que a energia calculada se comporta como um funcional da densidade eletrônica (função do potencial externo), de maneira que:

$$E = E_v[\rho(r)] \quad (2.12)$$

Numa ideia muito semelhante àquela aplicada ao teorema Variacional, o segundo teorema de HK enuncia que “havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(r)$, de modo que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja, $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$ ”. Dessa forma, podemos definir uma parcela universal (Equação 2.13) para todos os sistemas; aquela correspondente aos operadores cinético \hat{T} e potencial elétron-elétron \hat{V}_e .

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle \quad (2.13)$$

Com isso, a Equação 2.11 assume um novo formato considerando o princípio variacional para o DFT:

$$E_0 = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \leq F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr \quad (2.14)$$

Todo o formalismo apresentado até aqui sobre o método DFT visa possibilitar a determinação da energia do estado fundamental a partir da densidade eletrônica tridimensional, ao invés da complexa função de onda para N-elétrons. Entretanto, duas questões relevantes se apresentam em virtude do princípio variacional: a v -representatividade e a N -representatividades. A primeira questiona o fato de a densidade eletrônica tentativa ($\tilde{\rho}$) determinar um potencial externo fidedigno. A última se relaciona com a confiabilidade do número total de elétrons, N , obtido por $\tilde{\rho}$. A v -representatividade pode ser solucionada pelo método da procura restrita de Levy (*Levy Constrained Search*) que consiste na geração de funções de onda que minimizem a parcela universal ($F[\rho]$) para todas as densidades tentativas na busca por aquela que represente bem o potencial externo (v). O problema da N -representatividade possui uma solução mais simples que consiste em um pressuposto para a

solução da v -representatividade pelo método de Levy: a função de onda descritora deve ser antissimétrica. Em termos matemáticos, fica fácil exprimir a solução para o número de elétrons por meio das Equações 2.15, 2.16 e 2.17.

$$\rho(r) \geq 0 \quad (2.15)$$

$$\int \rho(r) dr = N \quad (2.16)$$

$$\int |\nabla \rho(r)^{1/2}|^2 dr < \infty \quad (2.17)$$

O fato de existirem várias densidades eletrônicas tentativas nos faz pensar que uma delas é capaz de fornecer a energia exata, conforme descrito matematicamente na Equação 2.14. O encontro desta densidade eletrônica exata torna possível a aplicação da DFT em cálculos computacionais. Em 1965, Kohn e Sham propuseram um método capaz de tornar viáveis as aplicações da DFT por meio das equações KS (KOHN; SHAM, 1965; MORGON; COUTINHO, 2007). Para iniciarmos a discussão neste tema devemos, primeiramente, satisfazer o princípio estacionário para o princípio variacional apresentado na Equação 2.14.

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0 \quad (2.18)$$

Nesta, μ corresponde ao potencial químico dos elétrons – relacionado com a tendência dos mesmos de saírem do equilíbrio em um dado sistema – que é matematicamente um multiplicador de Lagrange.

A explicitação do termo de repulsão elétron-elétron coulombiano foi efetuada por Kohn e Sham na Equação 2.14, produzindo uma nova função universal ($G[\rho]$):

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v(r) dr \quad (2.19)$$

Onde:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.20)$$

Na Equação 2.20, o termo $T_s[\rho]$ se refere ao funcional de energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem entre si. O outro termo, $E_{xc}[\rho]$, inclui o termo de troca e correlação e a parte residual da energia cinética, resultante da interação entre elétrons. A ideia básica desta estratégia é utilizar um sistema de referência visando facilitar os cálculos para um sistema eletrônico. De acordo com este princípio, Kohn e Sham chegaram a um Hamiltoniano (H^{KS}) que contempla elétrons que não interagem, baseando-se somente em suas energias cinéticas e no potencial local efetivo:

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r) \quad (2.21)$$

Para obtermos as energias de cada estado para o sistema em questão, devemos aplicar o Hamiltoniano (Equação 2.21) à equação de Schrödinger (conforme Equação 2.22). Como o potencial efetivo não é conhecido, devemos utilizar uma função de onda qualquer para o estado i , visando a obtenção da energia ε_i por métodos numéricos. Tal como no método de Hartree-Fock, um produto antissimétrico de N funções de onda de um elétron (orbitais Kohn-Sham) gera uma função de onda aproximada (Ψ^{KS}), de acordo com um determinante do tipo Slater.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}\right)\psi_i^{KS} = \varepsilon_i\psi_i^{KS} \quad (2.22)$$

Como o sistema escolhido aborda a situação envolvendo elétrons que não interagem, faz-se necessário uma correlação entre esta aproximação e a realidade. Para tanto, o potencial efetivo determinado deve ser capaz de indicar a densidade eletrônica resultante, $\rho_s(r)$, como a densidade eletrônica fundamental, $\rho_o(r)$, de forma que:

$$\rho_s(r) = \sum_i^N 2|\psi_i^{KS}(r)|^2 = \rho_o(r) \quad (2.23)$$

Da mesma forma, a energia cinética resultante pode ser obtida:

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi_i^{KS} \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \psi_i^{KS} \right\rangle \quad (2.24)$$

Calculando o mínimo da expressão de energia (Equação 2.19), obtemos o potencial efetivo, considerando que as funções de um elétron respeitem a condição de ortonormalidade ($\delta_{ij} = \langle \psi_i^{KS} | \psi_j^{KS} \rangle$).

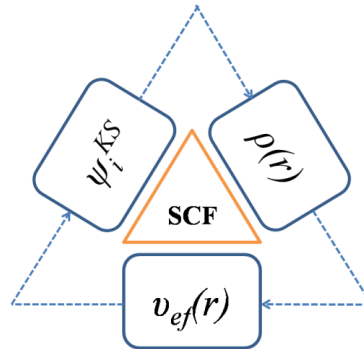
$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1 + v_{xc}(r) \quad (2.25)$$

Sendo:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.26)$$

A determinação da densidade eletrônica resultante, $\rho_s(r)$, do potencial efetivo, $v_{ef}(r)$, e dos orbitais de Kohn-Sham, ψ_i^{KS} , permitem a construção de um método autoconsistente para a DFT, denominado *Kohn-Sham – Self Consistent Field* (KS-SCF, Figura 15). Em suma, a determinação de funções de onda arbitrárias para um elétron (ψ_i^{KS}), leva a uma densidade eletrônica preliminar (ρ) que permite a obtenção do potencial efetivo para cada elétron ($v_{ef}(r)$). Este, por sua vez, pode gerar um novo orbital KS que reiniciaria o ciclo.

O método KS nos permite obter a densidade eletrônica do estado fundamental de sistemas eletrônicos. As demais propriedades do sistema podem também ser acessadas, desde que os funcionais de densidade eletrônica sejam conhecidos.



Fluxograma 2. Método autoconsistente KS-SCF.

Ao contrário dos métodos *ab initio* convencionais que permitem um melhoramento bem definido quanto à precisão e qualidade dos cálculos, a DFT não apresenta um ordenamento claro nesse sentido. Dessa forma, a escolha dos funcionais de troca-correlação se dá, em geral, pela boa reprodução da energia de correlação tradicional. Neste sentido, a constituição do sistema representa um bom indício para a definição de um determinado funcional de densidade, conforme dados constantes na literatura definidos com base na comparação dos funcionais.

Existem basicamente quatro classes de funcionais utilizados para este intento: LDA (*Local Density Approximation*), GGA (*Generalized Gradient Approximation*), *meta*-GGA e funcionais híbridos (*hybrid-GGA* e *hybrid-meta-GGA*). As diferenças entre estas classes de funcionais residem no modo como os termos de troca e correlação são considerados, conforme apresentado na Tabela 7. No presente trabalho, o funcional GGA híbrido B3LYP foi utilizado em boa parte das etapas. Este funcional se caracteriza por ser formado por três porções: o termo de troca GGA (B88 – Becke’88), o termo de correlação GGA (LYP – Lee-Yang-Parr) e o termo exato de troca de Hartree Fock (HF). A Equação 2.27 ilustra este funcional:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_1(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_2\Delta E_X^{GGA} + a_3\Delta E_C^{GGA} \quad (2.27)$$

Neste, os termos a_1 , a_2 e a_3 assumem valores iguais a 0,20; 0,72 e 0,81. O valor 0,20 corresponde à porcentagem do termo de troca Hartree-Fock considerado (para o B3LYP equivale a 20%).

Os cálculos DFT desenvolvidos neste trabalho consideraram também a correção *Counterpoise* (CP) (BOYS; BERNARDI, 1970; DUIJNEVELDT, VAN et al., 1994) visando eliminar o erro de superposição de bases (BSSE – *basis set superposition error*) para a determinação das energias de interação (Seção 3.3 deste material).

$$E_{int} = E_{AB} - (E_A + E_B) + BSSE \quad (2.28)$$

A Equação 2.28 considera a energia eletrônica DFT e a energia de repulsão nuclear. Os termos E_{AB} , E_A e E_B correspondem às energias totais do modelo bimolecular, e das moléculas individualmente consideradas, respectivamente. O termo *BSSE*, por sua vez, implementa uma

correção nas superposição de bases, visando uma melhor descrição da energia de interação (E_{int}).

Tabela 7. Principais características das diferentes classes de funcionais DFT (SANTRA, 2010).

Nome	Descrição
LDA	Aproximação da densidade local. Nos funcionais LDA, a energia de troca-correlação eletrônica é um funcional exclusivo da densidade local $[\rho(r)]$ e a energia de troca-correlação correspondente é obtida a partir do modelo do gás uniforme de elétrons com a mesma densidade.
GGA	Aproximação do gradiente generalizado. Nos funcionais GGA, a energia de troca-correlação eletrônica é considerada como um funcional da densidade local $[\rho(r)]$ e do gradiente de densidade $[\nabla\rho(r)]$. Na prática, a correção do gradiente para a energia de troca-correlação é introduzida através da melhora da energia troca-correlação LDA como uma função do gradiente reduzida $(\nabla\rho(r) /\rho(r)^{4/3})$.
<i>meta</i> -GGA	A energia de troca-correlação eletrônica é considerada como um funcional da densidade local $[\rho(r)]$, do gradiente da densidade $[\nabla\rho(r)]$ e da densidade de energia cinética $[\nabla\psi(\rho(r))]$.
<i>hybrid</i> -GGA	Hibridização dos funcionais de troca-correlação GGA com uma determinada fração do termo de troca de Hartree-Fock.

2.2.3. MODELO DO SOLVENTE CONTÍNUO

A interação entre um modelo molecular de interesse e o meio externo configura-se em uma situação delicada. Diversas propriedades de interesse em um sistema químico são sensíveis ao meio considerado, o que faz, portanto, que a determinação do ambiente químico tenha um peso considerável nas simulações computacionais.

A implementação de um modelo de solvente pode ocorrer considerando-o explicitamente (moléculas de solvente em torno do soluto) (LEVY; GALLICCHIO, 1998) ou de forma implícita (por meio de modelos contínuos). As duas metodologias apresentam sucesso na descrição do efeito do solvente, entretanto, grande destaque tem sido dado aos métodos contínuos, uma vez que os custos computacionais atrelados aos mesmos são bem menores e a descrição das forças eletrostáticas de longo alcance – primordiais para a descrição do fenômeno de solvatação – é bem efetuada (STILL et al., 1990; QIU et al., 1997; CRAMER; TRUHLAR, 1999; PLIEGO JR., 2006). Dentre os principais modelos de solvente implícitos utilizados, podemos citar o PCM, o COSMO e o GB/SA (CRAMER; TRUHLAR, 1999).

O papel dos modelos contínuos passa pela substituição da atuação das moléculas explícitas por campos de reação. Uma ideia simples consiste no modelo do campo de reação auto-consistente (SCRf – *Self Consistent Reaction Field*). Este considera o solvente como um campo uniforme e polarizável dotado de uma constante dielétrica ϵ . O soluto apresenta-se imerso em uma cavidade delimitada no seio do solvente contínuo (Figura 16).

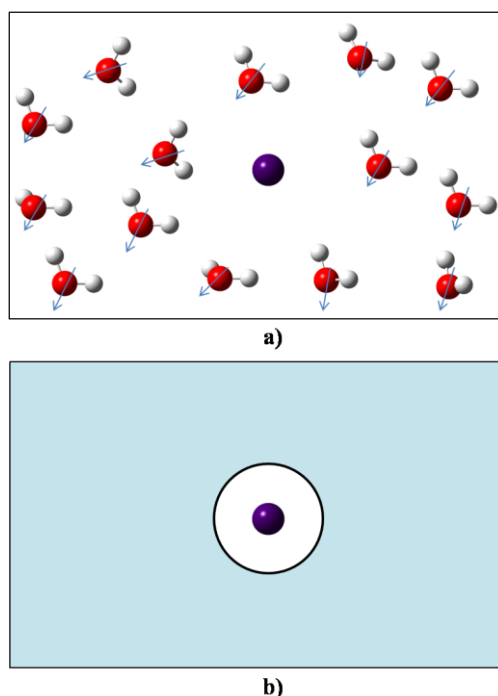


Figura 7. Representação de um processo de solvatação envolvendo água como solvente apresentando os dipólos individuais (a) e o campo contínuo atribuído ao vetor de polarização, destacando a cavidade do soluto (b).

Uma grande vantagem dos modelos contínuos reside no fato de que eles permitem um tratamento puramente quântico da interação soluto-solvente, já que não contabilizam elétrons explícitos na descrição do solvente (MORGON; COUTINHO, 2007). No caso específico do SCRF, o potencial de interação contido na Equação de Schrödinger (Equação 2.7) apresenta um termo adicional que é uma função da constante dielétrica do meio solvente. Dessa forma, o campo reacional entra no ciclo auto-consistente (SCF), o que justifica a nomenclatura SCRF.

Nas seções posteriores, alguns resultados apresentados levam em consideração os passos metodológicos aqui apresentados. Maiores detalhes dos modelos considerados serão explicitados a seguir.

2.2.4. CÁLCULO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

A obtenção de propriedades termodinâmicas a partir dos cálculos computacionais traduz-se em uma das principais aplicações da teoria na busca por comparações com valores experimentais. Neste sentido, a termodinâmica estatística surge como uma ferramenta de grande potencial na aplicação ao modelo do gás ideal implementado no pacote computacional Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009) utilizado nos cálculos quânticos apresentados neste trabalho. Além das aproximações do gás ideal e rotor-rígido, desconsideram-se os estados eletrônicos excitados, fato que torna os cálculos menos apurados, mas que não leva a resultados ruins na maioria dos casos.

As propriedades termodinâmicas derivam basicamente das Equações 2.29, 2.30 e 2.31.

$$S = R \left(\ln(q_t q_e q_r q_v e) + T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \right) \quad (2.29)$$

$$E = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (2.30)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (2.31)$$

A entropia (S), a energia térmica interna (E) e a capacidade calorífica a volume constante (C_V) servem de base para obtenção das demais propriedades de interesse. Estas encontram-se atreladas às funções de partição translacional, eletrônica, rotacional e vibracional. A obtenção das mesmas se dá por meio das Equações 2.32, 2.33, 2.34 e 2.35.

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{P} \quad (2.32)$$

$$q_e = \omega_0 e^{-\epsilon_0/k_B T} + \omega_1 e^{-\epsilon_1/k_B T} + \omega_2 e^{-\epsilon_2/k_B T} + \dots \approx \omega_0 e^{-\epsilon_0/k_B T} \quad (2.33)$$

$$q_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_r} \left(\frac{T^{3/2}}{(\Theta_{r,x} \Theta_{r,y} \Theta_{r,z})^{1/2}} \right) \quad (2.34)$$

$$q_v = \prod_K \frac{e^{-\Theta_{v,K}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}} \quad (2.35)$$

Estas funções de partição encontram-se implementadas no pacote computacional e são utilizadas para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos anteriormente apresentados (Equações 2.29, 2.30 e 2.31). Algumas delas se configuram em aproximações, as quais são utilizadas visando a diminuição dos custos computacionais. Como exemplo disso, podemos citar a aproximação efetuada na Equação 2.33; a mesma assume que a primeira energia de excitação eletrônica (ϵ_1) é muito maior que o termo $k_B T$, o que leva à desconsideração dos termos superiores a ϵ_1 . Para a função de partição rotacional, também existem situações específicas relativas ao número de átomos do sistema e à geometria do mesmo (linear ou não-linear) (OCHTERSKI; PH, 2000). As contribuições translacionais, eletrônicas, rotacionais e vibracionais para entropia, energia térmica interna e capacidade calorífica a volume constante encontram-se nas equações dispostas na Tabela 8.

Tabela 8. Equações para o cálculo da entropia, energia térmica interna e capacidade calorífica a volume constante, obtidas através das funções de partição.

	Entropia (S)	Energia térmica interna (E)	Capacidade calorífica a volume constante (C_V)
Translacional	$R \left(\ln q_t + 1 + \frac{3}{2} \right)$	$\frac{3}{2}RT$	$\frac{3}{2}R$
Eletrônico	$R(\ln q_e)$	0	0
Rotacional	$R \left(\ln q_r + \frac{3}{2} \right)$	$\frac{3}{2}RT$	$\frac{3}{2}R$
Vibracional	$R \sum_K \left(\frac{\Theta_{v,k}/T}{e^{\Theta_{v,k}/T} - 1} - \ln(1 - e^{\Theta_{v,k}/T}) \right)$	$R \sum_K \Theta_{v,k} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_{v,k}/T} - 1} \right)$	$R \sum_K e^{\Theta_{v,k}/T} \left(\frac{\Theta_{v,k}/T}{e^{\Theta_{v,k}/T} - 1} \right)^2$

Nos termos vibracionais, nota-se a presença do índice K , relativo a cada um dos $3N-6$ modos vibracionais possíveis (para moléculas não-lineares, onde N = número de átomos). Como se pode notar, as propriedades relativas a esta contribuição levam em conta todos os modos vibracionais, como fica explícito nos somatórios em relação a K apresentados na Tabela 8.

Considerando todas as contribuições das funções de partição utilizadas, chegamos aos valores totais para a entropia, energia térmica total e capacidade calorífica a volume constante:

$$S_{total} = S_t + S_e + S_r + S_v \quad (2.36)$$

$$E_{total} = E_t + E_e + E_r + E_v \quad (2.37)$$

$$C_{V,total} = C_{V,t} + C_{V,e} + C_{V,r} + C_{V,v} \quad (2.38)$$

Os valores obtidos através das Equações 2.36, 2.37 e 2.38 são apresentados nos arquivos *output* dos cálculos de frequências harmônicas vibracionais. A partir dos mesmos e de duas relações básicas (Equações 2.39 e 2.40) torna-se possível a determinação das grandezas entalpia (H) e energia livre de Gibbs (G). A primeira é obtida na forma de uma

correção efetuada sobre a energia total (E_{total}). Já a segunda deriva desta grandeza corrigida e da entropia total (S_{total}).

$$H_{corr} = E_{total} + k_B T \quad (2.39)$$

$$G_{corr} = H_{corr} + TS_{total} \quad (2.40)$$

A determinação de propriedades inerentes a reações químicas pode se dar por meio da análise das correções de entalpia e energia livre de Gibbs para reagentes e produtos. Os cálculos de frequências harmônicas vibracionais fornecem a soma das entalpias e energias de Gibbs com a energia eletrônica do sistema (ϵ_o). Implementando estes valores nas Equações 2.41 e 2.42, chegamos à entalpia e energia livre de Gibbs padrão de reação (298,15K).

$$\Delta_r H^o = \sum (\epsilon_o + H_{corr})_{produtos} - \sum (\epsilon_o + H_{corr})_{reagentes} \quad (2.41)$$

$$\Delta_r G^o = \sum (\epsilon_o + G_{corr})_{produtos} - \sum (\epsilon_o + G_{corr})_{reagentes} \quad (2.42)$$

2.3. MÉTODOS DE ANÁLISE REACIONAL

2.3.1. SYNCHRONOUS TRANSIT-GUIDED QUASI-NEWTON (STQN)

A obtenção de estados de transição (TS – *Transition State*) é um dos passos principais para a descrição de um processo reacional em química teórica. O acesso a esta estrutura meta-estável propicia o encontro de importantes informações termodinâmicas e cinéticas, tais como a energia livre de Gibbs de ativação (ΔG^\ddagger) e a constante cinética de reação (k). O TS se caracteriza, analiticamente, como um ponto de sela na superfície de energia potencial (PES – *Potential Energy Surface*) do processo reacional. Alguns métodos são reportados na literatura como eficazes para a determinação de TS (BELL; CRIGHTON, 1984). Em geral, a obtenção da estrutura de transição ocorre por meio de otimização de geometria (considerando o

protocolo de busca de estados de transição – Opt=TS) de uma estrutura imaginada seguida de uma posterior confirmação da mesma através da obtenção de um único valor imaginário (valor negativo) de frequência harmônica vibracional associado ao modo desejado.

O método STQN (*Synchronous Transit-Guided Quase-Newton*) configura-se como uma alternativa à forma de obtenção do TS anteriormente mencionada. A principal diferença verificada se dá no número de estruturas utilizadas para a determinação da estrutura do TS e no método de busca estrutural. Dentro da metodologia STQN existem duas possibilidades: o uso da aproximação QST2 ou QST3 (QST – *Quadratic Synchronous Transit*). A primeira se utiliza das estruturas otimizadas de reagentes e produtos de um processo reacional para a determinação da estrutura do TS. Geralmente o QST2 se mostra eficaz para modelos de baixa complexidade estrutural. O QST3, por sua vez, utiliza-se das estruturas otimizadas de reagentes, produtos e do possível TS. Nos dois casos uma estrutura final de TS é gerada e a confirmação da mesma se dá por meio de análise vibracional, conforme mencionado anteriormente (PENG; SCHLEGEL, 1993).

A metodologia STQN associa um modelo de aproximação (QST2 ou QST3) a um algoritmo *quasi-Newton* para a otimização da estrutura proposta do TS (BELL; CRIGHTON, 1984). O método QST toma como base as coordenadas de reagentes (\vec{R}), produtos (\vec{P}) e do ponto variável utilizado para a localização do TS (\vec{X}). Como o próprio nome do método já enuncia, um arco parabólico é utilizado para varrer a superfície de potencial em busca de um ponto de sela (TS). Esta busca é guiada por um vetor tangente (\vec{T}) que auxilia na determinação da direção gradiente, conforme ilustra a Figura 17. O método *quasi-Newton* é, então, utilizado para o término do processo de otimização.

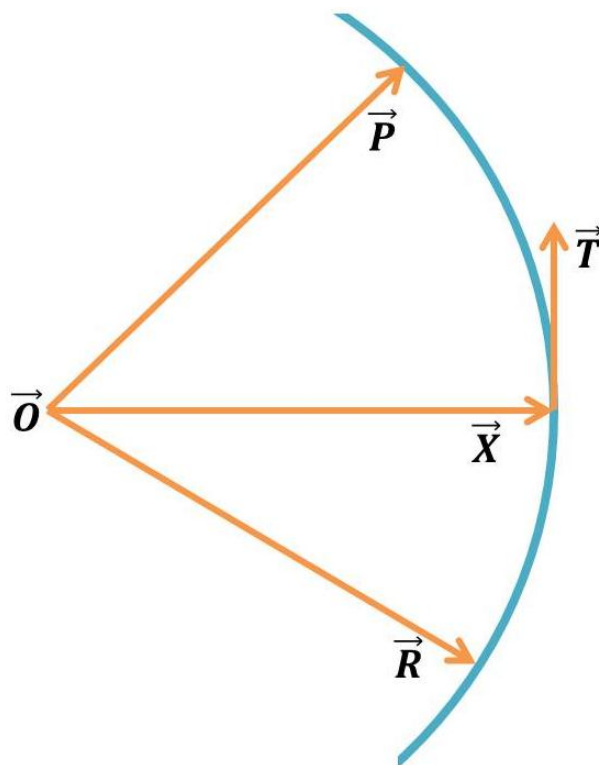


Figura 8. Representação gráfica do método QST de busca de estados de transição. \vec{R} representa as coordenadas dos reagentes, \vec{P} corresponde às coordenadas dos produtos, \vec{X} diz respeito às coordenadas de varredura do TS e \vec{T} é o vetor tangente utilizado para a varredura da PES.

O vetor tangente pode ser expresso genericamente através da Equação (2.43). Como se pode perceber, o mesmo depende diretamente das coordenadas de reagentes (\vec{R}) e produtos (\vec{P}):

$$\vec{T} = a \left(\frac{(\vec{P} - \vec{X})}{|\vec{P} - \vec{X}|^2} - \frac{(\vec{R} - \vec{X})}{|\vec{R} - \vec{X}|^2} \right) \quad (2.43)$$

A norma a do vetor \vec{T} apresentado na Equação 2.43 possui a seguinte expressão:

$$a = \frac{|\vec{R} - \vec{X}|^2 |\vec{P} - \vec{X}|^2}{|\vec{R} - \vec{X}|^2 + |\vec{P} - \vec{X}|^2 - 2(\vec{R} - \vec{X})(\vec{P} - \vec{X})} \quad (2.44)$$

2.3.2. COORDENADA INTRÍNSECA DE REAÇÃO (IRC)

Definimos anteriormente (seção 2.3.1) que o estado de transição (TS) se configura em um ponto de sela na superfície de potencial. Em outras palavras, queremos dizer que a estrutura do TS representa um mínimo local e, ao mesmo tempo, um ponto de máximo relativo na PES. Este ponto estacionário, matematicamente, pode ser descrito como:

$$\left. \frac{\partial^2 E}{\partial q_i^2} \right|_{TS} > 0 \quad (2.45)$$

$$\left. \frac{\partial^2 E}{\partial q_j^2} \right|_{TS} < 0 \quad (2.46)$$

Onde q_i e q_j correspondem às coordenadas geométricas das n partículas do sistema. Dentro deste contexto, a Coordenada Intrínseca de Reação (IRC – *Intrinsic Reaction Coordinate*) caracteriza-se por ser a rota mais viável entre dois pontos de mínimo que passa por um ponto de sela, correspondente ao TS (FUKUI, 1970). Graficamente fica fácil notar, através da Figura 18, que a IRC revela o caminho de menor energia para que o sistema químico atinja o estado de transição. Dessa forma, a determinação deste caminho de reação permite a obtenção de valores de energia livre de Gibbs de ativação (ΔG^\ddagger) considerando a menor energia para o TS. De posse desse dado, o cálculo da constante de velocidade para o processo reacional (k) fica facilitada. Para tanto, utilizamo-nos do formalismo de Eyring (LEVINE, 2001):

$$k(T) = \frac{k_b T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (2.47)$$

Neste, k_b é a constante de Boltzmann, T é a temperatura considerada, h corresponde à constante de Planck, R diz respeito à constante dos gases ideias e ΔG^\ddagger é a barreira de energia para o processo reacional analisado.

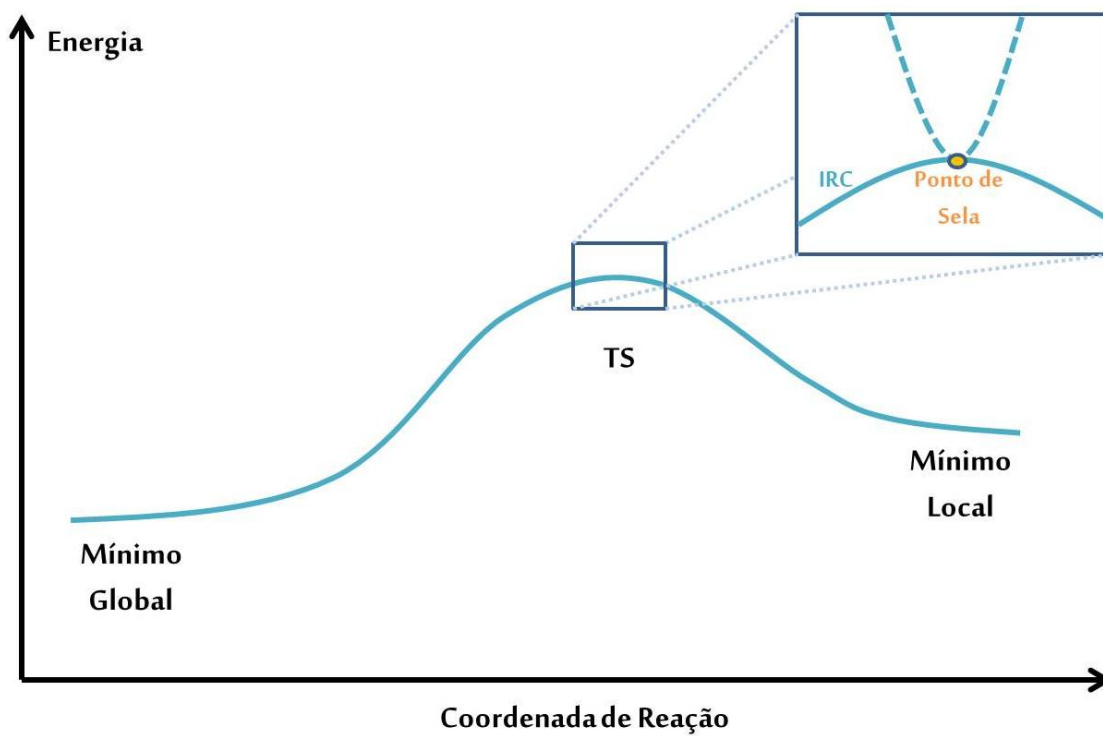


Figura 9. Representação genérica de uma coordenada de reação. Em evidência, o ponto de sela característico de um estado de transição.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. ANÁLISE CONFORMACIONAL DE MODELOS BIOPOLIMÉRICOS ATRAVÉS DO PLANEJAMENTO QUIMIOMÉTRICO DE BOX-BEHNKEN 3⁴

A análise conformacional de sistemas químicos estruturalmente complexos não se configura em um trabalho trivial. As diversas possibilidades torcionais relacionadas aos ângulos diedros do modelo molecular levam a uma difícil solução relativa à estabilidade do sistema. Na literatura, existem diversas abordagens teóricas visando o estudo conformacional de modelos de lignina, celulose, quitina e quitosana (MAZEAU et al., 2000; DOS SANTOS, 2001; SUGIYAMA et al., 2001; VIËTOR et al., 2002; BESOMBES et al., 2003a, 2004; COCINERO et al., 2009; SHEN et al., 2009; FRENCH et al., 2012). De modo geral, todos estes trabalhos propõem uma metodologia puramente quanto-mecânica para o estudo das conformações possíveis. Isto limita, de certa forma, o poder de análise, uma vez que: (a) eleva em demasia o custo computacional, caso seja desejado a análise de diversos ângulos torcionais; e/ou (b) limita o número de ângulos diedros estudados, em prol da economia associada ao tempo de cálculo demandado.

Visando uma alternativa de baixo custo computacional e confiável, neste trabalho, propomos a análise conformacional de modelos de lignina, celulose, quitina e quitosana, empregando uma ferramenta quimiométrica (planejamento de Box-Behnken) aliada aos métodos computacionais usuais. Os detalhes e resultados desta etapa serão pormenorizados nas subseções seguintes (3.1.1, 3.1.2, 3.1.3 e 3.1.4).

3.1.1. METODOLOGIA DE EXECUÇÃO

A análise conformacional sugerida nesta etapa seguiu, fundamentalmente, uma metodologia sequencial quântica-quimiométrica-quântica. Os cálculos teóricos implementados nesta etapa foram efetuados utilizando o pacote computacional Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009). Todos os modelos de lignina, celulose, quitina e quitosana foram

inicialmente otimizados no nível de teoria Hartree-Fock (HF) utilizando o conjunto de funções de base 6-31G (HF/6-31G – denominado L1). Para maioria dos modelos utilizados neste estudo, quatro ângulos torcionais importantes foram considerados na análise conformacional. Sendo assim, as estruturas inicialmente otimizadas foram submetidas a uma análise de varredura rígida (SCAN) utilizando o mesmo nível de teoria aplicado à otimização inicial (HF/6-31G – L1). Esta etapa se deu através da variação simultânea dos quatro diedros de interesse (ω_1 , ω_2 , ω_3 e ω_4) em dois giros de 45° a partir do valor inicial obtido inicialmente na otimização de geometria (Figura 19), formando um total de 81 conformações para cada estrutura molecular analisada.

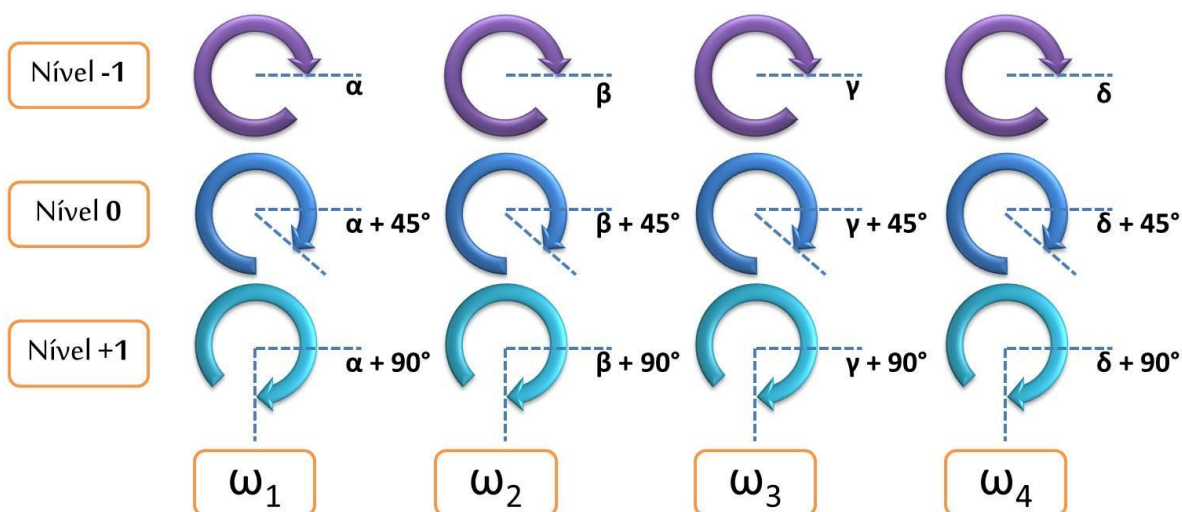


Figura 10. Esquema geral da seleção dos níveis assinalados no planejamento de Box-Behnken (-1, 0 e +1) para cada um dos quatro ângulos diedros selecionados em cada modelo molecular (ω_1 , ω_2 , ω_3 e ω_4).

O passo seguinte consistiu na análise quimiométrica dos dados dos confômeros obtidos, de acordo com o planejamento de Box-Behnken (BB – Seção 2.1.3.). De acordo com este, os valores que os ângulos torcionais assumem dentro do processo de SCAN descrito anteriormente, podem ser codificados como -1 (nível baixo – correspondente ao valor inicial do ângulo torcional obtido na primeira otimização de geometria), 0 (nível médio – correspondente ao valor inicial do ângulo torcional obtido na primeira otimização, acrescido

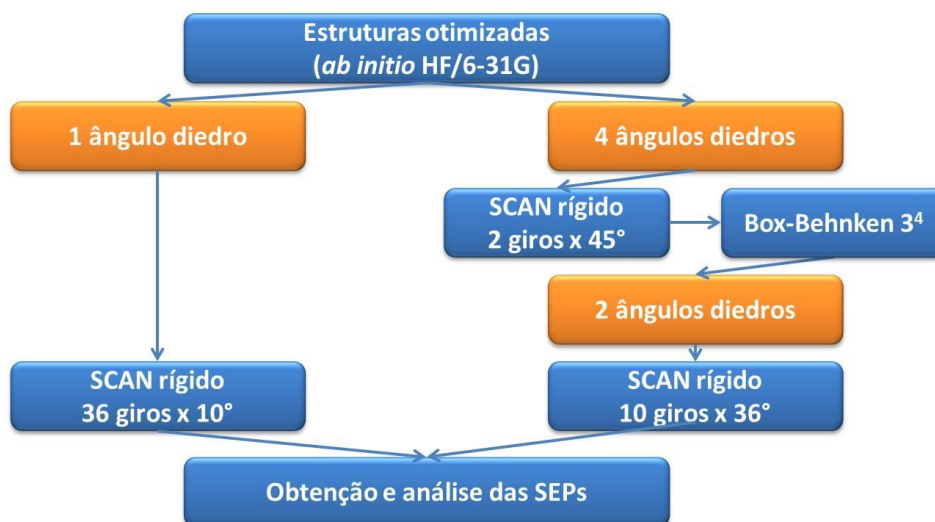
de 45°) e +1 (nível alto – correspondente ao valor inicial do ângulo torcional obtido na primeira otimização, acrescido de 90°), conforme ilustrado na Figura 19. Como nos modelos propostos neste estudo foram considerados estes três níveis (-1, 0, +1 – valores que os diedros podem assumir) para quatro ângulos torcionais (variáveis do modelo), o planejamento de BB a ser adotado é do tipo 3^4 (quatro variáveis analisadas em três níveis distintos). Conforme enunciado na Equação 2.5 (Seção 2.1.3.), a aplicação do planejamento BB à sistemas contendo quatro variáveis deve contar com, no mínimo, 25 ensaios. Estes devem ser feitos considerando combinações específicas dos níveis de cada variável, conforme apresentado na Tabela 6 (Matriz de planejamento – Seção 2.1.3.). Sendo assim, dentre o universo de combinações possíveis entre os valores dos ângulos diedros analisados (81 conformações), obtido pela análise de SCAN para cada modelo molecular, 25 foram selecionados para a análise quimiométrica de acordo com o planejamento de BB. A resposta monitorada no modelo quimiométrico corresponde à energia total dos 25 confômeros analisados (vetor resposta).

Por meio do ajuste de um modelo matemático (Equação 2.1 – Seção 2.1.1.) obtido através da análise quimiométrica via BB, dois dos quatro ângulos diedros inicialmente analisados para cada modelo foram selecionados com base no efeito que os mesmos são capazes de causar na estabilidade do sistema (efeito da variável na resposta monitorada). Os efeitos das variáveis (ângulos diedros) foram calculados através da Equação 2.6 (Seção 2.1.3.) Os pares de ângulos que foram verificados como mais relevantes para a descrição da energia de cada um dos modelos foram então submetidos a uma nova análise de SCAN. Nesta fase, todavia, os dois diedros de menor efeito foram mantidos fixos no valor obtido na primeira otimização de energia (equivalente ao valor -1 na codificação BB).

A análise de SCAN final foi procedida considerando 10 giros de 36° para cada um dos dois ângulos diedros de maior efeito para cada modelo estudado. Através destes cálculos, Superfícies de Energia Potencial (PES) foram geradas e cinco confômeros de baixa energia (S1, S2, S3, S4 e S5) foram selecionados para cada modelo. Para estes, novos cálculos de otimização de geometria foram efetuados em diferentes níveis de teoria [HF/6-31+G(2d), B3LYP/6-31G e B3LYP/6-31+G(2d)], visando avaliar a influência deste fator na estabilidade relativa dos confômeros .

A Figura 20 ilustra um fluxograma geral da metodologia empregada nesta etapa do trabalho. Nota-se, entretanto, que uma das rotas apontadas utiliza-se de apenas um ângulo diedro. Esta, diz respeito aos dímeros de lignina formados por *cross-link* do tipo β -5' e 3-5'.

Para estes modelos, a liberdade conformacional é reduzida levando à escolha de somente um diedro representativo, fato que retira a exigência do emprego da metodologia quimiométrica auxiliar.

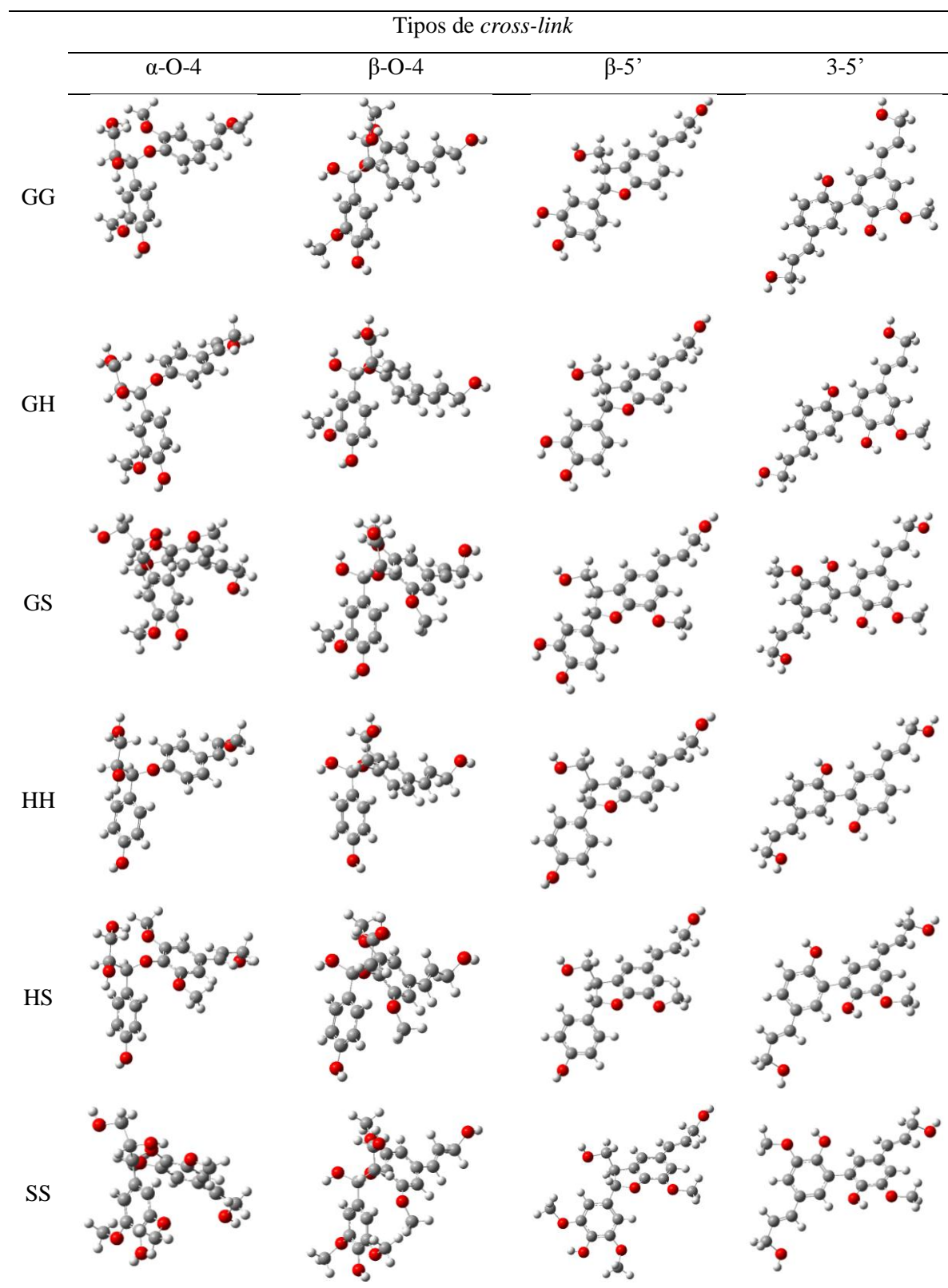


Fluxograma 3. Fluxograma evidenciando as etapas de trabalho para a análise conformacional.

3.1.2. MODELOS DE LIGNINA

A abordagem de um sistema modelo de lignina (pequenas moléculas) facilita, sobremaneira, a análise teórica, uma vez que o tamanho do sistema se relaciona diretamente à capacidade de descrição eletrônica do mesmo. Os modelos de lignina apresentam a peculiaridade de variarem em função do tipo de monômero considerado e do tipo de *cross-link* entre tais unidades monoméricas. Neste trabalho foram considerados 24 dímeros de lignina formados entre as três possíveis unidades monoméricas (G – Guaiacila, H – *p*-hidróxifenila e S – Siringila) combinadas duas a duas, unidas pelos quatro tipos de *cross-link* mais abundantes na natureza (α -O-4, β -O-4, β -5' e 3-5' – Tabela 1 – Seção 1.2.1.). A Tabela 9 apresenta as estruturas otimizadas (HF/6-31G – L1) dos dímeros de lignina considerados neste estudo.

Tabela 9. Estruturas otimizadas (HF/6-31G) dos dímeros de lignina estudados.



O início do tratamento teórico se baseou no desenvolvimento de uma análise conformacional dos modelos diméricos. Alguns trabalhos na literatura reportam tal análise para modelos pequenos de lignina. Dos Santos (DOS SANTOS, 2001) efetuou um estudo conformacional de modelos derivados de lignina sintetizados experimentalmente, visando o confronto de dados cristalográficos com dados teóricos. Nesta análise foram utilizadas variações de ângulos torcionais importantes aos pares, possibilitando a geração de curvas de energia potencial (PEC – *Potential Energy Curve*). Da mesma forma, Agache e colaboradores (AGACHE; POPA, 2005) efetuaram a análise conformacional para uma unidade de guaiacila (G) considerando a variação simultânea de dois ângulos diedros, gerando pois, superfícies de energia potencial (PES) que permitiram a análise de estabilidade dos confôrmeros.

Diferentemente dos trabalhos anteriormente citados, os dímeros aqui considerados possuem diferentes números de ângulos diedros importantes para a estabilização da estrutura molecular, definidos em função do tipo de *cross-link* existente entre as unidades monoméricas. Estruturas contendo ligações do tipo β -5' e 3-5' apresentam apenas um ângulo torcional importante; já aquelas contendo ligações do tipo α -O-4 e β -O-4 apresentam quatro ângulos diedros que podem influenciar de maneira considerável na estabilidade do sistema químico (Figura 21). O tratamento dos modelos que dependem de somente um ângulo diedro foi executado de maneira direta partindo das estruturas otimizadas dos 12 dímeros (β -5' - GG, GH, GS, HH, HS, SS e 3-5' - GG, GH, GS, HH, HS, SS) no nível de teoria HF/6-31G utilizando o pacote computacional Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009) e procedendo com a análise de SCAN rígido destas estruturas variando o ângulo torcional desejado em 36 intervalos de 10° (Figura 20 – Seção 3.1.1.).

Os resultados relativos ao processo completo de análise conformacional dos dímeros de lignina apresentam-se a seguir divididos de acordo com o tipo de *cross-link* verificado para cada modelo (Seção 3.1.2.1. – modelos do tipo β -5' e 3-5'; Seção 3.1.2.2. – modelos do tipo α -O-4 e β -O-4).

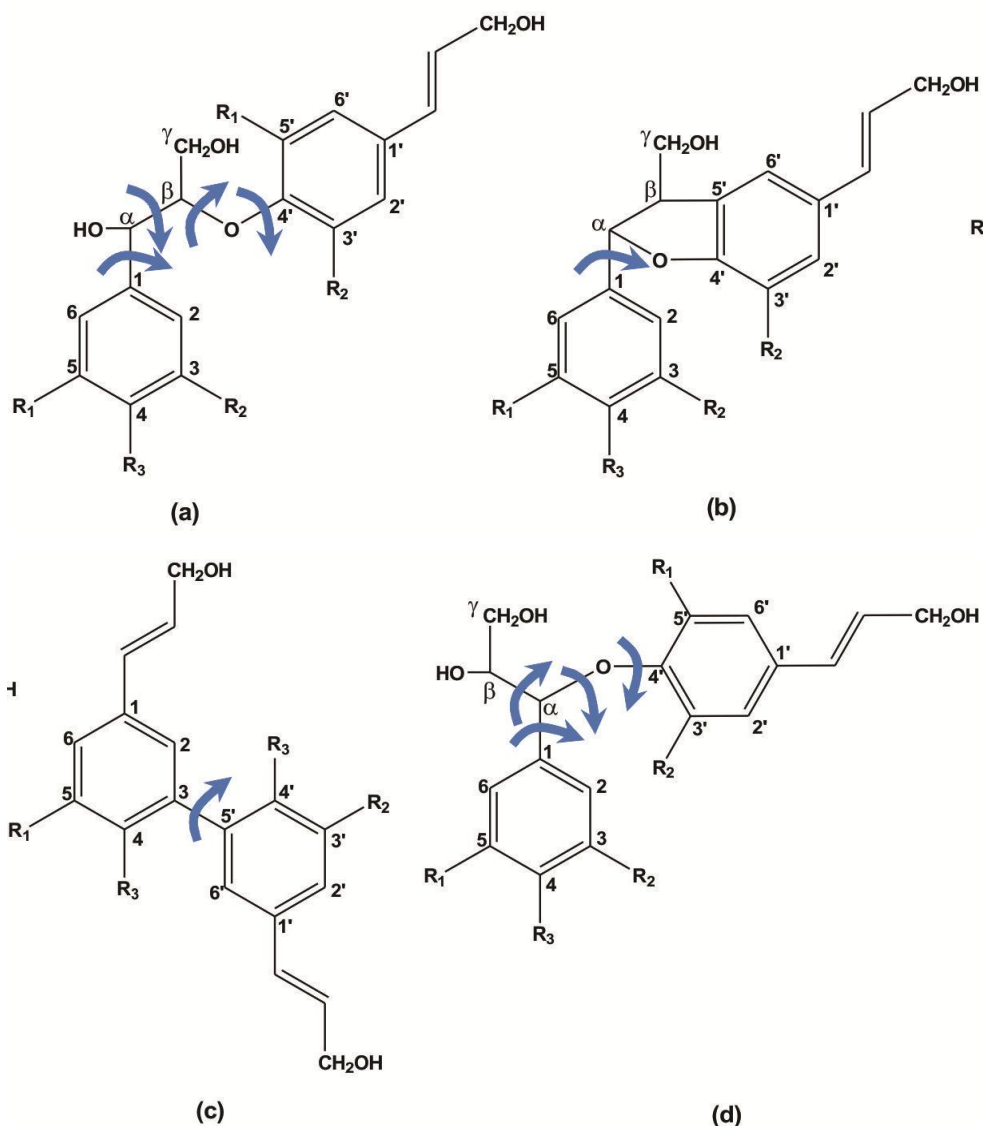


Figura 21. Estrutura geral dos dímeros de lignina trabalhados evidenciando os ângulos diedros avaliados na análise conformacional proposta. (a) β -O-4: $\omega_{1[\beta-O-4]}(C6,C1,C\alpha,C\beta)$, $\omega_{2[\beta-O-4]}(C1,C\alpha,C\beta,C\gamma)$, $\omega_{3[\beta-O-4]}(C\gamma,C\beta,O,C4')$ e $\omega_{4[\beta-O-4]}(C\beta,O,C4',C3')$; (b) β -5': $\omega_{1[\beta-5]}(C6,C1,C\alpha,O)$; (c) 3-5': $\omega_{1[3-5']}(C2,C3,C5',C6')$ e (d) α -O-4: $\omega_{1[\alpha-O-4]}(C6,C1,C\alpha, C\beta)$, $\omega_{2[\alpha-O-4]}(C\gamma,C\beta,C\alpha,O)$, $\omega_{3[\alpha-O-4]}(C\beta,C\alpha,O,C4')$ e $\omega_{4[\alpha-O-4]}(C\alpha,O,C4',C5')$.

3.1.2.1. ANÁLISE DOS DÍMEROS DE LIGNINA DO TIPO β -5' E 3-5'

Os dímeros de lignina que apresentam *cross-link* do tipo 3-5' e β -5' possuem somente um ângulo diedro de interesse para análise conformacional (Figura 21b-c). Desta forma, não

se pode obter uma PES como produto da análise conformacional do ângulo diedro em questão. Na verdade, obtém-se uma curva de energia potencial (PEC). Considerando os três tipos de monômeros possíveis (G, H e S), tomados dois a dois, existem seis dímeros do tipo 3-5' e outros seis do tipo β -5'. Logo a análise conformacional, neste caso, baseia-se em 12 PEC.

Nota-se um padrão bem definido nas PEC obtidas para os dímeros do tipo 3-5' independente do tipo de unidade monomérica (Figura 22). As diferentes unidades fenólicas consideradas não influenciam de maneira considerável no padrão conformacional observado. Tal fato se deve, principalmente, à estrutura molecular dos dímeros unidos por ligações do tipo 3-5'. Percebe-se que há uma barreira de energia maior próxima ao valor 0° para o diedro (C2-C3-C5'-C6') em todos os seis modelos. Este comportamento se explica por meio da repulsão entre os hidrogênios aromáticos em C2 e C6' e os grupos R3 em C4 e C4'. Tal fato também se verifica na região próxima a 180°, embora em menor intensidade (~10-13 kcal mol⁻¹) devido à repulsão entre hidrogênios aromáticos em C2 e C6' e oxigênios das hidroxilas aromáticas em C4 e C4'. Este estado de transição (TS) apontado próximo a 180° apresenta uma diferença expressiva para os valores das barreiras de energia verificadas para os dímeros GS e HH. Esta diferença (~ 3,5 kcal mol⁻¹) deve-se aos efeitos eletrônicos gerados pela presença de grupos metóxi nas posições 5 e 3' das unidades guaiacila e siringila.

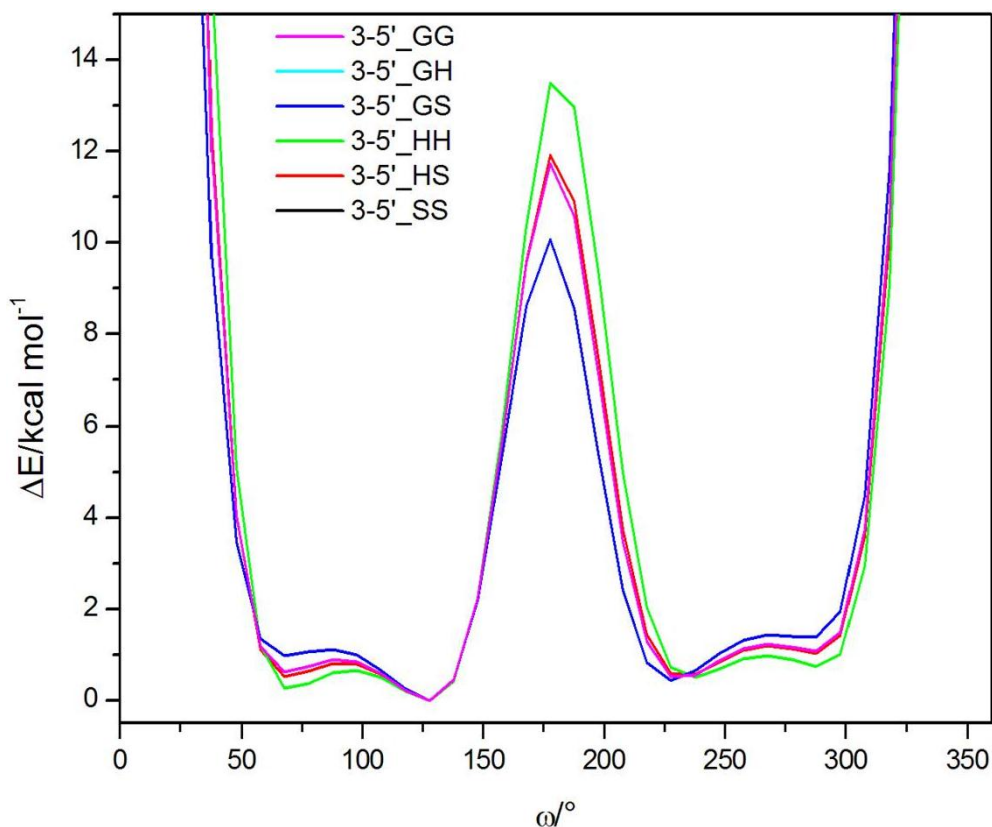


Gráfico 3. PEC obtidas para a análise conformacional dos dímeros do tipo 3-5' considerando as unidades fenólicas (a) GG, (b) GH, (c) GS, (d) HH, (e) HS, (f) SS no nível de teoria HF/6-31G.

Para as estruturas diméricas de 3-5' trabalhadas, verificam-se duas regiões de mínimo de energia. A primeira, próximo a 65° (*syn*), encontra-se separada da segunda (mínimo global $\omega=126-129^\circ$ - Tabela 10) por uma pequena barreira ao redor de 90°. Tais valores de mínimo encontram-se em acordo com dados obtidos via cristalografia de raios-X constantes na literatura para monômeros unidos pelos mesmos tipos de *cross-link* analisados nesta etapa (~65° e ~121°) (ROBLIN et al., 2000). Além disso, o mínimo global na forma *anti* converge para um resultado teórico obtido para modelos de lignina em fase gás constante na literatura (DOS SANTOS, 2001).

A baixa oscilação do valor do ângulo torcional em função do tipo de unidade monomérica (G, H ou S) envolvida, não só corrobora com a justificativa acima apresentada para os picos nas PEC, como também indica a baixa influência deste fator para a estabilidade destes sistemas unidos por ligações do tipo 3-5'.

Tabela 10. Valores dos ângulos diedros otimizados obtidos por análise das PEC para os dímeros de 3-5' e β-5'.

		Dímeros						
		GG	GH	GS	HH	HS	SS	
Tipo de <i>cross-link</i>	3-5'	<i>anti</i>	127,8°	127,8°	129,2°	126,0°	127,4°	129,2°
		<i>syn</i>	67,8°	67,7°	69,2°	66,0°	67,4°	69,2°
	β-5'	<i>anti</i>	177,4°	177,4°	178,7°	176,4°	176,4°	175,8°
		<i>syn</i>	-2,6°	-2,6°	-1,2°	-3,6°	-3,6°	5,8°

As PEC obtidas para a análise dos dímeros com *cross-link* do tipo β-5' apresentaram, também, um único padrão de curva. A justificativa aqui se assemelha àquela dada no caso dos dímeros do tipo 3-5'. Na região onde se encontram os dois principais picos nas PEC (60° e 240°) verifica-se a repulsão entre os hidrogênios fenólicos ligados a C2 e C6 e os hidrogênios ligados ao Cα da mesma unidade fenólica. A diferença de energia entre eles (pico em 60° ~ 7-8 kcal mol⁻¹; pico em 240° ~ 10-13 kcal mol⁻¹) se deve à diferença de distância entre os dois hidrogênios Cα com relação aos hidrogênios fenólicos. Dois pequenos ombros (~3 kcal mol⁻¹) também podem ser notados para os dímeros formados pelas unidades GS e SS. Estes ocorrem em virtude da interação repulsiva gerada pelos hidrogênios fenólicos em C2 e C6 e os hidrogênios de um dos grupos metóxi ligados ao anel aromático da siringila.

O ângulo diedro otimizado foi apontado numa região próxima a 175-179° para a forma *anti* – mais estável (Tabela 10). Este valor encontra-se razoavelmente diferente daquele obtido experimentalmente via cristalografia (~144°) (STOMBERG; LUNDQUIST, 1987). Este desvio é compreensível, uma vez que os cálculos teóricos desenvolvidos neste trabalho não contemplam o efeito de matriz associado à estrutura cristalina.

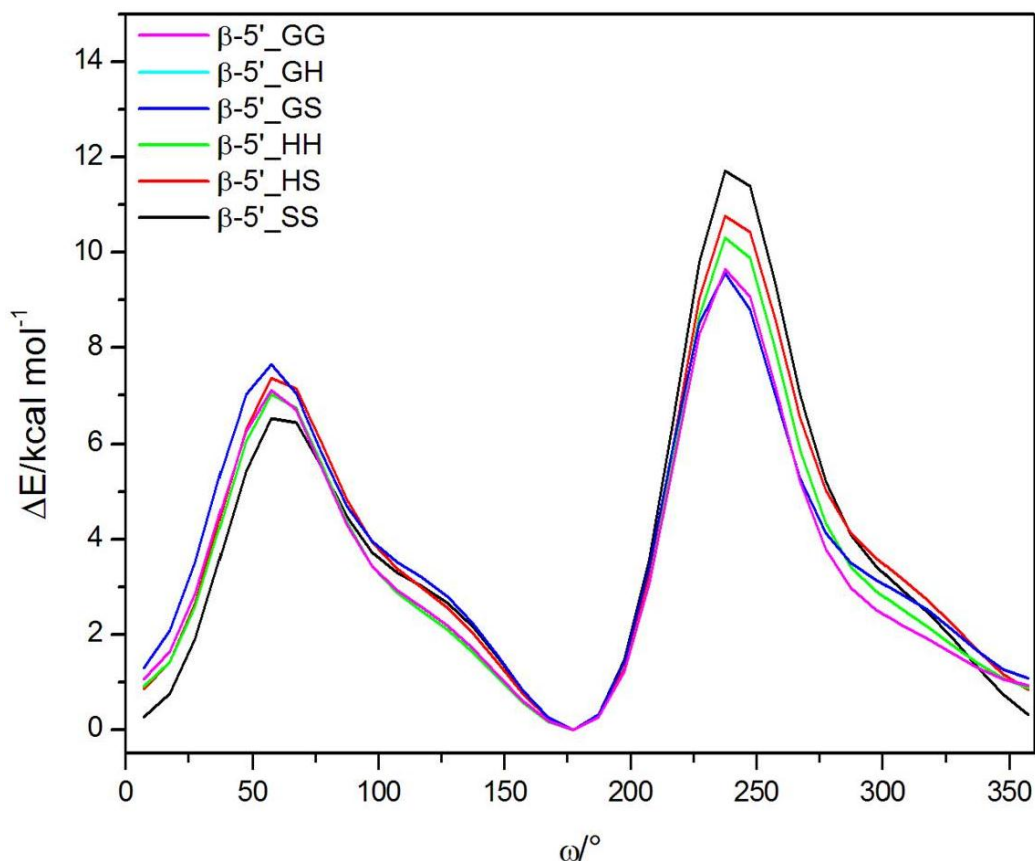


Gráfico 4. PEC obtidas para a análise conformacional dos dímeros do tipo β -5' considerando as unidades fenólicas. (a) GG, (b) GH, (c) GS, (d) HH, (e) HS, (f) SS.

3.1.2.2. ANÁLISE DOS DÍMEROS DE LIGNINA DO TIPO α -O-4 E β -O-4

Os dímeros de lignina anteriormente trabalhados (3 -5' e β -5') apresentam uma grande simplicidade estrutural, a qual se reflete na execução da análise conformacional. Entretanto, os dímeros contendo *cross-link* do tipo α -O-4 e β -O-4 tornam este trabalho um pouco mais difícil, haja vista que possuem quatro ângulos diedros a serem analisados. Dessa forma, o procedimento a ser seguido (Figura 20 – Seção 3.1.1.) envolve uma rota mais longa, considerando a análise primária dos principais ângulos diedros por meio do planejamento fatorial de Box-Behnken 3^4 . Neste contexto, conforme apresentado na seção 3.1.1. deste material, foram avaliados quatro ângulos diedros (ω_i) em três diferentes níveis (ou valores) em cada um dos modelos diméricos considerados. A definição de um planejamento de Box-Behnken 3^4 reside neste fato (três níveis; quatro variáveis). Os ângulos diedros considerados

como principais no modelo (Figura 21a-d) foram selecionados com base em uma análise primária empírica, que apontou os ângulos mais sensíveis para a estabilidade do sistema molecular (torções envolvendo anéis aromáticos e cadeias laterais). Os níveis dos ângulos torcionais foram estipulados partindo-se dos valores dos quatro ângulos diedros (ω_1 , ω_2 , ω_3 e ω_4) obtidos para a estrutura otimizada no nível HF/6-31G. O valor de cada diedro na estrutura otimizada inicial se configurou como o nível baixo (-1). Os demais valores foram determinados acrescentando-se 45° ao valor inicial para obtenção do nível médio (0) e de mais 45° para a obtenção do nível alto (+1) da codificação do planejamento. A Tabela 11 apresenta os valores dos ângulos diedros considerados para cada um dos níveis de codificação BB. Ao todo foram implementados 25 protocolos diferentes (Figura 19 – Seção 3.1.1.).

Tabela 11. Valores de ângulos diedros considerados na análise quimiométrica dos modelos de lignina de acordo com a codificação dos níveis do planejamento BB. Os valores obtidos através da otimização inicial de geometria (HF/6-31G) correspondem aos valores codificados como -1.

Diedro	Cross-link	Dímero	Nível BB		
			-1	0	+1
ω_1	α -O-4 (C2-C1-C α -C β)	GG	102,5	147,5	192,5
		GH	91,8	136,8	181,8
		GS	143,5	188,5	233,5
		HH	93,4	133,4	173,4
		HS	99,6	144,6	189,6
		SS	141,3	176,3	211,3
	β -O-4 (C2-C1-C α -C β)	GG	-81,2	-36,2	8,9
		GH	-85,3	-40,3	4,7
		GS	-81,8	-36,8	8,2
		HH	-79,4	-34,4	10,6
		HS	-76,4	-31,4	13,6
		SS	-77,8	-32,8	12,2
ω_2	α -O-4 (C γ -C β -C α -O)	GG	47,4	92,4	137,4
		GH	54,0	99,0	144,0
		GS	70,6	115,6	160,6
		HH	52,9	92,9	132,9
		HS	46,5	91,5	136,5
		SS	70,8	105,8	140,8
	β -O-4 (C1-C α -C β -C γ)	GG	179,6	224,6	269,6
		GH	168,9	213,9	258,9
		GS	167,6	212,6	257,6
		HH	178,3	223,3	268,3
		HS	177,8	222,8	267,8
		SS	-179,9	-134,9	-89,9
ω_3	α -O-4 (C β -C α -O-C4')	GG	-162,6	-117,6	-72,6
		GH	-146,5	-101,5	-56,5
		GS	148,8	193,8	238,8
		HH	-146,7	-106,7	-66,7
		HS	-163,1	-118,1	-73,1
		SS	148,4	183,4	218,4
	β -O-4 (C γ -C β -O-C4')	GG	93,7	138,7	183,7
		GH	111,8	156,8	201,8
		GS	84,0	129,0	174,0
		HH	99,2	144,2	189,2
		HS	81,1	126,1	171,1
		SS	81,1	126,1	171,1
ω_4	α -O-4 (C α -O-C4'-C5')	GG	-108,6	-63,6	-18,6
		GH	-123,0	-78,0	-33,0
		GS	-106,5	-61,5	-16,5
		HH	-123,6	-83,6	-43,6
		HS	-115,5	-70,5	-25,5
		SS	-104,2	-69,2	-34,2
	β -O-4 (C β -O-C4'-C3')	GG	-100,7	-55,7	-10,7
		GH	-133,7	-88,7	-43,7
		GS	-108,9	-63,9	-18,9
		HH	-127,7	-82,7	-37,7
		HS	-110,4	-65,4	-20,4
		SS	-109,9	-64,9	-19,9

*Os valores em itálico correspondem àqueles que foram considerados para dímeros que foram submetidos a giros de valores diferentes de 45° por nível em função de impedimentos estereo.

A primeira etapa da análise conformacional utilizando a ferramenta quimiométrica apresentada consistiu no cálculo de SCAN rígido no nível HF/6-31G (aqui denominado L1) utilizando o pacote computacional Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009). Através deste cálculo são geradas 81 confôrmeros para cada modelo molecular e suas respectivas energias totais. Estes valores de energia servem como resposta na metodologia utilizada (Matriz Y – Matriz de Resposta). Destes confôrmeros obtidos, somente 25 foram avaliados de acordo com a matriz de planejamento Box-Behnken 3^4 (Tabela 3 – Seção 2.1.3.). A partir da análise dos 25 ensaios teóricos, foi possível estabelecer uma equação que modela o comportamento da energia total dos sistemas em função dos quatro ângulos diedros observados. Tal equação foi obtida por meio do modelo quadrático completo apresentado genericamente na Equação 2.1 (Seção 2.1.2.).

As equações que descrevem a energia dos sistemas em função dos ângulos diedros podem ser observadas na Tabela 12. Nesta também se encontram três parâmetros estatísticos anteriormente apresentados que são capazes de descrever a validade estatística de descrição para o modelo matemático proposto (Seção 2.1.1.). Para F_{reg} um valor calculado consideravelmente maior que o tabelado ($F_{tab(14,11),5\%} = 2,72$) atende as expectativas para um modelo de previsão. Já para R^2 , o valor próximo de 1 aponta indícios de boa correlação para o modelo. Por sua vez, como visto na Equação 2.4, um modelo que apresenta uma distribuição normal dos resíduos, deve atender à condição: $SW_{calc} > SW_{ref}$ ($SW_{ref(25, 5\%)} = 0,918$). Dos doze modelos avaliados, apenas três apresentam indícios estatísticos de falta de ajuste na regressão quadrática implementada. Para todos os modelos matemáticos implementados, a condição de normalidade foi satisfeita para os resíduos. Tal constatação aponta para a validade estatística dos modelos de descrição propostos. Entretanto, as equações trazem informações ainda mais importantes, relativas à escolha dos principais ângulos torcionais.

Outra ferramenta estatística utilizada consistiu na análise gráfica da Distribuição Normal dos Efeitos (DNE – Seção 2.1.2.). Esta visa determinar quais dos termos integrantes do modelo matemático ajustado apresentam o maior efeito para a descrição da energia total. Os gráficos de DNE para os 12 modelos de lignina podem ser observados nas Figuras 24 e 25.

Os efeitos relativos a todos os diedros e interações dos mesmos sobre a energia dos sistemas modelo vêm da Equação 2.6 (Seção 2.1.3.). Estes valores de efeito são encontrados na metodologia fatorial de Box-Behnken como o dobro do valor dos estimadores (coeficientes do modelo ajustado) para cada variável ou combinação das mesmas (FERREIRA, S L C et al.,

2007). A determinação destas variáveis de maior efeito se deu por meio da análise dos gráficos de DNE (Figura 24 e 25). Os ângulos torcionais que apresentaram maiores efeitos foram escolhidos como aqueles que apresentam a maior capacidade de influenciar na energia dos dímeros (Tabela 12).

Tabela 12. Equações dos modelos ajustados para a descrição de energia (em Hartree) dos dímeros de lignina em função dos ângulos diedros, bem como alguns parâmetros estatísticos utilizados para a validação dos mesmos (F_{reg} , R^2 e SW). Os diedros com maior influência para a energia também são descritos.

		Equação do modelo para a determinação da energia eletrônica†	F_{reg}	R^2	SW	Diedros
α -O-4	GG	$-1294 + 0,07.\omega_1 + \mathbf{1,16}.\omega_2 + \mathbf{0,08}.\omega_3 - 0,05.\omega_4 - 0,15.\omega_1.\omega_2 - 0,42.\omega_1.\omega_3 - 0,09.\omega_1.\omega_4 - 0,17.\omega_2.\omega_3 + 0,11.\omega_2.\omega_4 - 0,02.\omega_3.\omega_4 + 0,16.\omega_1^2 + 0,91.\omega_2^2 + 0,37.\omega_3^2 - 0,12.\omega_4^2$	12,12	0,934	0,966	ω_2 (C γ -C β -C α -O) ω_3 (C β -C α -O-C4')
	GH	$-1180 - \mathbf{0,26}.\omega_1 + \mathbf{1,30}.\omega_2 + 0,08.\omega_3 - 0,07.\omega_4 - 0,31.\omega_1.\omega_2 - 0,08.\omega_1.\omega_3 - 0,10.\omega_1.\omega_4 + 0,05.\omega_2.\omega_3 + 0,12.\omega_2.\omega_4 - 0,01.\omega_3.\omega_4 + 0,08.\omega_1^2 + 1,10.\omega_2^2 + 0,23.\omega_3^2 - 0,05.\omega_4^2$	39,28	0,979	0,977	ω_2 (C γ -C β -C α -O) ω_1 (C6-C1-C α -C β)
	GS	$-1393 + \mathbf{6,36}.\omega_1 + 3,56.\omega_2 - \mathbf{7,01}.\omega_3 - 0,66.\omega_4 + 0,82.\omega_1.\omega_2 - 15,4.\omega_1.\omega_3 - 1,40.\omega_1.\omega_4 - 0,83.\omega_2.\omega_3 + 0,07.\omega_2.\omega_4 - 1,80.\omega_3.\omega_4 + 0,63.\omega_1^2 - 6,25.\omega_2^2 - 1,76.\omega_3^2 - 9,75.\omega_4^2$	1,30	0,603	0,918	ω_1 (C6-C1-C α -C β) ω_3 (C β -C α -O-C4')
	HH	$-1066 - 0,06.\omega_1 + \mathbf{0,64}.\omega_2 + \mathbf{0,17}.\omega_3 - 0,06.\omega_4 - 0,22.\omega_1.\omega_2 - 0,02.\omega_1.\omega_3 - 0,08.\omega_1.\omega_4 - 0,01.\omega_2.\omega_3 + 0,09.\omega_2.\omega_4 - 0,01.\omega_3.\omega_4 + 0,05.\omega_1^2 + 0,50.\omega_2^2 + 0,11.\omega_3^2 - 0,01.\omega_4^2$	25,54	0,967	0,954	ω_2 (C γ -C β -C α -O) ω_3 (C β -C α -O-C4')
	HS	$-1294 + 0,56.\omega_1 + \mathbf{1,36}.\omega_2 - \mathbf{0,63}.\omega_3 - 0,03.\omega_4 - 0,02.\omega_1.\omega_2 - 1,71.\omega_1.\omega_3 - 0,10.\omega_1.\omega_4 - 0,77.\omega_2.\omega_3 + 0,08.\omega_2.\omega_4 - 0,12.\omega_3.\omega_4 + 0,55.\omega_1^2 + 0,87.\omega_2^2 + 1,06.\omega_3^2 - 0,42.\omega_4^2$	2,61	0,753	0,941	ω_2 (C γ -C β -C α -O) ω_3 (C β -C α -O-C4')
	SS	$-1514 + 0,33.\omega_1 + \mathbf{3,39}.\omega_2 - \mathbf{1,17}.\omega_3 + 0,76.\omega_4 + 0,85.\omega_1.\omega_2 + 2,69.\omega_1.\omega_3 + 0,39.\omega_1.\omega_4 + 0,11.\omega_2.\omega_3 - 1,91.\omega_2.\omega_4 - 1,37.\omega_3.\omega_4 - 2,06.\omega_1^2 - 0,85.\omega_2^2 - 2,99.\omega_3^2 - 3,61.\omega_4^2$	3,24	0,791	0,948	ω_2 (C γ -C β -C α -O) ω_3 (C β -C α -O-C4')
β -O-4	GG	$-1294 + \mathbf{1,38}.\omega_1 - 0,29.\omega_2 + \mathbf{1,11}.\omega_3 + 0,24.\omega_4 - 0,02.\omega_1.\omega_2 + 0,07.\omega_1.\omega_3 - 0,06.\omega_1.\omega_4 - 0,81.\omega_2.\omega_3 + 0,67.\omega_2.\omega_4 + 1,46.\omega_3.\omega_4 + 0,49.\omega_1^2 + 0,22.\omega_2^2 + 0,85.\omega_3^2 + 0,60.\omega_4^2$	2,81	0,766	0,969	ω_1 (C6-C1-C α -C β) ω_3 (C γ -C β -O-C4')
	GH	$-1180 + 0,24.\omega_1 - \mathbf{1,30}.\omega_2 + 0,54.\omega_3 + \mathbf{0,86}.\omega_4 - 0,62.\omega_1.\omega_2 - 0,01.\omega_1.\omega_3 + 0,10.\omega_1.\omega_4 - 1,35.\omega_2.\omega_3 - 2,45.\omega_2.\omega_4 + 0,25.\omega_3.\omega_4 - 0,64.\omega_1^2 + 1,73.\omega_2^2 - 0,09.\omega_3^2 + 0,86.\omega_4^2$	2,03	0,703	0,943	ω_2 (C β -O-C4'-C3') ω_4 (C1-C α -C β -C γ)
	GS	$-1408 + 0,02.\omega_1 + \mathbf{18,1}.\omega_2 + \mathbf{19,7}.\omega_3 - 0,29.\omega_4 - 0,18.\omega_1.\omega_2 + 0,01.\omega_1.\omega_3 + 0,41.\omega_1.\omega_4 + 55,8.\omega_2.\omega_3 + 0,95.\omega_2.\omega_4 + 1,09.\omega_3.\omega_4 - 9,99.\omega_1^2 + 20,1.\omega_2^2 + 19,9.\omega_3^2 - 9,06.\omega_4^2$	1,10	0,562	0,918	ω_3 (C γ -C β -O-C4') ω_2 (C1-C α -C β -C γ)
	HH	$-1066 + \mathbf{1,40}.\omega_1 - 0,10.\omega_2 + \mathbf{0,45}.\omega_3 - 0,29.\omega_4 + 0,01.\omega_1.\omega_2 + 0,07.\omega_1.\omega_3 - 0,05.\omega_1.\omega_4 - 0,19.\omega_2.\omega_3 + 0,66.\omega_2.\omega_4 - 0,02.\omega_3.\omega_4 + 0,86.\omega_1^2 + 0,25.\omega_2^2 + 0,16.\omega_3^2 + 0,26.\omega_4^2$	10,75	0,926	0,947	ω_1 (C6-C1-C α -C β) ω_3 (C γ -C β -O-C4')
	HS	$-1294 + \mathbf{1,27}.\omega_1 - 0,44.\omega_2 + \mathbf{0,55}.\omega_3 - 0,18.\omega_4 + 0,01.\omega_1.\omega_2 + 0,05.\omega_1.\omega_3 + 0,05.\omega_1.\omega_4 - 0,12.\omega_2.\omega_3 + 0,61.\omega_2.\omega_4 + 0,35.\omega_3.\omega_4 + 0,76.\omega_1^2 + 0,13.\omega_2^2 + 0,30.\omega_3^2 + 0,45.\omega_4^2$	5,24	0,859	0,932	ω_1 (C6-C1-C α -C β) ω_3 (C γ -C β -O-C4')
	SS	$-1522 + \mathbf{1,27}.\omega_1 - 0,07.\omega_2 + \mathbf{0,61}.\omega_3 - 0,15.\omega_4 + 0,01.\omega_1.\omega_2 + 0,05.\omega_1.\omega_3 + 0,02.\omega_1.\omega_4 - 0,17.\omega_2.\omega_3 + 0,60.\omega_2.\omega_4 + 0,38.\omega_3.\omega_4 + 0,70.\omega_1^2 + 0,14.\omega_2^2 + 0,37.\omega_3^2 + 0,47.\omega_4^2$	4,79	0,848	0,944	ω_1 (C6-C1-C α -C β) ω_3 (C γ -C β -O-C4')

* $F_{tab(14,11),5\%} = 2,72$; † Os valores para ω_1 , ω_2 , ω_3 e ω_4 podem variar entre $\{\omega_i \in \mathbb{R} \mid \omega_i \in [-1,1]\}$.

Nota-se certa tendência na determinação dos principais ângulos torcionais. Conforme se verifica, dos seis dímeros do tipo α -O-4 estudados, cinco possuem como ângulos diedros principais $\omega_{2[\alpha-O-4]}(C\gamma-C\beta-C\alpha-O)$ e $\omega_{3[\alpha-O-4]}(C\beta-C\alpha-O-C4')$. Este dado evidencia a importância de tais ângulos diedros para a estabilidade das estruturas devido, principalmente, ao fato de envolverem a cadeia lateral ligada ao anel aromático (cadeia esta que possui alto grau de liberdade e permite a interação entre a hidroxila em $C\gamma$ e o hidrogênio aromático em C6) e a conexão entre as unidades aromáticas (cuja rotação permite a interação entre a hidroxila em $C\gamma$ e o radical R da unidade aromática vizinha), respectivamente. Seguindo o mesmo raciocínio, temos que os ângulos diedros $\omega_{1[\alpha-O-4]}(C6-C1-C\alpha-C\beta)$ e $\omega_{4[\alpha-O-4]}(C\alpha-O-C4'-C5')$ não apresentaram grande relevância, uma vez que as torções envolvidas não promovem impedimentos estéreos que justifiquem a grande relevância dos mesmos para a descrição da energia das conformações. A situação é a mesma para os dímeros do tipo β -O-4. No total de seis sistemas, cinco possuem o ângulo diedro $\omega_{3[\beta-O-4]}(C\gamma-C\beta-O-C4')$ como principal e quatro possuem o ângulo torcional $\omega_{1[\beta-O-4]}(C6-C1-C\alpha-C\beta)$ como relevante para a descrição da energia total. Para o primeiro, a justificativa se baseia na proximidade entre a hidroxila em $C\gamma$ com relação aos grupos R ligados à unidade fenólica vizinha. Tal fato pode facilitar a ligação de hidrogênio entre os grupos, influenciando sobremaneira, a energia eletrônica calculada. O segundo diedro citado tem sua relevância atrelada à proximidade entre os hidrogênios fenólicos em C2 e C6 e a hidroxila em $C\alpha$, chegando à mesma situação destacada para o caso anterior. Dessa forma, chegamos a um problema de solução mais fácil, uma vez que dos quatro ângulos diedros iniciais, restam somente dois, facilitando a análise conformacional.

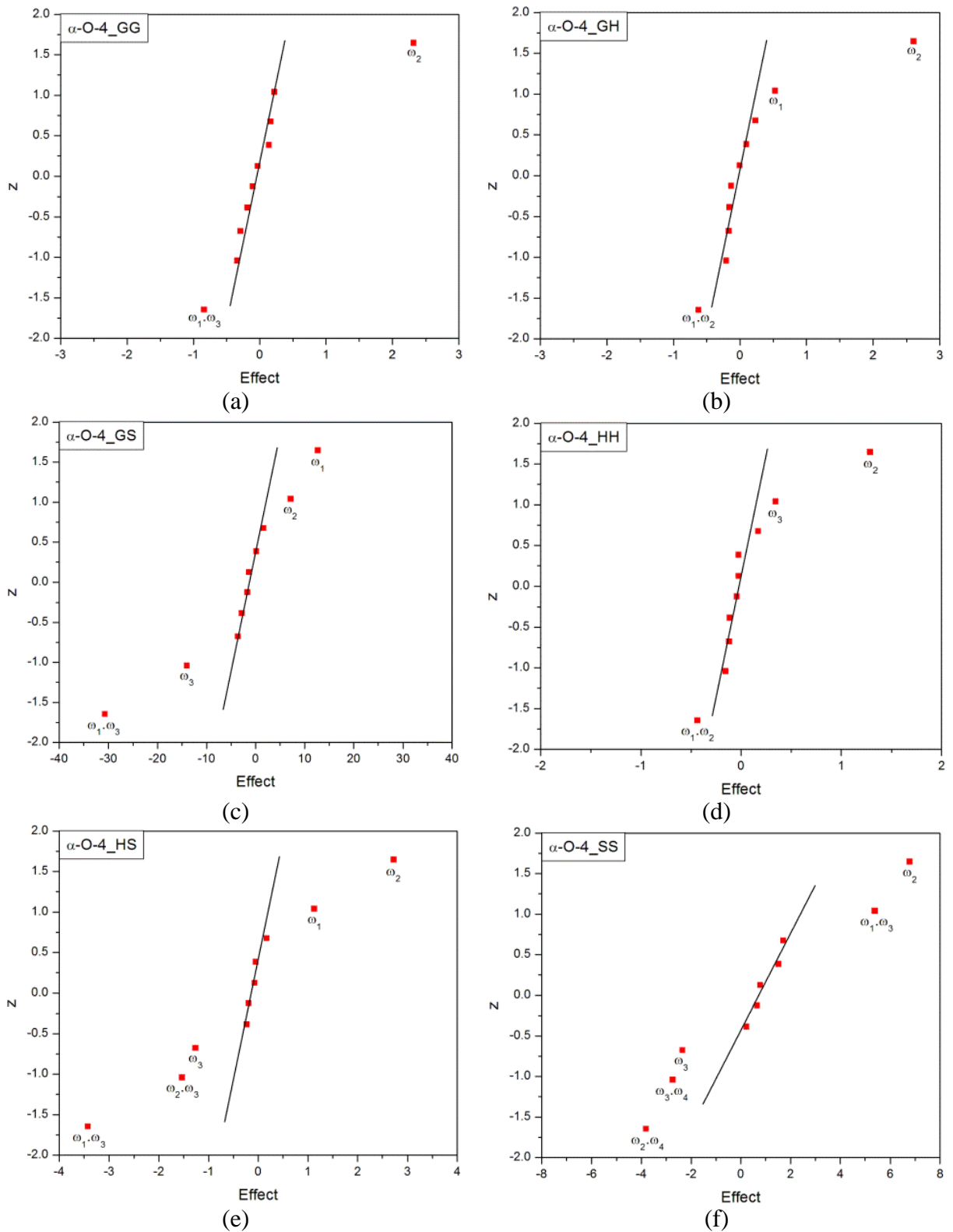


Figura 12. Gráficos de DNE para os dímeros do tipo α -O-4. As variáveis mais relevantes (com maior efeito) apresentam-se distantes da reta ajustada. (a) GG; (b) GH; (c) GS; (d) HH; (e) HS; (f) SS.

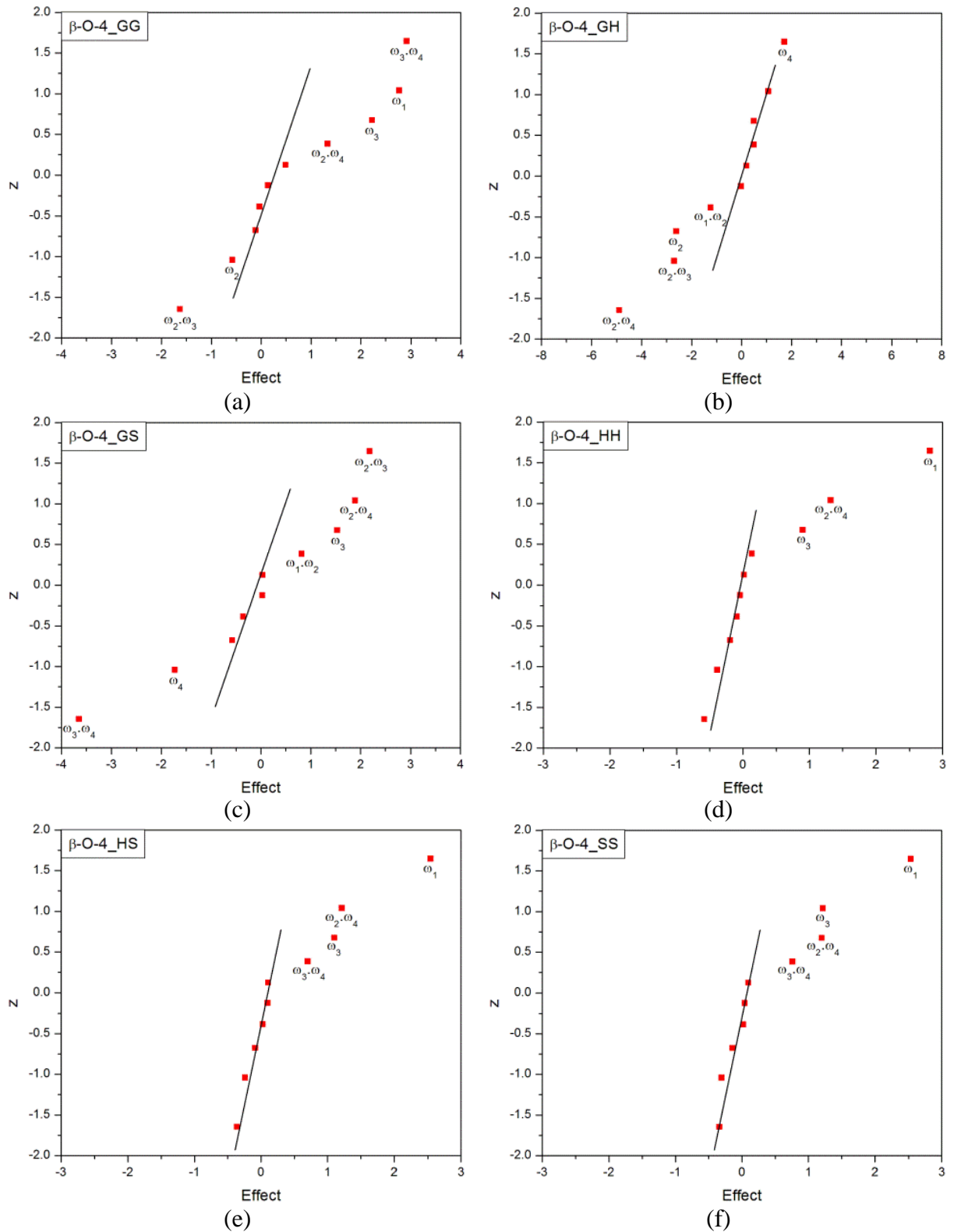


Figura 13. Gráficos de DNE para os dímeros do tipo β -O-4. As variáveis mais relevantes (com maior efeito) apresentam-se distantes da reta ajustada. (a) GG; (b) GH; (c) GS; (d) HH; (e) HS; (f) SS.

Com um foco de análise bem definido para cada um dos 12 dímeros considerados, podemos estabelecer o SCAN rígido das estruturas no nível HF/6-31G considerando a variação apenas dos diedros de maior relevância, conforme indicado pela equação do modelo ajustada e pelos gráficos de DNE (Figura 24 e 25). Os pares de ângulos selecionados anteriormente para cada dímero foram rotacionados por 10 vezes em 36°, gerando 121 confôrmeros. Os pares de ângulos diedros considerados como de menor influência foram mantidos fixos em seus valores oriundos da otimização de geometria no mesmo nível de teoria (mantidos no nível -1 da codificação BB). Visando facilitar as análises foram elaboradas PES para cada um dos 12 casos considerados (Figura 26 e 27). Da análise dessas superfícies foram determinados cinco pontos de mínimo (S1, S2, S3, S4 e S5) sobre cada PES analisada. As estruturas dos confôrmeros relacionados a estes pontos nas SEP foram então otimizadas no nível de teoria HF/6-31G (L1) visando analisar o comportamento estrutural frente à estrutura inicialmente otimizada e ao previsto por meio do modelo ajustado de acordo com o planejamento fatorial de Box-Behnken.

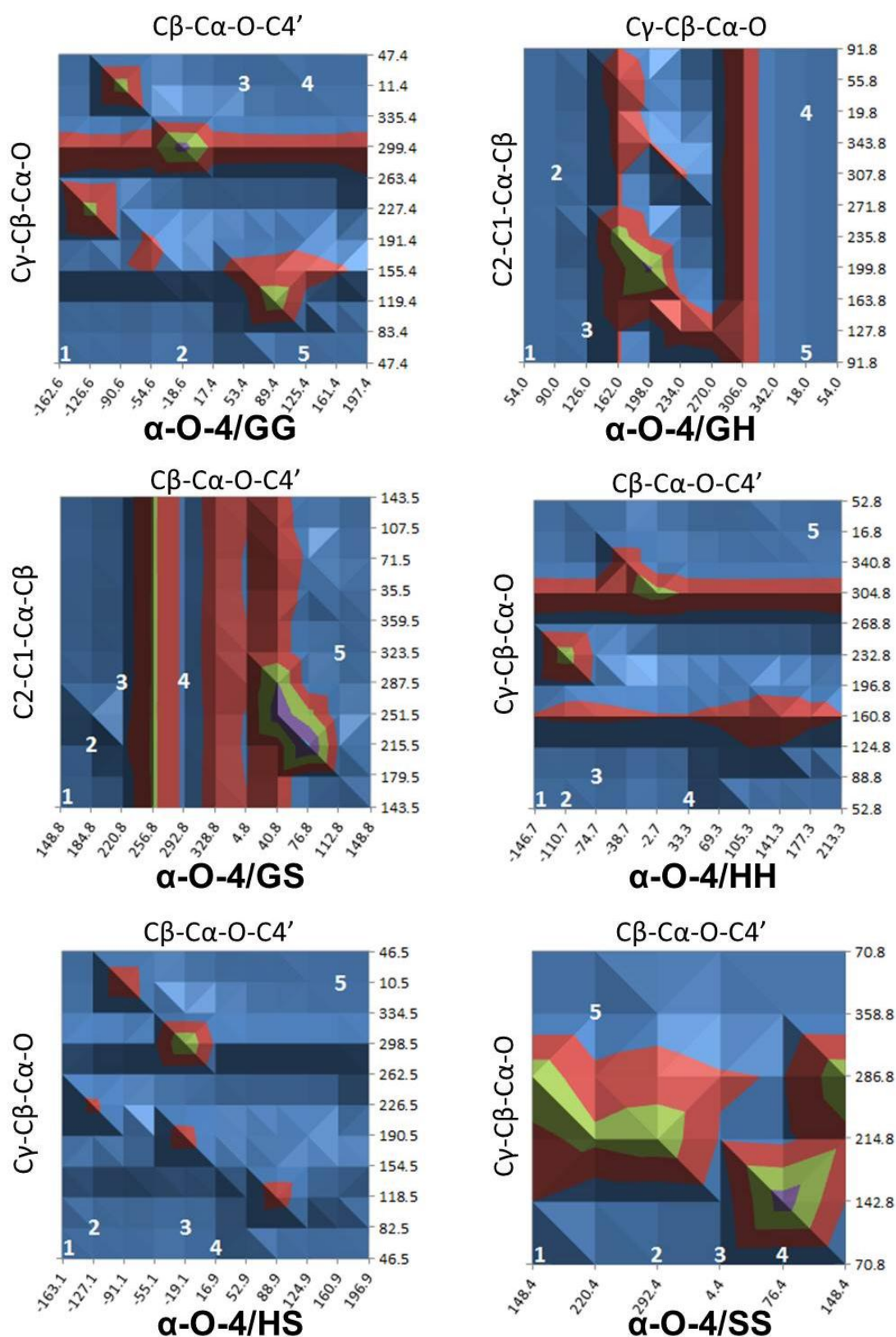


Figura 14. Mapas de contorno das PES para os dímeros de lignina do tipo α -O-4. Os pontos numerados correspondem aos cinco conformeros de menor energia. Regiões em azul: baixos valores de energia; bordeaux: valores de energia medianos; verde: altos valores de energia.

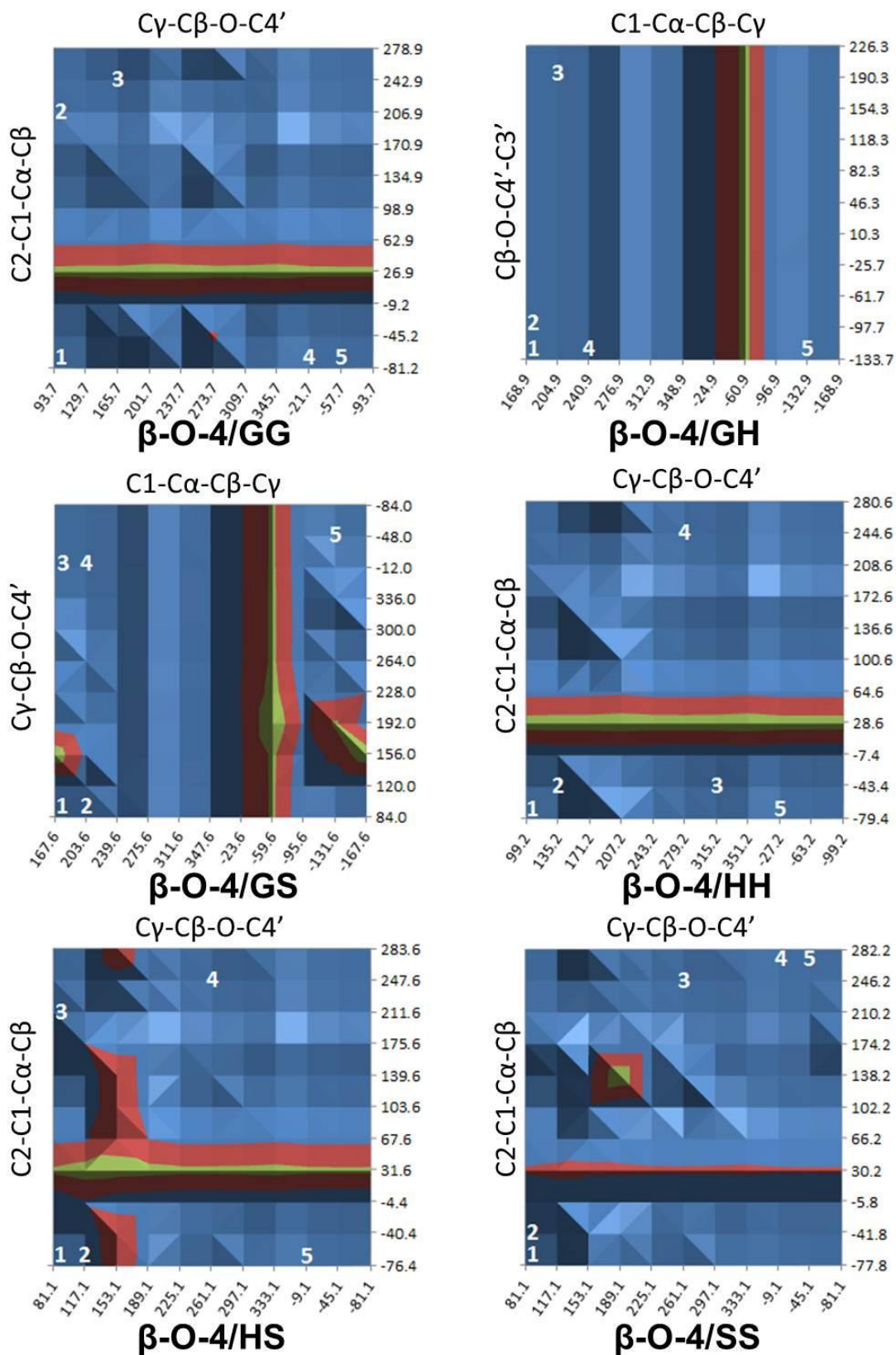


Figura 15. Mapas de contorno das PES para os dímeros de lignina do tipo β -O-4. Os pontos numerados correspondem aos cinco conformêros de menor energia. Regiões em azul: baixos valores de energia; bordeaux: valores de energia medianos; verde: altos valores de energia.

A Tabela 13 apresenta os valores dos dois principais ângulos diedros para os cinco confôrmeros (S1, S2, S3, S4 e S5) de baixa energia dos dímeros de lignina estudados. De forma geral, nota-se que os valores para os ângulos diedros nos pontos de mínimo relativo de menor energia ao final do processo de otimização convergem, aproximadamente, para os valores correspondentes à primeira otimização das estruturas (L1). As exceções observadas correspondem à confôrmeros com energias menores do que aquelas inicialmente determinadas para os modelos quando da otimização inicial (L1). Tal observação atesta que o uso da ferramenta quimiométrica permite a determinação de estruturas mais estáveis, diferentes daquelas obtidas diretamente pela otimização de geometria. As diferenças de energia entre os confôrmeros avaliados para um mesmo dímero não foram maiores que 10 kcal mol⁻¹, sendo, em média, próximas a 4 kcal mol⁻¹ (Tabela 14).

Visando avaliar também a influência do nível de teoria e do conjunto de funções de base para a descrição estrutural dos confôrmeros, aqueles que apresentaram os menores valores de energia foram calculados nos níveis HF/6-31+G(2d), B3LYP/6-31G e B3LYP/6-31+G(2d) – denominados L2, L3 e L4, respectivamente. Os diferentes níveis de teoria utilizados não alteraram de maneira significativa as conformações analisadas. Em geral, podemos notar que os parâmetros torcionais obtidos no nível L3 (B3LYP/6-31G) apresentam o melhor acordo com os confôrmeros de menor energia, destacados em negrito na Tabela 13, principalmente para os dímeros do tipo α -O-4. Alguns desvios, tal como o observado para o dímero α -O-4_GH, devem-se à livre rotação do anel aromático em torno da ligação simples, permitindo dois pontos de estabilidade distantes 180° um do outro. Os níveis L2 e L4 (ambos considerando o conjunto de funções de base 6-31+G(2d)) apresentam valores de ângulos diedros para os confôrmeros mais estáveis mais próximos daqueles valores preditos via análise de BB (coluna BB – Tabela 13). Tais valores do modelo preditivo BB são obtidos (matematicamente) através da solução do seguinte sistema de equações:

$$\frac{\partial E}{\partial \omega_1} = \frac{\partial E}{\partial \omega_2} = \frac{\partial E}{\partial \omega_3} = \frac{\partial E}{\partial \omega_4} = 0 \quad (3.1)$$

Este sistema de derivadas parciais (Equação 3.1) em relação a cada uma das variáveis (ângulos torcionais) do modelo de predição da energia do sistema visa determinar os valores de cada um dos quatro ângulos diedros analisados em cada modelo que levem à minimização do valor da função (mínimo de energia).

Nota-se que a função de base utilizada nos cálculos desempenha um importante papel na descrição dos dímeros de lignina. Para os modelos β -O-4_HH e β -O-4_SS, foi possível perceber que os valores de ângulos diedros obtidos para os respectivos confômeros mais estáveis se aproxima do valor experimental na medida em que se utiliza o conjunto de funções de base 6-31+G(2d) (Tabela 15). Neste sentido, notamos que a predição via BB desempenha um importante papel preditivo. Os valores de ângulos diedros para os confômeros mais estáveis, via de regra, aproximam-se mais dos valores de BB à medida em que são tratados com os níveis L2 e L4. Além disso, vale ressaltar que apenas três dos doze dímeros estudados no nível L1 apresentam o confômero S1 – correspondente à estrutura otimizada inicial – como o mais estável, corroborando com a aplicabilidade deste método conformacional para este modelo. Alguns desvios observados se verificam devido à falta de ajuste de alguns modelos considerados e também a peculiaridades estruturais que podem permitir pontos estruturalmente equivalentes para descritores angulares distintos.

Tabela 13. Valores dos principais ângulos diedros para os dímeros de α -O-4 e β -O-4. Os confôrmeros mais estáveis apresentam-se destacados em negrito.

Diedros		Valores dos ângulos/°											
		S1	S2	S3	S4	S5	L1*	L2 [†]	L3 [†]	L4 [†]	BB [‡]		
α -O-4	GG	$\omega_2(\text{C}\gamma\text{-C}\beta\text{-C}\alpha\text{-O})$	47,4	75,9	47,4	47,4	47,4	47,4	50,5	48,3	49,3	56,4	
		$\omega_3(\text{C}\beta\text{-C}\alpha\text{-O-C4}')$	-163	-140	-163	-163	-163	-162	-164	-163	-163	-163	
	GH	$\omega_1(\text{C6-C1-C}\alpha\text{-C}\beta)$	91,8	92,7	117	91,9	91,9	91,8	91,5	91,8	84,3	91,8	
		$\omega_2(\text{C}\gamma\text{-C}\beta\text{-C}\alpha\text{-O})$	53,9	52,4	167	53,9	53,9	54,0	55,7	54,1	57,1	72,0	
	GS	$\omega_1(\text{C6-C1-C}\alpha\text{-C}\beta)$	144	-40,3	-40,3	-58,2	-96,1	144	-49,9	42,2	-55,0	144	
		$\omega_3(\text{C}\beta\text{-C}\alpha\text{-O-C4}')$	149	151	151	-98,6	151	149	-170	143	162	149	
	HH	$\omega_2(\text{C}\gamma\text{-C}\beta\text{-C}\alpha\text{-O})$	52,8	52,8	73,3	56,3	52,8	52,8	58,7	75,2	58,3	61,9	
		$\omega_3(\text{C}\beta\text{-C}\alpha\text{-O-C4}')$	-147	-147	-160	-154	-147	-147	-154	-158	-158	-142	
	HS	$\omega_2(\text{C}\gamma\text{-C}\beta\text{-C}\alpha\text{-O})$	46,5	46,5	77,5	77,5	46,5	46,5	48,8	47,7	49,1	46,5	
		$\omega_3(\text{C}\beta\text{-C}\alpha\text{-O-C4}')$	-163	-163	-58,0	-58,0	-163	-163	-165	-162	-163	-163	
	SS	$\omega_2(\text{C}\gamma\text{-C}\beta\text{-C}\alpha\text{-O})$	70,8	70,8	70,8	-157	179	70,8	-71,1	62,5	-62,1	70,8	
		$\omega_3(\text{C}\beta\text{-C}\alpha\text{-O-C4}')$	148	148	148	-9,19	-115	148	-141	-167	176	218	
	β -O-4	GG	$\omega_1(\text{C6-C1-C}\alpha\text{-C}\beta)$	-81,2	-81,2	-92,8	-108	-108	-81,2	-83,0	-75,3	-79,3	-81,2
			$\omega_3(\text{C}\gamma\text{-C}\beta\text{-O-C4}')$	93,7	93,7	122	97,4	97,4	93,7	88,0	-51,0	87,3	130
GH		$\omega_2(\text{C1-C}\alpha\text{-C}\beta\text{-C}\gamma)$	169	169	169	-164	-164	169	178	-162	173	169	
		$\omega_4(\text{C}\beta\text{-O-C4}'\text{-C3}')$	-134	-134	-134	-123	-123	-134	-123	-147	-152	-133	
GS		$\omega_2(\text{C1-C}\alpha\text{-C}\beta\text{-C}\gamma)$	168	168	168	168	-170	168	178	170	174	258	
		$\omega_3(\text{C}\gamma\text{-C}\beta\text{-O-C4}')$	84,0	84,0	84,0	84,0	128	84,0	77,7	58,2	80,5	93,0	
HH		$\omega_1(\text{C6-C1-C}\alpha\text{-C}\beta)$	-79,4	-79,4	-76,9	-76,7	-76,9	-79,4	-82,5	-80,0	-80,1	-71,4	
		$\omega_3(\text{C}\gamma\text{-C}\beta\text{-O-C4}')$	99,2	99,2	-16,9	-17,9	-16,9	99,2	91,4	118	76,0	99,2	
HS		$\omega_1(\text{C6-C1-C}\alpha\text{-C}\beta)$	-76,4	-76,4	-113	-111	-76,4	-76,4	-82,9	-0,85	-80,0	-67,4	
		$\omega_3(\text{C}\gamma\text{-C}\beta\text{-O-C4}')$	81,1	81,1	75,9	-115	81,1	81,1	75,9	58,1	76,0	108	
SS		$\omega_1(\text{C6-C1-C}\alpha\text{-C}\beta)$	-77,8	-77,8	-108	-77,8	-111	-77,8	-84,3	2,54	-80,0	-73,3	
		$\omega_3(\text{C}\gamma\text{-C}\beta\text{-O-C4}')$	81,1	81,1	-102	81,1	31,2	81,1	76,5	15,4	77,8	108	

*Valores correspondentes às estruturas otimizadas no nível HF/6-31G.

[†]Estrutura dos confôrmeros de menor energia (em negrito) nos níveis: L2 – HF/6-31+G(2d), L3 – B3LYP/6-31G e L4 – B3LYP/6-31+G(2d).

[‡]Valores dos ângulos diedros para o mínimo de energia apontado pelo modelo ajustado pela análise de BB. Os diedros de menor efeito são considerados no nível inferior (-1).

Tabela 14. Valores das variações de energia eletrônica em fase gás (HF/6-31G) para os dímeros de α -O-4 e β -O-4. Os valores são comparativos e, portanto, adota-se o valor zero para as estruturas mais estáveis.

Dímeros		$\Delta E_{\text{gás}}/\text{kcal.mol}^{-1}$					
		S1	S2	S3	S4	S5	L1*
α -O-4	GG	0,00	2,27	~0,00	~0,00	0,00	0,00
	GH	0,47	0,00	1,41	0,47	0,47	0,47
	GS	0,88	0,00	0,00	1,78	0,00	0,88
	HH	2,27	2,27	0,00	1,93	2,27	2,27
	HS	0,00	0,00	1,25	1,25	0,00	0,00
	SS	1,29	3,39	3,33	1,29	0,00	1,29
β -O-4	GG	3,90	3,90	2,52	0,00	0,00	3,90
	GH	2,99	2,99	2,99	0,00	0,00	2,99
	GS	3,75	3,75	3,75	3,75	0,00	3,75
	HH	0,00	0,00	2,17	2,39	2,17	0,00
	HS	3,90	3,90	0,00	10,5	3,90	3,90
	SS	3,67	3,67	8,79	3,67	0,00	3,67

*Valores correspondentes às estruturas otimizadas no nível HF/6-31G.

Tabela 15. Comparação entre alguns ângulos diedros dos confôrmeros de menor energia, da estrutura cristalográfica (Exp.) e de busca conformacional estocástica (SCS) para os modelos diméricos β -O-4_HH e β -O-4_SS. Todos os valores apresentados estão em graus ($^{\circ}$).

Diedro	β -O-4_HH					
	Exp. [*]	S1(L1)	S1 (L2)	S1 (L3)	S1 (L4)	SCS [†]
C α -C β -O-C4'	-173	-138	-145	-120	-129	-173
C1-C α -C β -C γ	178	178	-175	177	-177	-
C1-C α -C β -O	57	59	64	59	64	52
C β -O-C4'-C3'	-159	-128	-122	-152	-148	-170
Diedro	β -O-4_SS					
	Exp. [‡]	S5 (L1)	S5 (L2)	S5 (L3)	S5 (L4)	SCS [†]
C6-C1-C α -C β	114	70	96	-177	100	77
C1-C α -C β -O	71	73	65	66	64	-74
C6-C1-C α -O α	-123	-166	-142	127	-137	-
C α -C β -O-C4'	151	152	-161	138	-159	-138

^{*}(JOHANSSON et al., 1992)

[†](BESOMBES et al., 2003b)

[‡](STOMBERG; LUNDQUIST, 1989)

Os dímeros do tipo α -O-4 e β -O-4 contendo unidades monoméricas iguais se distinguem pelo tipo de *cross-link*, embora apresentem o mesmo número de átomos. Dessa forma, torna-se possível comparar a estabilidade desses dímeros (isômeros de posição) em função do tipo de ligação entre monômeros, levando em consideração os quatro diferentes níveis de teoria utilizados (L1, L2, L3 e L4). A Figura 28 demonstra que, via de regra, os dímeros isômeros apresentam maior estabilidade quando unidos por ligações do tipo α -O-4 do que β -O-4. Nota-se, entretanto, certa influência dos níveis de teoria e funções de base escolhidos para a descrição eletrônica. Para os dímeros do tipo GH, a estabilidade em função do tipo de *cross-link* fica atrelada ao tipo de tratamento teórico dado; o uso de um conjunto de funções de base difusas e de polarização (HF ou DFT) aponta para a maior estabilidade do dímero do tipo α -O-4. Entretanto, como a diferença de energia nos casos em que o dímero de β -O-4 é apontado como o mais estável é menor que 1 kcal.mol⁻¹, podemos considerar tal comportamento como um desvio causado pelo próprio nível de descrição do modelo.

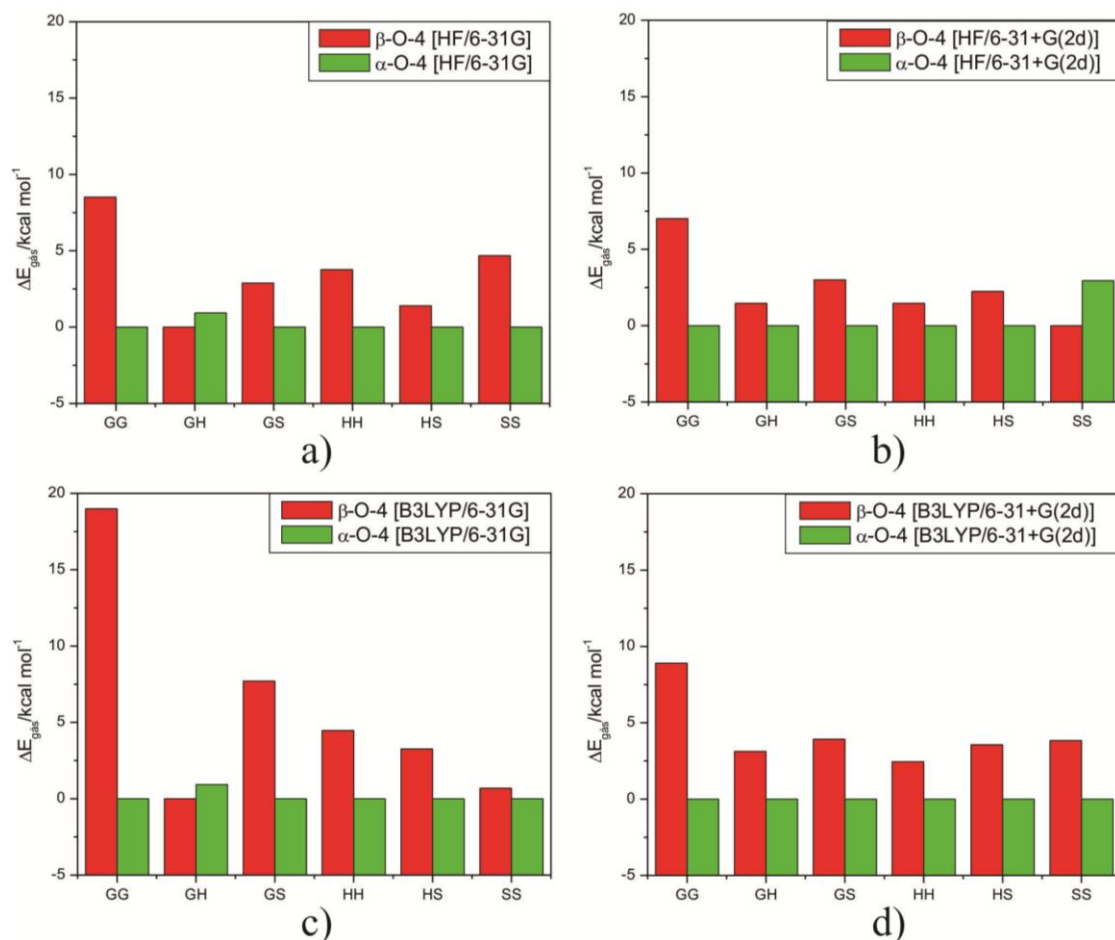


Figura 16. Variação das energias totais em fase gás para os dímeros de α -O-4 e β -O-4, considerando quatro diferentes níveis de teoria. Os valores foram comparados dois a dois, sendo atribuído valor “zero” à estrutura de menor energia.

Utilizando os dados conformacionais obtidos para os dímeros de lignina foi possível elaborar uma estrutura oligomérica maior (8 unidades monoméricas) seguindo os dados de composição da lignina natural expostos na Tabela 1 e baseado em uma estrutura oligomérica da literatura (SJÖSTRÖM, 1981). A estrutura otimizada do modelo no nível HF/6-31G pode ser vista na Figura 29. Os ângulos diedros encontrados foram 168° e -135° (ω_2 e ω_4 , respectivamente para a unidade β -O-4_GH), 178° (ω_1 para β -5'_GG), 131° (ω_1 para 3-5'_HS) e $-81,8^\circ$ e 100° (ω_1 e ω_3 , respectivamente para β -O-4_GG). Todos estes valores encontram-se em acordo com aqueles encontrados para os dímeros correspondentes. Logo, estruturas mais complexas podem ser obtidas utilizando dados conformacionais de modelos menores.

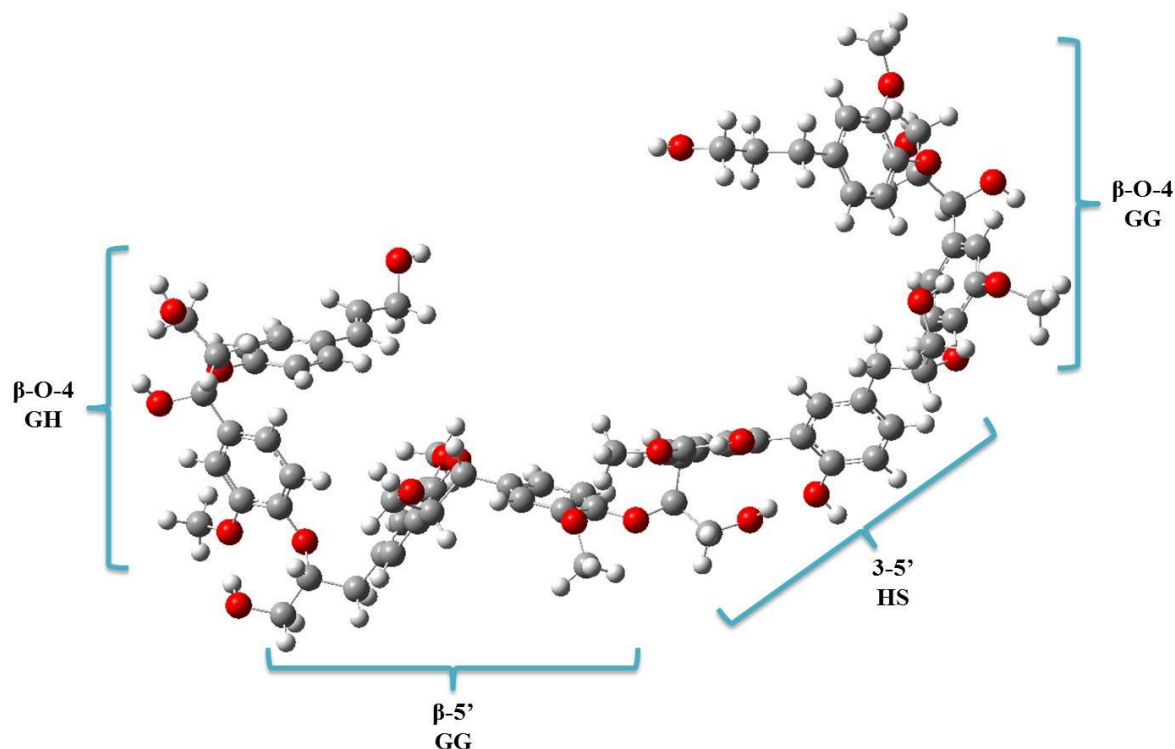


Figura 17. Estrutura otimizada (HF/6-31G) do modelo de um oligômero de lignina (oito unidades) obtido através dos blocos construtores estudados (dímeros).

3.1.3. MODELOS DE CELULOSE

A complexidade estrutural verificada para os modelos de lignina, em virtude das possibilidades de combinações envolvendo diferentes tipos de monômeros e *cross-link*, não se verifica para os modelos de celulose. Estes, mais simples, baseiam-na na união de um único monômero (D-glicose) via ligação glicosídica do tipo β -1,4 (VIËTOR et al., 2002; COCINERO et al., 2009; SHEN et al., 2009). Este fato contribui e facilita, sobremaneira, o estudo conformacional dos oligômeros desta substância.

O tratamento destes sistemas, entretanto, não é trivial do ponto de vista conformacional, uma vez que uma gama de ângulos diedros desempenha importante papel na estabilidade estrutural do referido polímero (SJÖSTRÖM, 1981; VIËTOR et al., 2002; ZHBANKOV, 2002; MAZEAU; HEUX, 2003; CHEN, 2004; CHEN et al., 2004; QUEYROY et al., 2004; TANAKA; OKAMURA, 2005; MAZEAU, 2005; COCINERO et al., 2009; FRENCH; JOHNSON, 2009; SHEN et al., 2009). Dessa forma, a estratégia aqui

utilizada se deu de maneira análoga àquela aplicada à análise dos modelos de lignina, utilizando pois, a ferramenta quimiométrica de Box-Behnken (BB) como artefato para a discriminação daqueles ângulos diedros de maior relevância para a estabilização dos oligômeros pré-otimizados no nível HF/6-31G (L1). Visando avaliar o efeito do tamanho do sistema para a estabilidade dos mesmos, foram considerados neste estudo quatro sistemas moleculares modelo: dímero (Cel_2), trímero (Cel_3), tetrâmero (Cel_4) e pentâmero (Cel_5) de celulose (Figura 30). Esta escolha visa averiguar o efeito da inclusão de cada uma das unidades glicosídicas na estabilidade do sistema molecular.

Após a fase de triagem dos principais ângulos diedros (utilizando a mesma metodologia estatística aplicada para os modelos de lignina – Seção 3.1.2), cálculos de SCAN (HF/6-31G) foram efetuados para os dois ângulos torcionais de maior importância para cada sistema trabalhado, gerando, desta forma, as PES – alvo das discussões seguintes.

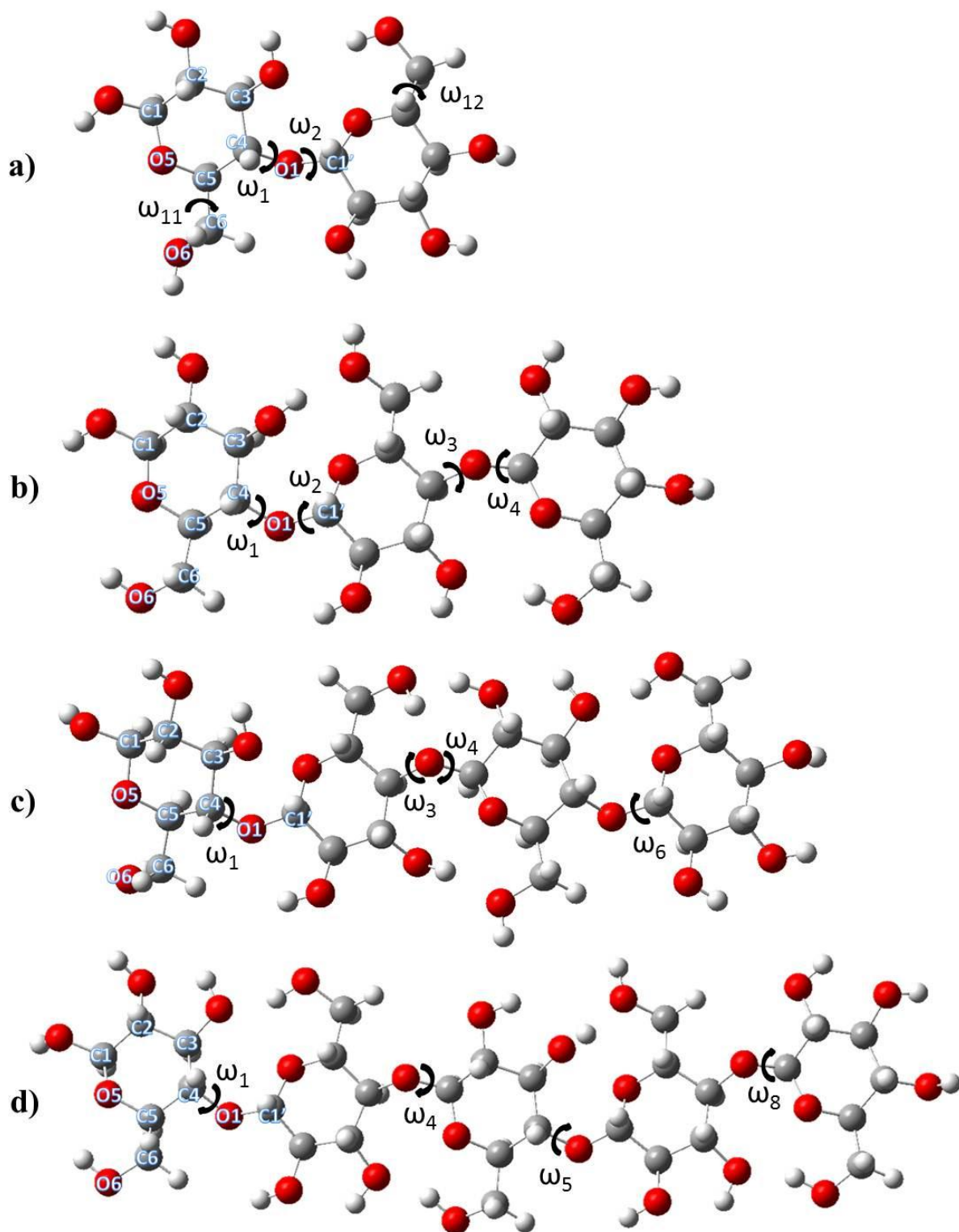


Figura 18. Estrutura dos modelos de celulose estudados. (a) Cel_2, (b) Cel_3, (c) Cel_4 e (d) Cel_5.

3.1.3.1. ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA

Conforme apresentado na Figura 30, foram estudados o dímero, trímero, tetrâmero e pentâmero de celulose. Esta escolha se deu em virtude da possibilidade de se avaliar a influência da adição de cada unidade glicosídica na estabilidade e na conformação dos oligômeros. A Tabela 16 enuncia os valores de cada um dos ângulos diedros considerados para cada modelo de acordo com a codificação do planejamento BB. A análise de SCAN rígido destes ângulos torcionais seguindo o planejamento BB permitiu o ajuste de um modelo matemático quadrático completo (Equação 2.1 – Seção 2.1.2) capaz de descrever a energia dos sistemas químicos em função da variação dos valores assumidos pelos ângulos diedros, tal qual descrito para os dímeros de lignina na Seção 3.1.2. Foram levados em consideração 25 confôrmeros para cada sistema químico para a determinação destes modelos matemáticos. As equações ajustadas, bem como os parâmetros estatísticos avaliados e os ângulos diedros de maior relevância para a descrição da energia dos modelos estudados, encontram-se dispostos na Tabela 17.

Os parâmetros de validação estatística (F_{reg} , R^2 e SW), via de regra, comprovam a validade das expressões matemáticas obtidas para um modelo descritivo. Todos os modelos de ajuste apresentam um valor de F_{reg} maior que o valor tabelado ($F_{\text{tab}(14,11),5\%} = 2,72$), fato que indica que as equações ajustadas apresentam um bom poder preditivo. O coeficiente de correlação (maior que 0,8 para todos os modelos matemáticos) também é indicador da validade das equações de predição. Para o teste de normalidade dos resíduos (SW), todavia, a equação ajustada para a correlação entre os ângulos torcionais e a energia do pentâmero de celulose (Cel_5) aponta para uma distribuição não-normal. Isto indica que os resíduos (diferenças entre os valores de energia observados para os confôrmeros e os valores de energia preditos pelos modelos matemáticos) não seguem uma distribuição normal. Este fato aponta para uma capacidade descritiva abaixo do ideal para o modelo matemático ajustado.

Tabela 16. Valores de ângulos diedros considerados na análise quimiométrica dos modelos de celulose (Cel) de acordo com a codificação dos níveis do planejamento BB. Os valores obtidos através da otimização inicial de geometria (HF/6-31G) correspondem aos valores codificados como -1.

Modelo	Diedro	Nível BB		
		-1	0	+1
Cel_2	ω_1	79,7	124,7	169,7
	ω_2	132,6	177,6	222,6
	ω_{11}	-164,2	-119,2	-74,2
	ω_{12}	178,6	223,6	268,6
Cel_3	ω_1	53,8	98,8	143,8
	ω_2	167,3	212,3	257,3
	ω_3	98,2	143,2	188,2
	ω_4	152,4	197,4	242,4
Cel_4	ω_1	39,8	84,8	129,8
	ω_3	79,8	124,8	169,8
	ω_4	141,9	186,9	231,9
	ω_6	163,4	208,4	253,4
Cel_5	ω_1	89,4	134,4	179,4
	ω_4	165,4	210,4	255,4
	ω_5	53,9	98,9	143,9
	ω_8	163,1	208,1	253,1

Tabela 17. Equações dos modelos ajustados para a descrição de energia (em Hartree) dos modelos de celulose em função dos ângulos diedros, bem como alguns parâmetros estatísticos utilizados para a validação dos mesmos (F_{reg} , R^2 e SW). Os diedros com maior influência para a energia também são descritos e seus respectivos coeficientes aparecem em negrito nas equações.

Modelo	Equação do modelo ajustado (Energia total) [†]	F_{reg}^*	R^2	SW	Diedros
Cel_2	$-1.215 + \mathbf{0,26}.\omega_1 - 0,05.\omega_2 + 0,23.\omega_{11} + \mathbf{0,30}.\omega_{12} - 0,02.\omega_1.\omega_2 + 0,04.\omega_1.\omega_{11} + 0,01.\omega_1.\omega_{12} + 0,05.\omega_2.\omega_{11} - 0,01.\omega_2.\omega_{12} + 0,01.\omega_{11}.\omega_{12} + 0,17.\omega_1^2 + 0,05.\omega_2^2 + 0,19.\omega_{11}^2 + 0,15.\omega_{12}^2$	22,10	0,963	0,953	ω_1 e ω_{12}
Cel_3	$-1.822 + \mathbf{0,20}.\omega_1 - 0,03.\omega_2 + \mathbf{0,36}.\omega_3 + 0,07.\omega_4 - 0,02.\omega_1.\omega_2 - 0,01.\omega_1.\omega_3 - 0,01.\omega_1.\omega_4 + 0,01.\omega_2.\omega_3 + 0,10.\omega_2.\omega_4 + 0,29.\omega_3.\omega_4 + 0,11.\omega_1^2 - 0,04.\omega_2^2 + 0,25.\omega_3^2 + 0,14.\omega_4^2$	3,57	0,806	0,937	ω_1 e ω_3
Cel_4	$-2.354 + \mathbf{0,24}.\omega_1 + \mathbf{0,87}.\omega_3 - 0,09.\omega_4 - 0,03.\omega_6 - 0,01.\omega_1.\omega_3 + 0,01.\omega_1.\omega_4 - 0,01.\omega_1.\omega_6 + 0,08.\omega_3.\omega_4 + 0,11.\omega_3.\omega_6 + 0,01.\omega_4.\omega_6 + 0,21.\omega_1^2 + 0,82.\omega_3^2 + 0,01.\omega_4^2 + 0,10.\omega_6^2$	15,82	0,949	0,930	ω_1 e ω_3
Cel_5	$-2.961 + \mathbf{0,32}.\omega_1 - 0,04.\omega_4 + \mathbf{0,26}.\omega_5 - 0,04.\omega_8 + 0,01.\omega_1.\omega_4 + 0,01.\omega_1.\omega_5 - 0,01.\omega_1.\omega_8 + 0,01.\omega_4.\omega_5 + 0,14.\omega_4.\omega_8 - 0,01.\omega_5.\omega_8 + 0,20.\omega_1^2 + 0,04.\omega_4^2 + 0,13.\omega_5^2 + 0,03.\omega_8^2$	15,37	0,947	0,834	ω_1 e ω_5

* $F_{tab(14,11),5\%} = 2,72$; † Os valores para $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ e ω_4 podem variar entre $\{\omega_i \in \mathbb{R} \mid \omega_i \in [-1,1]\}$.

Baseado nos modelos matemáticos descritivos e na Equação 2.6 (Seção 2.1.3), foram determinados os gráficos de Distribuição Normal dos Efeitos (DNE) para cada um dos modelos de celulose (Figura 31). Os ângulos torcionais que apresentaram maiores efeitos (mais afastados da reta ajustada em cada gráfico), são aqueles que apresentam a maior capacidade de influenciar a energia dos modelos de celulose analisados.

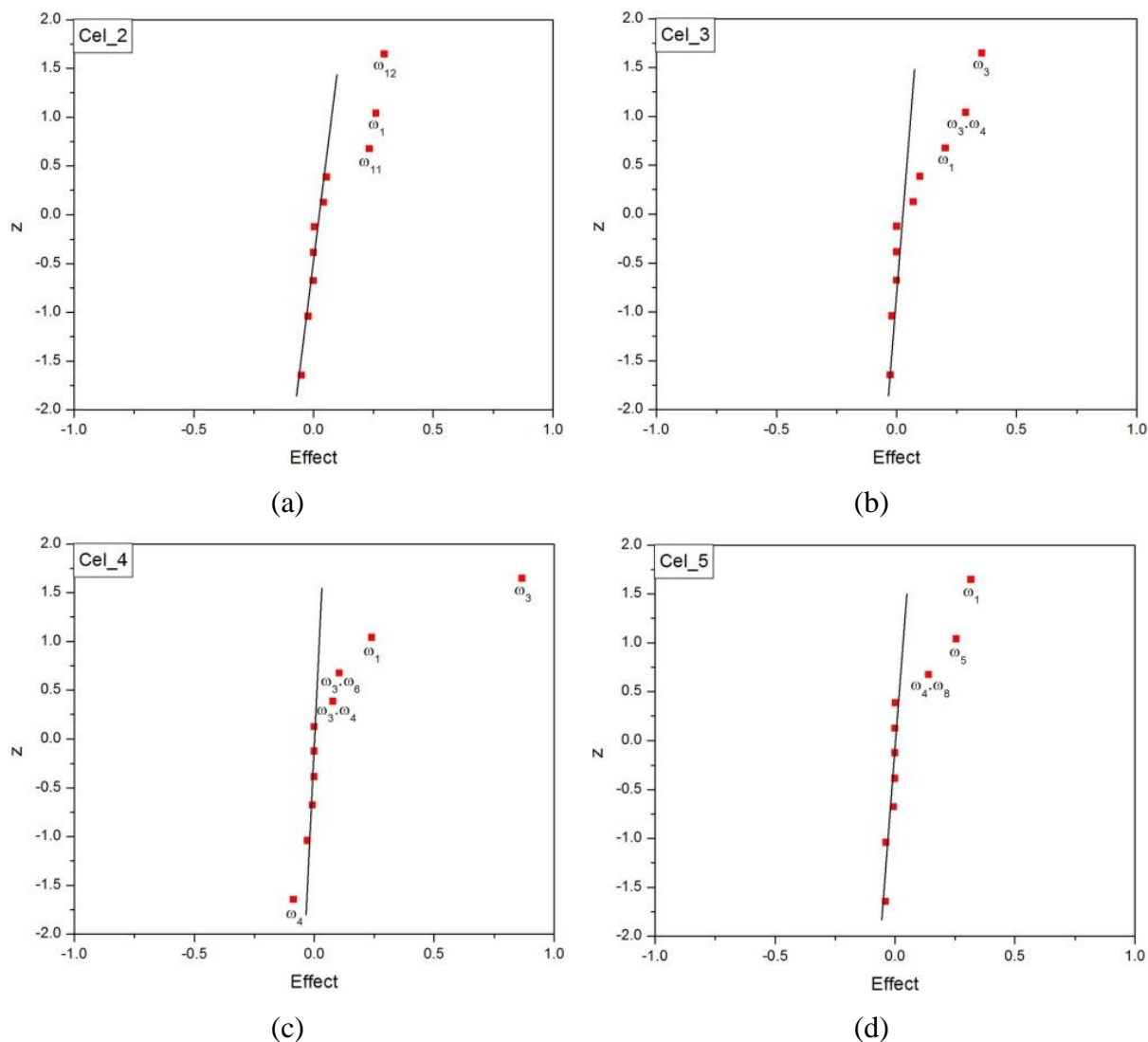


Figura 19. Gráficos de DNE para os modelos de celulose. As variáveis mais relevantes (com maior efeito) apresentam-se distantes da reta ajustada. (a) Cel_2; (b) Cel_3; (c) Cel_4; (d) Cel_5.

Para todos os modelos ajustados, nota-se que o diedro ω_1 (C3-C4-O1-C1') apresenta um efeito significativo para a descrição da energia dos sistemas químicos. Nos modelos matemáticos expostos na Tabela 17, percebe-se que os parâmetros de ajuste associados à variável ω_1 são todos positivos. Isto significa que o mesmo atua de maneira antagônica à estabilidade do sistema (aumenta o valor de energia previsto para o modelo) à medida que o nível da variável na codificação BB aumenta. Tal fato pode ser justificado por meio da repulsão gerada entre o hidrogênio em C4 e o carbono C3, em virtude da aplicação da

metodologia de SCAN rígido. Este foi aplicado neste trabalho devido ao fato de retratar energeticamente uma mudança pontual na estrutura do modelo químico considerado em função de uma variável (neste caso, o ângulo torcional), sem considerar contribuições advindas de outros descritores estruturais.

Nota-se também, que os diedros ω_3 e ω_5 (C3-C4-O1-C1') localizados na porção central das cadeias dos modelos contendo três (Cel_3), quatro (Cel_4) e cinco (Cel_5) unidades glicosídicas, respectivamente, apresentam um efeito pronunciado para a descrição da energia dos sistemas químicos. Nas equações, apresentadas na Tabela 17, pode-se perceber que os coeficientes do ajuste matemático relativos aos ângulos diedros em questão (ω_3 e ω_5), diminuem a estabilidade do sistema, à medida que seu valor codificado aumenta (comportamento antagônico), tal como verificado para ω_1 . Todavia, os valores dos coeficientes do modelo ajustado são, via de regra, maiores para ω_3 e ω_5 do que para ω_1 . Este fato corrobora com o comportamento esperado de que o efeito de diedros localizados na porção central da cadeia glicosídica, desempenham um maior peso na estabilização do sistema oligomérico, uma vez que pequenas alterações angulares, mobilizam diversos núcleos atômicos, fato verificado em menor grau para diedros glicosídicos localizados na borda de estruturas moleculares poliméricas. Além disso, vale salientar, que torções nas porções mediais dos modelos celulósicos, provocam a quebra de uma rede estabilizadora de ligações de hidrogênio, que diminuem a estabilidade do modelo (SIMON; SCHERAGA, 1988; MARECHAL, 2000).

Para o modelo dimérico (Cel_2) foi verificado que um ângulo torcional relacionado à cadeia lateral ($\omega_{12[\text{Cel}_2]} = \text{C4}'\text{-C5}'\text{-C6}'\text{-O6}'$ – Figura 30a) se apresenta como um daqueles que desempenham maior efeito. O gráfico de DNE apresentado na Figura 31a demonstra que os dois ângulos diedros relacionados às cadeias laterais ($\omega_{11[\text{Cel}_2]} = \text{C4}\text{-C5}\text{-C6}\text{-O6}$ e $\omega_{12[\text{Cel}_2]} = \text{C4}'\text{-C5}'\text{-C6}'\text{-O6}'$) possuem significativa influência na descrição da energia do sistema. Esta constatação se deve ao fato de que as ligações de hidrogênio envolvendo a hidroxila em C6 e as hidroxilas em C2 e C3 de unidades glicosídicas vizinhas gerarem uma estabilização substancial do sistema molecular celulósico.

O planejamento BB, entre outras vantagens, permite que sejam avaliadas as possíveis interações entre as variáveis analisadas no modelo. Neste caso específico, o que se avalia é o grau de interferência que a variação de um dos diedros provoca em outro; efeito não disponível utilizando-se de métodos univariacionais convencionais. Para os modelos contendo mais de três unidades glicosídicas (Cel_3, Cel_4 e Cel_5), nota-se que os principais efeitos de

interação envolvem ângulos torcionais que se localizam na borda do modelo químico com outro relativo à porção interna do oligômero ($\omega_3.\omega_4$ – Cel_3; $\omega_3.\omega_4$ e $\omega_3.\omega_6$ – Cel_4; $\omega_4.\omega_8$ – Cel_5). Tal fato indica a importância da escolha do modelo levando em consideração a influência das unidades glicosídicas terminais sobre a estabilidade do modelo. Todavia, os valores dos efeitos de interação são menores que o dos efeitos dos diedros mais representativos isolados. Isto indica que as interações desempenham um papel secundário na estabilização dos sistemas químicos estudados.

3.1.3.2. ANÁLISE QUANTO-MECÂNICA

De posse dos ângulos diedros selecionados como principais na etapa anterior (Tabela 17), o cálculo de SCAN rígido (HF/6-31G) das estruturas otimizadas dos oligômeros, considerando a rotação apenas dos ângulos selecionados como mais importantes, foi implementado considerando 10 rotações de 36° para cada um, gerando um total de 121 confôrmeros para cada modelo molecular de celulose (Figura 30). Os dois ângulos de menor efeito para a energia total dos modelos foram mantidos constantes em seu valor oriundo da otimização inicial (nível -1 no planejamento BB) durante os cálculos desta etapa. Os mapas de contorno das PES obtidos para todos os modelos celulósicos apresentam-se na Figura 32. Nas PES, percebe-se a existência de cinco pontos enumerados de 1 a 5. Estes correspondem aos confôrmeros de menos energia (S1, S2, S3, S4 e S5 – Figura 33) obtidos para cada sistema químico analisado. As estruturas de tais confôrmeros foram então otimizadas no nível HF/6-31G (L1), correspondente ao nível utilizado para a otimização das estruturas iniciais dos modelos, bem como em três outros diferentes níveis de teoria, conforme efetuado para os modelos de lignina: HF/6-31+G(2d), B3LYP/6-31G e B3LYP/6-31+G(2d) – níveis denominados L2, L3 e L4, respectivamente. Os parâmetros estruturais relativos aos diedros selecionados para a etapa final de análise conformacional apresentam-se na Tabela 18 para os quatro níveis de teoria. Na Tabela 19 encontram-se os valores de energia relativa entre os confôrmeros dos modelos celulósicos em fase gás ($\Delta E_{\text{gás}}$) para o nível L1.

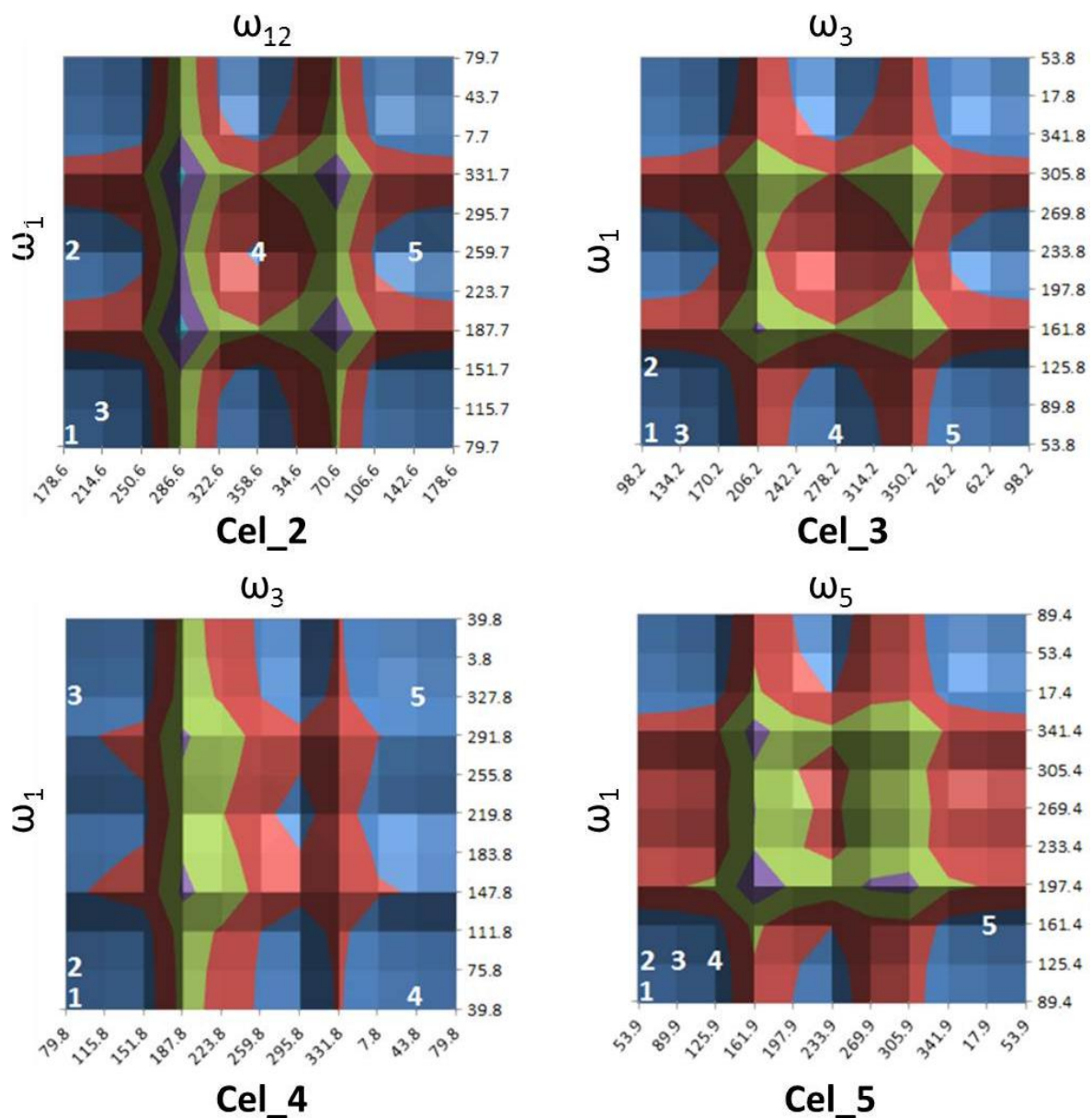


Figura 20. Mapas de contorno das PES para os modelos de celulose. Os pontos numerados correspondem aos cinco conformêros de menor energia. Regiões em azul: baixos valores de energia; bordeaux: valores de energia medianos; verde: altos valores de energia.

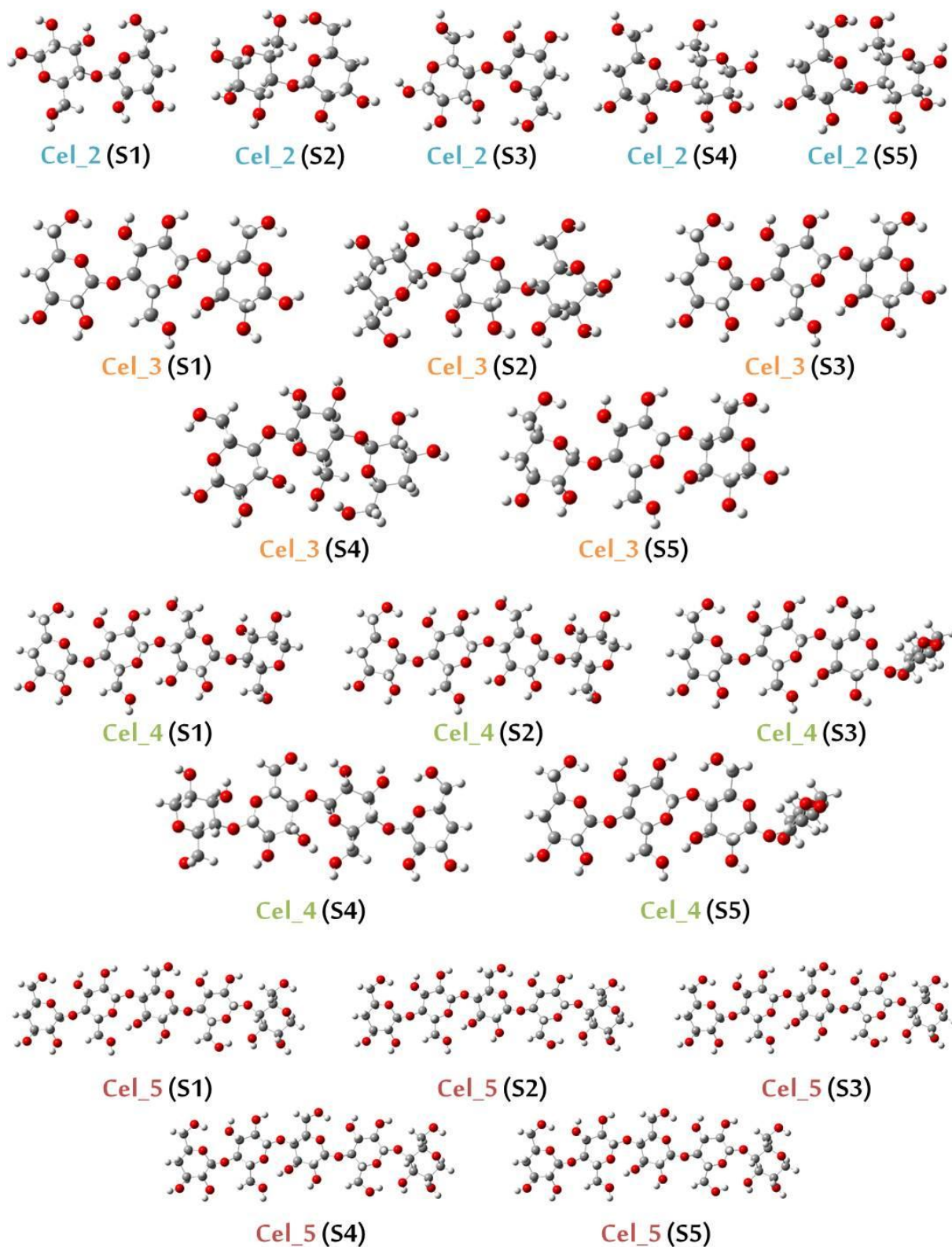


Figura 21. Estruturas otimizadas no nível L1 (HF/6-31G) dos conformeros de celulose enumerados para cada modelo de acordo com as PES (Figura 20).

Tabela 18. Valores dos principais ângulos diedros para os modelos de celulose. Os confôrmeros mais estáveis apresentam-se destacados em negrito.

Diedro	Valores dos ângulos diedros/°										
	S1	S2	S3	S4	S5	L1*	L2 [†]	L3 [†]	L4 [†]	BB [‡]	
Cel_2	ω_1	79,7	-73,0	108	-70,4	-73,0	79,9	-70,1	-66,7	-70,1	95,3
	ω_{12}	179	-176	179	-64,1	-176	179	-173	-178	-174	179
Cel_3	ω_1	53,8	119	53,8	51,4	54,0	53,8	132	121	134	61,3
	ω_3	98,2	80,8	98,1	-71,1	82,5	98,2	111	90,2	99,1	98,2
Cel_4	ω_1	76,7	76,7	-30,0	50,9	-30,0	39,8	61,2	59,7	49,8	59,2
	ω_3	89,3	89,3	53,7	55,8	53,7	79,8	82,3	82,3	87,5	88,1
Cel_5	ω_1	106	106	106	106	106	89,4	118	101	112	98,5
	ω_5	68,1	68,1	68,1	68,1	68,0	53,9	73,2	71,8	77,9	54,0

*Valores correspondentes às estruturas otimizadas no nível HF/6-31G (L1).

[†]Estrutura dos confôrmeros de menor energia (em negrito) nos níveis: L2 – HF/6-31+G(2d), L3 – B3LYP/6-31G e L4 – B3LYP/6-31+G(2d).

[‡]Valores dos ângulos diedros para o mínimo de energia apontado pelo modelo ajustado pela análise de BB. Os diedros de menor efeito são considerados no nível inferior (-1).

Tabela 19. Valores das variações de energia eletrônica em fase gás (HF/6-31G) para os modelos de celulose.

Dímeros	$\Delta E_{\text{gas}}/\text{kcal mol}^{-1}$					
	S1	S2	S3	S4	S5	L1*
Cel_2	~0,00	-0,45	~0,00	4,50	-0,45	0,00
Cel_3	~0,00	-2,40	~0,00	4,33	0,07	0,00
Cel_4	-0,05	-0,05	4,85	4,53	4,84	0,00
Cel_5	0,00	0,00	0,00	~0,00	0,00	0,00

*Valores correspondentes às estruturas otimizadas no nível HF/6-31G.

Nota-se pela análise dos valores dos ângulos torcionais selecionados para os modelos, que os valores encontrados para a otimização de geometria inicial (L1) não convergem para aqueles determinados para os confôrmeros de menor energia na maioria dos casos. Entretanto, para os ângulos torcionais que apresentam maior efeito dentre cada par analisado em cada modelo (ω_{12} – Cel_2, ω_3 – Cel_3, ω_3 – Cel_4 e ω_1 – Cel_5 – Figura 31) verifica-se que os valores dos diedros encontrados para os confôrmeros mais estáveis (em negrito, Tabela 18) se aproximam bastante do valor predito pelo modelo quimiométrico (BB). Além disso, podemos perceber um bom acordo entre os valores diedrais obtidos para a otimização inicial dos modelos (L1) e aqueles oriundos da predição quimiométrica (BB). Essa constatação corrobora para a validação do método de análise conformacional aqui proposto, sendo mais eficaz a predição, quanto maior for o efeito do diedro analisado. Em alguns casos – como observado para o modelo Cel_5 – os valores encontrados para os ângulos ω_1 e ω_5 ($98,5^\circ$ e $54,0^\circ$, respectivamente) de acordo com a predição BB, não correspondem àquele verificados para o confôrmero mais estável (S2, no caso). Todavia, os valores obtidos através do modelo matemático BB superam aqueles esperados pela otimização inicial (L1).

A re-otimização dos confôrmeros mais estáveis em diferentes níveis de teoria não propiciou, de modo geral, grandes alterações nos valores dos ângulos torcionais em relação aos valores originais (L1) dos mesmos. O uso de um conjunto de funções de base mais robusto (L2 e L4 – 6-31+G(2d)) propiciou um melhor acordo entre os valores diedrais calculados para alguns confôrmeros e os valores experimentais para a celulose constantes na literatura (SIMON; SCHERAGA, 1988; NISHIYAMA et al., 2002). A comparação entre os valores dos ângulos torcionais calculados para os confôrmeros dos modelos de celulose e os valores experimentais, encontram-se na Tabela 20.

Para os valores de energias totais em fase gás calculados em função da estrutura mais estável ($\Delta E_{\text{gás}}$) no nível L1 (Tabela 19), nota-se que alguns confôrmeros são energeticamente equivalentes. Para todos os modelos estudados, verificou-se uma maior estabilidade dos confôrmeros S2 frente à estrutura inicialmente otimizada (L1). Esse fato aponta para a possibilidade de que a otimização de geometria inicial (L1) para as estruturas modelo possa ter, tão somente, encontrado uma estrutura correspondente a um mínimo local de energia na PES. Para alguns modelos de celulose percebe-se também a existência de confôrmeros energeticamente degenerados.

Tabela 20. Comparação entre os valores de alguns ângulos diedros obtidos para os confôrmeros de celulose mais estáveis em diferente níveis de teoria (L1, L2, L3 e L4) e valores experimentais oriundos de análise de cristalografia de raios-X de celulose (NISHIYAMA et al., 2002).

Modelos celulósicos		Ângulos torcionais/°				
		ϕ^a	ψ^b	ω^c	ω^d	τ^e
Cel_2 (S2)	L1	-80,2	53,0	69,7	-171	122
	L2	-85,3	57,4	73,6	-166	121
	L3	-77,3	59,5	74,0	-168	119
	L4	-84,2	57,3	74,2	-165	120
Cel_3 (S2)	L1	-111/59,0	-141	61,4	-179	122
	L2	-71,3	-119	62,0	-177	118
	L3	-89,0/60,3	-135	62,9	-177	119
	L4	-76,0	-124	63,1	-176	118
Cel_4 (S2)	L1	-98,1	-153	92,1	-148	122
	L2	-91,1	-154	88,3	-150	120
	L3	-91,1	-162	91,5	-149	119
	L4	-93,2	-157	89,3	-149	118
Cel_5 (S2)	L1	-84,0	-147	58,1	178	122
	L2	-81,8	-136	58,2	179	119
	L3	-83,7	-149	58,4	178	118
	L4	-84,8	-142	59,0	180	118
Raio-X	I α origem [‡]	-98,0	-138	167	-75,0	113 [†]
	I α centro [‡]	-99,0	-140	166	-74,0	
	I β origem [‡]	-98,5	-142	170	-70,0	
	I β centro [‡]	-88,7	-147	158	-83,0	

^a ϕ : O5-C1-O1-C4'; ^b ψ : C1-O1-C4'-C5'; ^c ω : O5-C5-C6-O6; ^d ω' : C4-C5-C6-O6; ^e τ : C1-O1-C4'.

[†] (SIMON; SCHERAGA, 1988)

[‡] Os dados se referem a dois tipos cristalinos de celulose (I α e I β) tomados para cadeias longas (cuja a análise privilegia as unidades glicosídicas do centro das cadeias celulósicas) e para cadeias curtas (cuja a análise favorece a descrição de unidades glicosídicas na origem das cadeias celulósicas).

Os dados relativos aos confôrmeros de menor energia obtidos para os modelos de celulose foram comparados àqueles experimentais disponíveis para a celulose (Tabela 20). Os principais ângulos torcionais glicosídicos – $\varphi(\text{O5-C1-O1-C4}')$ e $\psi(\text{C1-O1-C4}'\text{-C5}')$ – calculados para os confôrmeros de celulose em diferentes níveis de teoria apresentam-se em acordo com os dados cristalográficos. Para o modelo dimérico (Cel_2), todavia, isto não se verifica. Os ângulos diedros relacionados à cadeia lateral das unidades glicosídicas – $\omega(\text{O5-C5-C6-O6})$ e $\omega'(\text{C4-C5-C6-O6})$, não apresentam um bom acordo com os valores experimentais. Tal fato se justifica, uma vez que nos modelos teóricos utilizados os efeitos de matriz são desconsiderados, em detrimento à aproximação unimolecular em fase gás. Como os valores de diedros relacionados às cadeias laterais glicosídicas desempenham importante papel na rede de ligações de hidrogênio intra e intercadeia, o desacordo observado para ω e ω' é justificado. A mesma justifica atrelada às restrições do modelo cabe para o pequeno desvio observado entre o valor experimental para o ângulo glicosídico $\tau(\text{C1-O1-C4}')$ e os valores obtidos para os modelos teóricos.

3.1.4. MODELOS DE QUITINA E QUITOSANA

A quitina e a quitosana, de maneira análoga à celulose, constituem-se em polímeros naturais formados por um único monômero: D-glicosamina (unidade monomérica da quitosana) e N-acetil-D-glicosamina (unidade monomérica da quitina) (KHOUSHAB; YAMABHAI, 2010). Este fato reduz a complexidade inerente às análises conformacionais de sistemas mais complexos e permite que seja aplicado um planejamento sequencial quântico-quimiométrico-quântico semelhante àquele adotado para a celulose na Seção 3.1.3 deste material (CASTILHO-ALMEIDA et al., 2013).

Os modelos de quitina (Figura 34a-c) e quitosana (Figura 35a-c) estudados contemplam dímeros (Cti_2 e Cto_2), tetrâmeros (Cti_4 e Cto_4) e hexâmeros (Cti_6 e Cto_6) destas substâncias. Os ângulos diedros selecionados para a análise conformacional privilegiam, via de regra, as ligações do tipo β -1,4. Os dímeros de quitina e quitosana, no entanto, foram avaliados considerando também os ângulos torcionais envolvidos nas ligações com as cadeias laterais de N-acetil (Cti_2 – ω_{11} e $\omega_{12} = \text{C1-C2-N2-C7}$) e $-\text{CH}_2\text{OH}$ (Cto_2 – ω_{11} e $\omega_{12} = \text{O5-C5-C6-O6}$).

Após a fase de triagem dos principais ângulos diedros (utilizando a mesma metodologia estatística aplicada para os modelos de lignina e celulose – Seção 3.1.2 e 3.1.3), cálculos de SCAN (HF/6-31G) foram efetuados para os dois ângulos torcionais de maior importância para cada sistema trabalhado, gerando, desta forma, algumas PES – alvo das discussões seguintes.

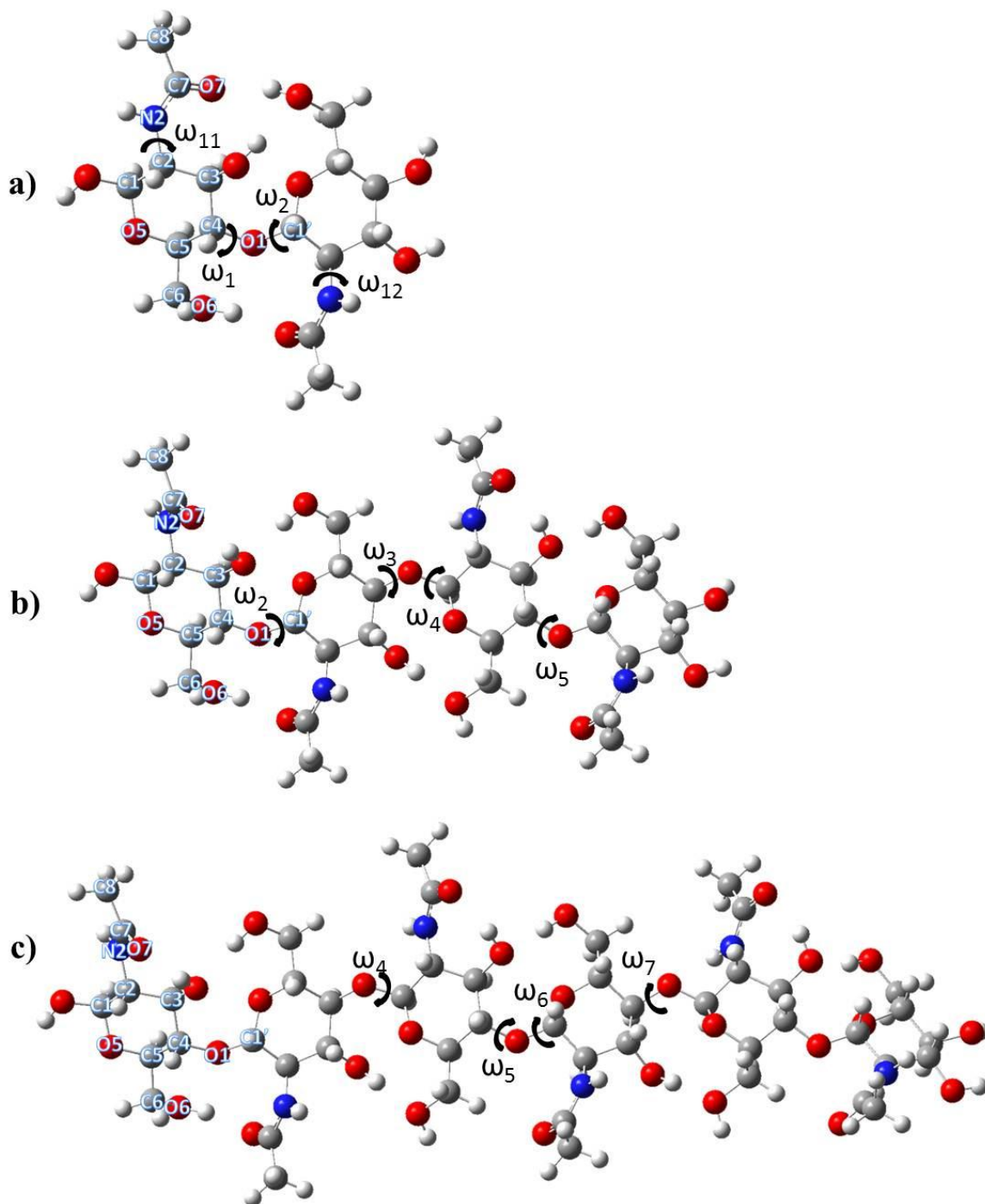


Figura 22. Estrutura dos modelos de quitina estudados. (a) Cti_2, (b) Cti_4 e (c) Cti_6.

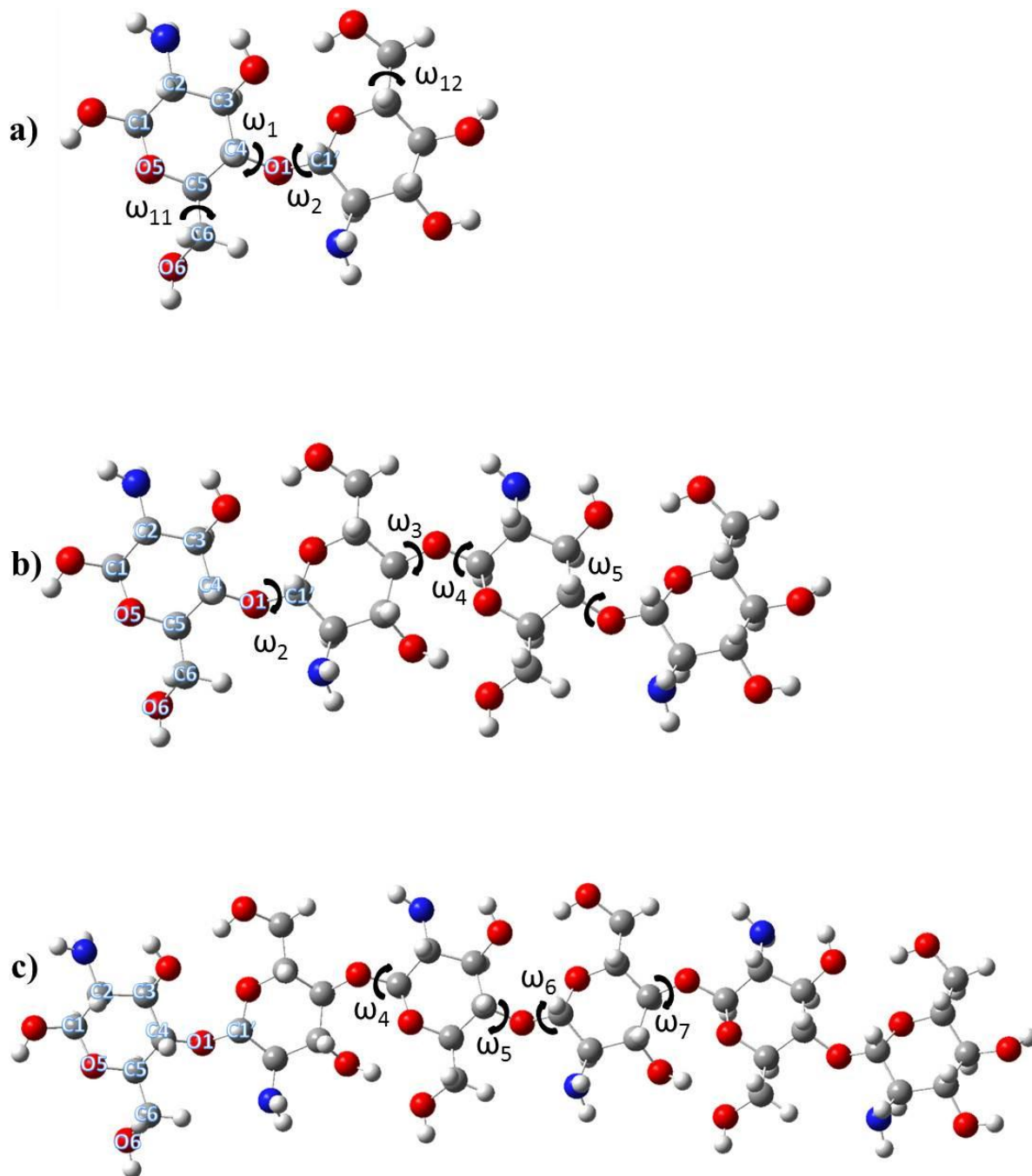


Figura 23. Estrutura dos modelos de quitosana estudados. (a) Cto_2, (b) Cto_4 e (c) Cto_6.

3.1.4.1. ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA

Os sistemas modelo de quitina e quitosana (Figuras 34 e 35) foram inicialmente avaliados em três diferentes níveis (-1, 0 e +1), conforme a metodologia BB aplicada aos

modelos celulósicos. A Tabela 21 aponta os valores de ângulos diedros tomados em cada nível da análise BB. A análise de SCAN rígido destes ângulos torcionais seguindo o planejamento BB permitiu o ajuste de um modelo matemático quadrático completo (Equação 2.1 – Seção 2.1.2) capaz de descrever a energia dos sistemas químicos em função da variação dos valores assumidos pelos ângulos diedros. Foram levados em consideração 25 confôrmeros para cada sistema modelo de quitina e quitosana para a determinação destas equações matemáticas. Estes modelos de ajuste, bem como os parâmetros estatísticos avaliados e os ângulos diedros de maior relevância para a descrição da energia dos modelos, encontram-se na Tabela 22.

Tabela 21. Valores de ângulos diedros considerados na análise quimiométrica dos modelos de quitina (Cti) e quitosana (Cto) de acordo com a codificação dos níveis do planejamento BB. Os valores obtidos através da otimização inicial de geometria (HF/6-31G) correspondem aos valores codificados como -1.

Modelo	Diedro	Nível BB		
		-1	0	+1
Cti_2	ω_1	166.7	211.7	256.7
	ω_2	167.0	212.0	257.0
	ω_{11}	-107.2	-62.2	-17.2
	ω_{12}	97.2	142.2	187.2
Cti_4	ω_2	162.6	207.6	252.6
	ω_3	178.3	223.3	268.3
	ω_4	-79.3	-34.3	10.7
	ω_5	176.6	221.6	266.6
Cti_6	ω_4	-79.2	-34.2	10.2
	ω_5	175.6	220.6	265.6
	ω_6	161.3	206.3	251.3
	ω_7	178.7	223.7	268.7
Cto_2	ω_1	-158.1	-113.1	-68.1
	ω_2	147.8	192.8	237.8
	ω_{11}	74.8	119.8	164.8
	ω_{12}	59.6	104.6	149.6
Cto_4	ω_2	147.8	192.8	237.8
	ω_3	-174.0	-129.0	-84.0
	ω_4	162.2	207.2	252.2
	ω_5	-154.9	-109.9	-64.9
Cto_6	ω_4	-81.6	-36.6	8.4
	ω_5	-155.3	-110.3	-65.3
	ω_6	149.7	194.7	239.7
	ω_7	-172.7	-127.7	-82.7

Tabela 22. Equações dos modelos ajustados para a descrição de energia (em Hartree) dos modelos de quitina (Cti) e quitosana (Cto) em função dos ângulos diedros, bem como alguns parâmetros estatísticos utilizados para a validação dos mesmos (F_{reg} , R^2 e SW). Os diedros com maior influência para a energia também são descritos e seus respectivos coeficientes aparecem em negrito nas equações.

Modelo	Equação do modelo ajustado (Energia total)	F_{reg}^*	R^2	SW	Diedros
Cti_2	$-1.546 + 0,01.\omega_1 + \mathbf{6,18}.\omega_2 + 0,05.\omega_{11} + \mathbf{0,08}.\omega_{12} - 0,01.\omega_1.\omega_2 - 0,01.\omega_1.\omega_{11} - 0,01.\omega_1.\omega_{12} - 0,01.\omega_2.\omega_{11} + 0,02.\omega_2.\omega_{12} + 0,01.\omega_{11}.\omega_{12} - 0,01.\omega_1^2 - 1,35.\omega_2^2 + 0,03.\omega_{11}^2 + 0,07.\omega_{12}^2$	262.849	0,999	0,969	ω_2 e ω_{12}
Cti_4	$-3.024 + \mathbf{7,13}.\omega_2 - \mathbf{0,56}.\omega_3 + 0,42.\omega_4 - 0,55.\omega_5 + 0,03.\omega_2.\omega_3 + 0,01.\omega_2.\omega_4 + 0,01.\omega_2.\omega_5 - 0,01.\omega_3.\omega_4 + 1,68.\omega_3.\omega_5 - 0,01.\omega_4.\omega_5 - 0,68.\omega_2^2 + 0,56.\omega_3^2 - 0,14.\omega_4^2 + 0,57.\omega_5^2$	29,45	0,972	0,843	ω_2 e ω_3
Cti_6	$-4.502 + \mathbf{0,02}.\omega_4 + 0,01.\omega_5 + \mathbf{7,37}.\omega_6 - 0,02.\omega_7 - 0,01.\omega_4.\omega_5 - 0,01.\omega_4.\omega_6 + 0,03.\omega_4.\omega_7 - 0,01.\omega_5.\omega_6 - 0,02.\omega_5.\omega_7 + 0,01.\omega_6.\omega_7 - 0,06.\omega_4^2 - 0,01.\omega_5^2 - 0,21.\omega_6^2 + 0,01.\omega_7^2$	35.050	0,999	0,984	ω_4 e ω_6
Cto_2	$-1.242 + 0,01.\omega_1 + \mathbf{6,56}.\omega_2 + \mathbf{0,25}.\omega_{11} + 0,24.\omega_{12} - 0,01.\omega_1.\omega_2 + 0,02.\omega_1.\omega_{11} + 0,09.\omega_1.\omega_{12} - 0,02.\omega_2.\omega_{11} - 0,04.\omega_2.\omega_{12} - 0,01.\omega_{11}.\omega_{12} + 0,07.\omega_1^2 - 1,38.\omega_2^2 + 0,13.\omega_{11}^2 + 0,19.\omega_{12}^2$	6.299	0,999	0,921	ω_2 e ω_{11}
Cto_4	$-2.412 + \mathbf{6,72}.\omega_2 - 0,46.\omega_3 + \mathbf{6,62}.\omega_4 - 0,43.\omega_5 + 0,02.\omega_2.\omega_3 - 0,01.\omega_2.\omega_4 - 0,01.\omega_2.\omega_5 + 0,01.\omega_3.\omega_4 + 1,40.\omega_3.\omega_5 - 0,01.\omega_4.\omega_5 - 1,32.\omega_2^2 + 0,48.\omega_3^2 + 0,89.\omega_4^2 + 0,50.\omega_5^2$	71,08	0,988	0,670	ω_2 e ω_4
Cto_6	$-3.592 + 0,02.\omega_4 + \mathbf{0,04}.\omega_5 + \mathbf{6,53}.\omega_6 + 0,01.\omega_7 - 0,01.\omega_4.\omega_5 - 0,01.\omega_4.\omega_6 - 0,01.\omega_4.\omega_7 - 0,01.\omega_5.\omega_6 - 0,01.\omega_5.\omega_7 + 0,02.\omega_6.\omega_7 - 0,05.\omega_4^2 + 0,03.\omega_5^2 - 1,02.\omega_6^2 + 0,02.\omega_7^2$	58.168	0,999	0,959	ω_5 e ω_6

* $F_{tab(14,11),5\%} = 2,72$; † Os valores para ω_1 , ω_2 , ω_3 e ω_4 podem variar entre $\{\omega_i \in \mathbb{R} \mid \omega_i \in [-1,1]\}$.

Os parâmetros de validação estatística (F_{reg} , R^2 e SW), via de regra, comprovam a validade das expressões matemáticas obtidas para os modelos descritivos. Todos os modelos de ajuste apresentam um valor de F_{reg} bem maior que o valor tabelado ($F_{tab(14,11),5\%} = 2,72$). Isto indica que as equações ajustadas apresentam um excelente poder preditivo, uma vez que quanto maior o valor de F_{reg} comparado ao valor tabelado F_{tab} , maior o poder de descrição do sistema analisado. O coeficiente de correlação (maior que 0,970 para todos os modelos matemáticos) também é um indício de boa correlação do ajuste quadrático das equações de predição. Para o teste de normalidade dos resíduos (SW), todavia, a equação ajustada para a

correlação entre os ângulos torcionais e a energia dos tetrâmeros de quitina e quitosana (Cti_4 e Cto_4) aponta para uma distribuição não-normal. Isto indica que os resíduos (diferenças entre os valores de energia observados para os confôrmeros e os valores de energia preditos pelos modelos matemáticos) não seguem uma distribuição normal. Este fato aponta para uma capacidade descritiva abaixo do ideal para os modelos matemáticos ajustados para a descrição da energia dos tetrâmeros. Interessante notar que para tais modelos mesmo os valores de F_{reg} e R^2 não se mostram tão bons quanto para os demais modelos ajustados para os outros oligômeros.

Baseado nos modelos matemáticos descritivos e na Equação 2.6 (Seção 2.1.3) foram determinados os gráficos de Distribuição Normal dos Efeitos (DNE) para cada um dos modelos de quitina e quitosana (Figura 35). Os ângulos torcionais que apresentaram maiores efeitos (mais afastados da reta ajustada em cada gráfico), em outras palavras, são aqueles que apresentam a maior capacidade de influenciar a energia dos modelos de celulose analisados.

Nota-se, primeiramente, que os ângulos torcionais que apresentaram os maiores efeitos para a descrição estrutural são exatamente os mesmos para modelos contendo o mesmo número de unidades glicosídicas. Isto se configura como um indicativo de que o substituinte em C2 (-NH₂ ou -NH(C=O)CH₃) não provoca nenhuma diferença significativa na determinação dos principais diedros. Além disso, é interessante notar, pela análise da Figura 36, que para os modelos moleculares cujos ajustes matemáticos se mostraram melhores (Cti_2, Cto_2, Cti_6 e Cto_6), apenas um ângulo diedro apresenta um efeito pronunciado na descrição da energia dos modelos.

Para os dímeros de quitina e quitosana, o ângulo diedro glicosídico ω_2 (C4-O1-C1'-C2') desempenha o principal efeito na análise conformacional proposta. O efeito diminuto verificado para os ângulos torcionais associados às cadeias laterais nestes dímeros (ω_{11} e ω_{12}) – sendo o efeito muito menos significativo em Cti_2 – nos leva a considerar que, o tamanho da cadeia lateral -NH(C=O)CH₃ leva a maiores graus de liberdade, o que faz que o diedro associado a rotação deste grupo desempenhe um menor peso para a manutenção da rede de ligações de hidrogênio intraestrutural, do que aquele associado à cadeia lateral glicosídica (-CH₂OH), conforme verificado para o dímero de celulose (Cel_2).

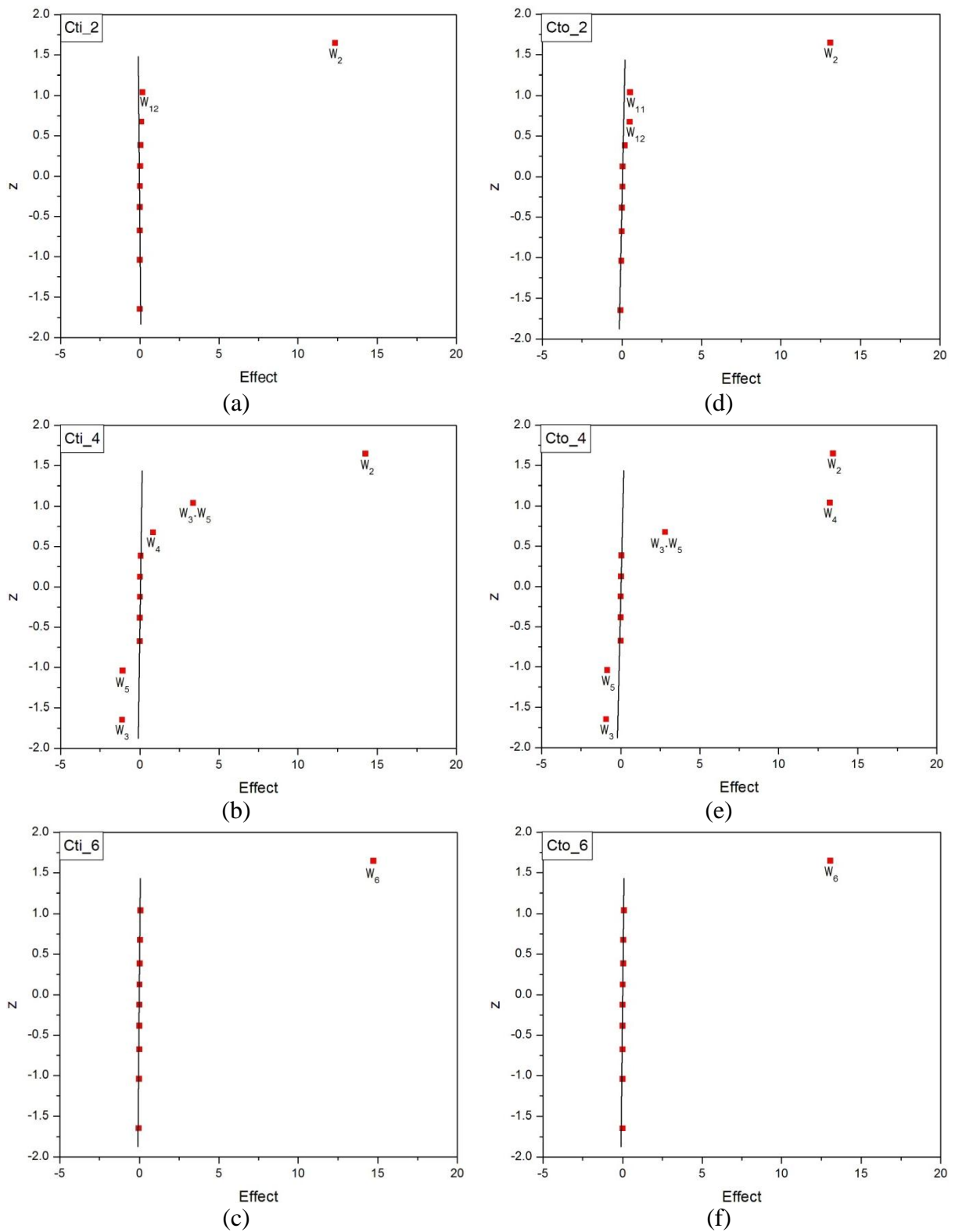


Figura 24. Gráficos de DNE para os modelos de quitina e quitosana. As variáveis mais relevantes (com maior efeito) apresentam-se distantes da reta ajustada. (a) Cti_2; (b) Cti_4; (c) Cti_6; (d) Cto_2; (e) Cto_4 e (f) Cto_6.

Para os hexâmeros (Cti_6 e Cto_6), o ângulo diedro glicosídico ω_6 (C4-O1-C1'-C2') mostrou-se o mais determinante para a descrição da energia dos respectivos sistemas químicos. Tal fato é esperado, uma vez que os diedros localizados nas porções centrais dos oligômeros, via de regra, possuem maior influência sobre a estabilidade dos mesmos, uma vez que pequenas alterações angulares alteram as coordenadas de múltiplos centros atômicos. Dessa forma, os demais diedros glicosídicos desempenham um papel secundário para a análise conformacional dos sistemas químicos.

Somente uma variável de interação apresentou efeito significativo para os modelos analisados. A interação entre os diedros ω_3, ω_5 se mostrou relevante para a descrição de energia dos tetrâmeros de quitina e quitosana (Cti_4 e Cto_4). Nota-se que, tal como para alguns modelos celulósicos, que o efeito de interação relevante envolve um ângulo torcional localizado na borda do modelo químico com outro relativo à porção interna do oligômero. Esta constatação indica a importância da escolha do modelo molecular levando em consideração a influência das unidades glicosídicas terminais sobre a estabilidade do modelo. Todavia, os valores dos efeitos de interação são menores que o dos efeitos dos diedros mais representativos isolados. Isto indica que as interações entre variáveis (ângulos diedros) desempenham um papel secundário na estabilização dos sistemas químicos estudados.

3.1.4.2. ANÁLISE QUANTO-MECÂNICA

Os pares de ângulos diedros selecionados como principais para cada modelo de quitina e quitosana (Tabela 22) através da análise fatorial de Box-Behnken foram avaliados através de um cálculo de SCAN rígido (HF/6-31G). Neste, os dois ângulos diedros selecionados para cada oligômero de quitina e quitosana foram submetidos a 10 rotações de 36° cada, totalizando 121 confôrmeros para cada um dos modelos químicos (Cti_2, Cti_4, Cti_6, Cto_2, Cto_4 e Cto_6 – Figuras 34 e 35). Os dois ângulos de menor efeito para a energia total dos modelos foram mantidos constantes em seu valor oriundo da otimização inicial (nível -1 no planejamento BB) durante os cálculos desta etapa. A Figura 37 apresenta os mapas de contorno das PES obtidas para os seis modelos avaliados nesta etapa.

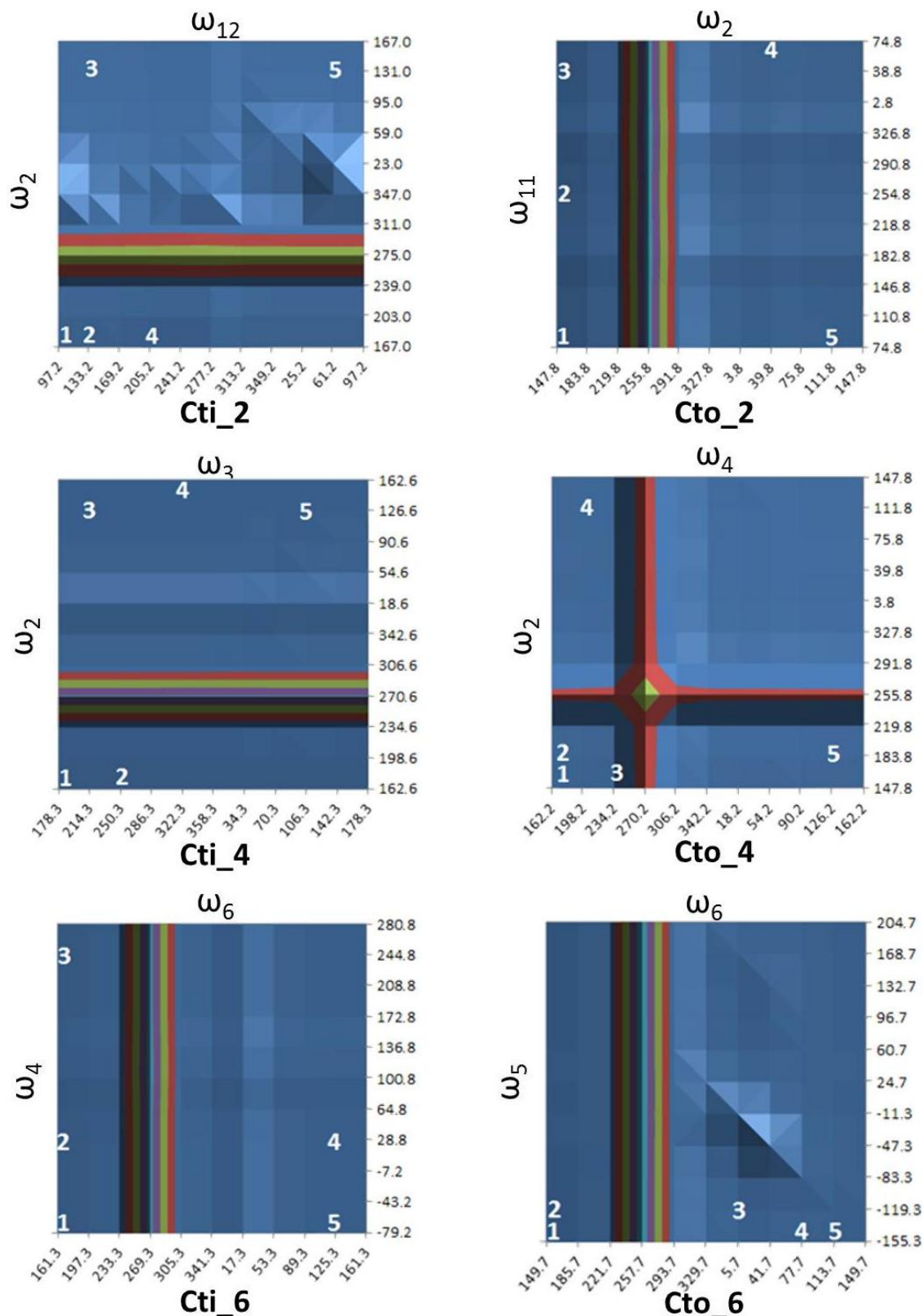


Figura 25. Mapas de contorno das PES para os modelos de quitina e quitosana. Os pontos numerados correspondem aos cinco conformêros de menor energia. Regiões em azul: baixos valores de energia; bordeaux: valores de energia medianos; verde: altos valores de energia.

Nas PES, percebe-se a existência de cinco pontos enumerados de 1 a 5. Estes correspondem aos confôrmeros de menos energia (S1, S2, S3, S4 e S5 – Figuras 38 e 39) obtidos para cada sistema químico analisado. As estruturas de tais confôrmeros foram então otimizadas no nível HF/6-31G (L1), correspondente ao nível utilizado para a otimização das estruturas iniciais dos modelos, bem como em três outros diferentes níveis de teoria, conforme efetuado para os modelos de lignina e celulose: HF/6-31+G(2d), B3LYP/6-31G e B3LYP/6-31+G(2d) – níveis denominados L2, L3 e L4, respectivamente. Os parâmetros estruturais relativos aos diedros selecionados para a etapa final de análise conformacional apresentam-se na Tabela 23 para os quatro níveis de teoria. Na Tabela 24 encontram-se os valores de energia relativa entre os confôrmeros dos modelos celulósicos em fase gás ($\Delta E_{\text{gás}}$) para o nível L1.

Na Tabela 23 é possível notar, pela análise dos valores dos ângulos torcionais selecionados para os modelos, que aqueles aferidos para a geometria inicial otimizada (L1) convergem para aqueles determinados para os confôrmeros de menor energia no caso dos ângulos diedros glicosídicos ($\omega_2 - \text{Cti_2}$; ω_2 e $\omega_3 - \text{Cti_4}$; ω_4 e $\omega_6 - \text{Cti_6}$; $\omega_2 - \text{Cto_2}$; ω_2 e $\omega_4 - \text{Cto_4}$; ω_5 e $\omega_6 - \text{Cto_6}$). O mesmo não se verifica para os ângulos torcionais associados às cadeias laterais – ω_{11} e ω_{12} . Este fato indica que a otimização inicial possibilitou o encontro de um valor diedral para os ângulos glicosídicos associado a um mínimo de energia na PES relativo ao confôrmero mais estável (em negrito nas Tabelas 23 e 24). De modo geral, os valores dos ângulos diedros observados para os confôrmeros mais estáveis divergem do valor previsto pelo modelo BB, obtido de acordo com a Equação 3.1. Entretanto, alguns confôrmeros que não se mostraram como mais estáveis dentre os analisados, apresentaram valores de alguns ângulos convergentes com relação ao valor BB predito. Desta forma, pode-se dizer que o modelo matemático ajustado aponta alguns mínimos relativos nas PES de maneira eficaz. Outros valores previstos (BB) que não apresentam correspondência com os valores de diedros estabelecidos para os confôrmeros na Tabela 23, aproximam-se dos valores experimentais obtidos para quitina e quitosana (Tabela 25), o que reforça o poder preditivo do modelo para esse tipo de análise.

A re-otimização dos confôrmeros mais estáveis em diferentes níveis de teoria não propiciou, de modo geral, grandes alterações nos valores dos ângulos torcionais em relação aos valores originais (L1) dos mesmos (exceção feita aos valores dos diedros ω_{12} e ω_{11} para Cti_2 e Cto_2, respectivamente). O uso de um conjunto de funções de base mais robusto (L2 e L4 – 6-31G+(2d)) propiciou um melhor acordo entre os valores diedrais calculados para

alguns conformêros e os valores experimentais para a quitina e quitosana constantes na literatura (Tabelas 25 e 26).

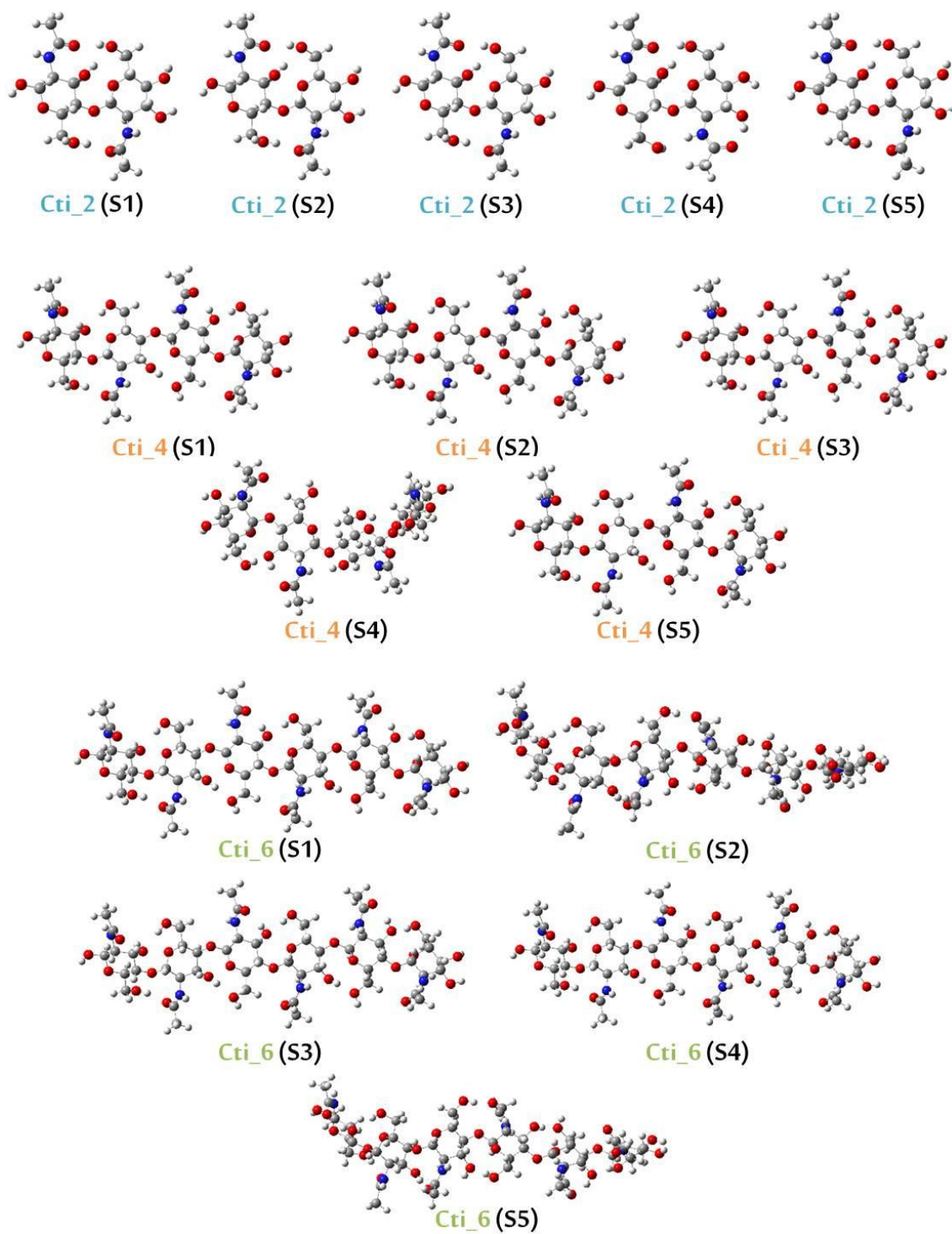


Figura 26. Estruturas otimizadas no nível L1 (HF/6-31G) dos conformêros de quitina enumerados para cada modelo de acordo com as PES (Figura 25).

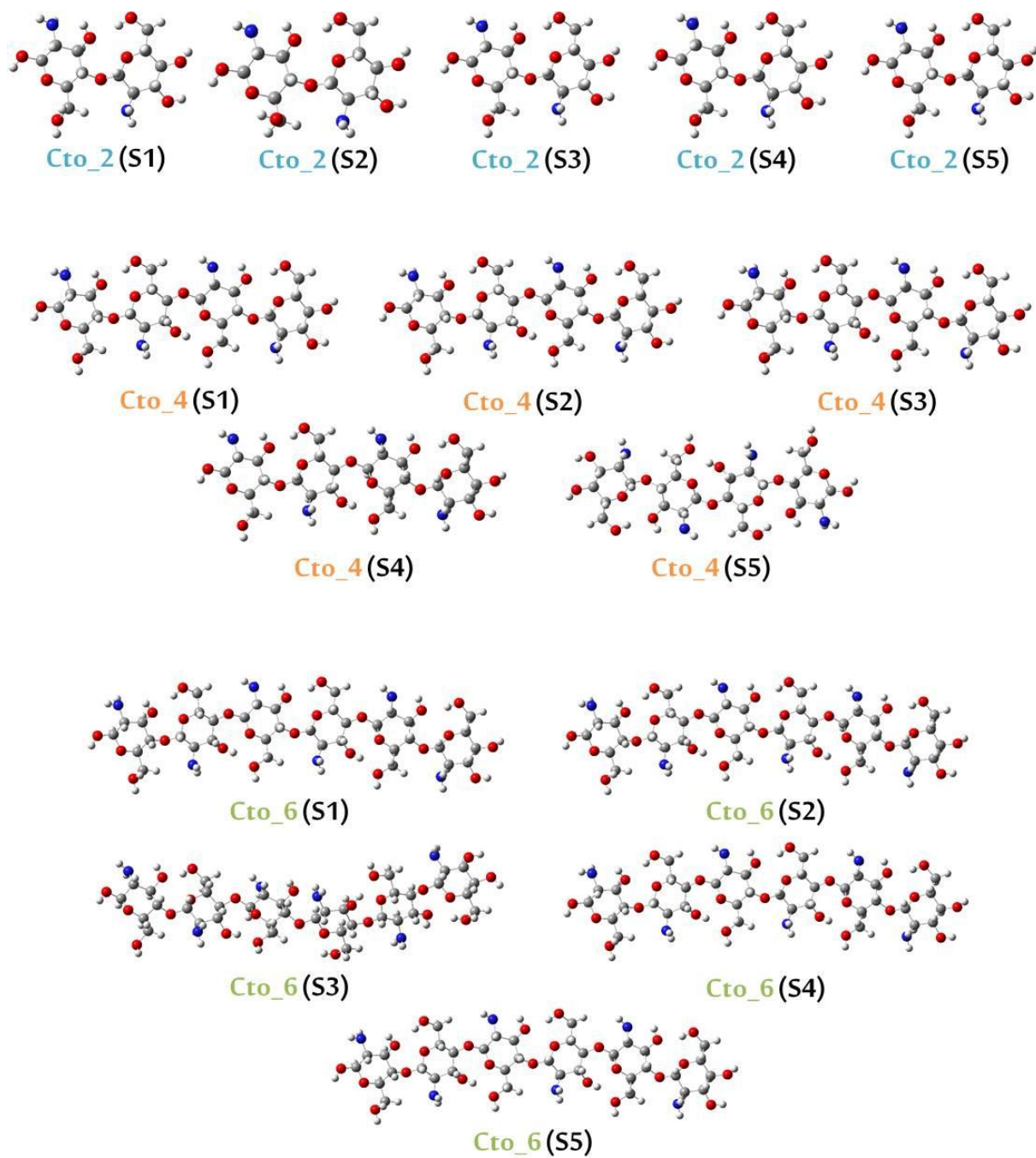


Figura 27. Estruturas otimizadas no nível L1 (HF/6-31G) dos conformeros de quitosana enumerados para cada modelo de acordo com as PES (Figura 25).

Tabela 23. Valores dos principais ângulos diedros para os modelos de celulose. Os confôrmeros mais estáveis apresentam-se destacados em negrito.

Diedros	Valores dos ângulos diedros/°										
	S1	S2	S3	S4	S5	L1*	L2†	L3†	L4†	BB‡	
Cti_2	ω_2	167	167	167	160	167	167	155	156	158	-103
	ω_{12}	97,3	97,2	97,2	-149	97,2	97,2	-141	-156	-157	99,4
Cti_4	ω_2	163	163	163	162	163	163	152	162	154	-107
	ω_3	178	178	178	-80,0	178	178	-166	176	-165	-124
Cti_6	ω_4	-79,2	22,5	-79,2	-79,2	22,5	-79,2	-89,5	-79,2	-88,4	-37,3
	ω_6	161	165	161	161	165	161	151	158	150	-109
Cto_2	ω_2	148	153	148	148	148	148	159	153	151	-122
	ω_{11}	74,8	-59,3	74,8	74,8	74,8	74,8	-63,8	-58,2	-61,8	84,6
Cto_4	ω_2	148	148	148	148	148	148	143	151	149	167
	ω_4	162	162	162	162	162	162	151	163	155	-101
Cto_6	ω_5	-155	-155	-176	-155	-155	-155	-157	-152	-152	-142
	ω_6	150	150	79,8	150	150	150	143	154	147	-120

*Valores correspondentes às estruturas otimizadas no nível HF/6-31G (L1).

†Estrutura dos confôrmeros de menor energia (em negrito) nos níveis: L2 – HF/6-31+G(2d), L3 – B3LYP/6-31G e L4 – B3LYP/6-31+G(2d).

‡Valores dos ângulos diedros para o mínimo de energia apontado pelo modelo ajustado pela análise de BB. Os diedros de menor efeito são considerados no nível inferior (-1).

Tabela 24. Valores das variações de energia eletrônica em fase gás (HF/6-31G) para os modelos de quitina e quitosana.

Dímeros	$\Delta E_{\text{gas}}/\text{kcal.mol}^{-1}$					
	S1	S2	S3	S4	S5	L1*
Cti_2	~0,00	~0,00	~0,00	-5,51	~0,00	0,00
Cti_4	0,00	0,00	~0,00	8,65	~0,00	0,00
Cti_6	0,00	0,92	~0,00	~0,00	0,92	0,00
Cto_2	0,00	-4,51	~0,00	~0,00	0,00	0,00
Cto_4	0,00	0,00	0,00	0,00	~0,00	0,00
Cto_6	0,00	~0,00	1,42	0,00	~0,00	0,00

*Valores correspondentes às estruturas otimizadas no nível HF/6-31G.

Tabela 25. Comparação entre os valores de alguns ângulos diedros obtidos para os confôrmeros de quitina mais estáveis em diferente níveis de teoria (L1, L2, L3 e L4) e valores experimentais oriundos de análise de cristalografia de raios-X de quitina (NISHIYAMA et al., 2011).

Modelo	Valores dos ângulos diedros/°									
	φ^a	ψ^b	ω^c	$\omega^{d'}$	χ^e	$\chi^{f'}$	ξ^g	$\xi^{h'}$	τ^i	
Cti_2 (S4)	L1	-81,3	-178	61,7(179*)	-181(-60,8*)	-129	-6,5	3,3	-177	121
	L2	-85,4	-179	61,1(177*)	-180(-60,9*)	-119	-4,7	1,3	-178	120
	L3	-83,6	-176	62,2(181*)	-181(-56,8*)	-134	-11,3	3,8	-176	117
	L4	-84,3	-177	62,0(179*)	-179(-59,5*)	-129	-5,6	3,4	-177	118
Cti_4 (S1)	L1	-81,1	-185	64,1(144*)	-178(-96,2*)	98,9/152	-138/-85,2	-7,0/9,8	-179	123
	L2	-90,4	-173	63,8(142*)	-176(-96,6*)	110/148	-126/-88,9	-14,8/13,3	-181	121
	L3	-81,7	-184	65,9(144*)	-176(-95,7*)	93,4/157	-144/-80,0	-6,6/11,5	-175	120
	L4	-88,6	-171	63,3(135*)	-177(-104*)	104/153	-133/-84,3	-11,1/14,1	-177	119
Cti_6 (S1)	L1	-80,9	-184	63,8(144*)	-178(-96,2*)	99,3/151	-137/-85,3	-6,9/9,7	-178	123
	L2	-90,3	-171	63,6(142*)	-176(-96,9*)	111/148	-125/-88,9	-15,2/13,7	-181	121
	L3	-82,0	-180	65,7(144*)	-176(-95,7*)	93,4/157	-143/-79,9	-6,3/11,6	-178	120
	L4	-90,0	-172	63,9(138*)	-176(-101*)	105/151	-131/-85,6	-11,9/14,7	-179	119
Raio-X	-92,0	-152	-65,0	58,0	95,0	-136	16,0	-170	117	

^a φ : O5-C1-O1-C4'; ^b ψ : C1-O1-C4'-C5'; ^c ω : O5-C5-C6-O6; ^d ω' : C4-C5-C6-O6; ^e χ : C1-C2-N2-C7; ^f χ' : C3-C2-N2-C7; ^g ξ : C2-N2-C7-O7; ^h ξ' : C2-N2-C7-C8; ⁱ τ : C1-O1-C4'.

*Os valores em parênteses são relacionados ao ângulo diedro da unidade glicosídica da borda do modelo.

Tabela 26. Comparação entre os valores de alguns ângulos diedros obtidos para os confôrmeros de quitosana mais estáveis em diferente níveis de teoria (L1, L2, L3 e L4) e valores experimentais oriundos de análise de cristalografia de raio-X de quitosana (YUI et al., 1994).

Modelo		Valores dos ângulos diedros/°				
		φ^a	ψ^b	ω^c	ω^d	τ^i
Cto_2 (S2)	L1	-88,5	-143	56,9(-59,3 [*])	-187(61,6 [*])	121
	L2	-81,7	-129	56,6(-63,8 [*])	-185(58,7 [*])	118
	L3	-88,4	-148	58,7(-58,2 [*])	-185(62,9 [*])	118
	L4	-88,6	-140	57,9(-61,8 [*])	-184(60,9 [*])	118
Cto_4 (S4)	L1	-89,6	-162	63,7	-177	122
	L2	-95,6	-161	63,4	-176	120
	L3	-86,9	-163	64,2	-177	119
	L4	-90,7	-153	63,3	-176	119
Cto_6 (S1)	L1	-88,7	-163	62,6	-178	122
	L2	-95,1	-162	62,6	-177	120
	L3	-86,6	-160	62,7	-178	119
	L4	-91,5	-157	62,6	-176	119
X-ray		-98,0	-148	59,0	-	117

^a φ : O5-C1-O1-C4²; ^b ψ : C1-O1-C4²-C5²; ^c ω : O5-C5-C6-O6; ^d ω ²: C4-C5-C6-O6; ⁱ τ : C1-O1-C4².

* Os valores em parênteses são relacionados ao ângulo diedro da unidade glicosídica da borda do modelo.

Para os valores de energias totais em fase gás calculados em função da estrutura mais estável ($\Delta E_{\text{gás}}$) no nível L1 (Tabela 24), nota-se que alguns confôrmeros são energeticamente equivalentes. Para todos os modelos estudados, verificou-se a existência de mais de um confôrmero energeticamente equivalente (degenerados). Dos seis modelos analisados, dois apresentaram confôrmeros mais estáveis energeticamente do que a estrutura inicial de cada modelo otimizada no mesmo nível L1. Esse fato aponta para a possibilidade de que a otimização de geometria inicial (L1) para as estruturas modelo possa ter, tão somente, encontrado uma estrutura correspondente a um mínimo local de energia nas PES.

Os dados relativos aos confôrmeros de menor energia obtidos para os modelos foram comparados àqueles experimentais disponíveis para a quitina e quitosana (Tabela 25 e 26). Os ângulos diedros glicosídicos φ (O5-C1-O1-C4') e ψ (C1-O1-C4'-C5') obtidos nos modelos de quitina e quitosana estudados apresentam valores em acordo com aqueles obtidos em estudos cristalográficos destas substâncias. O mesmo não se verifica para os ângulos torcionais associados à cadeia lateral em C6 – ω (O5-C5-C6-O6) e ω' (C4-C5-C6-O6), para os quais se percebe um desacordo entre os dados teóricos e os experimentais, exceto para os modelos de quitosana. Tal fato se justifica, uma vez que nos modelos teóricos utilizados os efeitos de matriz são desconsiderados, em detrimento à aproximação unimolecular em fase gás. Como os valores de diedros relacionados às cadeias laterais glicosídicas desempenham importante papel na rede de ligações de hidrogênio intra e intercadeia, o desacordo teoria-experimento observado para ω e ω' é justificado. A mesma justifica atrelada às restrições do modelo cabe para o pequeno desvio observado entre o valor experimental para o ângulo glicosídico τ (C1-O1-C4') e os valores obtidos para os modelos teóricos. Para os modelos de quitina é interessante notar que para os diedros χ (C1-C2-N2-C7), χ' (C3-C2-N2-C7), ξ (C2-N2-C7-O7) o acordo dos modelos Cti_4 e Cti_6 com os dados cristalográficos só se deu para metade dos ângulos diedros aferidos. Tal fato reitera a restrição do modelo anteriormente citada, que impede que as interações da matriz molecular se façam identificar teoricamente.

3.2. ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE MATERIAIS BIOPOLIMÉRICOS E CATALISADORES DO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação se configura no processo químico mais utilizado para a produção de biodiesel no mundo (JOTHIRAMALINGAM; WANG, 2009; LEUNG et al., 2010; BORGES; DÍAZ, 2012; SANTACESARIA et al., 2012; RAMACHANDRAN et al., 2013). A reação química consiste na conversão de triglicerídeos (TG) em ésteres de ácido graxo (EAG) e glicerol através da reação com álcoois de cadeia curta. Os produtos de interesse desta reação, na realidade, são os EAG, os quais, junto do diesel comum, compõem o biodiesel comercial. Embora extremamente eficaz, este processo químico apresenta alguns gargalos importantes. O principal deles relaciona-se à catálise da transesterificação (SCHUCHARDT et al., 1998; GERIS et al., 2007; DEMIRBAS, 2008c; HELWANI et al., 2009; LEUNG et al.,

2010). Por ser uma reação que apresenta alto grau de reversibilidade, a necessidade do uso de um catalisador se torna primordial, sendo inviável o processo reacional sem o uso de algum agente catalítico, em função da baixa taxa de conversão ($\sim 5\%$; $k = 0,0003s^{-1}$) do TG em EAG (DASARI et al., 2003). Neste sentido, a busca por novos catalisadores, principalmente que apresentem baixo impacto para a natureza e que proporcionem um bom rendimento para tal reação, torna-se cada vez mais em voga no cenário científico (TODA et al., 2005; TAKAGAKI et al., 2006; WEI et al., 2009; YANG et al., 2009; BOEY et al., 2009; SINGH CHOUHAN; SARMA, 2011; BORGES; DÍAZ, 2012).

Pesquisas recentes têm apontado para as vantagens do uso de catalisadores heterogêneos no processo produtivo de EAG, em virtude, principalmente, da diminuição dos custos de produção devido à facilidade de separação dos produtos reacionais frente ao catalisador (TODA et al., 2005; TAKAGAKI et al., 2006; WEI et al., 2009; YANG et al., 2009; BOEY et al., 2009; SINGH CHOUHAN; SARMA, 2011; BORGES; DÍAZ, 2012). A dopagem de sólidos com agentes que apresentam potencial catalítico para a transesterificação têm se mostrado uma estratégia bastante viável (NUNES et al., 2009; WEI et al., 2009; BOEY et al., 2009; NAKAJIMA; HARA, 2012).

Nesta etapa, modelos de lignina, celulose, quitina e quitosana estudados nas seções anteriores deste trabalho foram considerados como potenciais superfícies aptas à dopagem por agentes catalíticos empregados no processo de transesterificação. Para tanto, o estudo da interação biopolímero-dopante foi efetuado visando elucidar parâmetros estruturais e termodinâmicos do processo de dopagem.

3.2.1. METODOLOGIA DE EXECUÇÃO

Nesta etapa, foram estudadas as interações de quatro modelos de catalisadores utilizados no processo de transesterificação de TG: trióxido de enxofre (SO_3), metóxido de sódio (MS – $NaOCH_3$), $Sn(IV)(3\text{-hidróxi-2-metil-4-pirona})_2$ (CM) e tetrafenilporfirina de estanho (IV) (PM) (Figura 40) com modelos de lignina (L2), celulose (C3), quitina (QI3) e quitosana (QO3) (Figura 41). A escolha dos catalisadores se deu pela larga aplicabilidade (SO_3 e MS) e pelo caráter inovativo recentemente reportado na literatura (CM e PM) (ABREU et al., 2003; ABREU, F. et al., 2005; RAFIEMANZELAT et al., 2011).

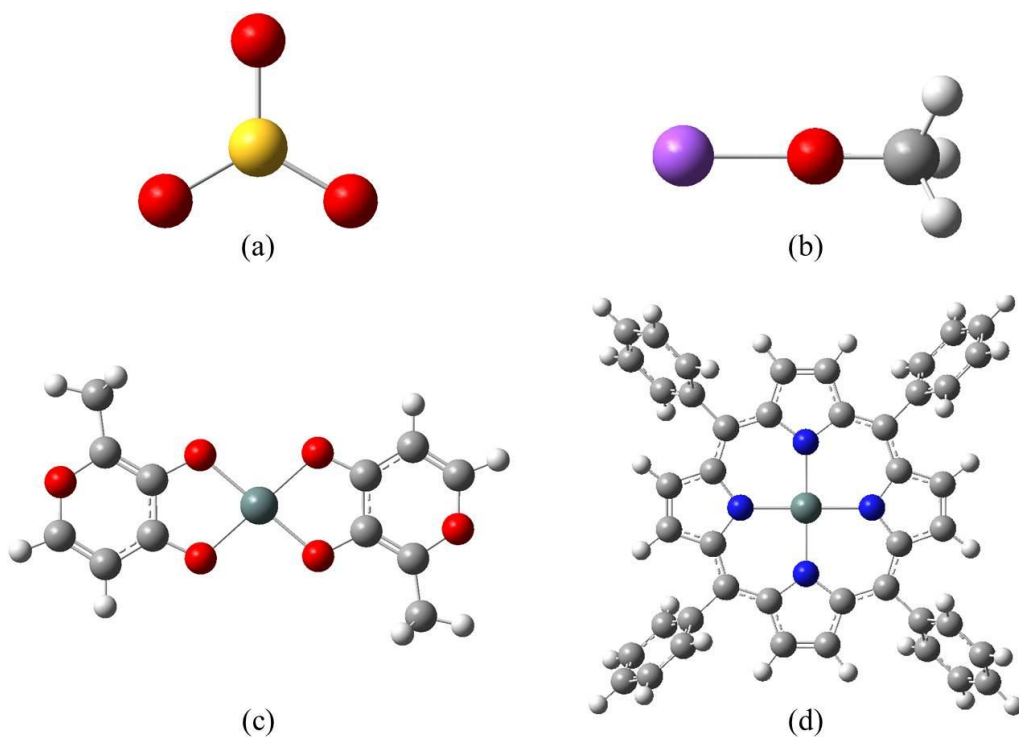


Figura 28. Estruturas otimizadas no nível B3LYP/6-31G dos modelos moleculares dos catalisadores de transesterificação estudados. (a) SO_3 ; (b) MS; (c) CM; (d) PM.

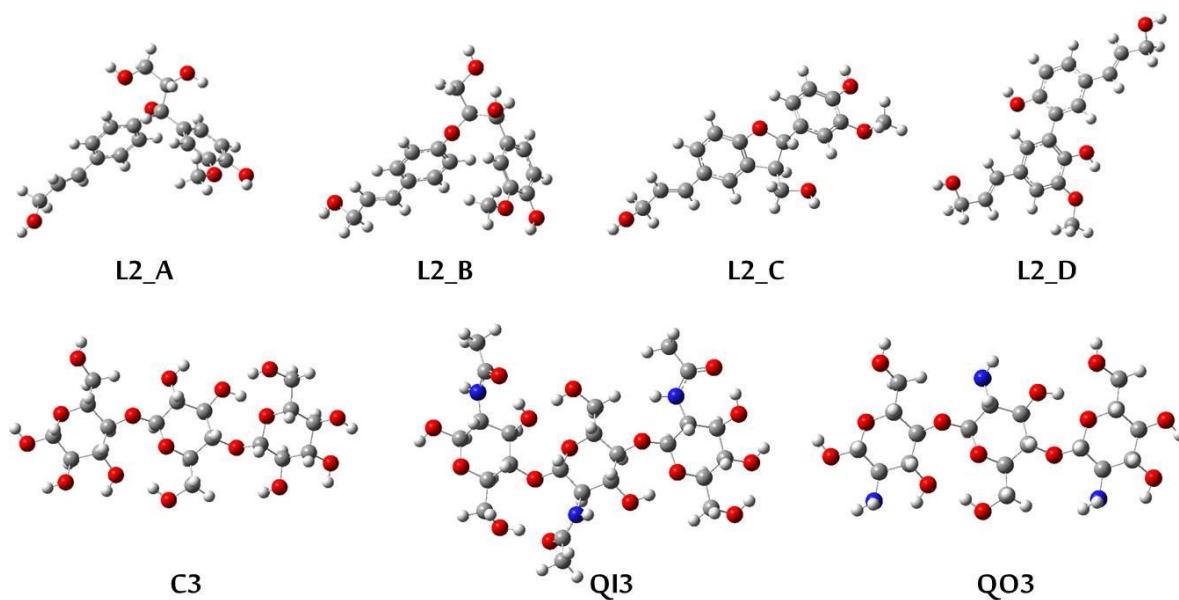


Figura 29. Estruturas otimizadas no nível B3LYP/6-31G dos modelos de lignina (L2), celulose (C3), quitina (QI3) e quitosana (QO3) utilizados no estudo de interação com agentes catalíticos.

Os modelos biopoliméricos escolhidos para a análise de interação com agentes catalisadores dopantes derivam das estruturas oligoméricas estudadas na Seção 3.1 deste material. Os modelos de lignina constituem-se em dímeros do tipo GH (guiacila-*para*-hidroxifenila – monômeros mais abundantes na natureza) unidos pelos quatro tipos de *cross-link* considerados na Tabela 1 – Seção 1.2.1 – α -O-4 (L2_A), β -O-4 (L2_B), β -5' (L2_C) e 3-5' (L2_D). As estruturas dos modelos diméricos de lignina encontram-se na Figura 41 juntamente com as estruturas dos trimeros de celulose (C3), quitina (QI3) e quitosana (QO3). Tal configuração para os modelos moleculares destes três biomaterias se deve à tentativa de mimetização de um ambiente químico similar àquele verificado em cadeias longas, nas quais as unidades glicosídicas estudadas contam sempre com unidades glicosídicas vicinais. Sendo assim, as interações envolvendo as moléculas de catalisadores dopantes foram consideradas com relação à unidade glicosídica central, o que justifica os modelos triméricos.

Inicialmente, as estruturas dos modelos químicos dos biopolímeros e dos dopantes considerados (Figuras 40 e 41) foram otimizadas em fase gás de acordo com a metodologia DFT, considerando o funcional B3LYP em associação com o conjunto de funções de base 6-31G. Os dopantes CM e PM, que apresentam átomos de estanho em sua estrutura, foram otimizados levando em consideração o pseudopotencial LANL2DZ (*Los Alamos National Laboratory 2-Double-Z*), adequado para a descrição eletrônica de metais de transição. As estruturas otimizadas dos modelos considerados neste estudo encontram-se nas Figuras 40 e 41.

As interações entre os biopolímeros e os agentes dopantes foram avaliadas considerando alguns sítios de interação específicos entre as estruturas moleculares. Para os modelos de lignina, celulose, quitina e quitosana, regiões específicas da estrutura molecular foram consideradas como sítios de interação, com base na reatividade observada para tais sítios (SJÖSTRÖM, 1981). Sítios numerados de 1 a 4 foram considerados para cada modelo biopolimérico, de acordo com a Figura 42.

A partir das estruturas otimizadas dos biopolímeros e dos agentes catalíticos, sistemas bimoleculares foram então otimizados no mesmo nível de teoria (B3LYP/6-31G). Os dopantes (SO₃, MS, CM e PM) foram inicialmente posicionados a uma distância de 2,0 Å dos sítios de interesse nos modelos biopoliméricos. A correção BSSE (B3LYP/6-31+G*//6-31G) foi implementada posteriormente visando uma melhor descrição da energia de interação em cada caso. Cálculos utilizando o modelo de solvente contínuo (PCM) também foram efetuados considerando o meio de metanol ($\epsilon=32,6$), meio no qual ocorre a transesterificação.

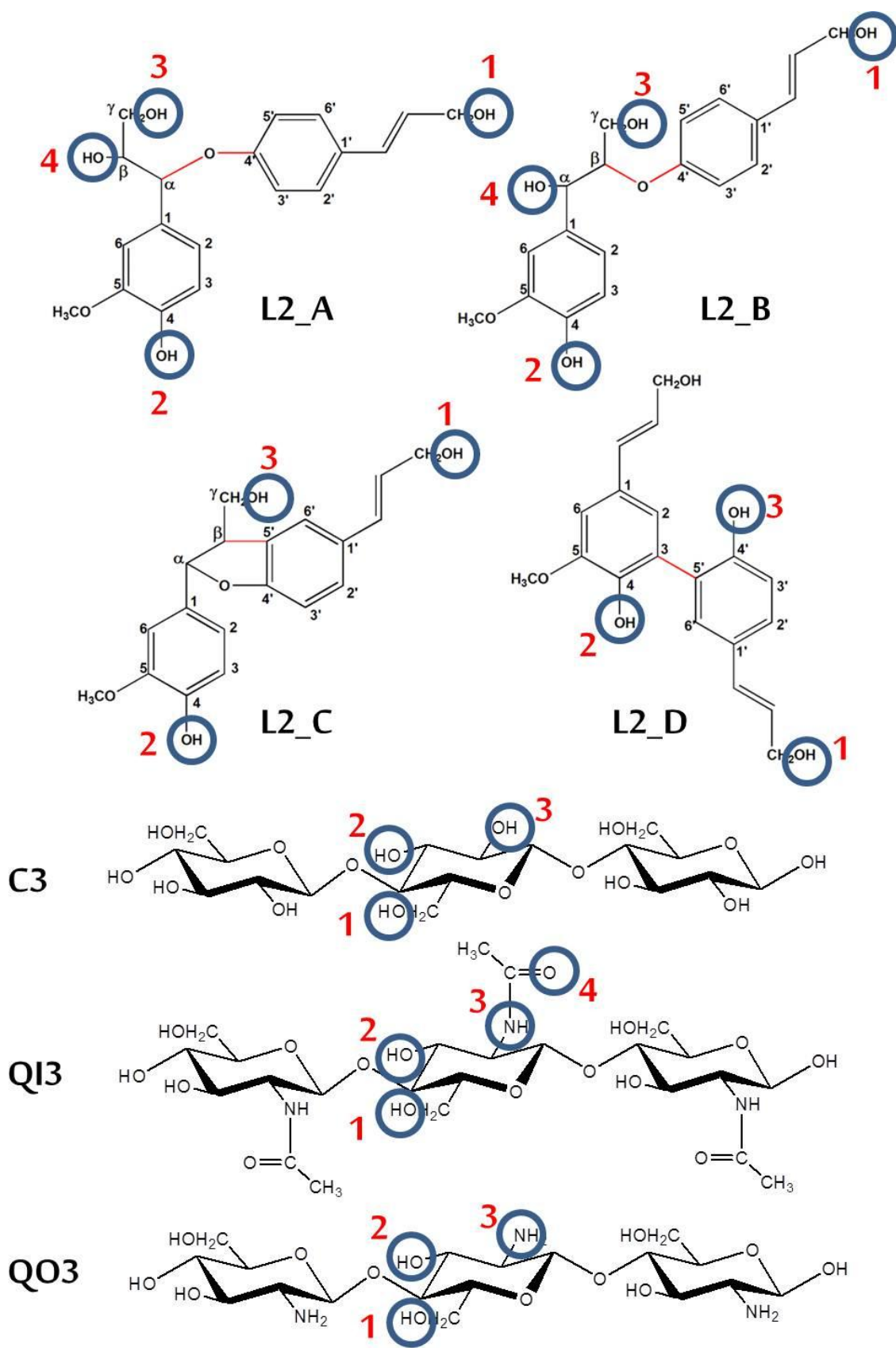


Figura 30. Estruturas dos modelos biopoliméricos estudados, ressaltando os sítios de interação considerados (1 a 4).

3.2.2. BIOPOLÍMEROS DOPADOS COM ÓXIDO SULFÚRICO (SO₃)

O óxido sulfúrico (SO₃) é um dos principais agentes catalíticos ácidos utilizados no processo de produção de biodiesel. O mesmo pode ser utilizado tanto em processos catalíticos homogêneos, quanto em processos heterogêneos. Para esta última aplicação, existem diversos relatos de trabalhos na literatura utilizando o SO₃ como agente dopante de materiais oriundos de biomassa (OKAMURA et al., 2006; TAKAGAKI et al., 2006; NAKAJIMA et al., 2007; MO et al., 2008; ALMEIDA, DE et al., 2008; LOU et al., 2008; JOTHIRAMALINGAM; WANG, 2009; ALONSO et al., 2010; LEUNG et al., 2010; MACIÁ-AGULLÓ et al., 2010; PUA et al., 2011; RAO et al., 2011; GENG et al., 2011; SINGH CHOUHAN; SARMA, 2011; SUN et al., 2014).

Em todos os relatos constantes na literatura, o SO₃ interage com centros de densidade eletrônica alta (principalmente grupos –OH e –NH–) nas superfícies a serem dopadas. Nos modelos de lignina, celulose, quitina e quitosana estes sítios aptos a interagirem com o óxido sulfúrico aparecem em grande quantidade. Na Figura 42, podemos observar os sítios de interação avaliados neste estudo. Estes consistem, basicamente, em hidroxilas de álcool primário (sítio 1 para todos os modelos e sítio 3 para os modelos L2_A, L2_B e L2_C), hidroxilas de álcool secundário (sítio 4 para os modelos L2_A e L2_B, sítio 2 para os modelos C3, QI3 e QO3 e sítio 3 para o modelo C3), hidroxilas fenólicas (sítio 2 para os modelos de lignina e sítio 3 para o modelo L2_D), nitrogênio de amina (sítio 3 no modelo QO3), nitrogênio de amida (sítio 3 no modelo QI3) e grupo carbonila (sítio 4 no modelo QI3).

Nas seções seguintes, aspectos estruturais e eletrônicos deste processo de interação biopolímero-SO₃ serão discutidos em detalhes.

3.2.2.1. MODELOS DE LIGNINA

As estruturas dos sistemas lignina-SO₃ otimizadas em fase gás encontram-se na Figura 43. Nas imagens das estruturas, podemos perceber as cargas de Mulliken para os átomos de enxofre do SO₃ (em torno de +1,30e) e para os átomos eletronegativos (O) dos dímeros de lignina (em torno de -0,65e), caracterizando uma interação eletrostática.

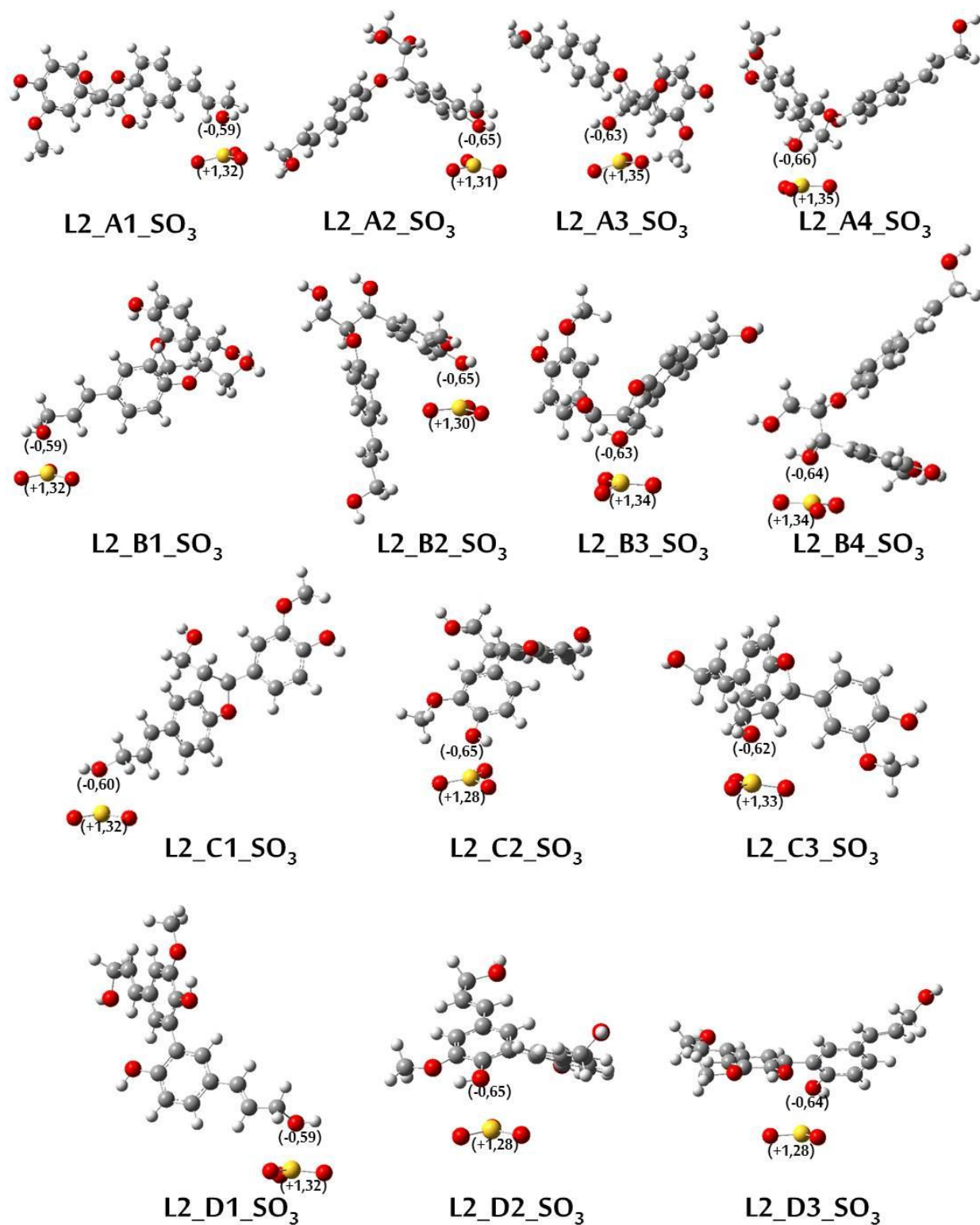


Figura 31. Estruturas otimizadas (fase gás – B3LYP/6-31G) dos modelos de interação lignina-SO₃. As cargas de Mulliken para os átomos de enxofre e oxigênio envolvidos na interação são descritas (em u.a.).

Os parâmetros estruturais para os modelos otimizados em fase gás, expostos na Figura 43, apresentam-se na Tabela 27. Inicialmente, podemos perceber para todos os modelos de interação, que uma pequena distorção foi notada para a média das distâncias S-O (1,616Å no SO₃ livre) e para a média dos ângulos O-S-O (120° no SO₃ livre) para as moléculas de SO₃ quando da interação com os modelos de lignina. Esta distorção se justifica pela repulsão dos oxigênios do óxido sulfúrico, em função da proximidade do átomo de oxigênio alcoólico ou fenólico dos modelos de lignina.

Algumas distorções também foram verificadas para as moléculas dos dímeros de lignina após a interação com o agente dopante SO₃. As distâncias de ligação envolvendo o oxigênio alcoólico ou fenólico (sítios de interação) e o átomo de carbono adjacente nos modelos biopoliméricos – r(C-OH) –, via de regra, sofreram um suave aumento em seus valores aferidos. O alongamento destes comprimentos de ligação se devem à atração do grupamento –OH por parte do átomo de enxofre do SO₃. Os ângulos diedros envolvendo os sítios de interação dos modelos de lignina foram também aferidos. Este parâmetro estrutural mostrou-se bastante sensível à inserção da molécula de SO₃ no sistema molecular. Para a maioria dos modelos, a média de variação do valor destes diedros (ω – Tabela 27) verificada foi superior a 10°. As maiores variações foram observadas para a análise dos sítios de interação alcoólicos, principalmente, em virtude da maior flexibilidade estrutural atrelada a estes grupos.

As estruturas finais otimizadas para os sistemas lignina-SO₃ (Figura 43) apresentaram um valor médio de distâncias de interação r(O₃S---OH) próximo a 2,25Å para todos os modelos. Interessante notar que tal distância dista apenas 0,25Å do valor estipulado para este parâmetro previamente à otimização dos sistemas, de forma que o valor estipulado corresponde a um valor “ótimo” de interação entre as moléculas consideradas.

Os cálculos de otimização efetuados para os mesmos sistemas considerando o modelo de solvente contínuo (PCM) representativo do metanol ($\epsilon=32,6$) – meio no qual ocorre o processo de transesterificação – não apresentaram diferenças significativas, no que tange aos parâmetros estruturais discutidos. No entanto, pequenas diferenças foram notadas para a descrição da energia de interação (E_{int}) envolvendo lignina e trióxido de enxofre.

Tabela 27. Parâmetros estruturais para as estruturas otimizadas (fase gás) no nível B3LYP/6-31G dos modelos de interação lignina-SO₃.

Modelo	Parâmetros estruturais* (otimização em fase gás – B3LYP/6-31G)									
	SO ₃		L2							L2-SO ₃
	$\bar{r}(\text{S-O})$	$\bar{\alpha}(\text{O-S-O})$	r(C-OH)	r(O-H)	$\angle(\text{C-O-H})$	$\omega(\text{CH=CH-CH}_2\text{-OH})$	$\omega(\text{CH=C-O-H})$	$\omega(\text{C}\gamma\text{-C}\beta\text{-C}\alpha\text{-OH})$	$\omega(\text{CH-C}\alpha\text{-C}\beta\text{-OH})$	r(O ₃ S---OH)
L2_A1_SO ₃	1,614	119,1	1,510	0,984	112,0	107,6	-	-	-	2,289
L2_A2_SO ₃	1,617	119,5	1,399	0,986	109,9	-	174,5	-	-	2,402
L2_A3_SO ₃	1,615	119,3	1,479	0,978	113,8	-	-	57,6	-	2,290
L2_A4_SO ₃	1,613	119,2	1,466	0,982	112,8	-	-	-	56,0	2,330
L2_B1_SO ₃	1,616	119,1	1,510	0,984	112,0	-107,6	-	-	-	2,288
L2_B2_SO ₃	1,619	119,3	1,400	0,987	109,6	-	175,1	-	-	2,384
L2_B3_SO ₃	1,617	118,9	1,468	1,005	106,6	-	-	29,1	-	2,225
L2_B4_SO ₃	1,616	119,0	1,483	0,998	106,8	-	-	36,3	-	2,270
L2_C1_SO ₃	1,616	119,1	1,510	0,984	112,0	107,3	-	-	-	2,290
L2_C2_SO ₃	1,620	119,3	1,409	0,982	113,4	-	-154,1	-	-	2,386
L2_C3_SO ₃	1,616	119,4	1,483	0,980	113,1	-	-	-65,6	-	2,327
L2_D1_SO ₃	1,614	119,1	1,512	0,984	112,0	-107,7	-	-	-	2,284
L2_D2_SO ₃	1,622	119,1	1,397	0,990	108,8	-	174,5	-	-	2,426
L2_D3_SO ₃	1,622	119,1	1,403	0,983	113,2	-	-12,0	-	-	2,441

*Valores de distâncias de ligação \bar{r} em Å; ângulos (\angle) e diedros (ω) em graus (°).

As energias de interação (E_{int}) foram obtidas para cada um dos sistemas estudados, de acordo com a Equação 2.28 (Seção 2.2.2). Os valores apresentados na Tabela 28 dizem respeito à energia de interação calculada para os modelos em fase gás e em solvente (metanol – PCM) considerando a correção BSSE (B3LYP/6-31+G**/6-31G) efetuada sobre a estrutura final otimizada no nível B3LYP/6-31G.

Tabela 28. Energias de interação (E_{int}) aferidas para os modelos de lignina-SO₃ em fase gás e em solução (PCM – metanol) considerando a correção BSSE (B3LYP/6-31+G**/6-31G).

Modelo	Energia de interação (E_{int})/kcal mol ⁻¹	
	Fase gás	PCM (Metanol)
L2_A1_SO ₃	-11,7	-15,4
L2_A2_SO ₃	-7,4	-2,0
L2_A3_SO ₃	-13,1	-14,6
L2_A4_SO ₃	-8,9	-7,3
L2_B1_SO ₃	-11,7	-15,7
L2_B2_SO ₃	-7,7	-6,1
L2_B3_SO ₃	-14,3	-10,4
L2_B4_SO ₃	-10,8	-11,7
L2_C1_SO ₃	-11,6	-15,8
L2_C2_SO ₃	-5,1	-3,5
L2_C3_SO ₃	-9,5	-11,8
L2_D1_SO ₃	-11,8	-16,2
L2_D2_SO ₃	-6,5	-5,4
L2_D3_SO ₃	-5,4	-2,2
Experimental (LOU et al., 2008)		-7,3 (estado sólido)

Nota-se, pela análise da Tabela 28, que, em geral, existe uma maior afinidade atrelada à interação do óxido sulfúrico com hidroxilas de álcoois primários (sítios A1, B1, C1 e D1) frente aos demais. Na verdade, os dados de E_{int} nos permitem verificar que a afinidade do dopante (SO₃) pelo modelo biopolimérico segue a seguinte ordem decrescente: hidroxilas

alcoólicas primárias > hidroxilas alcoólicas secundárias > hidroxilas fenólicas. Os mapas de potencial eletrostático (EPM – *Electrostatic Potential Maps*) dos modelos de lignina-SO₃ mais estáveis, com seus respectivos valores de energia de interação, encontram-se dispostos na Figura 44.

Através da análise dos valores de E_{int} dispostos na Tabela 28, nota-se um bom acordo entre os valores calculados e o valor experimental ($-7,3 \text{ kcal mol}^{-1}$) para dopagem de lignina com SO₃, obtido através da análise de espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS) (LOU et al., 2008). Nota-se que o melhor acordo estabelecido entre os dados teóricos e experimental, diz respeito aos sítios de interação relativos à hidroxilas fenólicas. Não por acaso, experimentalmente, estas são as mais abundantes na lignina, uma vez que as hidroxilas alcoólicas costumam participar de ligações do tipo éter entre unidades monoméricas adjacentes, tornando-se inviável a interação do SO₃ com os grupos –OH alcoólicos do ponto de vista eletrônico e estérico. Sendo assim, mesmo considerando que o modelo teórico constitui-se em uma aproximação diante da complexidade da lignina real, temos que os valores para as energias de interação entre hidroxilas fenólicas e SO₃ em acordo com o dado experimental, representa uma boa validação do método de análise considerado.

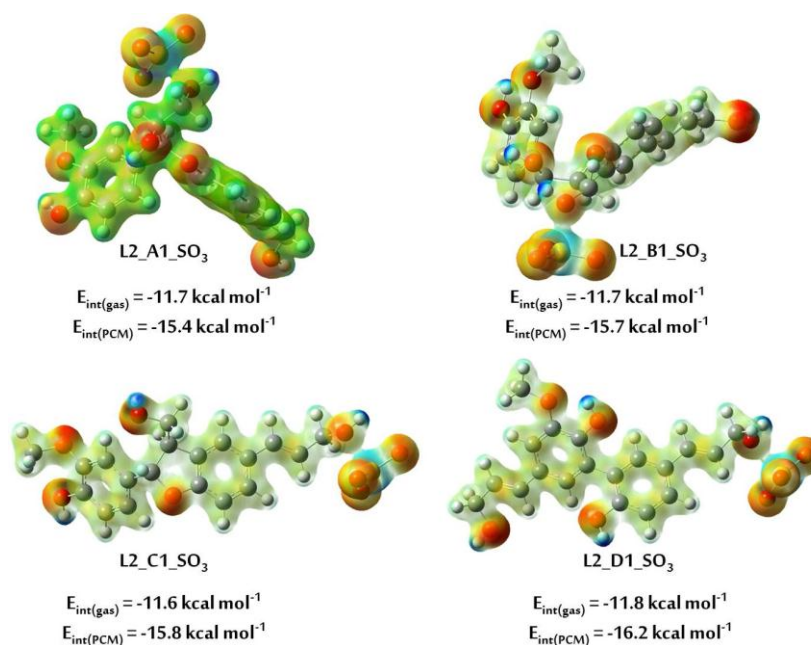


Figura 32. Mapas de potencial eletrostático (MEP) para os modelos de interação lignina-SO₃ que apresentaram menores valores de energia de interação. Regiões em vermelho correspondem à alta densidade eletrônica; regiões em azul correspondem à baixa densidade eletrônica.

3.2.2.2. MODELOS DE CELULOSE, QUITINA E QUITOSANA

Os modelos de celulose (C3), quitina (QI3) e quitosana (QO3) foram avaliados com relação à interação com o dopante SO_3 utilizando a mesma metodologia aplicada para a análise da interação dos modelos de lignina com o trióxido de enxofre. No geral, os sítios de interação considerados nos biopolímeros C3, QI3 e QO3 são similares àqueles analisados no caso dos dímeros de lignina (hidroxilas primárias e hidroxilas secundárias). Para os modelos de quitina e quitosana, no entanto, sítios presentes nos grupamentos amida e amina foram também considerados (sítio **3** no modelo QI3 – N de amida; sítio **4** no modelo QI3 – O de carbonila; sítio **3** no modelo QO3 – N de amina). As estruturas dos modelos bimoleculares de interação otimizados em fase gás podem ser observadas na Figura 45. Nota-se na mesma ilustração que, para cada modelo, as cargas de Mulliken associadas aos átomos de enxofre ($\sim +1,35$) do SO_3 e nitrogênio ou oxigênio ($\sim -0,70$) dos biopolímeros foram descritas.

Os parâmetros estruturais para os modelos de interação otimizados em fase gás, expostos na Figura 45, apresentam-se na Tabela 29. Podemos perceber que, tal qual para os sistemas lignina- SO_3 , para todos os modelos de interação, pequenas distorções foram notadas para os parâmetros estruturais do dopante (SO_3). A média das distâncias S-O ($1,616\text{\AA}$ no SO_3 livre) e a média dos ângulos O-S-O (120° no SO_3 livre) sofreram pequenas alterações – aumento das distâncias de ligação S-O e diminuição dos valores dos ângulos O-S-O, em média. Esta distorção se justifica pela repulsão dos oxigênios do óxido sulfúrico, em função da proximidade dos átomos de oxigênio das hidroxilas e/ou dos átomos de nitrogênio dos grupamentos amida e amina nos modelos de celulose, quitina e quitosana, respectivamente.

Alguns parâmetros estruturais dos biopolímeros considerados também sofreram alterações derivadas da interação com a molécula dopante. As distâncias de ligação envolvendo o oxigênio alcoólico (sítios de interação) e o átomo de carbono adjacente nos modelos biopoliméricos – $r(\text{C-OH})$ –, via de regra, sofreram um suave aumento em seus valores aferidos. Os alongamentos destes comprimentos de ligação se devem à polarização do grupamento –OH gerada por parte do átomo de enxofre do SO_3 . Além disso, verifica-se na Tabela 29, que as distâncias de ligação O-H – $r(\text{O-H})$ –, originalmente em torno de $0,980\text{\AA}$ nas estruturas otimizadas dos biopolímeros, tiveram seus valores aumentados ($1,025\text{\AA}$ em média), o que traduz um enfraquecimento dessa ligação, em virtude da polarização gerada pelo agente óxido sulfúrico.

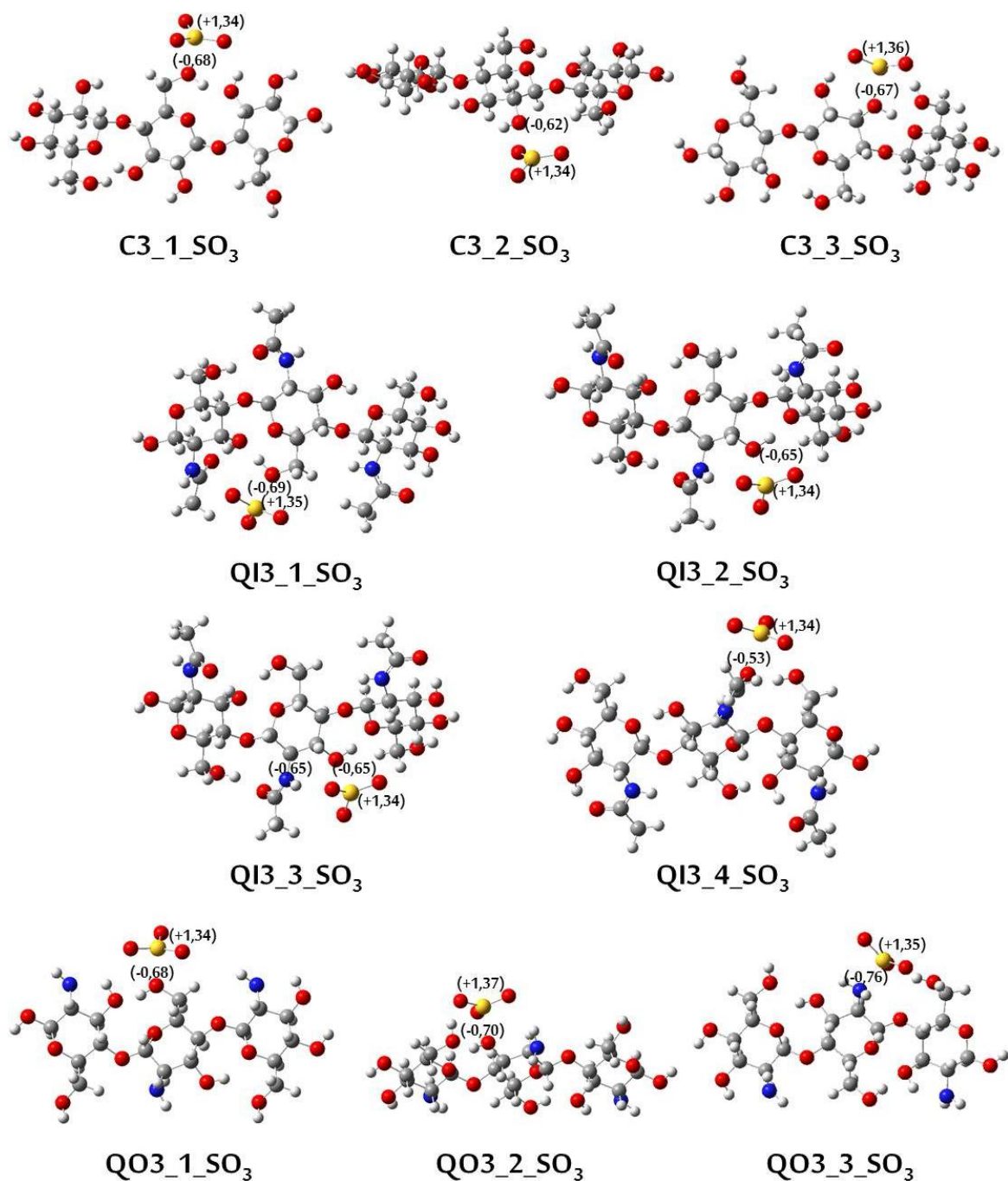


Figura 33. Estruturas otimizadas (B3LYP/6-31G) dos modelos de interação envolvendo celulose, quitina e quitosana com SO₃. As cargas de Mulliken para os átomos de enxofre, oxigênio e nitrogênio envolvidos na interação são descritos.

Tabela 29. Parâmetros estruturais para as estruturas otimizadas (fase gás) no nível B3LYP/6-31G dos modelos de interação de celulose, quitina e quitosana com SO₃.

Modelo	Parâmetros estruturais (otimização em fase gás – B3LYP/6-31G)										
	SO ₃		C3						C3-SO ₃		
	$\bar{r}(S-O)$	$\bar{\alpha}(O-S-O)$	r(C-OH)	r(O-H)	$\sphericalangle(C-O-H)$	$\omega(O5-C5-O6-OH)$	$\omega(O1-C1-C2-OH)$	$\omega(C1-C2-C3-OH)$	$r(O_3S---OH)$		
C3_1_SO ₃	1,618	118,6	1,464	1,033	113,3	53,9	-	-	2,189		
C3_2_SO ₃	1,614	119,3	1,472	0,986	108,1	-	176,2	-	2,330		
C3_3_SO ₃	1,618	118,3	1,482	1,025	112,7	-	-	-165,4	2,197		
Modelo	SO ₃		QI3						QI3-SO ₃		
	$\bar{r}(S-O)$	$\bar{\alpha}(O-S-O)$	r(C-O)	r(O-H)	$\sphericalangle(C-O-H)$	$\omega(O5-C5-O6-OH)$	$\omega(C1-C2-C3-OH)$	$\omega(C1-C2-N2-H)$	$\omega(C2-N2-C7=O7)$	$r(O_3S---O/N)$	
	QI3_1_SO ₃	1,620	118,2	1,465	1,066	115,5	61,1	-	-	-	2,148
QI3_2_SO ₃	1,620	118,6	1,468	1,021	111,5	-	-170,9	-	-	2,229	
QI3_3_SO ₃	1,620	118,6	1,460	1,015	117,9	-	-	-94,1	-	3,499	
QI3_4_SO ₃	1,616	119,0	1,280	-	-	-	-	-	-6,6	2,351	
Modelo	SO ₃		QO3						QO3-SO ₃		
	$\bar{r}(S-O)$	$\bar{\alpha}(O-S-O)$	r(C-OH)	r(O-H)	$\sphericalangle(C-O-H)$	$\omega(O5-C5-O6-OH)$	$\omega(C1-C2-C3-OH)$	$\omega(C1-C2-N2-H)$	$r(O_3S---O/N)$		
	QO3_1_SO ₃	1,619	118,4	1,463	1,039	114,8	55,6	-	-	2,157	
QO3_2_SO ₃	1,618	118,1	1,476	1,019	118,0	-	-172,4	-	2,160		
QO3_3_SO ₃	1,624	118,1	1,483	-	-	-	-	-162,8	2,164		

*Valores de distâncias de ligação (r) em Å; ângulos (\sphericalangle) e diedros (ω) em graus (°).

Neste sentido, pequenas distorções verificadas para os ângulos de ligação $\angle(\text{C-O-H})$ e para os diedros (ω) associados aos sítios de interação nos biopolímeros ($\sim 5^\circ$ para ambos os parâmetros), na realidade, refletem o efeito local da interação do agente dopante com os sítios eletronegativos.

As estruturas finais otimizadas para os sistemas celulose-SO₃, quitina-SO₃ e quitosana-SO₃ (Figura 45) apresentaram um valor médio de distâncias de interação $r(\text{O}_3\text{S}\cdots\text{O})$ e $r(\text{O}_3\text{S}\cdots\text{N})$ próximo a 2,21Å para todos os modelos. Interessante notar que tal distância dista 0,21Å do valor estipulado para este parâmetro previamente à otimização dos sistemas, de forma que o valor estipulado corresponde a um valor “ótimo” de interação entre as moléculas consideradas. Cabe ressaltar que para o modelo QI3_3_SO₃, cujo sítio de interação desejado correspondia a um nitrogênio de amida, foi verificado que a interação principal se deu, na verdade, com o oxigênio de uma hidroxila de álcool secundário (correspondente ao sítio **2** de interação), o que justifica o alto valor de distância $r(\text{O}_3\text{S}\cdots\text{N})$ verificado para este sistema (3,499Å) na Tabela 29. O que se percebe, através da análise da referida estrutura na Figura 45, é que fatores estéricos associados à repulsão entre os oxigênios do óxido sulfúrico e o oxigênio O3 da unidade glicosídica da quitina, levaram a uma inacessibilidade do SO₃ a seu sítio de interação alvo, inicialmente planejado.

Os cálculos de otimização efetuados para os mesmos sistemas considerando o modelo de solvente contínuo (PCM) representativo do metanol ($\epsilon=32,6$) – meio no qual ocorre o processo de transesterificação – não apresentaram diferenças significativas, no que tange aos parâmetros estruturais discutidos. No entanto, pequenas diferenças foram notadas para a descrição da energia de interação (E_{int}) envolvendo os biopolímeros e o trióxido de enxofre.

As energias de interação (E_{int}) foram obtidas para cada um dos sistemas estudados, de acordo com a Equação 2.28 (Seção 2.2.2). Os valores apresentados na Tabela 30 dizem respeito à energia de interação calculada para os modelos em fase gás e em solvente (metanol – PCM) considerando a correção BSSE (B3LYP/6-31+G**//6-31G) efetuada sobre a estrutura final otimizada no nível B3LYP/6-31G em ambas as abordagens. Na Tabela 30, nota-se que, em geral, existe uma maior afinidade atrelada à interação do óxido sulfúrico com hidroxilas de álcoois primários (sítio **1** para C3 e QI3) frente aos demais, tal qual observado para os modelos de interação lignina-SO₃. Além disso, podemos perceber que a interação do dopante com o nitrogênio de amina (sítio **3** para QO3) mostrou-se bem favorável, sendo, inclusive, superior à do sítio **1** para o mesmo biopolímero (QO3).

Tabela 30. Energias de interação (E_{int}) aferidas para os modelos de interação envolvendo celulose, quitina e quitosana com SO_3 em fase gás e em solução (PCM - metanol) considerando a correção BSSE (B3LYP/6-31+G**/6-31G) para ambas as abordagens.

Modelo	Energia de interação (E_{int})/kcal mol ⁻¹	
	Fase gás	PCM (Metanol)
C3_1_SO ₃	-14,0	-15,4
C3_2_SO ₃	-9,2	-4,1
C3_3_SO ₃	-13,1	-12,1
QI3_1_SO ₃	-13,4	-12,3
QI3_2_SO ₃	-10,4	-9,8
QI3_3_SO ₃	-11,0	-11,2
QI3_4_SO ₃	-9,7	-6,5
QO3_1_SO ₃	-14,2	-9,6
QO3_2_SO ₃	-13,4	-10,7
QO3_3_SO ₃	-23,0	-17,2
Experimental (LOU et al., 2008)	-7,3 (estado sólido)	

Através da análise dos valores de E_{int} dispostos na Tabela 30, nota-se um bom acordo entre os valores calculados e o valor experimental (-7,3 kcal mol⁻¹) obtido através da análise de espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS) (LOU et al., 2008) para os modelos envolvendo celulose, quitina e quitosana com SO_3 . Tal concordância se assemelha àquela observada para os modelos de interação envolvendo lignina e SO_3 . Em geral, nota-se que os valores calculados de E_{int} envolvendo C3, QI3 e QO3 com o óxido sulfúrico são superestimados frente ao valor experimental. Mais uma vez, o uso de um modelo molecular simples impede a descrição do sistema real, o que leva à perda da capacidade descritiva. Neste caso, o fato de não serem levadas em consideração as interações de hidrogênio entre filamentos vizinhos de celulose, quitina e quitosana, interfere diretamente na descrição das interações entre as hidroxilas glicosídicas e o SO_3 , sendo as mesmas abordadas sem interferências periféricas. Além disso, deve-se levar em consideração que o valor experimental consiste em uma média dos valores de energia de interação calculados com relação a diferentes sítios.

3.2.3. BIOPOLÍMEROS DOPADOS COM METÓXIDO DE SÓDIO (MS)

O metóxido de sódio (MS – NaOCH₃) é um dos principais agentes catalíticos básicos utilizados no processo de transesterificação de triglicerídeos (TG). O mesmo é extremamente empregado em processos catalíticos homogêneos (SCHUCHARDT et al., 1998; MA; HANNA, 1999), uma vez que provê cerca de 98% de rendimento em um curto tempo de reação (30 minutos). Todavia, a aplicação do MS e de outros reconhecidos catalisadores básicos homogêneos em catálise heterogênea vem sendo estudada recentemente por diversos grupos experimentais (KIM et al., 2004; LEUNG et al., 2010; CHIZALLET et al., 2010; GÓMEZ et al., 2013).

Os mecanismos de catálise básica conhecidos reportam a necessidade de que o processo reacional se inicie por um ataque nucleofílico de um grupo de alta densidade eletrônica do agente catalítico a uma das carbonilas do TG. A interação do MS com os modelos biopoliméricos de lignina, celulose, quitina e quitosana, desta forma, foi proposta para os sítios relacionados a grupos que apresentam alta densidade eletrônica (numerados de **1** a **4** para os modelos de lignina – L2 –, celulose – C3 –, quitosana – QI3 – e quitosana – QO3 na Figura 42), basicamente grupos contendo oxigênio e nitrogênio.

Baseado nos resultados convergentes obtidos para a análise das interações entre os biopolímeros e o SO₃ (Seção 3.2.2) em fase gás e em solução (PCM), nesta seção apenas os sistemas em fase gasosa foram considerados.

3.2.3.1. MODELOS DE LIGNINA

As estruturas dos modelos lignina-MS otimizadas em fase gás encontram-se na Figura 46. Nota-se, para alguns modelos, que a interação do dopante MS ocorre de maneira não restrita ao sítio eleito para a análise. Tal fato se deve, sobretudo, à proximidade de grupamentos hidroxílicos uns dos outros na estrutura dos dímeros de lignina.

As cargas de Mulliken obtidas para os átomos de sódio e oxigênio do MS e para os átomos de oxigênio e hidrogênio dos dímeros de lignina (Tabela 31) apontam para o efeito de inserção do dopante na distribuição de cargas elétricas no sítio de interação monitorado.

Percebe-se, para todos os sistemas estudados, que a polarização gerada pelo átomo de oxigênio do MS provoca a atração do próton da hidroxila dos sítios de interação nos dímeros de lignina. Com isso, um aumento da densidade eletrônica (aumento da densidade populacional de Mulliken) se verifica para os oxigênios de grupos hidroxila nos modelo lignínicos ($\sim -0,73e$) frente ao verificado para os mesmos grupamentos na análise da interação com SO_3 ($\sim -0,65e$). Este aspecto provoca um aumento do potencial nucleofílico destes sítios no biopolímero, capacitando-o para o processo de catálise básica heterogênea – aspecto de interesse neste trabalho.

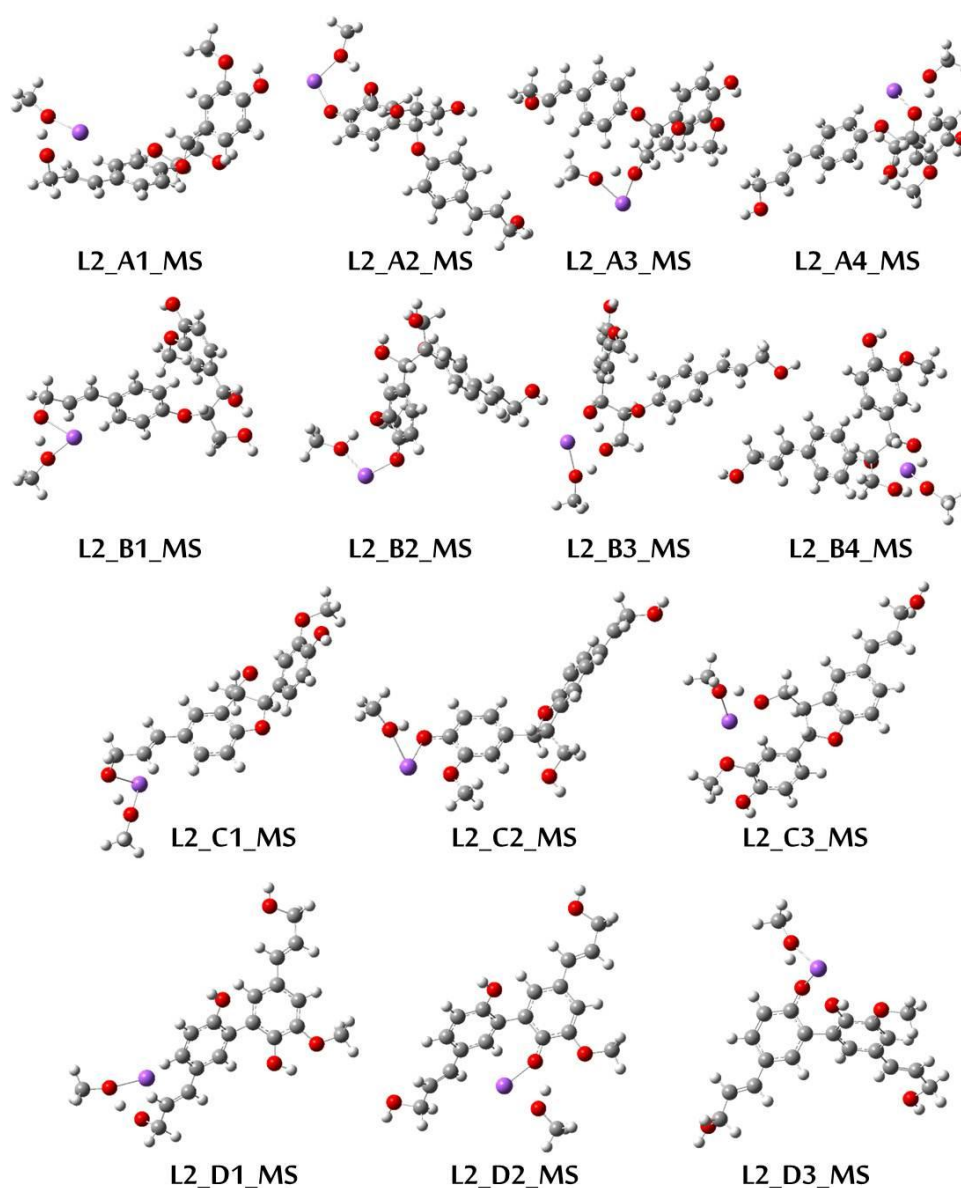


Figura 34. Estruturas otimizadas (fase gás – B3LYP/6-31G) dos modelos de interação lignina-MS.

Tabela 31. Cargas de Mulliken obtidas para os átomos de sódio - Na (MS) - e oxigênio - O (MS) – do metóxido de sódio e oxigênio - O (L2) - e hidrogênio - H (L2) dos dímeros de lignina no nível B3LYP/6-31G.

Modelo	Cargas de Mulliken/u.a.			
	Na (MS)	O (MS)	O (L2)	H (L2)
L2_A1_MS	+0,60	-0,74	-0,71	+0,42
L2_A2_MS	+0,67	-0,73	-0,75	+0,46
L2_A3_MS	+0,68	-0,77	-0,77	+0,44
L2_A4_MS	+0,62	-0,71	-0,76	+0,43
L2_B1_MS	+0,60	-0,74	-0,71	+0,42
L2_B2_MS	+0,66	-0,74	-0,75	+0,46
L2_B3_MS	+0,62	-0,74	-0,77	+0,44
L2_B4_MS	+0,62	-0,77	-0,70	+0,41
L2_C1_MS	+0,60	-0,74	-0,71	+0,42
L2_C2_MS	+0,67	-0,72	-0,76	+0,43
L2_C3_MS	+0,61	-0,73	-0,77	+0,43
L2_D1_MS	+0,60	-0,74	-0,71	+0,42
L2_D2_MS	+0,64	-0,72	-0,77	+0,45
L2_D3_MS	+0,65	-0,72	-0,75	+0,42

Os parâmetros estruturais determinados para os sistemas químicos (Tabela 32) refletem uma relativa dependência do tipo de substrato de dopagem (dímero de lignina) para a determinação da interação molecular envolvendo o biopolímero e o MS. Para os sítios **2**, **3** e **4**, diferenças relativas ao tipo de *cross-link* entre os monômeros, possibilitaram a formação de ambientes químicos distintos, resultando em valores não convergentes para modelos distintos. Entretanto, o mesmo não foi verificado para os modelos de interação que consideraram o sítio de interação **1** (relativo à hidroxila de álcool primário). Para estes, os parâmetros estruturais

mostraram-se muito similares entre si. Isto se deve, sobretudo, à posição do sítio **1** nos modelos de lignina – afastado de outros sítios que contenham grupos capazes de estabelecer ligações de hidrogênio.

Em geral, os valores verificados para os parâmetros estruturais do MS no modelo de interação são bem diferentes daqueles obtidos para o MS otimizado isoladamente. A distância de ligação $r(\text{Na-O})$ originalmente próxima a 1,92Å passou à, em média, 2,15Å nos modelos de interação estudados. Variação menor foi verificada para $r(\text{CH}_3\text{-O})$ – de 1,40Å para, em média, 1,44Å nos modelos de interação. A polarização do átomo de sódio por parte dos oxigênios das hidroxilas alcoólicas justifica a distorção da distância de ligação $r(\text{Na-OH})$. A menor variação do parâmetro $r(\text{CH}_3\text{-O})$, por sua vez, refere-se à interação (ligação de hidrogênio) do átomo de oxigênio do MS com o hidrogênio da hidroxila alcoólica do sítio do modelo lignínico, fato que provoca o enfraquecimento da ligação $\text{H}_3\text{C-O}$.

Algumas distorções também foram verificadas para as moléculas dos dímeros de lignina após a interação com o agente dopante. As distâncias de ligação envolvendo o oxigênio alcoólico ou fenólico (sítios de interação) e o átomo de carbono adjacente nos modelos biopoliméricos – $r(\text{C-OH})$ –, via de regra, sofreram um suave encurtamento em seus valores aferidos. A diminuição destes comprimentos de ligação se deve à polarização do H da hidroxila por parte do átomo de oxigênio do MS. Tal polarização se verifica pelo aumento da distância de ligação $r(\text{O-H})$ verificada para as hidroxilas dos sítios ativos. Os ângulos diedros envolvendo os sítios de interação dos modelos de lignina foram também aferidos. Este parâmetro estrutural mostrou-se bastante sensível à inserção do MS no sistema molecular. Para a maioria dos modelos, a média de variação do valor destes diedros (ω – Tabela 32) verificada foi superior a 30°, em comparação aos ângulos torcionais aferidos para os modelos de lignina isolados. As maiores variações foram observadas para a análise dos sítios de interação alcoólicos, principalmente, em virtude da maior flexibilidade estrutural atrelada a estes grupos.

Tabela 32. Parâmetros estruturais para as estruturas otimizadas (fase gás) no nível B3LYP/6-31G dos modelos de interação lignina-MS.

Modelo	Parâmetros estruturais (otimização em fase gás – B3LYP/6-31G)											
	MS			L2						L2-MS		
	r(Na-O)	r(CH ₃ -O)	\bar{x} (CH ₃ -O-Na)	r(C-OH)	r(O-H)	\bar{z} (C-O-H)	ω (CH=CH-CH ₂ -OH)	ω (CH=C-O-H)	ω (C γ -C β -C α -OH)	ω (CH-C α -C β -OH)	r(CH ₃ O---HO)	r(Na---OH)
L2_A1_MS	2,160	1,434	160,3	1,442	1,411	117,5	96,8	-	-	-	1,097	2,186
L2_A2_MS	2,154	1,449	148,7	1,327	3,057	83,4	-	157,2	-	-	1,013	2,067
L2_A3_MS	2,096	1,427	151,2	1,436	1,122	118,6	-	-	60,6	-	1,355	2,138
L2_A4_MS	2,224	1,440	160,5	1,409	1,499	142,5	-	-	-	76,6	1,045	2,156
L2_B1_MS	2,159	1,434	160,2	1,443	1,412	117,5	-96,7	-	-	-	1,096	2,183
L2_B2_MS	2,150	1,448	149,2	1,329	3,111	82,4	-	156,6	-	-	1,015	2,069
L2_B3_MS	2,145	1,438	161,5	1,431	1,487	122,8	-	-	-44,8	-	1,056	2,326
L2_B4_MS	2,117	1,435	146,6	1,446	1,039	115,5	-	-	83,8	-	1,574	2,290
L2_C1_MS	2,157	1,434	160,4	1,443	1,414	117,1	98,7	-	-	-	1,096	2,181
L2_C2_MS	2,183	1,441	167,1	1,341	1,610	130,1	-	88,5	-	-	1,022	2,163
L2_C3_MS	2,171	1,435	163,2	1,414	1,482	128,8	-	-	-67,6	-	1,060	2,185
L2_D1_MS	2,158	1,433	160,2	1,443	1,398	117,1	-96,5	-	-	-	1,103	2,191
L2_D2_MS	2,184	1,440	165,3	1,328	1,615	140,6	-	169,7	-	-	1,021	2,109
L2_D3_MS	2,182	1,440	164,5	1,335	1,610	130,5	-	23,7	-	-	1,024	2,144

As estruturas finais otimizadas para os sistemas lignina-MS (Figura 46) apresentaram um valor médio de distâncias de interação $r(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{HO})$ próximo a $1,05\text{\AA}$ para todos os modelos. Isto indica a formação de ligações covalentes envolvendo o hidrogênio hidroxílico e o grupo metóxi do dopante. O parâmetro $r(\text{Na}\cdots\text{OH})$, relativo à distância entre o átomo de sódio no MS e o oxigênio da hidroxila alcoólica no biopolímero, reflete uma interação eletrostática forte retratada por uma distância de interação de aproximadamente $2,18\text{\AA}$, em média. Dentre estes dois parâmetros, aquele relativo à interação de hidrogênio – $r(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{HO})$ apresenta-se como o principal para a interação entre os modelos de lignina e o dopante MS.

Tabela 33. Energias de interação (E_{int}) aferidas para os modelos de lignina-MS em fase gás considerando a correção BSSE (B3LYP/6-31+G**//6-31G).

Modelo	Energia de interação (E_{int})/kcal mol ⁻¹
	Fase gás
L2_A1_MS	-23,5
L2_A2_MS	-33,0
L2_A3_MS	-20,4
L2_A4_MS	-30,0
L2_B1_MS	-23,2
L2_B2_MS	-31,7
L2_B3_MS	-32,0
L2_B4_MS	-32,9
L2_C1_MS	-23,1
L2_C2_MS	-41,9
L2_C3_MS	-31,3
L2_D1_MS	-23,5
L2_D2_MS	-34,3
L2_D3_MS	-41,9

Os valores das energias de interação para os sistemas lignina-MS apresentam-se substancialmente menores (mais negativos) que aqueles aferidos para as interações lignina-SO₃ (Seção 3.2.2.1) devido às fortes interações eletrostáticas. As transferências de prótons das hidroxilas da lignina para o dopante MS desempenham importante papel no processo de interação, conforme ilustrado na Figura 47. Através da análise dos valores de E_{int} , percebe-se que, em geral, a interação entre MS e o modelo de lignina ocorre de maneira mais efetiva quando se considera o sítio de hidroxila fenólica (sítio **2** para todos os modelos de lignina e sítio **3** para o modelo L2_D). O fato de a interação $r(CH_3O---HO)$ desempenhar um importante papel para a descrição de E_{int} , conforme descrito anteriormente, justifica os maiores valores de energia de interação verificados para os sítios fenólicos. Como os hidrogênios de hidroxilas fenólicas apresentam acidez acentuada (comparado aos hidrogênios de hidroxilas alcoólicas), o próton apresenta-se mais disponível, justificando os menores valores de E_{int} , que apontam uma interação mais forte.

3.2.3.2. MODELOS DE CELULOSE, QUITINA E QUITOSANA

A análise da interação envolvendo os modelos de celulose (C3), quitina (QI3) e quitosana (QO3) com o dopante MS foi efetuada de modo metodologicamente semelhante àquele aplicado à análise de interação lignina-MS apresentado na seção anterior (Seção 3.2.3.2). No geral, os sítios de interação considerados nos biopolímeros C3, QI3 e QO3 são similares àqueles analisados no caso dos dímeros de lignina (hidroxilas primárias e hidroxilas secundárias). Para os modelos de quitina e quitosana, no entanto, sítios presentes nos grupamentos amida e amina foram também considerados (sítio **3** no modelo QI3 – N de amida; sítio **4** no modelo QI3 – O de carbonila; sítio **3** no modelo QO3 – N de amina). As estruturas otimizadas dos modelos bimoleculares de interação analisados nesta etapa podem ser observadas na Figura 48.

As cargas de Mulliken obtidas para os átomos de sódio e oxigênio do MS e para os átomos de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio dos biopolímeros (Tabela 34) apontam para o efeito de inserção do dopante na distribuição de cargas elétricas no sítio de interação monitorado. Percebe-se que a polarização gerada pelo átomo de oxigênio do MS provoca a atração do próton da hidroxila dos sítios de interação ou de sítios próximos nos modelos

biopoliméricos. Desta forma, verifica-se um aumento da população de cargas de Mulliken nos átomos de oxigênio ou nitrogênio dos sítios de interação considerados frente àqueles verificados quando da interação dos mesmos sítios com SO_3 . Tal fato se relaciona à desprotonação das hidroxilas dos sítios dos substratos. Analisando as estruturas otimizadas na Figura 48, nota-se que, para alguns modelos, a interação ocorreu com grupamentos vizinhos àqueles de interesse, fato que justifica alguns dados fora do padrão esperado na Tabela 34, principalmente para os modelos de quitina e quitosana, que apresentam um maior número de grupos capazes de estabelecer ligações de hidrogênio. De qualquer forma, o aumento do caráter nucleofílico dos grupamentos do biopolímero – ponto de interesse para a obtenção de superfícies com poder catalítico – foi verificado em todos os casos.

Devido às fortes interações eletrostáticas verificadas, distorções na geometria dos modelos moleculares foram igualmente verificadas através da análise dos parâmetros estruturais (Tabela 35). Para o modelo do dopante MS, via de regra, verificou-se um alongamento das distâncias de ligação Na-O e $\text{H}_3\text{C-O}$, em relação à estrutura do dopante otimizada isoladamente (1,92Å e 1,40Å, respectivamente). A polarização do átomo de sódio por parte dos oxigênios e nitrogênios dos biopolímeros justifica a distorção da distância de ligação $r(\text{Na-OH})$. A menor variação do parâmetro $r(\text{CH}_3\text{-O})$, por sua vez, refere-se à interação (ligação de hidrogênio) do átomo de oxigênio do MS com o hidrogênio proveniente das hidroxilas, aminas ou demais grupos vicinais nos modelos biopoliméricos, fato que provoca o enfraquecimento da ligação $\text{H}_3\text{C-O}$ e, logo, o aumento de sua distância de ligação.

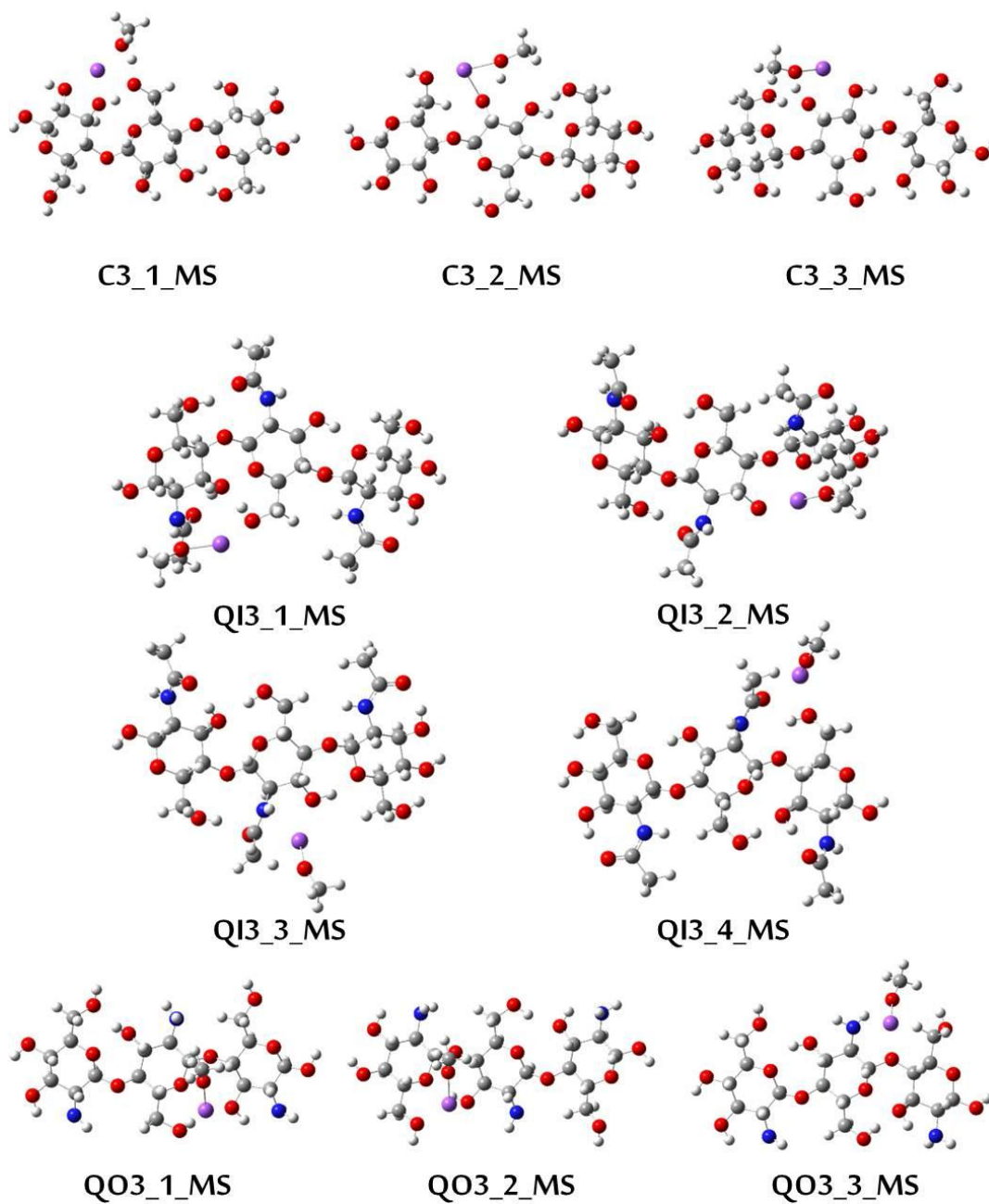


Figura 35. Estruturas otimizadas (B3LYP/6-31G) dos modelos de interação envolvendo celulose (C3), quitina (QI3) e quitosana (QO3) com MS.

Tabela 34. Cargas de Mulliken obtidas para os átomos de sódio - Na (MS) - e oxigênio - O (MS) – do metóxido de sódio e oxigênio ou nitrogênio – O/N (BP) - e hidrogênio - H (BP) dos biopolímeros no nível B3LYP/6-31G.

Modelo	Cargas de Mulliken/u.a.			
	Na (MS)	O (MS)	O/N (BP)	H (BP)
C3_1_MS	+0,55	-0,71	-0,77	+0,43
C3_2_MS	+0,60	-0,73	-0,75	+0,44
C3_3_MS	+0,55	-0,71	-0,77	+0,42
QI3_1_MS	+0,58	-0,78	-0,74	+0,47
QI3_2_MS	+0,51	-0,74	-0,63	+0,40
QI3_3_MS	+0,55	-0,75	-0,61	+0,33
QI3_4_MS	+0,54	-0,74	-0,58	-
QO3_1_MS	+0,48	-0,74	-0,63	+0,42
QO3_2_MS	+0,49	-0,74	-0,67	+0,44
QO3_3_MS	+0,53	-0,74	-0,81	+0,38

As estruturas moleculares dos biopolímeros estudados também apresentaram distorções estruturais relevantes. As distâncias de ligação $r(\text{O-H})$ das hidroxilas dos modelos celulósicos sofreram um grande aumento, passando de, aproximadamente, $0,98\text{\AA}$ originalmente, para $\sim 1,55\text{\AA}$ sob a presença do agente MS. Isto se deve à transferência de próton do oxigênio hidroxílico na lignina para o dopante. O mesmo padrão não foi verificado para os modelos de quitina e quitosana. Tal constatação reitera o argumento apresentado anteriormente de que os grupamentos amina e amida em QI3 e QO3 impedem a interação com os sítios desejados, uma vez que permitem um maior número de possibilidades de ligações de hidrogênio envolvendo o agente dopante, o que não se verifica para a celulose.

Tabela 35. Parâmetros estruturais para as estruturas otimizadas (fase gás) no nível B3LYP/6-31G dos modelos de interação envolvendo celulose, quitina e quitosana com MS.

Modelo	Parâmetros estruturais (otimização em fase gás – B3LYP/6-31G)											
	MS			C3						C3-MS		
	r(Na-O)	r(CH ₃ -O)	$\bar{x}(\text{CH}_3\text{-O-Na})$	r(C-OH)	r(O-H)	$\alpha(\text{C-O-H})$	$\omega(\text{O5-C5-O6-OH})$	$\omega(\text{C1-C2-C3-OH})$	$\omega(\text{O1-C1-C2-OH})$	r(CH ₃ O---HO)	r(Na---OH)	
C3_1_MS	2,202	1,440	147,2	1,422	1,525	127,3	60,4	-	-	1,040	2,322	
C3_2_MS	2,179	1,440	161,2	1,406	1,583	112,2	-	178,4	-	1,034	2,188	
C3_3_MS	2,169	1,441	166,4	1,402	1,657	112,8	-	-	175,2	1,024	2,171	
	MS			QI3						QI3-MS		
	r(Na-O)	r(CH ₃ -O)	$\bar{x}(\text{CH}_3\text{-O-Na})$	r(C-O)	r(O-H)	$\alpha(\text{C-O-H})$	$\omega(\text{O5-C5-O6-OH})$	$\omega(\text{C1-C2-C3-OH})$	$\omega(\text{C1-C2-N2-H})$	$\omega(\text{C2-N2-C7=O7})$	r(CH ₃ O---HO)	r(Na---OH)
	QI3_1_MS	2,068	1,427	149,6	1,458	1,021	111,0	57,9	-	-	-	4,202
QI3_2_MS	2,027	1,418	156,9	1,464	0,979	110,8	-	-172,9	-	-	4,824	2,308
QI3_3_MS	2,041	1,413	151,7	1,460	1,011	119,1	-	-	-77,2	-	3,846	3,034
QI3_4_MS	2,024	1,409	159,1	1,273	-	-	-	-	-	-10,1	5,125	2,306
	MS			QO3						QO3-MS		
	r(Na-O)	r(CH ₃ -O)	$\bar{x}(\text{CH}_3\text{-O-Na})$	r(C-OH)	r(O-H)	$\alpha(\text{C-O-H})$	$\omega(\text{O5-C5-O6-OH})$	$\omega(\text{C1-C2-C3-OH})$	$\omega(\text{C1-C2-N2-H})$	r(CH ₃ O---HO)	r(Na---OH)	
	QO3_1_MS	2,049	1,413	156,4	1,469	0,985	107,3	42,8	-	-	4,181	2,363
QO3_2_MS	2,067	1,417	149,5	1,465	0,994	108,3	-	-170,9	-	3,628	2,331	
QO3_3_MS	2,036	1,407	161,2	1,469	-	-	-	-	93,2	1,836	2,335	

Em virtude da polarização do próton proveniente do sítio de interação nos biopolímeros por parte do MS, um pequeno alongamento das ligações C-OH e C-NH foi também verificado. Os ângulos diedros das cadeias biopoliméricas mostraram-se menos sensíveis à interação com o MS do que o verificado para os modelos de lignina-MS. Possivelmente, tal ocorrência decorre do fato de que os modelos considerados apresentam um sistema de ligações de hidrogênio entre unidades glicosídicas adjacentes que fornece certa rigidez estrutural, principalmente para grupos com potencial doador/aceptor de ligações de hidrogênio (caso dos sítios de ligação investigados).

As estruturas finais otimizadas para os sistemas estudados (Figura 48) apresentaram um valor médio de distâncias de interação $r(\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{HO})$ próximo a $1,030\text{\AA}$ para os modelos celulósicos, característico de uma transferência de próton. Para os modelos de quitina (exceto QO3_3_MS) e quitosana, entretanto, um valor médio bem maior ($\sim 4,0\text{\AA}$) foi encontrado. Tal fato indica que o grupo metóxi do MS, possivelmente, interagiu de maneira mais efetiva com o próton proveniente de outro sítio vizinho, o que ratifica os argumentos expostos anteriormente. O parâmetro $r(\text{Na}\cdots\text{OH})$, relativo à distância entre o átomo de sódio no MS e o oxigênio ou nitrogênio no biopolímero, reflete uma interação eletrostática forte retratada por uma distância de interação de aproximadamente $2,30\text{\AA}$, em média. Não foram verificadas distorções substanciais entre os modelos biopoliméricos. No entanto, como se pode notar pela análise das estruturas otimizadas (Figura 48), o sódio, muitas das vezes, interage com mais de um sítio de alta densidade eletrônica, fato que justifica distâncias de interação $\text{Na}\cdots\text{OH}$ flutuantes na Tabela 35.

Os valores das energias de interação para os sistemas biopolímero-MS (Tabela 36) apresentam-se substancialmente menores que aqueles aferidos para as interações lignina- SO_3 (Seção 3.2.2.1). Tal fato se deve às fortes interações eletrostáticas verificadas. Através da análise dos valores de E_{int} , percebe-se que, em geral, a interação entre MS e os modelos biopoliméricos ocorre de maneira mais efetiva para o caso da quitosana (QO3). Possivelmente, o maior número de sítios de alta densidade eletrônica, capazes de estabelecer interações eletrostáticas fortes, possibilitou uma maior estabilização do dopante, resultando em valores de E_{int} menores. Este fator contribuiu para a proposta de se estabelecer catalisadores heterogêneos, uma vez que interações fortes impedem a difusão do dopante no meio reacional. Esta explicação converge para outros pontos discutidos anteriormente nesta seção levando em consideração a singularidade estrutural do modelo.

Tabela 36. Energias de interação (E_{int}) aferidas para os modelos de interação envolvendo celulose, quitina e quitosana com MS em fase gás considerando a correção BSSE (B3LYP/6-31+G**//6-31G).

Modelo	Energia de interação (E_{int})/kcal mol ⁻¹
	Fase gás
C3_1_MS	-42,8
C3_2_MS	-34,9
C3_3_MS	-34,4
QI3_1_MS	-27,8
QI3_2_MS	-32,4
QI3_3_MS	-17,8
QI3_4_MS	-42,7
QO3_1_MS	-47,2
QO3_2_MS	-40,5
QO3_3_MS	-40,4

3.2.4. BIOPOLÍMEROS DOPADOS COM UM COMPLEXO DE ESTANHO (IV) – CM

A busca incessante por novos catalisadores para o processo de transesterificação se baseia na dificuldade de se obter um agente químico capaz de aliar um alto rendimento reacional à diminuição de problemas básicos envolvendo separação dos produtos (SCHUCHARDT et al., 1998; NAKAJIMA; HARA, 2012). Diversas alternativas são pensadas, cada qual com seus prós e contras específicos, adaptáveis a diferentes realidades de produção de biodiesel. Em geral, os catalisadores ácidos e básicos são os mais utilizados no mundo, por apresentarem um alto rendimento e por possuírem limitações, até certo ponto, contornáveis. No entanto, mesmo com um quadro aparentemente positivo, grupos de pesquisa de todo o mundo têm se empenhado na busca por alternativas a estes agentes catalíticos. Abreu e colaboradores (ABREU et al., 2003; ABREU, 2004b; ABREU, F. R. et al., 2005) propuseram um novo catalisador metálico de alto rendimento capaz de ser facilmente separado do produto final desejado para reaproveitamento em um novo ciclo de catálise. O

catalisador consiste em um complexo envolvendo dois anéis de 3-hidróxi-2-metil-4-pirona (bidentados) e duas moléculas de água coordenados a um metal de carga +2. Quatro metais foram avaliados neste sistema: Sn^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} e Hg^{+2} , sendo que o estanho apresentou a maior eficácia no processo de transesterificação.

Levando em consideração outros trabalhos na literatura que reportam o uso de complexos de estanho como bons catalisadores do processo de transesterificação (FILGUEIRAS, 1998; RAFIEMANZELAT et al., 2011), um modelo derivado daquele proposto por Abreu e colaboradores (ABREU et al., 2003) foi adotado para os estudos de interação com os modelos biopoliméricos de lignina, celulose, quitina e quitosana. O modelo de complexo metálico (CM – Figura 40c) foi elaborado considerando o centro metálico estanho IV (Sn^{+4}) com base na aplicabilidade de complexos porfirínicos deste metal para processos de transesterificação. Utilizando esta configuração para o centro metálico, mantém-se a geometria quadrado plana (considerando a configuração do íon Sn^{+4} : $[\text{Kr}] 5s^2 4d^8$) que facilita estericamente a interação entre os sítios nucleofílicos dos biopolímeros e o centro metálico, permitindo a retirada das duas moléculas de água coordenadas axialmente previstas na molécula original.

Aa interações do CM com os biopolímeros serão avaliadas para cada um dos sítios de interação anteriormente previstos (Figura 42). As otimizações de estrutura foram efetuadas seguindo a metodologia B3LYP/6-31G/LanL2DZ para os modelos em fase gás com carga +2, em virtude da carga considerada para o centro metálico.

3.2.4.1. MODELOS DE LIGNINA

As estruturas otimizadas para os modelos de interação considerando lignina e CM (Figura 49), apontam para uma interação forte envolvendo o centro metálico (Sn) e os átomos de oxigênio das hidroxilas alcoólicas e fenólicas da lignina. Nota-se que para os modelos considerando a interação entre os sítios de hidroxilas alcoólicas primárias (sítio 1) e o CM, houve o rompimento da ligação C-OH nas ligninas com conseqüente coordenação da hidroxila ao centro metálico. Esta observação, aparentemente equivocada, justifica-se com base nos valores das energias de ligação envolvidas nos modelos de interação. A ligação C-OH nos sítios do tipo 1, apresentam um valor de energia de ligação próximo a $(332,6 \pm 4,2)$ kJ

mol^{-1} verificado experimentalmente para a ligação C-OH no composto $\text{HO-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ – modelo representativo para o ambiente químico dos sítios **1** nos dímeros de lignina (LUO, 2010). Tal valor apresenta-se dentro da faixa de valores preditos para a ligação Sn-O ($300\text{-}460 \text{ kJ mol}^{-1}$) (FILGUEIRAS, 1998; WARDELL, 2005), os quais dependem dos ligantes coordenados ao íon metálico. Os valores apresentados para as ligações químicas em questão justificam a anômala quebra da ligação C-OH nos sítios **1** dos modelos lignínicos e a consequente coordenação da hidroxila ao íon metálico. A mesma justificativa se aplica aos sítios **3** nos modelos L2_A, L2_B e L2_C, correspondentes, também, à álcoois primários. Para os sítios hidroxílicos **4**, correspondentes a hidroxilas de álcoois secundários nos modelos L2_A e L2_B, não foram observados rompimentos das ligações C-OH em virtude da interação Sn---OH. O dado experimental de energia de ligação C-OH envolvendo uma hidroxila de álcool secundário aponta um valor de energia de ligação igual a $(396,1\pm 4,2) \text{ kJ mol}^{-1}$ para o modelo butan-2-ol (LUO, 2010). Este representa bem o ambiente químico correspondente às hidroxilas secundárias dos sítios **4**. Os sítios correspondentes às hidroxilas fenólicas (sítio **2** para todos os modelos de lignina e sítio **3** para o modelo L2_D) não proporcionaram o rompimento das ligações C-OH em virtude do valor de energia de ligação experimental $(463,6\pm 4,2) \text{ kJ mol}^{-1}$ (valor obtido para o hidróxi-benzeno), superior ao intervalo verificado para a ligação Sn-O (LUO, 2010). Este fato justifica a interação do íon metálico com o oxigênio da hidroxila fenólica sem que se verifique a ocorrência da quebra da ligação C-OH.

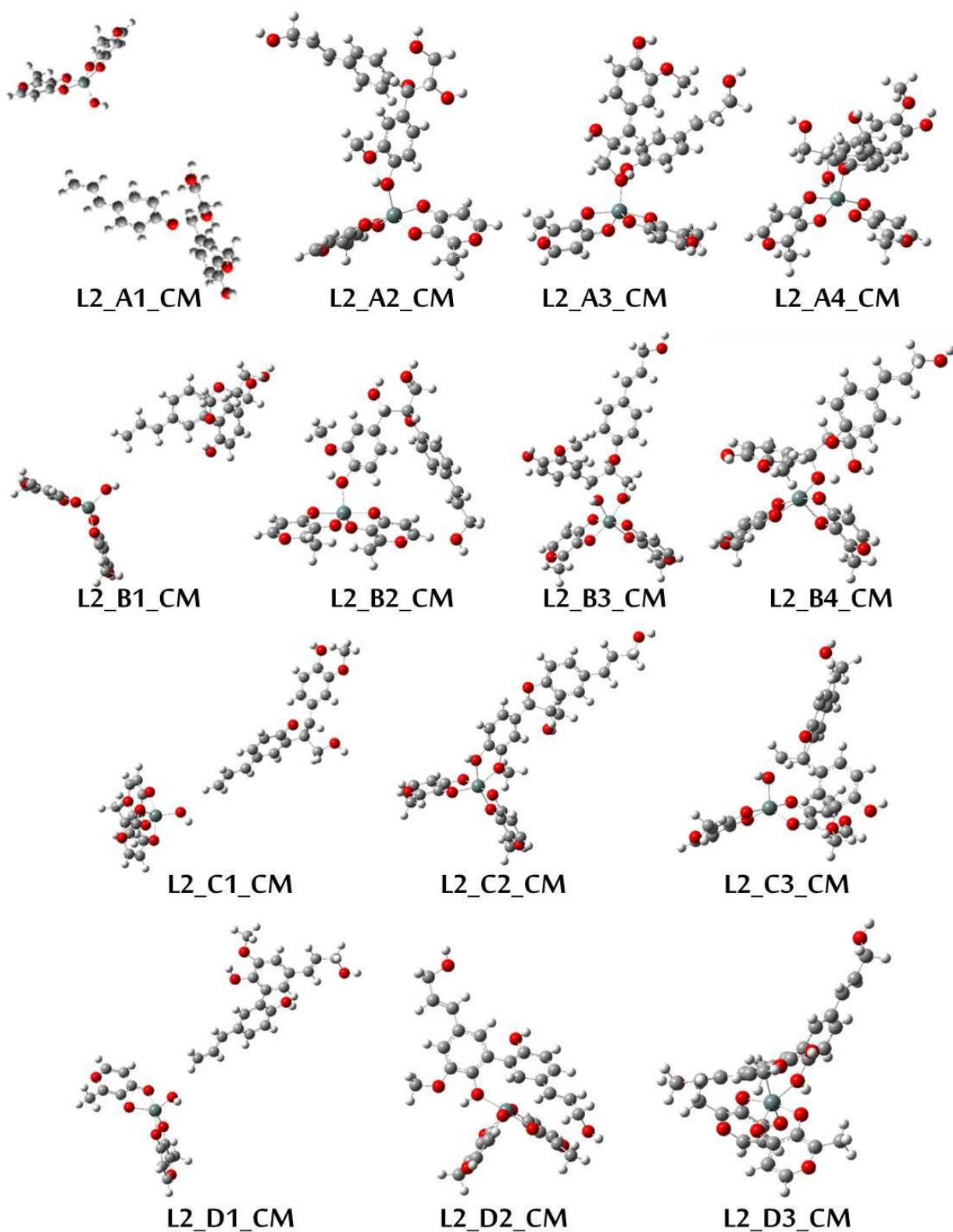
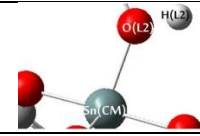


Figura 36. Estruturas otimizadas (fase gás – B3LYP/6-31G/LanL2DZ) dos modelos de interação lignina-CM.

A análise da população de cargas de Mulliken (Tabela 37) aponta para uma densidade positiva de carga para o centro metálico ($\sim +1,90e$). Para os átomos de oxigênio e hidrogênio das hidroxilas dos sítios de ligação na lignina, os valores médios se aproximam de $-0,80e$ e $+0,50e$, respectivamente. Os valores são compatíveis para o tipo de interação verificado pela análise das estruturas otimizadas. Pela análise da Tabela 37, percebe-se que para alguns modelos (L2_A4_CM, L2_B3_CM e L2_C2_CM) dois valores de cargas de Mulliken são apresentados para o oxigênio da hidroxila do sítio de interesse na lignina. Estes dizem respeito à coordenação de dois átomos de oxigênio ao estanho. Tal comportamento se verifica para diferentes modelos e ocorre mediante a disponibilidade de grupos de alta densidade eletrônica nas proximidades do sítio de interação de interesse.

Tabela 37. Cargas de Mulliken obtidas para os átomos de estanho - Sn(CM) – do CM e oxigênio - O(L2) - e hidrogênio - H(L2) dos dímeros de lignina no nível B3LYP/6-31G/LanL2DZ.



Modelo	Cargas de Mulliken/[e]		
	Sn (CM)	O (L2)	H (L2)
L2_A1_CM	+1,88	-0,83	+0,43
L2_A2_CM	+1,95	-0,89	+0,51
L2_A3_CM	+1,88	-0,81	+0,42
L2_A4_CM	+1,95	-0,80/-0,75	+0,47
L2_B1_CM	+1,87	-0,83	+0,43
L2_B2_CM	+1,94	-0,88	+0,51
L2_B3_CM	+1,94	-0,77/-0,75	+0,46/0,47
L2_B4_CM	+1,83	-0,78	+0,51
L2_C1_CM	+1,86	-0,83	+0,42
L2_C2_CM	+1,94	-0,82/-0,80	+0,48
L2_C3_CM	+1,93	-0,78	+0,48
L2_D1_CM	+1,86	-0,83	+0,42
L2_D2_CM	+1,81	-0,84	+0,49
L2_D3_CM	+1,78	-0,81	+0,46

A geometria do dopante CM sofreu diversas alterações mediante a interação com os modelos lignínicos (Tabelas 38 e 39). O modelo do dopante otimizado isoladamente, forneceu uma estrutura quadrado plana levemente distorcida com distâncias de ligação Sn-O de, aproximadamente, 1,978Å e 2,008Å (duas a duas, alternadamente) e ângulos de ligação O-Sn-O de, aproximadamente, 82,5° e 97,5° (dois a dois, alternadamente). Devido à forte interação verificada entre o centro metálico e os oxigênios das hidroxilas dos sítios de interesse nos modelos de lignina, um pequeno alongamento das ligações Sn-O no CM foi verificado. Da mesma forma, os ângulos O-Sn-O no CM sofreram pequenas alterações ($\pm 7^\circ$) em virtude da interação Sn(CM)---OH(L2). Além disso, a geometria inicialmente quadrado plana passou a bipirâmide trigonal, pirâmide de base quadrada (em caso de pentacoordenação) e octaédrica (em caso de hexacoordenação), dependendo do modelo estudado (Tabela 39).

Os dímeros de lignina tiveram suas geometrias bastante alteradas pela interação com o dopante CM. Nota-se, primeiramente, que todos os modelos que consideraram a interação com o sítio **1**, resultaram no rompimento da ligação C-OH nos dímeros e a formação de um complexo de estanho pentacoordenado (geometria bipirâmide trigonal distorcida), resultante da interação do estanho com a hidroxila derivada do sítio alcoólico, em virtude das questões relativas às energias de ligação C-OH, anteriormente mencionadas. As distâncias C-OH nos demais sítios estudados acusaram um pequeno aumento em seus valores, em função da interação do oxigênio com o centro metálico do dopante. Os prótons destas hidroxilas, na maioria dos casos, mantiveram-se ligados ao oxigênio, como se verifica nos valores expostos na Tabela 38. Os ângulos diedros aferidos e apresentados na mesma tabela sofreram modificações substanciais, principalmente, em virtude da forte interação do dopante com o sítio lignínico relacionado ao diedro avaliado.

As distâncias de ligação $r(\text{Sn}---\text{OH})$ verificadas para os modelos de interação ($\sim 1,9\text{Å}$) apontam para uma forte interação do dopante com os sítios de hidroxila nos modelos diméricos, conforme já discutido. Além disso, interações de hidrogênio fracas ($\sim 3,1\text{Å}$) foram verificadas para a interação do hidrogênio das hidroxilas da lignina em relação aos oxigênios coordenados ao estanho no CM – $r(\text{SnO}---\text{HO})$.

Tabela 38. Parâmetros estruturais para as estruturas otimizadas (fase gás) no nível B3LYP/6-31G/LanL2DZ dos modelos de interação lignina-CM. (continua)

Modelo	Parâmetros estruturais (otimização em fase gás – B3LYP/6-31G)										
	CM		L2							L2-CM	
	$r(\text{Sn-O})$	$\angle(\text{O-Sn-O})$	$r(\text{C-OH})$	$r(\text{O-H})$	$\angle(\text{C-O-H})$	$\omega(\text{CH=CH-CH}_2\text{-OH})$	$\omega(\text{CH=C-O-H})$	$\omega(\text{C}\gamma\text{-C}\beta\text{-C}\alpha\text{-OH})$	$\omega(\text{CH-C}\alpha\text{-C}\beta\text{-OH})$	$r(\text{Sn}\cdots\text{OH})$	$r(\text{SnO}\cdots\text{HO})$
L2_A1_CM	2,007	79,8	129,8	0,968	70,4	-136,4	-	-	-	1,880	3,247
	2,008	80,2									
	2,069	90,2									
	2,093	90,7									
L2_A2_CM	1,982	81,8	1,475	1,023	102,2	-	175,7	-	-	2,021	2,708
	1,985	81,8									
	2,037	97,7									
	2,044	97,8									
L2_A3_CM	2,015	80,3	1,466	1,794	102,1	-	-	69,7	-	1,936	3,373
	2,030	80,5									
	2,044	91,5									
	2,048	92,0									
L2_A4_CM	2,013	79,8	1,499	0,975	116,6	-	-	-	88,3	2,119	2,827
	2,029	80,5									
	2,065	93,0									
	2,068	97,4									
L2_B1_CM	2,006	79,7	137,9	0,969	47,6	-138,8	-	-	-	1,880	3,253
	2,008	80,2									
	2,069	90,1									
	2,092	90,7									

Tabela 38. *Continuação.*

Modelo	CM		L2							L2-CM	
	r(Sn-O)	χ (O-Sn-O)	r(C-OH)	r(O-H)	χ (C-O-H)	ω (CH=CH-CH ₂ -OH)	ω (CH=C-O-H)	ω (C γ -C β -C α -OH)	ω (CH-C α -C β -OH)	r(Sn---OH)	r(SnO---HO)
L2_B2_CM	1,979	81,7	1,470	1,019	102,8	-	173,0	-	-	2,031	2,772
	1,983	82,4									
	2,026	96,9									
	2,048	99,3									
L2_B3_CM	2,017	80,5	1,505	0,975	116,4	-	-	32,9	-	2,122	2,888
	2,022	80,6									
	2,054	96,6									
	2,060	100,1									
L2_B4_CM	2,024	79,3	1,501	1,035	108,0	-	-	62,0	-	2,076	2,993
	2,041	79,7									
	2,073	90,8									
	2,093	96,8									
L2_C1_CM	2,003	80,1	3,558	0,974	87,5	164,3	-	-	-	1,910	3,025
	2,004	80,5									
	2,066	91,6									
	2,085	91,8									
L2_C2_CM	2,012	80,6	1,439	0,976	116,6	-	172,1	-	-	2,127	2,901
	2,015	80,7									
	2,051	96,1									
	2,052	97,6									

Tabela 38. *Continuação.*

Modelo	CM		L2							L2-CM	
	r(Sn-O)	χ (O-Sn-O)	r(C-OH)	r(O-H)	χ (C-O-H)	ω (CH=CH-CH ₂ -OH)	ω (CH=C-O-H)	ω (C γ -C β -C α -OH)	ω (CH-C α -C β -OH)	r(Sn---OH)	r(SnO---HO)
L2_C3_CM	1,996	81,2	1,571	0,980	113,5	-	-	-62,4	-	2,044	2,459
	2,005	82,6									
	2,012	97,5									
	2,020	100,8									
L2_D1_CM	2,003	80,1	3,515	0,974	87,2	-164,5	-	-	-	1,909	3,036
	2,003	80,5									
	2,066	91,4									
	2,084	91,8									
L2_D2_CM	2,033	79,2	1,430	0,993	108,8	-	-169,8	-	-	2,117	2,462
	2,040	80,2									
	2,069	92,6									
	2,092	98,0									
L2_D3_CM	2,038	78,5	1,443	0,979	113,8	-	19,2	-	-	2,153	2,373
	2,039	79,0									
	2,095	92,6									
	2,100	94,1									

Tabela 39. Parâmetros estruturais dos sistemas de interação lignina-CM.

Modelo	Parâmetros estruturais		
	N.º de coord.	τ	Geometria
L2_A1_CM	5	0,60	Bipirâmide trigonal distorcida
L2_A2_CM	5	0,87	Bipirâmide trigonal distorcida
L2_A3_CM	5	0,60	Bipirâmide trigonal distorcida
L2_A4_CM	6	-	Octaédrica distorcida
L2_B1_CM	5	0,59	Bipirâmide trigonal distorcida
L2_B2_CM	5	1,02	Bipirâmide trigonal
L2_B3_CM	6	-	Octaédrica distorcida
L2_B4_CM	5	0,04	Pirâmide de base quadrada
L2_C1_CM	5	0,70	Bipirâmide trigonal distorcida
L2_C2_CM	6	-	Octaédrica distorcida
L2_C3_CM	5	0,83	Bipirâmide trigonal distorcida
L2_D1_CM	5	0,69	Bipirâmide trigonal distorcida
L2_D2_CM	5	0,06	Pirâmide de base quadrada
L2_D3_CM	6	-	Octaédrica distorcida

Para os modelos de interação otimizados, foram obtidos diferentes números de coordenação e diferentes geometrias (Tabela 39). Os modelos pentacoordenados mostraram-se mais abundantes nos sistemas estudados. O cálculo do grau de trigonalidade (τ) – parâmetro estrutural de determinação da geometria de um sistema pentacoordenado – apontou a geometria bipirâmide trigonal distorcida como mais comum dentre os sistemas. O grau de trigonalidade foi calculado de acordo com a Equação 3.2:

$$\tau = \frac{\beta - \alpha}{60^\circ} \quad (3.2)$$

Onde β corresponde ao maior ângulo aferido no sistema de coordenação e α diz respeito ao valor do segundo maior ângulo do mesmo sistema. Valores de τ próximos de 1, apontam para uma geometria bipirâmide trigonal; graus de trigonalidade próximos de 0 indicam uma geometria pirâmide de base quadrada. A geometria bipirâmide trigonal encontrada para a

maioria dos sistemas estudados apresenta-se em acordo com os dados experimentais para sistemas de Sn(IV) (FILGUEIRAS, 1998). Para os sistemas L2_A4_CM, L2_B3_CM, L2_C2_CM e L2_D3_CM, foi verificada a geometria octaédrica, relativa a um modelo hexacoordenado. A coordenação de mais um grupo da cadeia do dímero ao estanho nos casos citados se deu graças á presença de sítios vizinhos contendo átomos de oxigênio (alta densidade eletrônica) estericamente disponíveis.

Em virtude do caráter eletrostático e do padrão de interação, os valores das energias de interação (Tabela 40) verificados para os sistemas lignina-CM apresentam-se menores que aqueles verificados para os modelos envolvendo lignina e os dopantes SO₃ e MS. Conforme já colocado anteriormente, as interações do CM com os sítios **1**, correspondentes às hidroxilas alcoólicas primárias, apresentaram-se mais efetivas, comparadas aos demais sítios de interação.

Tabela 40. Energias de interação (E_{int}) aferidas para os modelos de lignina-CM em fase gás considerando a correção BSSE (B3LYP/6-31+G*/LanL2DZ//6-31G/LanL2DZ).

Modelo	Energia de interação (E_{int})/kcal mol ⁻¹
	Fase gás
L2_A1_CM	-*
L2_A2_CM	-47,1
L2_A3_CM	-77,6
L2_A4_CM	-76,3
L2_B1_CM	-*
L2_B2_CM	-59,4
L2_B3_CM	-77,5
L2_B4_CM	-74,9
L2_C1_CM	-91,5
L2_C2_CM	-70,4
L2_C3_CM	-50,1
L2_D1_CM	-91,9
L2_D2_CM	-68,1
L2_D3_CM	-74,7

*O complexo não é estável.

Os menores valores de energia de interação (E_{int}) foram verificados para os sítios alcoólicos e para os modelos em que houve coordenação de dois grupos do modelo lignínico ao centro metálico do CM (modelos octaédricos). A interação entre o CM e os oxigênios de hidroxilas fenólicas apresentou-se menos efetiva, em virtude da estabilização eletrônica do sistema de ressonância aromático.

Analisando conjuntamente as Tabelas 39 e 40, nota-se um padrão interessante envolvendo o grau de trigonalidade (τ) e a energia de interação dos sistemas pentacoordenados. A Figura 50 ilustra este padrão e aponta a existência de três grupos de sistemas. O primeiro (em verde), apresenta um baixo valor de τ (~ 0 – associado à geometria pirâmide de base quadrada) e aponta um valor de energia próximo a $-70,0 \text{ kcal mol}^{-1}$. O segundo grupo (em preto) reúne estruturas com alto valor de τ (~ 1 – relativo à geometria bipirâmide trigonal) que apresenta uma energia de interação de, aproximadamente, $-55,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, em média. O último grupo de sistemas (em vermelho) reúne estruturas que possuem um valor mediano para τ ($\sim 0,7$), característico de uma estrutura distorcida, mas com maior caráter de geometria bipirâmide trigonal. Justamente para estes sistemas, encontramos os menores valores para E_{int} ($85,0 \text{ kcal mol}^{-1}$), o que aponta para a singularidade estrutural associada à estabilidade destes modelos de interação lignina-CM.

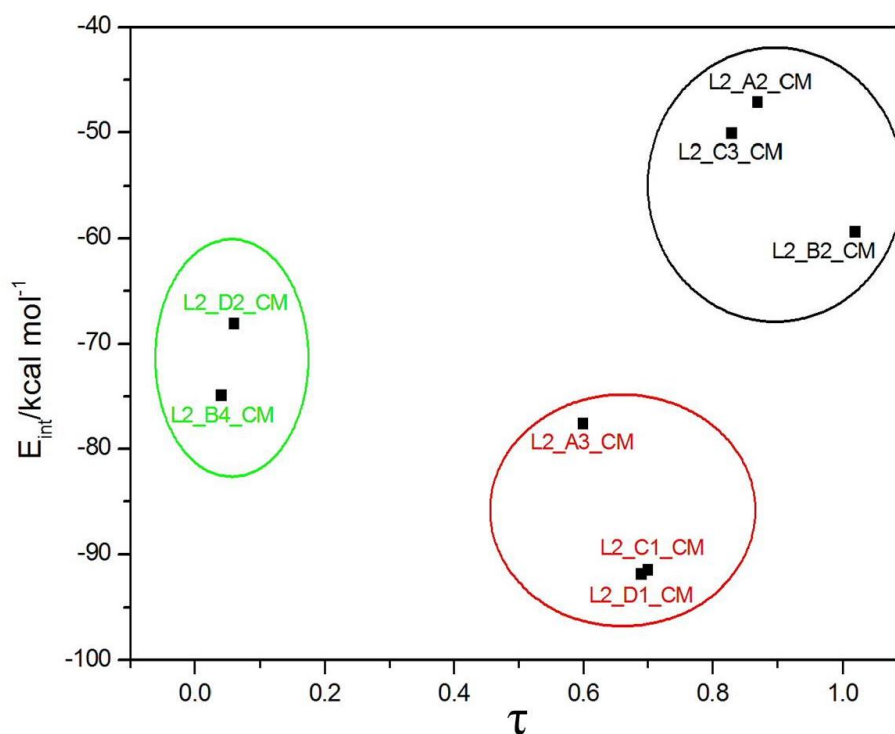


Gráfico 5. Graus de trigonalidade (τ) e as energias de interação (E_{int}) obtidas para os modelos de interação lignina-CM pentacoordenados.

3.2.4.2. MODELOS DE CELULOSE, QUITINA E QUITOSANA

Os métodos empregados para a análise da interação envolvendo dímeros de lignina e CM (Seção 3.2.4.1.) foram igualmente empregados para o estudo dos modelos de interação de celulose, quitina e quitosana com o mesmo dopante. A análise das estruturas otimizadas dos modelos bimoleculares (Figura 51) permite verificar que os padrões de interação para os biopolímeros considerados nesta etapa são similares àqueles obtidos para a análise das interações lignina-CM. Percebe-se, todavia, que ao contrário do que foi observado para as hidroxilas alcoólicas primárias na lignina (sítio **1** naquele modelo) e o CM, onde a forte interação Sn---OH provocou a coordenação da hidroxila proveniente da lignina ao centro metálico com rompimento da ligação C-OH, nos sítios similares presentes nos modelos de celulose, quitina e quitosana (sítios **1**) este comportamento não foi verificado. Tal fato se deve ao ambiente químico diferenciado que provoca um aumento da energia de ligação C-OH nas hidroxilas primárias. Dessa forma, aquilo que foi verificado para as hidroxilas alcoólicas primárias nos dímeros de lignina, não foi observado para celulose, quitina e quitosana. Isto pode ser entendido também pela maior rigidez conformacional das estruturas de tais polímeros devido, principalmente, à rede de ligações de hidrogênio intermonômeros previamente mencionada. Dessa forma, interações fortes de hidrogênio entre os hidrogênios das hidroxilas ou aminas glicosídicas e os oxigênios coordenados ao estanho, estabilizam os adutos biopolímero-CM.

A análise da população de cargas de Mulliken para as estruturas de interação otimizadas (Tabela 41) aponta para uma densidade positiva de carga para o centro metálico (~ +1,93e). Para os átomos de oxigênio e hidrogênio das hidroxilas dos sítios de ligação nos biopolímeros, os valores médios se aproximam de -0,80e e +0,50e, respectivamente. Os valores são compatíveis para o tipo de interação verificado pela análise das estruturas otimizadas. Pela análise da Tabela 41, percebe-se que para alguns modelos (QI3_1_CM, QI3_2_CM, QI3_4_CM e QO3_2_CM) dois valores de cargas de Mulliken são apresentados para o oxigênio da hidroxila do sítio de interesse. Estes dizem respeito à coordenação de dois átomos de oxigênio ao estanho. Tal comportamento se verifica para diferentes modelos e ocorre mediante a disponibilidade de grupos de alta densidade eletrônica nas proximidades do sítio de interação de interesse. Por este motivo, três dos quatro modelos de quitina são

listados, já que as cadeias laterais contendo grupos amida possibilitam a interação dos oxigênios carbonílicos ao centro metálico do CM.

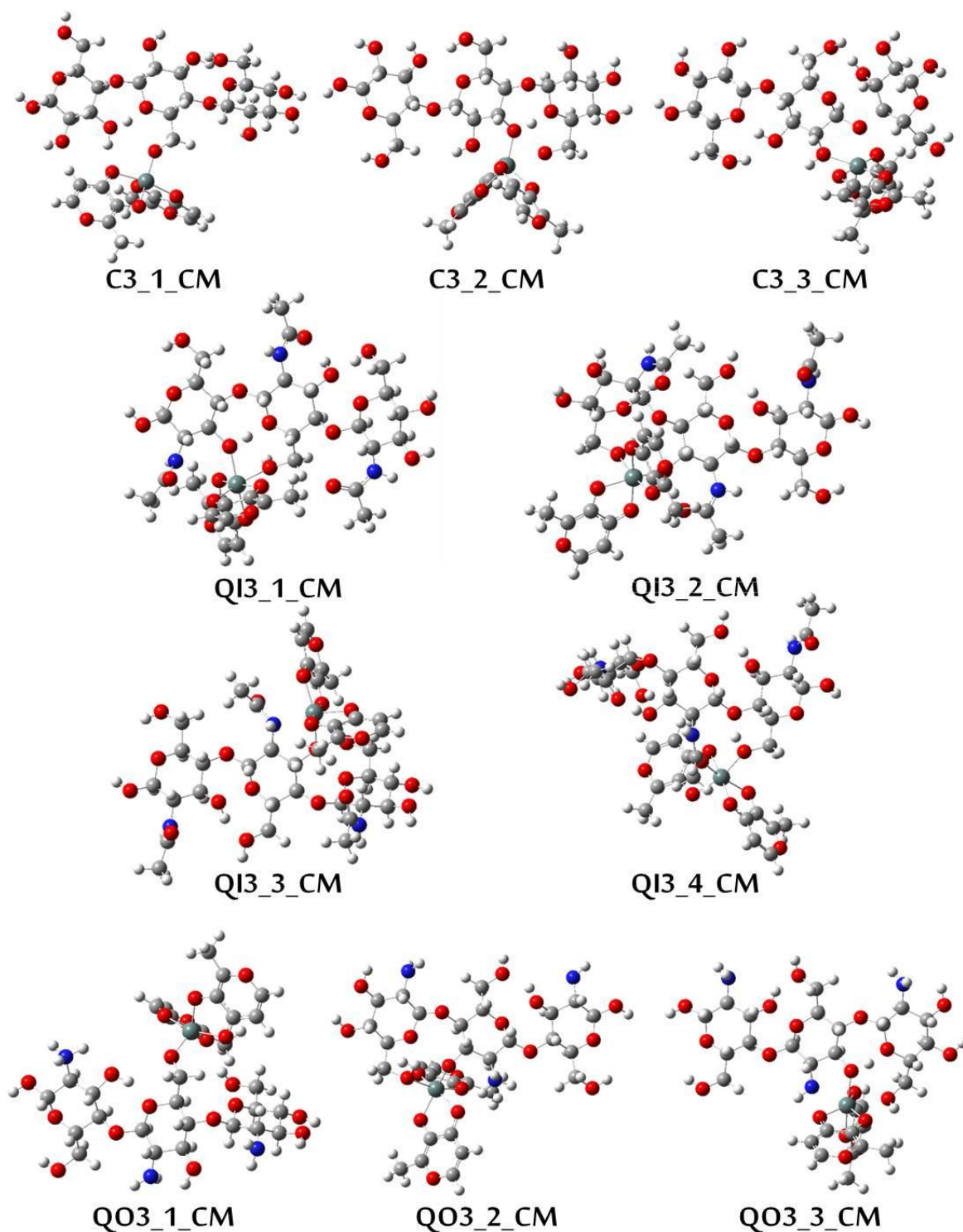


Figura 37. Estruturas otimizadas (B3LYP/6-31G/LanL2DZ) dos modelos de interação envolvendo celulose (C3), quitina (QI3) e quitosana (QO3) com CM.

Tabela 41. Cargas de Mulliken obtidas para os átomos de estanho - Sn(CM) – do CM e oxigênio - O(BP) - e hidrogênio - H(BP) dos biopolímeros no nível B3LYP/6-31G/LanL2DZ.

Modelo	Cargas de Mulliken/u.a.		
	Sn (CM)	O (BP)	H (BP)
C3_1_CM	+1,91	-0,83	+0,54
C3_2_CM	+1,95	-0,84	+0,56
C3_3_CM	+1,92	-0,75	+0,49
QI3_1_CM	+1,96	-0,84/-0,75	+0,52
QI3_2_CM	+1,95	-0,85/-0,76	+0,49
QI3_3_CM	+1,93	-0,84	+0,53
QI3_4_CM	+1,99	-0,83/-0,73	+0,52
QO3_1_CM	+1,87	-0,78	+0,45
QO3_2_CM	+1,93	-0,83/-0,73	+0,45
QO3_3_CM	+1,92	-0,80	+0,53

Em virtude da forte interação envolvendo o estanho do CM e o oxigênio dos sítios de interesse nos biopolímeros, as distâncias de ligação Sn-O no dopante sofreram um pequeno aumento em seus valores quando comparado aos valores obtidos pela otimização da estrutura do dopante isolado (1,978Å e 2,008Å). Os ângulos de ligação O-Sn-O também foram alterados (~ 10°) em relação à estrutura do CM isolado (82,5° e 97,5°) em virtude da interação Sn(CM)---OH (Tabela 42). A geometria, inicialmente quadrado plana, passou à bipirâmide trigonal, pirâmide de base quadrada (em caso de pentacoordenação) e octaédrica (em caso de hexacoordenação), dependendo do modelo estudado (Tabela 43).

Tabela 42. Parâmetros estruturais para as estruturas otimizadas (fase gás) no nível B3LYP/6-31G/LanL2DZ dos modelos de interação entre celulose, quitina e quitosana e CM. (*continua*)

Modelo	Parâmetros estruturais (otimização em fase gás – B3LYP/6-31G)									
	CM		C3						C3-CM	
	r(Sn-O)	$\bar{\alpha}(\text{O-Sn-O})$	r(C-OH)	r(O-H)	$\alpha(\text{C-O-H})$	$\omega(\text{O5-C5-O6-OH})$	$\omega(\text{C1-C2-C3-OH})$	$\omega(\text{O1-C1-C2-OH})$	r(Sn---OH)	r(SnO---HO)
C3_1_CM	1,994	79,5	1,448	2,392	93,1	53,0	-	-	1,894	3,099
	1,994	81,1								
	2,062	93,5								
	2,107	94,2								
C3_2_CM	2,034	78,4	1,456	1,084	112,1	-	171,5	-	2,025	3,613
	2,056	78,7								
	2,079	91,2								
	2,102	108,7								
C3_3_CM	2,003	80,1	1,481	0,984	112,6	-	-	-171,8	2,112	2,910
	2,020	80,6								
	2,053	99,5								
	2,064	101,9								

Tabela 42. *Continuação.*

Modelo	CM		QI3							QI3-CM	
	r(Sn-O)	$\bar{\alpha}$ (O-Sn-O)	r(C-OH)	r(O-H)	$\bar{\alpha}$ (C-O-H)	ω (O5-C5-O6-OH)	ω (C1-C2-C3-OH)	ω (C1-C2-N2-H)	ω (C2-N2-C7=O7)	r(Sn---OH)	r(SnO---HO)
QI3_1_CM	1,999	80,2	1,462	2,741	85,5	64,5	-	-	-	1,912	2,690
	2,011	80,4									
	2,070	89,9									
	2,080	91,4									
QI3_2_CM	2,017	79,4	1,465	1,092	113,1	-	176,6	-	-	2,046	3,029
	2,042	79,6									
	2,069	92,1									
	2,070	95,7									
QI3_3_CM	2,034	79,9	1,522	1,023	110,6	-	-	46,5	-	2,280	2,365
	2,037	80,0									
	2,055	92,9									
	2,060	105,7									
QI3_4_CM	2,023	80,0	1,293	-	-	-	-	-	5,1	2,042	-
	2,026	80,2									
	2,063	95,1									
	2,074	103,6									

Tabela 42. *Continuação.*

Modelo	CM		QO3						QO3-CM	
	r(Sn-O)	$\bar{\alpha}$ (O-Sn-O)	r(C-OH)	r(O-H)	$\bar{\alpha}$ (C-O-H)	ω (O5-C5-O6-OH)	ω (C1-C2-C3-OH)	ω (C1-C2-N2-H)	r(Sn---OH)	r(SnO---HO)
QO3_1_CM	2,006	79,6	1,464	5,383	95,9	87,8	-	-	1,904	2,649
	2,008	80,2								
	2,072	90,6								
	2,099	91,3								
QO3_2_CM	2,027	76,2	1,473	1,079	107,3	-	-173,3	-	2,048	3,248
	2,066	77,7								
	2,129	93,6								
	2,151	139,8								
QO3_3_CM	2,027	76,0	1,505	-	-	-	-	44,3	2,311	2,295
	2,072	77,7								
	2,127	94,1								
	2,154	144,3								

Tabela 43. Parâmetros estruturais dos sistemas de interação envolvendo celulose, quitina e quitosana com CM.

Modelo	Parâmetros estruturais		
	N.º de coord.	τ	Geometria
C3_1_CM	5	0,75	Bipirâmide trigonal distorcida
C3_2_CM	5	0,35	Pirâmide de base quadrada distorcida
C3_3_CM	5	0,28	Pirâmide de base quadrada distorcida
QI3_1_CM	6	-	Octaédrica distorcida
QI3_2_CM	6	-	Octaédrica distorcida
QI3_3_CM	5	0,23	Pirâmide de base quadrada distorcida
QI3_4_CM	6	-	Octaédrica distorcida
QO3_1_CM	5	0,57	Bipirâmide trigonal distorcida
QO3_2_CM	6	-	Octaédrica distorcida
QO3_3_CM	5	0,35	Pirâmide de base quadrada distorcida

Os biopolímeros tiveram suas geometrias alteradas pela interação com o dopante CM. As distâncias C-OH acusaram um pequeno aumento em seus valores, em função da interação do oxigênio com o centro metálico do dopante. Os prótons destas hidroxilas, na maioria dos casos, mantiveram-se ligados ao oxigênio, exceto para as hidroxilas dos sítios **1** dos modelos, como se verifica nos valores expostos na Tabela 42. Os ângulos diedros aferidos e apresentados na mesma tabela sofreram modificações substanciais, principalmente, em virtude da forte interação do dopante com o sítio de ligação relacionado ao diedro avaliado.

As distâncias de ligação $r(\text{Sn}---\text{OH})$ verificadas para os modelos de interação ($\sim 2,0\text{\AA}$) apontam para uma forte interação do dopante com os sítios de hidroxila nos modelos biopoliméricos, conforme já discutido. Além disso, interações de hidrogênio fracas ($r(\text{SnO}\dots\text{HO}) \sim 3,1\text{\AA}$) foram verificadas para a interação do hidrogênio das hidroxilas dos biopolímeros em relação aos oxigênios coordenados ao estanho no CM – $r(\text{SnO}---\text{HO})$. Interessante notar que os nitrogênios de amina e amida dos modelos de quitina e quitosana não apresentaram interação efetiva com o centro metálico no CM.

As interações do complexo de estanho com os biopolímeros proporcionaram uma diferente gama de possibilidades de coordenação nas estruturas otimizadas (Tabela 43).

Dentre os dez modelos avaliados, quatro apresentaram geometria octaédrica distorcida (sistemas hexacoordenados), outros quatro apresentaram geometria piramidal de base quadrada distorcida e somente dois se adequaram à geometria bipirâmide trigonal distorcida (sistemas pentacoordenados). A definição da geometria se deu com base no cálculo do grau de trigonalidade (τ), conforme a Equação 3.2.

Os modelos que apresentaram geometria octaédrica, em sua maioria, correspondem à interação de modelos de quitina com CM. A interação do dopante com dois sítios eletronegativos no modelo de quitina se justifica em função do maior número de sítios de alta densidade eletrônica (cadeia lateral amídica).

A forte interação verificada entre Sn---OH nos modelos se traduz em baixos valores de energias de interação (E_{int}) para os sistemas de interação, conforme observado na Tabela 44. Percebe-se que, em geral, os sistemas mais estáveis em termos de E_{int} são aqueles que adotam a geometria octaédrica, correspondente à interação de dois sítios hidroxílicos com o centro metálico.

Tabela 44. Energias de interação (E_{int}) aferidas para os modelos de interação e celulose, quitina e quitosana com CM em fase gás considerando a correção BSSE (B3LYP/6-31+G*/LanL2DZ//6-31G/LanL2DZ).

Modelo	Energia de interação (E_{int})/kcal mol ⁻¹
	Fase gás
C3_1_CM	-67,6
C3_2_CM	-84,0
C3_3_CM	-55,3
QI3_1_CM	-74,2
QI3_2_CM	-59,9
QI3_3_CM	-45,8
QI3_4_CM	-91,9
QO3_1_CM	-64,3
QO3_2_CM	-80,8
QO3_3_CM	-77,0

A análise conjunta das Tabelas 43 e 44 nos provê uma possibilidade de correlação envolvendo o grau de trigonalidade e os valores de energias de interação para os sistemas de interação otimizados, tal qual efetuado para os modelos de lignina-CM. A Figura 52 ilustra esta relação e aponta a existência de três grupos de sistemas pentacoordenados. O primeiro (em verde), apresenta um baixo valor de τ ($\sim 0,25$ – associado à geometria pirâmide de base quadrada) e aponta um valor de E_{int} próximo a $-50,0 \text{ kcal mol}^{-1}$. O segundo grupo (em preto) reúne estruturas com alto valor de τ ($\sim 0,60$ – relativo à geometria bipirâmide trigonal) que apresenta uma energia de interação de, aproximadamente, $-65,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, em média. O último grupo de sistemas (em vermelho) reúne estruturas que possuem um valor intermediário para τ ($0,35$), característico de uma estrutura distorcida, mas com maior caráter de geometria pirâmide de base quadrada. Justamente para estes sistemas, encontramos os menores valores para E_{int} ($-80,0 \text{ kcal mol}^{-1}$), o que aponta para a singularidade estrutural associada à estabilidade destes modelos de interação biopolímero-CM.

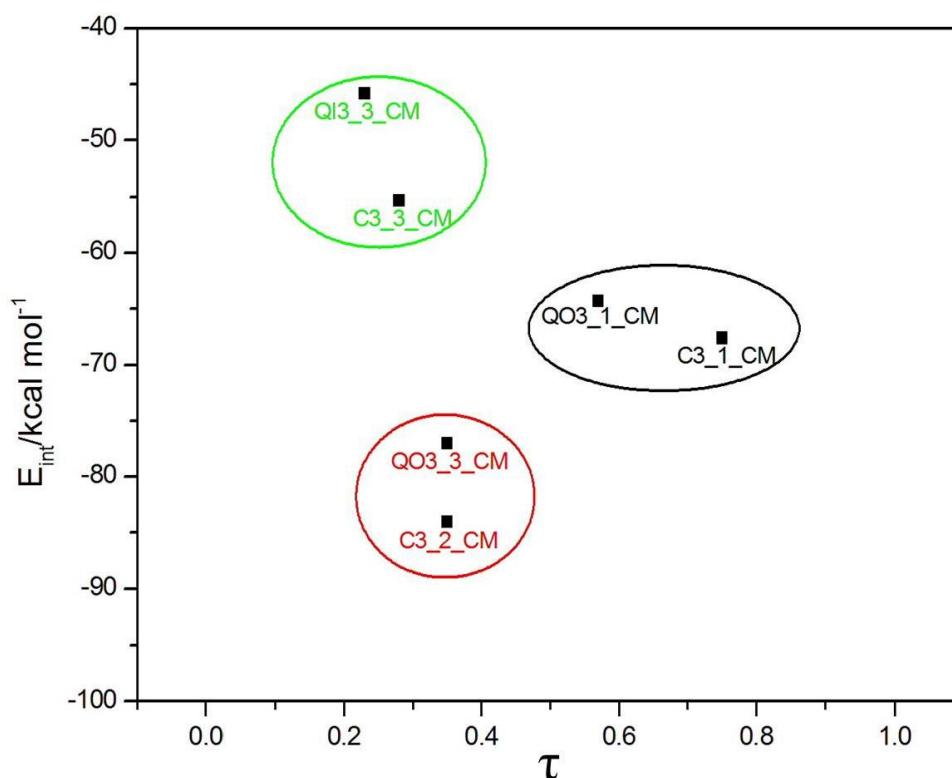


Gráfico 6. Graus de trigonalidade (τ) e as energias de interação (E_{int}) obtidas para os modelos de interação pentacoordenados envolvendo celulose, quitina e quitosana com CM.

3.2.5. BIOPOLÍMEROS DOPADOS COM UMA PORFIRINA DE ESTANHO (IV) – PM

A capacidade catalítica de porfirinas metálicas é bem conhecida e reportada por diversos trabalhos na literatura (FLEISCHER, 1970; FILGUEIRAS, 1998; ABREU, F. R. et al., 2005; GARCÍA-CRUZ et al., 2005; GARCIA CRUZ et al., 2005; RAFIEMANZELAT et al., 2011). Tais compostos de coordenação são constituídos por uma estrutura de macrociclo tetrapirrólico (anel porfirínico) acrescido de um íon metálico instalado no centro do sistema orgânico cíclico. Diversas porfirinas são encontradas na natureza. Uma das principais, a clorofila, deriva dos cloroplastos de células vegetais. Tal fato aumenta o interesse pela análise do poder catalítico desta classe de moléculas, em virtude do apelo sustentável do bioaproveitamento de resíduos vegetais para aplicações secundárias.

Rafiemanzelat e colaboradores (RAFIEMANZELAT et al., 2011), recentemente, reportaram a aplicação de uma porfirina de estanho (IV) para a transesterificação de óleos. No caso específico, a molécula de tetrafenilporfirina de estanho IV (PM) – Figura 40d – apresentou tal atividade catalítica específica. Analisando a estrutura geral desta molécula, verifica-se que há certa similaridade com a estrutura do CM, anteriormente reportado (Sn^{+4} – quadrado plano), fato que justifica o estudo do PM.

Conforme efetuado para os demais catalisadores dopantes estudados, a interação da molécula do PM com os modelos biopoliméricos foi avaliada visando elucidar o padrão de dopagem destes últimos. Neste caso específico, o apelo sustentável da proposta chama a atenção, uma vez que tanto as superfícies biopoliméricas analisadas, quanto a PM derivam de materiais naturais, fato que propiciaria um catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel totalmente reaproveitado.

Os sítios de interação avaliados nos biopolímeros seguem o padrão exposto na Figura 42. As otimizações de estrutura foram efetuadas seguindo a metodologia B3LYP/6-31G/LanL2DZ para os modelos em fase gás com carga +2, em virtude da carga considerada para o centro metálico.

3.2.5.1. MODELOS DE LIGNINA

Os modelos de interação lignina-PM otimizados (Figura 53) apontam para uma forte atração envolvendo o centro metálico da porfirina (Sn) ao oxigênio das hidroxilas lignínicas. Conforme foi observado para os modelos de lignina-CM, para os modelos de interação lignina-PM também foi verificado o rompimento da ligação C-OH nos sítios de interação correspondentes á hidroxilas alcoólicas primárias (sítio **1**) com conseqüente coordenação deste grupo ao íon metálico no PM. A justificativa para tal comportamento é a mesma exposta na Seção 3.2.4, embasada nos valores das energias de ligação C-OH e Sn-OH. Para os demais sítios de interação investigados a formação de adutos lignina-PM foi verificada com uma estrutura padrão pentacoordenada de geometria piramidal de base quadrada.

A análise da população de cargas de Mulliken (Tabela 45) aponta para uma densidade positiva de carga para o centro metálico ($\sim +1,95e$). Para os átomos de oxigênio e hidrogênio das hidroxilas dos sítios de ligação na lignina, os valores médios se aproximam de $-0,80e$ e $+0,45e$, respectivamente. Os valores são compatíveis para o tipo de interação verificado pela análise das estruturas otimizadas. Pela análise da Tabela 45, percebe-se que o efeito da eletronegatividade dos sítios hidroxílicos sobre o íon metálico se mostrou pronunciado para os modelos que consideraram as interações envolvendo os sítios de número **2**, **3** e **4** nos dímeros de lignina. As cargas de Mulliken verificadas para os íons Sn^{+4} mediante a interação com tais sítios, mostrou-se, em média, 5% maior (de $\sim 1,90e$ para $\sim 2,00e$) que aquela verificada para os sítios de número **1**. Tal constatação se deve, sobremaneira, pelo comportamento diferenciado observado para os sistemas que consideraram o sítio de interação **1**, uma vez que a desvinculação da hidroxila do sistema molecular do dímero altera o ambiente eletrônico, levando a um valor diferenciado para a distribuição de cargas de Mulliken.

A molécula do dopante (PM) ao interagir com os dímeros de lignina sofreu pequenas alterações estruturais (Tabela 46), em virtude de sua baixa flexibilidade. Uma pequena projeção do íon metálico para fora do plano dos nitrogênios porfirínicos em direção ao oxigênio das hidroxilas lignínicas foi verificada nos modelos analisados. A interação Sn---OH provocou um pequeno aumento nas distâncias de ligação Sn-N no PM (em torno de $2,05\text{Å}$ na estrutura do PM otimizada isoladamente) e uma diminuição discreta nos valores dos ângulos N-Sn-N no dopante ($\sim 90^\circ$ no PM otimizado em separado).

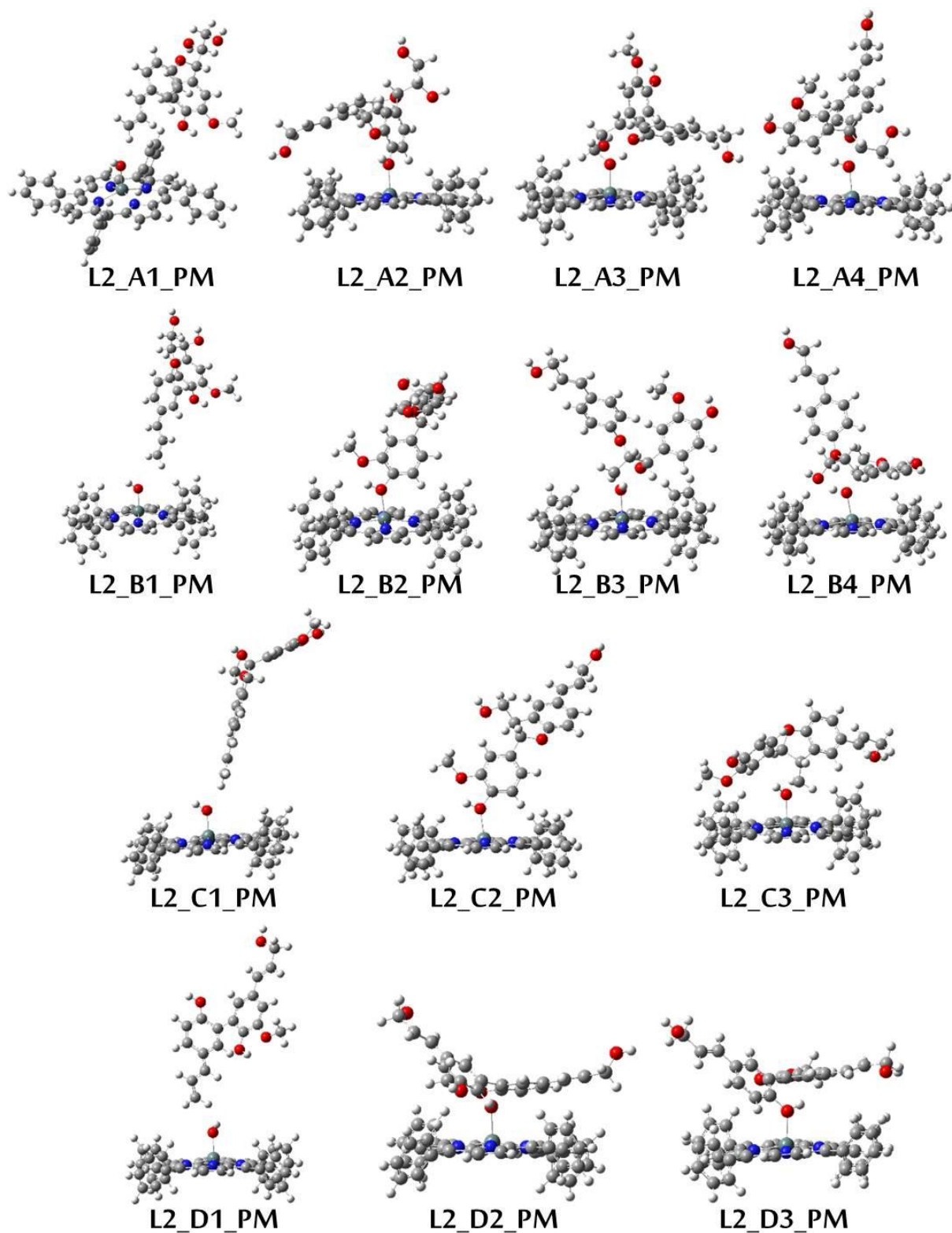


Figura 38. Estruturas otimizadas (fase gás – B3LYP/6-31G/LanL2DZ) dos modelos de interação lignina-PM.

Tabela 45. Cargas de Mulliken obtidas para os átomos de estanho - Sn(PM) – do PM e oxigênio - O(L2) - e hidrogênio - H(L2) dos dímeros de lignina no nível B3LYP/6-31G/LanL2DZ.

Modelo	Cargas de Mulliken/u.a.		
	Sn (PM)	O (L2)	H (L2)
L2_A1_PM	+1,92	-0,83	+0,40
L2_A2_PM	+1,99	-0,83	+0,48
L2_A3_PM	+2,01	-0,80	+0,52
L2_A4_PM	+2,00	-0,79	+0,44
L2_B1_PM	+1,91	-0,83	+0,39
L2_B2_PM	+2,00	-0,85	+0,49
L2_B3_PM	+2,00	-0,74	+0,45
L2_B4_PM	+2,00	-0,81	+0,50
L2_C1_PM	+1,92	-0,82	+0,39
L2_C2_PM	+2,00	-0,85	+0,48
L2_C3_PM	+2,00	-0,77	+0,46
L2_D1_PM	+1,91	-0,83	+0,39
L2_D2_PM	+1,98	-0,78	+0,46
L2_D3_PM	+1,99	-0,81	+0,44

Os dímeros de lignina sofreram alterações estruturais pontuais restritas à região dos sítios de interação. Isto se deve, em grande parte, à estrutura pouco flexível do dopante PM, a qual impediu, de certa forma, a interação de outras partes destas moléculas com os dímeros de lignina. As ligações C-OH dos sítios lignínicos sofreram aumentos em seus valores, em virtude da interação forte envolvendo o íon Sn^{+4} . Conforme dito anteriormente, as maiores alterações deste parâmetro foram verificadas para os sítios de interação **1**, como pode ser observado na Tabela 46.

Tabela 46. Parâmetros estruturais para as estruturas otimizadas (fase gás) no nível B3LYP/6-31G/LanL2DZ dos modelos de interação lignina-PM. (continua)

Modelo	Parâmetros estruturais (otimização em fase gás – B3LYP/6-31G)										
	PM		L2							L2-PM	
	r(Sn-N)	∠(N-Sn-N)	r(C-OH)	r(O-H)	∠(C-O-H)	ω(CH=CH-CH ₂ -OH)	ω(CH=C-O-H)	ω(Cγ-Cβ-Cα-OH)	ω(CH-Cα-Cβ-OH)	r(Sn---OH)	r(SnN---HO)
L2_A1_PM	2,091	87,0	3,236	0,973	94,2	167,6	-	-	-	1,949	3,317
	2,097	87,1									
	2,098	87,2									
	2,101	87,5									
L2_A2_PM	2,060	88,9	1,453	1,000	104,6	-	174,6	-	-	2,121	2,928
	2,063	88,9									
	2,066	89,1									
	2,067	89,3									
L2_A3_PM	2,070	88,4	1,493	1,070	103,2	-	-	-59,6	-	2,053	3,095
	2,070	88,7									
	2,072	88,8									
	2,075	88,8									
L2_A4_PM	2,062	88,7	1,522	1,002	106,3	-	-	-	53,1	2,104	2,769
	2,068	88,9									
	2,069	88,9									
	2,070	88,9									

Tabela 46. *Continuação.*

Modelo	PM		L2							L2-PM	
	$r(\text{Sn-N})$	$\alpha(\text{N-Sn-N})$	$r(\text{C-OH})$	$r(\text{O-H})$	$\alpha(\text{C-O-H})$	$\omega(\text{CH=CH-CH}_2\text{-OH})$	$\omega(\text{CH=C-O-H})$	$\omega(\text{C}\gamma\text{-C}\beta\text{-C}\alpha\text{-OH})$	$\omega(\text{CH-C}\alpha\text{-C}\beta\text{-OH})$	$r(\text{Sn---OH})$	$r(\text{SnN---HO})$
L2_B1_PM	2,090	86,7	3,317	0,972	86,8	-75,9	-	-	-	1,946	3,265
	2,097	87,1									
	2,104	87,2									
	2,104	87,3									
L2_B2_PM	2,058	88,9	1,456	1,006	103,5	-	-176,8	-	-	2,107	2,874
	2,066	88,9									
	2,067	89,1									
	2,068	89,1									
L2_B3_PM	2,055	88,9	1,522	0,978	112,4	-	-	69,3	-	2,135	2,934
	2,063	89,2									
	2,063	89,3									
	2,065	89,5									
L2_B4_PM	2,067	88,3	1,543	1,040	107,6	-	-	52,6	-	2,069	2,776
	2,071	88,4									
	2,078	88,5									
	2,082	88,7									

Tabela 46. *Continuação.*

Modelo	PM		L2							L2-PM	
	$r(\text{Sn-N})$	$\alpha(\text{N-Sn-N})$	$r(\text{C-OH})$	$r(\text{O-H})$	$\alpha(\text{C-O-H})$	$\omega(\text{CH=CH-CH}_2\text{-OH})$	$\omega(\text{CH=C-O-H})$	$\omega(\text{C}\gamma\text{-C}\beta\text{-C}\alpha\text{-OH})$	$\omega(\text{CH-C}\alpha\text{-C}\beta\text{-OH})$	$r(\text{Sn---OH})$	$r(\text{SnN---HO})$
L2_C1_PM	2,086	86,9	3,291	0,973	88,5	167,6	-	-	-	1,952	3,208
	2,099	87,0									
	2,100	87,4									
	2,104	87,5									
L2_C2_PM	2,060	88,9	1,456	1,003	103,9	-	179,1	-	-	2,111	2,875
	2,065	89,0									
	2,068	89,0									
	2,068	89,1									
L2_C3_PM	2,061	88,8	1,524	0,991	112,8	-	-	-69,9	-	2,112	3,270
	2,061	89,1									
	2,066	89,1									
	2,067	89,3									

Tabela 46. *Continuação.*

Modelo	PM		L2							L2-PM	
	$r(\text{Sn-N})$	$\alpha(\text{N-Sn-N})$	$r(\text{C-OH})$	$r(\text{O-H})$	$\alpha(\text{C-O-H})$	$\omega(\text{CH=CH-CH}_2\text{-OH})$	$\omega(\text{CH=C-O-H})$	$\omega(\text{C}\gamma\text{-C}\beta\text{-C}\alpha\text{-OH})$	$\omega(\text{CH-C}\alpha\text{-C}\beta\text{-OH})$	$r(\text{Sn---OH})$	$r(\text{SnN---HO})$
L2_D1_PM	2,088	86,7	3,270	0,973	87,0	-54,1	-	-	-	1,948	3,257
	2,099	87,0									
	2,101	87,3									
	2,105	87,4									
L2_D2_PM	2,056	88,7	1,464	0,997	104,7	-	152,8	-	-	2,155	2,701
	2,064	88,7									
	2,068	88,8									
	2,075	89,1									
L2_D3_PM	2,059	88,8	1,466	0,996	108,9	-	27,3	-	-	2,122	2,995
	2,062	89,0									
	2,066	89,1									
	2,067	89,2									

Os valores aferidos para as distâncias de ligação O-H das hidroxilas dos sítios de interação dos modelos de lignina sofreram, em geral, um pequeno aumento, devido à polarização do átomo de oxigênio das hidroxilas por parte do íon metálico. A alteração dos ângulos de ligação C-O-H nos sítios de interesse na lignina ($\sim 115^\circ$ nos modelos de lignina otimizados isoladamente), indicam a distorção na geometria original em função da interação com o metal da PM. As energias de interação verificadas para os modelos (Tabela 47) mostram certa relação entre a variação do ângulo C-O-H do sítio lignínico e a estabilização do modelo de interação. Os ângulos torcionais (ω) apresentados na Tabela 46 dizem respeito à porção relativa ao sítio de interação nos modelos de lignina, motivo pelo qual, os valores, em sua maioria, sofreram variações maiores que 20° .

Os parâmetros estruturais intermoleculares reforçam a intensidade da interação metal-OH. Para todos os modelos, os valores aferidos para o parâmetro Sn---OH variam entre 1,9Å e 2,1Å, distâncias compatíveis àquelas identificadas para a coordenação do oxigênio ao estanho (Seção 3.2.4.). Verifica-se ainda a formação de uma interação de hidrogênio fraca entre o hidrogênio da hidroxila proveniente da lignina e um dos nitrogênios porfirínicos – $r(\text{SnN---HO}) \sim 2,7\text{-}3,2\text{\AA}$.

As energias de interação verificadas para os modelos lignina-PM (Tabela 47), apontam para uma maior afinidade do estanho (IV) pelas hidroxilas alcoólicas primárias (sítio 1). Nota-se que os valores de E_{int} presentes para os modelos lignina-PM são, via de regra, maiores que aqueles encontrados para os modelos de interação lignina-CM. Tal fato se deve a pouca flexibilidade da estrutura porfirínica, detalhe que impede a formação de interações intermoleculares fortes envolvendo demais sítios dos modelos de lignina, as quais contribuem para a estabilização do modelo bimolecular. A questão da rigidez estrutural associada ao esqueleto porfirínico justifica a predominância da geometria piramidal de base quadrada para todos os modelos intermoleculares analisados ($\tau \sim 0,05$).

Tabela 47. Energias de interação (E_{int}) aferidas para os modelos de lignina-PM em fase gás considerando a correção BSSE (B3LYP/6-31+G*/LanL2DZ//6-31G/LanL2DZ).

Modelo	Energia de interação (E_{int})/kcal mol ⁻¹
	Fase gás
L2_A1_PM	-51,4
L2_A2_PM	-26,2
L2_A3_PM	-41,6
L2_A4_PM	-27,3
L2_B1_PM	-54,2
L2_B2_PM	-25,2
L2_B3_PM	-27,3
L2_B4_PM	-43,2
L2_C1_PM	-51,2
L2_C2_PM	-24,1
L2_C3_PM	-30,4
L2_D1_PM	-54,6
L2_D2_PM	-27,7
L2_D3_PM	-31,1

3.2.5.2. MODELOS DE CELULOSE, QUITINA E QUITOSANA

Os modelos de interação otimizados envolvendo celulose, quitina e quitosana com o dopante PM (Figura 53) apontam para uma forte atração envolvendo o centro metálico da porfirina (Sn) ao oxigênio das hidroxilas lignínicas. Diferente do que foi observado para os modelos de interação lignina-PM, o rompimento da ligação C-OH nos sítios de interação correspondentes à hidroxilas alcoólicas primárias (sítio **1**) com consequente coordenação deste grupo ao íon metálico no PM não foi verificado. Tal fato se deve à maior rigidez conformacional das estruturas de tais biopolímeros devido, principalmente, à rede de ligações de hidrogênio intermonômeros previamente mencionada. Dessa forma, interações fortes de hidrogênio estabilizam os adutos biopolímero-CM. Além disso o ambiente químico diferente

propicia diferentes valores de energia de ligação. Neste caso, para celulose, quitina e quitosana, o ambiente químico favorece uma estabilização da ligação C-OH, fato que se verifica no não rompimento da mesma quando da interação com o íon metálico.

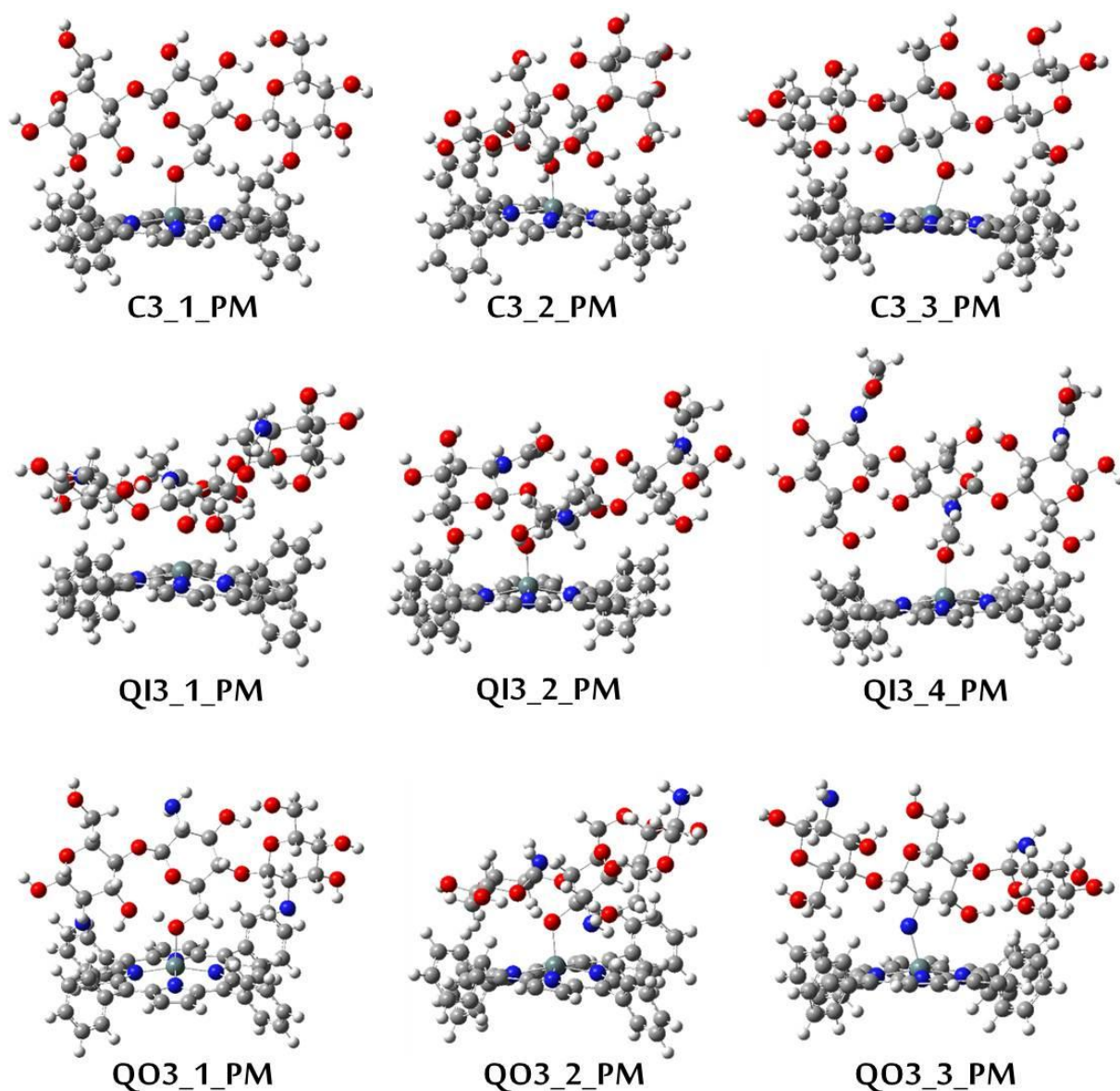


Figura 39. Estruturas otimizadas (B3LYP/6-31G/LanL2DZ) dos modelos de interação envolvendo celulose (C3), quitina (QI3) e quitosana (QO3) com PM.

A questão da rigidez estrutural tanto dos biopolímeros, quanto do dopante, leva também a algumas restrições de análise. Diferente dos estudos anteriores envolvendo os mesmos modelos biopoliméricos, neste a análise do sítio **3** para a quitina foi inviabilizado devido a questão estérica. Logo, somente nove modelos foram analisados no total.

A análise da população de cargas de Mulliken (Tabela 48) aponta para uma densidade positiva de carga para o centro metálico ($\sim +2,0e$). Para os átomos de oxigênio (ou nitrogênio) e hidrogênio dos sítios de ligação nos biopolímeros, os valores médios se aproximam de $-0,80e$ e $+0,50e$, respectivamente. Os valores são compatíveis para o tipo de interação verificado pela análise das estruturas otimizadas. Na maioria dos casos avaliados, a interação do íon metálico ocorreu com átomos de oxigênio das hidroxilas glicosídicas. Entretanto, interações envolvendo o oxigênio da carbonila da amida (O7) presente na cadeia lateral glicosídica (QI3_4_PM), o oxigênio da função éter (O1) do anel glicosídico (QI3_1_PM) e o nitrogênio da função amina (N2) na quitosana (QO3_3_PM) também foram verificadas. Ligações de hidrogênio envolvendo o hidrogênio da hidroxila (ou amina) do sítio ativo do biopolímeros e hidroxilas glicosídicas vicinais foram verificadas para os modelos que apresentaram valores de cargas de Mulliken para o H(BP) maiores que $0,50e$.

Tabela 48. Cargas de Mulliken obtidas para os átomos de estanho – Sn(PM) – do PM e oxigênio - O(BP) - e hidrogênio - H(BP) dos biopolímeros no nível B3LYP/6-31G/LanL2DZ.

Modelo	Cargas de Mulliken/u.a.		
	Sn (PM)	O (BP)	H (BP)
C3_1_PM	+2,00	-0,82	+0,54
C3_2_PM	+2,01	-0,81	+0,51
C3_3_PM	+2,00	-0,76	+0,46
QI3_1_PM	+2,01	-0,68	-
QI3_2_PM	+2,00	-0,83	+0,48
QI3_4_PM	+2,01	-0,70	-
QO3_1_PM	+2,00	-0,80	+0,53
QO3_2_PM	+2,00	-0,81	+0,50
QO3_3_PM	+2,03	-0,86 (N)	+0,53

Em virtude da forte interação envolvendo o estanho do PM e o oxigênio dos sítios de interesse nos biopolímeros, as distâncias de ligação Sn-N no dopante sofreram um pequeno aumento em seus valores quando comparado aos valores obtidos pela otimização da estrutura do dopante isolado (1,978Å e 2,008Å). Os ângulos de ligação N-Sn-N também foram levemente alterados (~ 3°) em relação à estrutura do PM isolado (~ 90°) em virtude da interação Sn(PM)---OH (Tabela 49). A geometria, inicialmente quadrado plana, passou à pirâmide de base quadrada suavemente distorcida para todos os modelos estudados.

Os biopolímeros tiveram suas geometrias alteradas pela interação com o dopante PM. As distâncias C-OH acusaram um pequeno aumento em seus valores, em função da interação do oxigênio com o centro metálico do dopante. Os prótons destas hidroxilas, na maioria dos casos, foram atraídos por grupos doadores vizinhos, fortalecendo a rede de ligações de hidrogênio característica deste tipo de biopolímeros glicosídicos, o que justifica o aumento dos valores de r(O-H) na Tabela 49. Os ângulos diedros aferidos e apresentados na mesma

tabela sofreram modificações substanciais em virtude da forte interação do dopante com o sítio de ligação relacionado ao diedro avaliado.

Os parâmetros estruturais intermoleculares reforçam a intensidade da interação metal-OH. Para todos os modelos, os valores aferidos para a distância de ligação Sn---OH variam entre 1,9Å e 2,1Å, distâncias compatíveis àquelas identificadas para a coordenação do oxigênio ao estanho (Seção 3.2.4.). Verifica-se ainda a formação de uma interação de hidrogênio fraca entre os hidrogênios das hidroxilas glicosídicas e um dos nitrogênios porfirínicos – $r(\text{SnN}---\text{HO}) \sim 2,7-4,4\text{Å}$.

As energias de interação verificadas para os modelos (Tabela 50) apontam para uma maior afinidade do estanho (IV) pelos sítios de interação dos modelos de celulose e quitosana. Os maiores valores de E_{int} verificados para os modelos de quitina relacionam-se às cadeias laterais longas e flexíveis em C2 que impedem uma interação mais efetiva entre o íon metálico do PM e a hidroxila. Nota-se que os valores de E_{int} presentes para os modelos envolvendo o PM são, via de regra, maiores que aqueles encontrados para os modelos de interação com o CM. Tal fato se deve a pouca flexibilidade da estrutura porfirínica, detalhe que impede a formação de interações intermoleculares fortes envolvendo demais sítios dos modelos de lignina, as quais contribuem para a estabilização do modelo bimolecular. A questão da rigidez estrutural associada ao esqueleto porfirínico justifica a predominância da geometria piramidal de base quadrada para todos os modelos intermoleculares analisados ($\tau \sim 0,03$).

Tabela 49. Parâmetros estruturais para as estruturas otimizadas (fase gás) no nível B3LYP/6-31G/LanL2DZ dos modelos de interação entre celulose, quitina e quitosana e PM.

Modelo	Parâmetros estruturais (otimização em fase gás – B3LYP/6-31G)									
	PM		C3						C3-PM	
	r(Sn-N)	$\bar{\alpha}(\text{N-Sn-N})$	r(C-OH)	r(O-H)	$\alpha(\text{C-O-H})$	$\omega(\text{O5-C5-O6-OH})$	$\omega(\text{C1-C2-C3-OH})$	$\omega(\text{O1-C1-C2-OH})$	r(Sn---OH)	r(SnN---HO)
C3_1_PM	2,069	88,4	1,499	1,063	113,4	55,1	-	-	2,070	3,208
	2,073	88,5								
	2,073	88,7								
	2,074	88,7								
C3_2_PM	2,060	87,7	1,510	1,038	110,5	-	-178	-	2,110	3,218
	2,061	87,7								
	2,071	88,0								
	2,082	89,1								
C3_3_PM	2,055	88,2	1,509	0,990	105,0	-	-	-53,4	2,137	2,630
	2,063	88,7								
	2,068	88,9								
	2,080	89,0								

Tabela 49. *Continuação.*

Modelo	PM		QI3							QI3-PM	
	r(Sn-N)	\bar{z} (N-Sn-N)	r(C-OH)	r(O-H)	α (C-O-H)	ω (O5-C5-O6-OH)	ω (C1-C2-C3-OH)	ω (C1-C2-N2-H)	ω (C2-N2-C7=O7)	r(Sn---OH)	r(SnN---HO)
QI3_1_PM	2,068	86,7	1,435	0,991	106,2	-89,5	-	-	-	2,186	4,408
	2,077	87,8									
	2,078	88,0									
	2,084	88,0									
QI3_2_PM	2,071	87,7	1,483	1,405	97,7	-	162,8	-	-	2,033	2,889
	2,081	87,8									
	2,085	88,0									
	2,090	88,3									
QI3_4_PM	2,064	88,4	1,301	-	-	-	-	-	4,1	2,042	-
	2,067	88,5									
	2,072	88,6									
	2,075	88,6									

Tabela 49. *Continuação.*

Modelo	PM		QO3						QO3-PM	
	r(Sn-N)	$\bar{z}(N-Sn-N)$	r(C-OH)	r(O-H)	$\chi(C-O-H)$	$\omega(O5-C5-O6-OH)$	$\omega(C1-C2-C3-OH)$	$\omega(C1-C2-N2-H)$	r(Sn---OH)	r(SnN---HO)
QO3_1_PM	2,061	87,9	1,488	1,051	112,1	51,4	-	-	2,075	3,301
	2,066	88,2								
	2,070	88,3								
	2,072	88,7								
QO3_2_PM	2,062	88,0	1,522	1,048	105,9	-	-171,0	-	2,196	3,244
	2,065	88,2								
	2,071	88,3								
	2,080	89,1								
QO3_3_PM	2,065	87,0	-	-	-	-	-	-50,2	2,122	3,412
	2,072	87,3								
	2,088	87,3								
	2,095	88,4								

Tabela 50. Energias de interação (E_{int}) aferidas para os modelos de interação e celulose, quitina e quitosana com PM em fase gás considerando a correção BSSE (B3LYP/6-31+G*/LanL2DZ//6-31G/LanL2DZ).

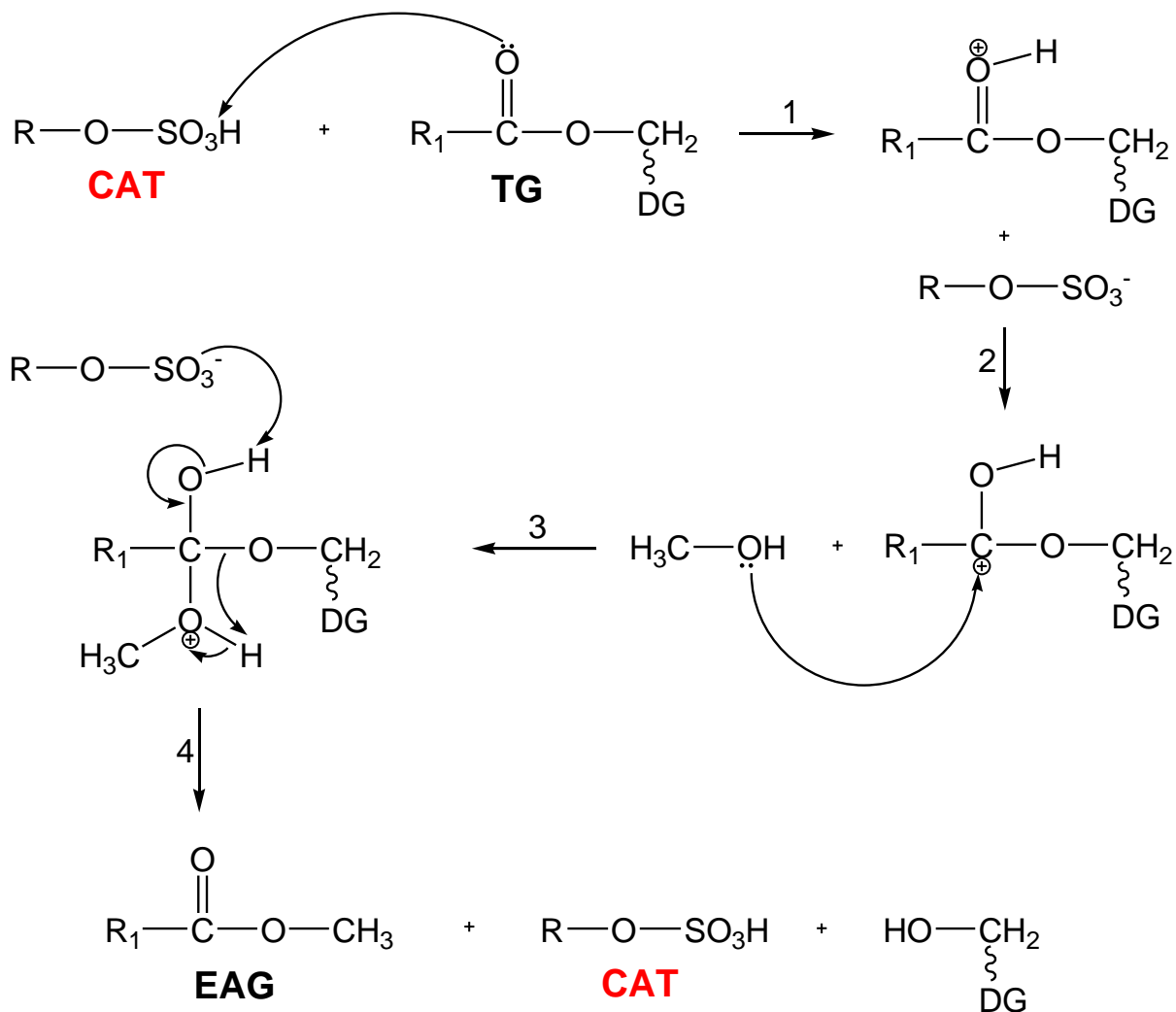
Modelo	Energia de interação (E_{int})/kcal mol ⁻¹
	Fase gás
C3_1_PM	-41,4
C3_2_PM	-41,7
C3_3_PM	-38,0
QI3_1_PM	-20,5
QI3_2_PM	-25,2
QI3_4_PM	-28,8
QO3_1_PM	-39,3
QO3_2_PM	-40,1
QO3_3_PM	-33,9

3.3. ESTUDO TEÓRICO DO PROCESSO REACIONAL ENVOLVENDO MODELOS BIOPOLIMÉRICOS E ÓXIDO SULFÚRICO

3.3.1. METODOLOGIA DE EXECUÇÃO

A análise das interações envolvendo os biopolímeros e o agente dopante SO₃ (apresentada na Seção 3.2.2.1) serviu de base para o entendimento do tipo de interação e dos principais sítios nos quais o processo pode ocorrer. Conforme dito anteriormente (Seção 3.2), diversos trabalhos na literatura têm reportado a viabilidade da dopagem de superfícies derivadas de biomassa com agentes de comprovada ação catalítica para a transesterificação. Na maioria dos casos, essa dopagem ocorre por meio de uma reação química entre o agente catalítico (dopante) e o material a ser dopado (biomassa), visando à obtenção de um catalisador heterogêneo estável e reutilizável. Este produto resultante da dopagem, atua como

agente catalítico (CAT) na produção de ésteres de ácido graxo, conforme o esquema representativo apresentado na Figura 55.

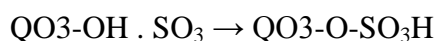
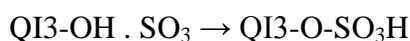
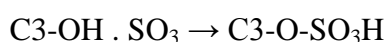
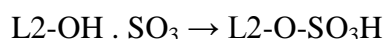


Esquema 6. Esquema representativo da ação de um catalisador (CAT) oriundo da dopagem de um biopolímero pelo agente SO_3 no processo de transesterificação de triglicerídeos (TG) formando ésteres de ácido graxo (EAG) e derivados diglicerídicos (DG).

Neste sentido, as estruturas otimizadas de alguns dos modelos de interação estudados previamente serviram de ponto de partida para a análise termodinâmica e cinética do processo de dopagem química com o agente catalítico SO_3 , amplamente reportado na literatura (NAKAJIMA; HARA, 2012; SUN et al., 2014). Basicamente foram selecionados os modelos

que apresentaram menor energia de interação e menor impedimento estérico no processo de dopagem (Seção 3.2), quais sejam: L2_A1_SO₃, L2_B1_SO₃, L2_C1_SO₃, L2_D1_SO₃, C3_1_SO₃, QI3_1_SO₃ e QO3_3_SO₃.

Os processos químicos analisados consistem basicamente no ataque nucleofílico do oxigênio (ou nitrogênio) do grupamento hidroxila (ou amina) ao enxofre do SO₃ envolvendo uma transferência de próton:



As entalpias ($\Delta_r H$) e as energias livres de Gibbs de reação ($\Delta_r G$), bem como as energias livres de Gibbs de ativação dos processos diretos (ΔG^\ddagger) e inversos ($\Delta G^\ddagger_{(-)}$) foram obtidas para os sete processos reacionais estudados (em fase gás e em solução). Além disso, através do formalismo de Eyring (Equação 2.47 – Seção 2.3.2) foram obtidas as constantes cinéticas dos processos direto (k) e inverso ($k_{(-)}$).

Nesta etapa, os cálculos foram efetuados utilizando o formalismo DFT (B3LYP) com o conjunto de funções de base 6-31+G*. A metodologia QST3 (*Quadratic Synchronous Transit 3* – Seção 2.3.1) foi utilizada para a obtenção das estruturas dos estados de transição (TS). Estes foram confirmados por meio de cálculos de IRC (Coordenada Intrínseca de Reação – Seção 2.3.2) e de frequências harmônicas vibracionais. A correção BSSE foi implementada na descrição da energia dos reagentes.

3.3.2. MODELOS DE LIGNINA

Os modelos de lignina considerados nesta etapa (Figura 56) contemplam somente a interação do óxido sulfúrico com o sítio de interação **1**. Isto se explica, primeiramente, pela

maior afinidade do SO_3 no processo de interação com este sítio, composto por hidroxilas alcoólicas primárias. Em segundo lugar, a posição deste sítio ativo no sistema molecular permite uma menor interferência espacial de grupamentos vizinhos, o que facilita, sobremaneira, a análise do processo de dopagem química.

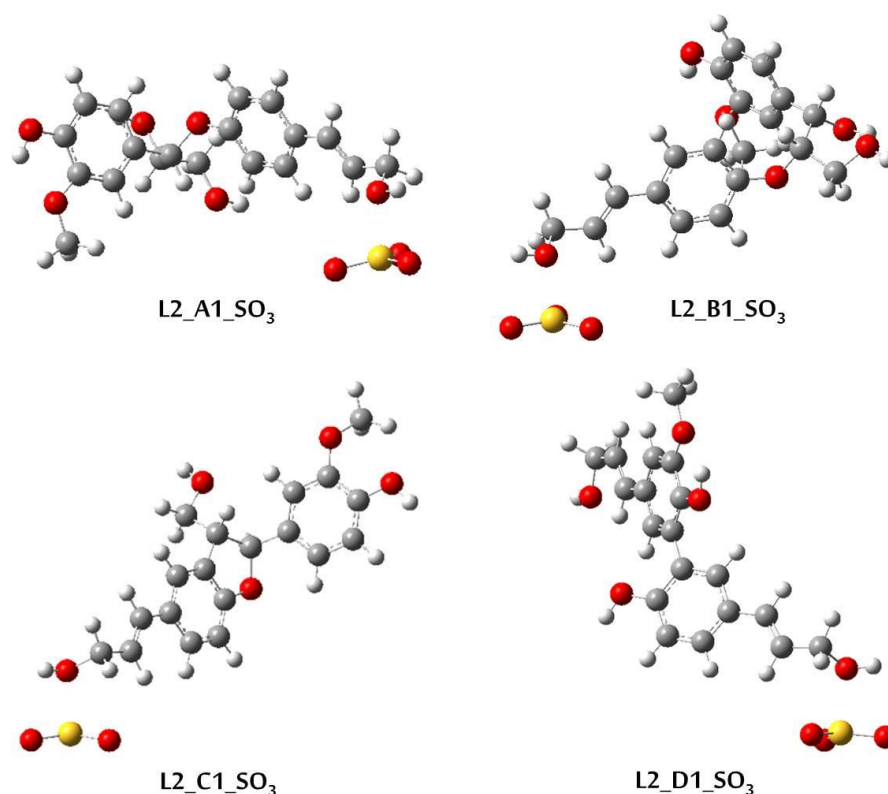


Figura 40. Estruturas de interação lignina- SO_3 consideradas para a análise termodinâmica e cinética.

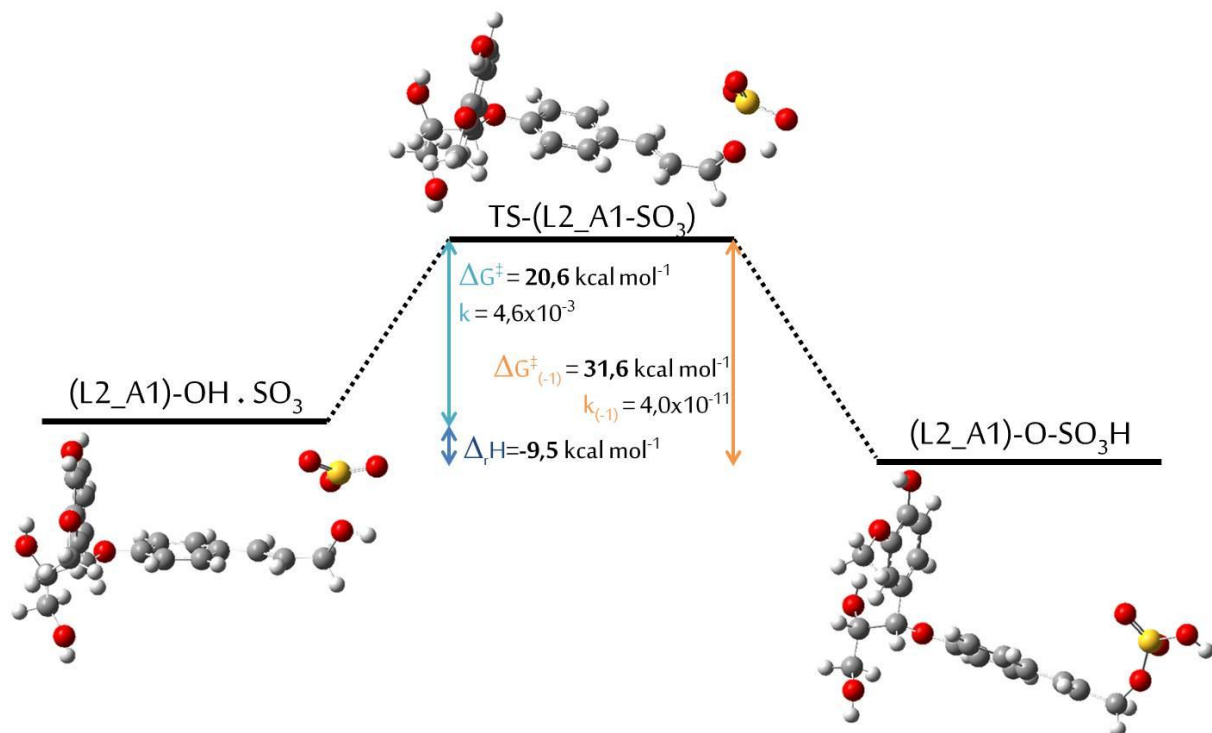
As estruturas otimizadas em fase gás dos modelos de interação foram utilizadas como pontos de partida para a determinação dos dados termodinâmicos e cinéticos dos processos. Inicialmente foi efetuada a busca pelos estados de transição (TS) compatíveis. As estruturas dos mesmos foram confirmadas por meio da obtenção de uma única frequência harmônica vibracional imaginária ($\sim 1645i \text{ cm}^{-1}$) característica da transferência de próton. Na Tabela 51 são apresentados os valores das energias livres de Gibbs de ativação (processo direto e inverso – ΔG^\ddagger e $\Delta G^\ddagger_{(-)}$, respectivamente), das entalpias ($\Delta_r H$) e energias livres de Gibbs de

reação ($\Delta_r G$) e das constantes de velocidade das reações direta (k) e inversa ($k_{(-1)}$) dos processos analisados (Figura 57).

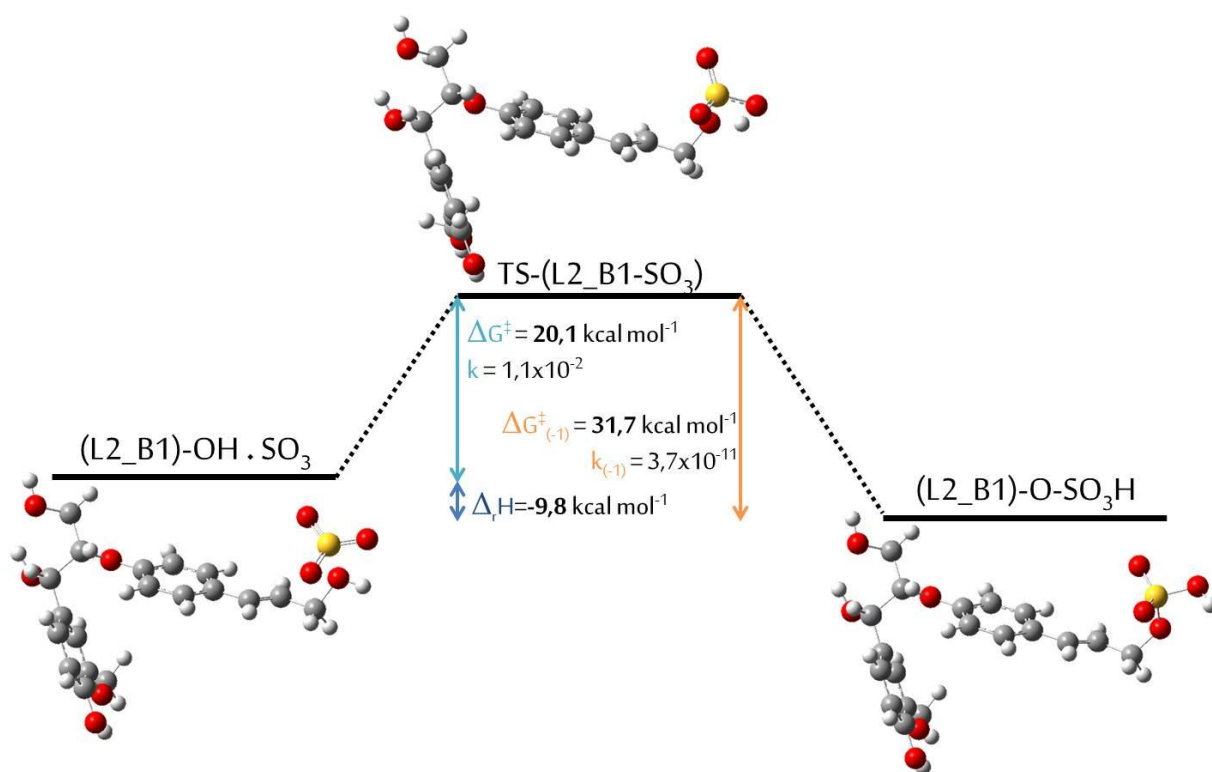
Tabela 51. Valores das energias livres de Gibbs de ativação das reações direta (ΔG^\ddagger) e inversa ($\Delta G^\ddagger_{(-1)}$), das entalpias ($\Delta_r H$) e energias livres de Gibbs de reação ($\Delta_r G$), bem como das constantes de velocidade dos processos diretos (k) e inversos ($k_{(-1)}$) para a reação dos modelos de lignina com SO_3 em fase gás e em solução (PCM – metanol) a 298,15 K.

System	L2-OH . $SO_3 \leftrightarrow$ L2-O- SO_3H					
	$\Delta G^\ddagger/\text{kcal mol}^{-1}$	$k/M^{-1} s^{-1}$	$\Delta G^\ddagger_{(-1)}/\text{kcal mol}^{-1}$	$k_{(-1)}/M^{-1} s^{-1}$	$\Delta_r G/\text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta_r H/\text{kcal mol}^{-1}$
L2_A1 _(g)	20,6	$4,6 \times 10^{-3}$	31,6	$4,0 \times 10^{-11}$	-11,0	-9,5
L2_B1 _(g)	20,1	$1,1 \times 10^{-2}$	31,7	$3,7 \times 10^{-11}$	-11,6	-9,8
L2_C1 _(g)	20,7	$3,9 \times 10^{-3}$	32,1	$1,7 \times 10^{-11}$	-11,4	-9,7
L2_D1 _(g)	19,7	$2,1 \times 10^{-2}$	32,1	$1,7 \times 10^{-11}$	-12,4	-10,4
L2_A1 _(sol)	21,9	$5,1 \times 10^{-4}$	37,4	$2,1 \times 10^{-15}$	-15,5	-11,8
L2_B1 _(sol)	17,3	1,3	43,8	$4,8 \times 10^{-20}$	-26,5	-26,8
L2_C1 _(sol)	31,1	$1,0 \times 10^{-10}$	46,0	$1,2 \times 10^{-21}$	-14,9	-13,0
L2_D1 _(sol)	37,8	$1,2 \times 10^{-15}$	50,3	$8,1 \times 10^{-25}$	-12,5	-8,6

Podemos observar que as barreiras de reação obtidas em fase gás apresentam-se muito próximas entre si ($\sim 20,0 \text{ kcal mol}^{-1}$), independente do dímero de lignina analisado. Este fato evidencia a não dependência do substrato para a definição da barreira de energia da reação de sulfonação da lignina. Por conseguinte, o mesmo se verifica para as barreiras de energia dos processos reacionais inversos ($\sim 32,0 \text{ kcal mol}^{-1}$). Os valores das entalpias dos processos reacionais diretos apontam para um caráter exotérmico ($\Delta_r H \sim -10,0 \text{ kcal mol}^{-1}$), o qual determina a viabilidade entálpica das reações. Os processos reacionais analisados apresentam-se também exoergicamente viáveis ($\Delta_r G \sim -12,0 \text{ kcal mol}^{-1}$).

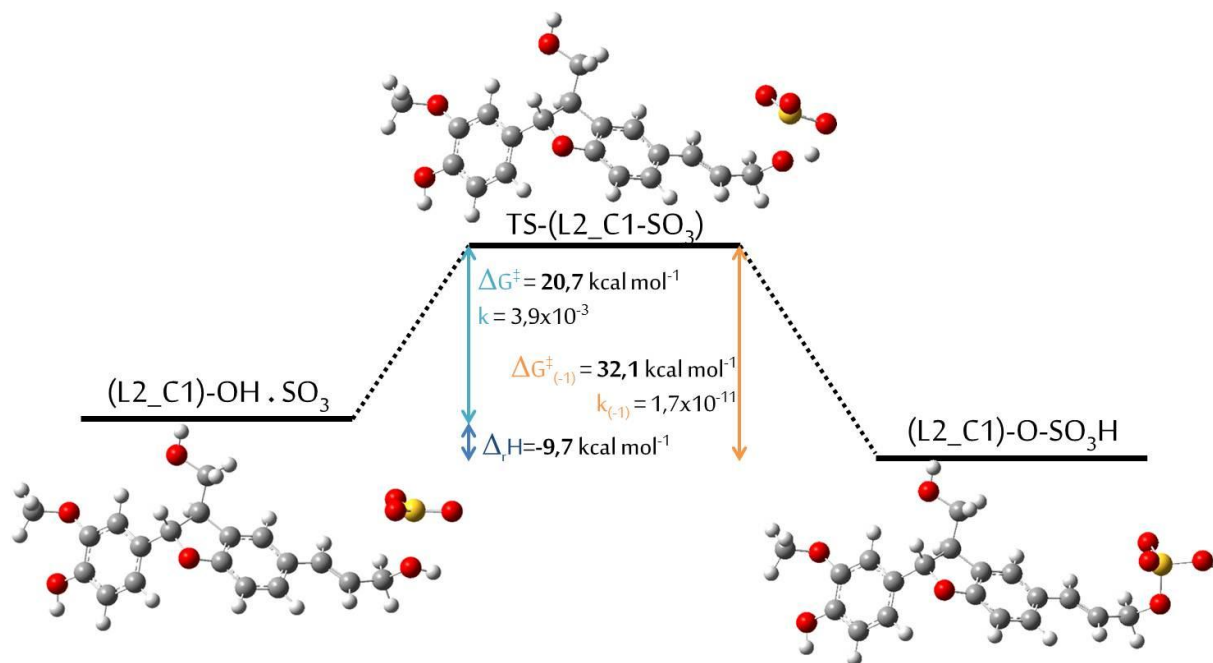


(a)

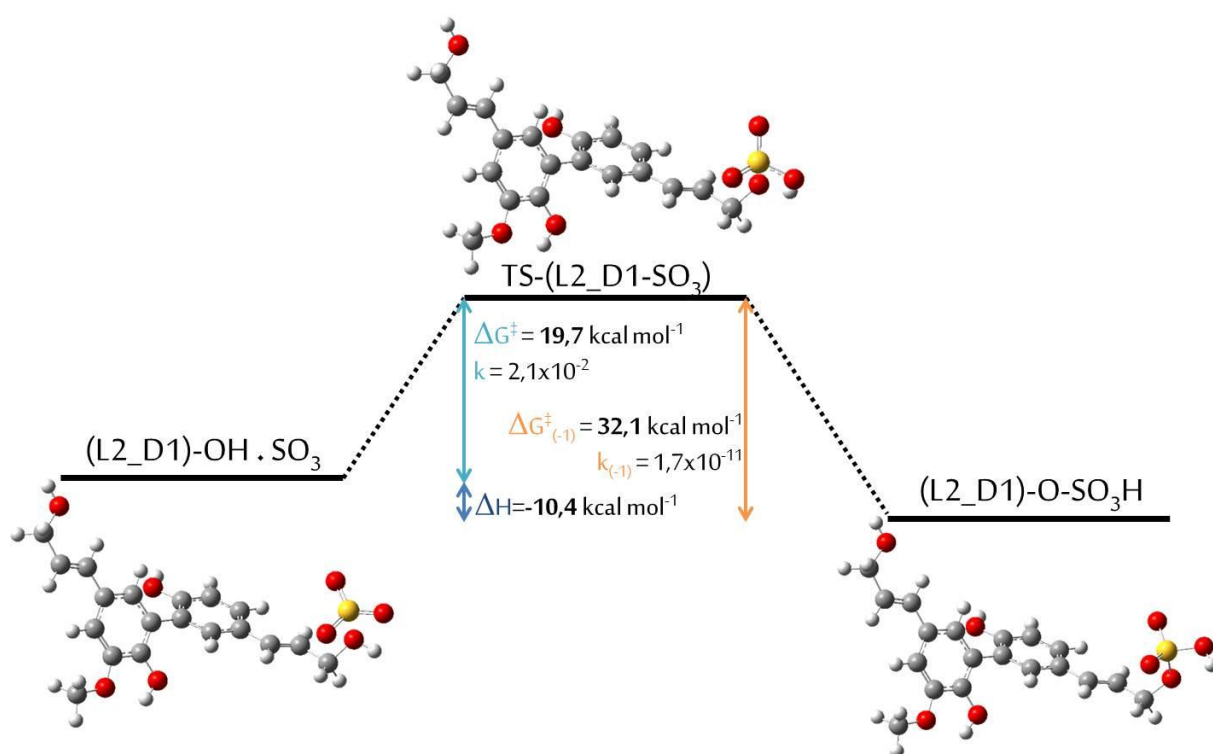


(b)

Figura 41. Perfil termodinâmico do processo reacional de sulfonação dos dímeros de lignina, destacando os reagentes, produtos e os estados de transição otimizados em fase gasosa (B3LYP/6-31+G*). (a) L2_A1; (b) L2_B1; (c) L2_C1; (d) L2_D1. (*continua*)



(c)



(d)

Figura 41. *Continuação.*

Os parâmetros termodinâmicos obtidos para os modelos em solução considerando o solvente metanol no modelo PCM, foram obtidos através de cálculos “no ponto” das estruturas de reagentes, produtos e TS dos modelos reacionais analisados de modo completo na fase gás. Este detalhe metodológico justifica, de certa forma, os desvios observados para os parâmetros termodinâmicos avaliados em solução, frente àqueles obtidos em fase gás. O efeito de polarização do campo solvente provocou, via de regra, um aumento nos valores das energias livres de Gibbs de ativação dos processos diretos (ΔG^\ddagger) e inversos ($\Delta G^\ddagger_{(-1)}$). A exceção se faz para as barreiras de energia dos processos diretos para L2_A1_(sol) e L2_B1_(sol). Da mesma maneira, as entalpias de reação ($\Delta_r H$) dos processos diretos apresentaram valores distorcidos (com exceção do modelo L2_D1_(sol)), todavia, igualmente exotérmicos.

De posse dos valores das energias livres de Gibbs de ativação (ΔG^\ddagger e $\Delta G^\ddagger_{(-1)}$), foi possível a obtenção dos coeficientes cinéticos (k e $k_{(-1)}$) das reações analisadas, por meio do formalismo de Eyring (Equação 2.47 – Seção 2.3.2). Os processos reacionais diretos em fase gás apresentaram constantes de velocidade (k) da ordem de $10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ o que aponta para a viabilidade cinética dos referidos processos. Em contrapartida, os processos inversos apresentaram-se cineticamente pouco viáveis, uma vez que os valores das constantes cinéticas inversas ($k_{(-1)}$) são da ordem de $10^{-11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Os parâmetros cinéticos obtidos para as reações utilizando o modelo de solvente levaram a resultados divergentes, o que não permite uma decisão conclusiva a respeito dos mesmos. De qualquer maneira, o padrão observado para as constantes cinéticas observadas em fase gás ($k > k_{(-1)}$) mantém-se nas análises efetuadas considerando o solvente contínuo.

A análise estrutural das estruturas dos TS e dos produtos de reação envolvendo os dímeros de lignina e o SO_3 em fase gás (Figura 58) reforça a inferência feita anteriormente de que a definição da barreira de energia da reação independe da estrutura do substrato. Para todas as estruturas analisadas, percebe-se uma convergência dos parâmetros estruturais no sítio de reação. Nas estruturas dos produtos de reação, nota-se que o ataque nucleofílico do oxigênio da hidroxila primária das ligninas ao enxofre do óxido sulfúrico promoveu uma distorção da geometria inicialmente trigonal plana no SO_3 para um padrão tetraédrico. O alongamento da distância de ligação S-O para o oxigênio acceptor do próton associado ao encurtamento das distâncias de ligação S=O (para os demais átomos de oxigênio do SO_3) são outros pontos destacados nos produtos reacionais.

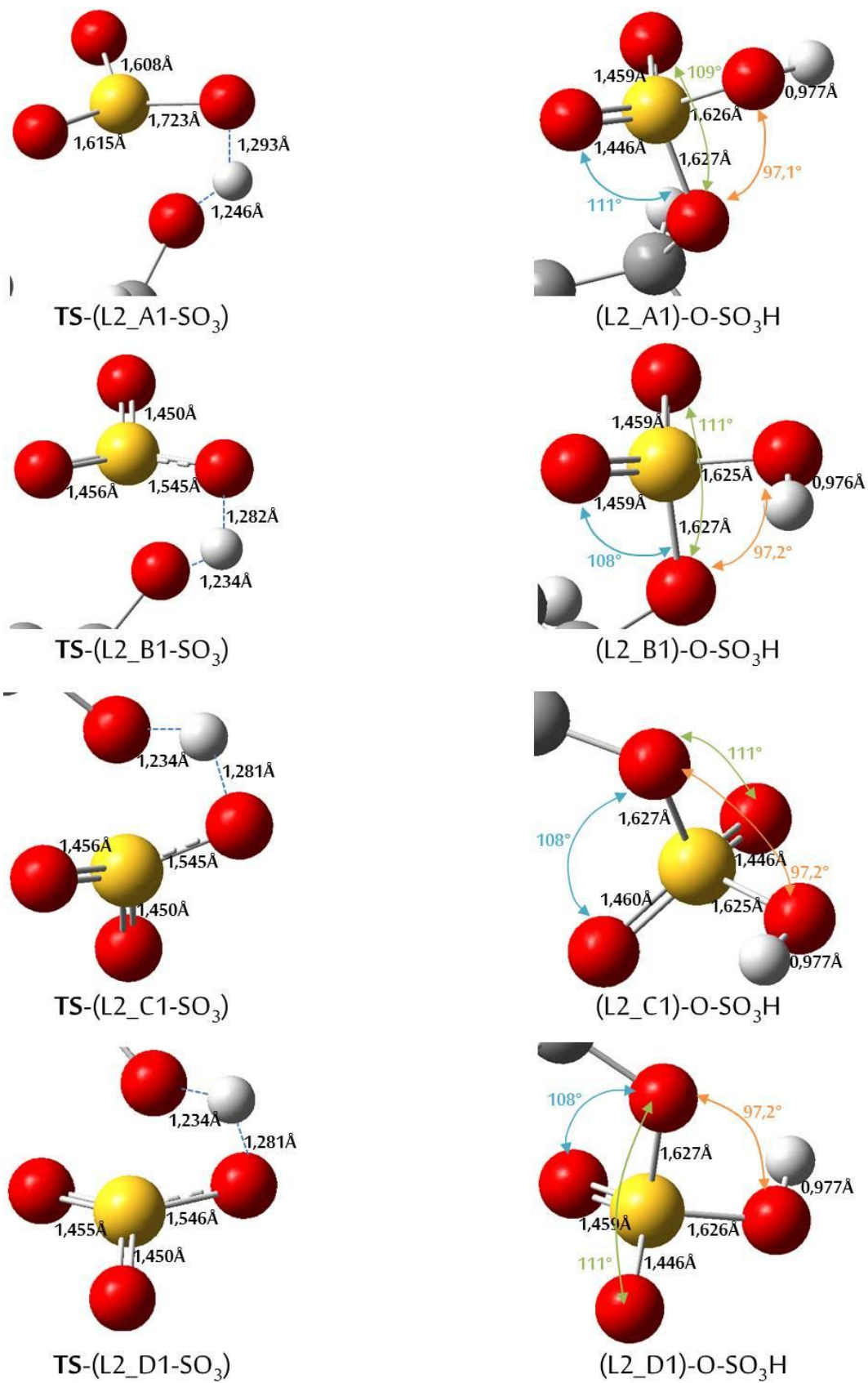


Figura 42. Estruturas dos TS e dos produtos de reação (fase gás) para os quatro processos analisados envolvendo os modelos de lignina.

3.3.3. MODELOS DE CELULOSE, QUITINA E QUITOSANA

Os modelos de celulose, quitina e quitosana considerados nesta etapa (Figura 59) foram analisados quanto à interação do óxido sulfúrico com o sítio de interação **1** (celulose e quitina) e **3** (quitosana). Tal escolha se deve, para o caso de celulose e quitina, pela maior afinidade do SO_3 no processo de interação com o respectivo sítio (**1**), composto por hidroxilas alcoólicas primárias. Além disso, a posição deste sítio ativo no sistema molecular e o maior grau de liberdade associado ao mesmo permitem uma menor interferência espacial de grupamentos vizinhos, o que facilita, sobremaneira, a análise do processo de dopagem química. O sítio **3**, eleito para a análise envolvendo o modelo de quitosana, foi aquele que apontou a maior energia de interação nas etapas anteriores, fato que justifica sua análise nesta fase do estudo.

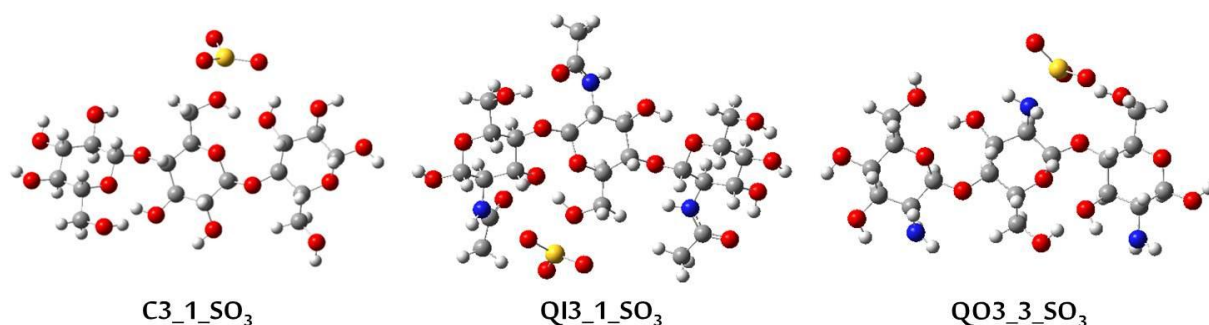


Figura 43. Estruturas de interação envolvendo celulose, quitina e quitosana com SO_3 consideradas para a análise termodinâmica e cinética.

A metodologia de busca pelos estados de transição (TS) compatíveis para cada modelo e a determinação dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos dos processos reacionais seguiram o mesmo protocolo metodológico aplicado ao caso da lignina (Seção 3.3.2.). As frequências harmônicas vibracionais imaginárias características das transferências de prótons foram determinadas para os TS dos processos envolvendo o sítio hidroxílico (C3 e QI3 ~ $1645i \text{ cm}^{-1}$) e o sítio amina (QO3 ~ $1725i \text{ cm}^{-1}$). Na Tabela 52 são apresentados os valores das energias livres de Gibbs de ativação (processo direto e inverso – ΔG^\ddagger e $\Delta G^\ddagger_{(-)}$),

respectivamente), das entalpias ($\Delta_r H$) e energias livres de Gibbs de reação ($\Delta_r G$) e das constantes de velocidade das reações direta (k) e inversa ($k_{(-1)}$) dos processos analisados (Figura 60).

Tabela 52. Valores das energias livres de Gibbs de ativação das reações direta (ΔG^\ddagger) e inversa ($\Delta G^\ddagger_{(-1)}$), das entalpias ($\Delta_r H$) e energias livres de Gibbs de reação ($\Delta_r G$), bem como das constantes de velocidade dos processos diretos (k) e inversos ($k_{(-1)}$) para a reação dos modelos de celulose, quitina e quitosana com SO_3 em fase gás e em solução (PCM – metanol) a 298,15 K.

System	$C3-OH \cdot SO_3 \rightarrow C3-O-SO_3H$ $QI3-OH \cdot SO_3 \rightarrow QI3-O-SO_3H$ $QO3-OH \cdot SO_3 \rightarrow QO3-O-SO_3H$					
	$\Delta G^\ddagger / \text{kcal mol}^{-1}$	k	$\Delta G^\ddagger_{(-1)} / \text{kcal mol}^{-1}$	$k_{(-1)}$	$\Delta_r G / \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta_r H / \text{kcal mol}^{-1}$
$C3_1_{(g)}$	28,2	$1,4 \times 10^{-8}$	34,1	$6,4 \times 10^{-13}$	-5,9	-7,6
$QI3_1_{(g)}$	22,3	$1,6 \times 10^{-4}$	28,0	$1,9 \times 10^{-8}$	-5,4	-7,1
$QO3_3_{(g)}$	29,3	$2,0 \times 10^{-9}$	30,2	$4,1 \times 10^{-10}$	-0,9	-1,8
$C3_1_{(sol)}$	29,9	$7,0 \times 10^{-10}$	37,4	$2,3 \times 10^{-15}$	-7,5	-8,2
$QI3_1_{(sol)}$	25,1	$2,4 \times 10^{-6}$	33,8	$1,0 \times 10^{-12}$	-8,7	-9,3
$QO3_3_{(sol)}$	35,4	$6,7 \times 10^{-14}$	38,3	$5,0 \times 10^{-16}$	-2,9	-3,5

Observam-se, pela análise da Tabela 52, que as barreiras de reação obtidas em fase gás apresentam-se próximas entre si ($\Delta G^\ddagger \sim 25,0 \text{ kcal mol}^{-1}$), para todos os modelos biopoliméricos analisados. Este fato evidencia a baixa dependência do substrato para a definição da barreira de energia da reação de sulfonação da celulose, quitina e quitosana. Por conseguinte, o mesmo se verifica para as barreiras de energia dos processos reacionais inversos ($\Delta G^\ddagger_{(-1)} \sim 30,0 \text{ kcal mol}^{-1}$). Os valores das entalpias dos processos reacionais diretos apontam para um caráter exotérmico, o qual determina a viabilidade entálpica das reações. Entretanto, nota-se uma diferença de, aproximadamente, $5,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ entre os valores dos processos de transferência de prótons envolvendo os grupos $-OH$ e $-NH_2$, sendo o primeiro, mais favorável em termos de entalpia. A variação da energia de Gibbs reacional ($\Delta_r G$)

apresentou comportamento similar ao da variação da entalpia reacional, indicando que os processos reacionais envolvendo os modelos de celulose e quitina (sítio hidroxílico) são mais exoérgicos que aquele envolvendo o modelo de quitosana (sítio de amina).

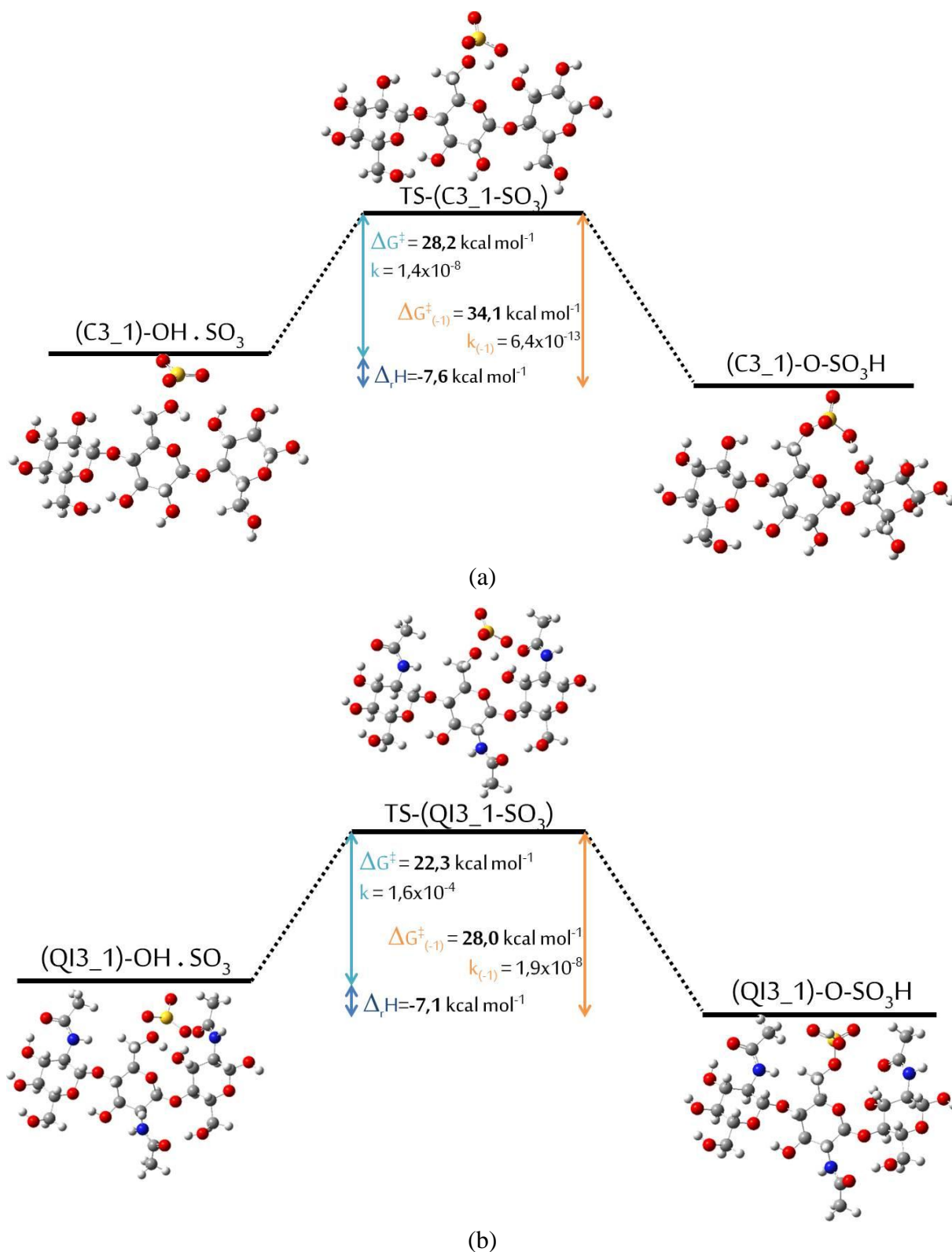


Figura 44. Perfil termodinâmico do processo reacional de sulfonação dos modelos de celulose, quitina e quitosana, destacando os reagentes, produtos e os estados de transição otimizados (B3LYP/6-31+G*). (a) C3; (b) QI3; (c) QO3. (*continua*)

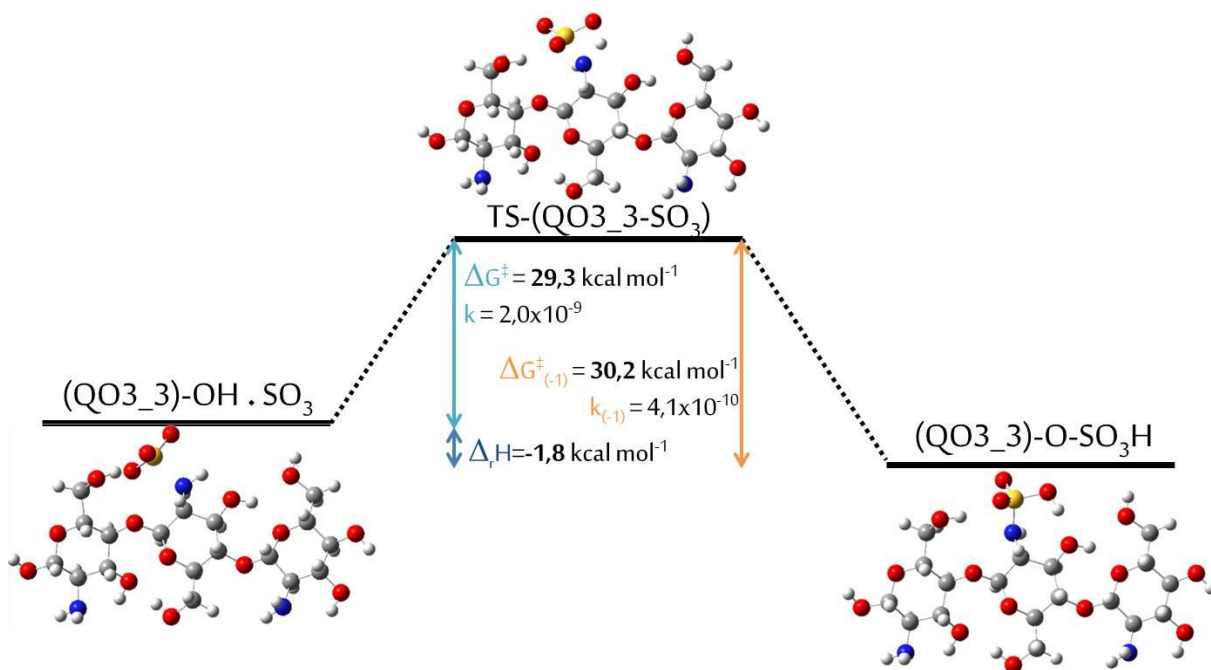


Figura 44. *Continuação.*

Tal qual efetuado para os modelos envolvendo lignina, os parâmetros termodinâmicos obtidos para os sistemas glicosídicos em solução considerando o solvente metanol no modelo PCM, foram obtidos através de cálculos “no ponto” das estruturas de reagentes, produtos e TS dos modelos reacionais analisados na fase gás. Este detalhe metodológico explica, de certa forma, os desvios observados para os parâmetros termodinâmicos avaliados em solução, frente àqueles obtidos em fase gás. A inserção do efeito de polarização do campo solvente provocou um aumento nos valores das energias livres de Gibbs de ativação dos processos diretos (ΔG^\ddagger) e inversos ($\Delta G^\ddagger_{(-1)}$). Os valores das entalpias de reação ($\Delta_r H$) e das energias livres de Gibbs de reação ($\Delta_r G$) mostraram-se menores que aqueles verificados no modelo gasoso. Entretanto, o comportamento exotérmico e exoérgico manteve-se inalterado.

Os coeficientes cinéticos (k e $k_{(-1)}$) das reações analisadas foram obtidos a partir dos valores das energias livres de Gibbs de ativação (ΔG^\ddagger e $\Delta G^\ddagger_{(-1)}$) por meio do formalismo de Eyring (Equação 2.47 – Seção 2.3.2). Os processos reacionais diretos em fase gás apresentaram constantes de velocidade (k) da ordem de 10^{-4} a $10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Estes valores apontam para a viabilidade cinética dos referidos processos. Em contrapartida, os processos inversos apresentaram-se cineticamente pouco viáveis, uma vez que os valores das constantes cinéticas inversas ($k_{(-1)}$) mostraram-se da ordem de 10^{-8} a $10^{-13} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Os parâmetros cinéticos obtidos para as reações utilizando o modelo de solvente levaram a resultados divergentes, o que não permite uma decisão conclusiva a respeito dos mesmos. De qualquer maneira, o padrão observado para as constantes cinéticas observadas em fase gás ($k > k_{(-1)}$) mantém-se nas análises efetuadas considerando o solvente contínuo.

A análise estrutural dos TS e dos produtos de reação envolvendo os modelos biopoliméricos e o SO_3 em fase gás (Figura 61) reforça a inferência feita anteriormente de que a definição da barreira de energia da reação independe da estrutura do substrato. Para todas as estruturas analisadas, percebe-se uma convergência dos parâmetros estruturais no sítio de reação, independente da reação envolvendo o sítio de hidroxila ou amina. O ataque nucleofílico do oxigênio ou nitrogênio dos sítios biopoliméricos ao enxofre do óxido sulfúrico promoveu uma distorção da geometria inicialmente trigonal plana no SO_3 para um padrão tetraédrico. O alongamento da distância de ligação S-O para o oxigênio aceptor do próton associado ao encurtamento das distâncias de ligação S=O (para os demais átomos de oxigênio do SO_3) são outros pontos destacados nos produtos reacionais.

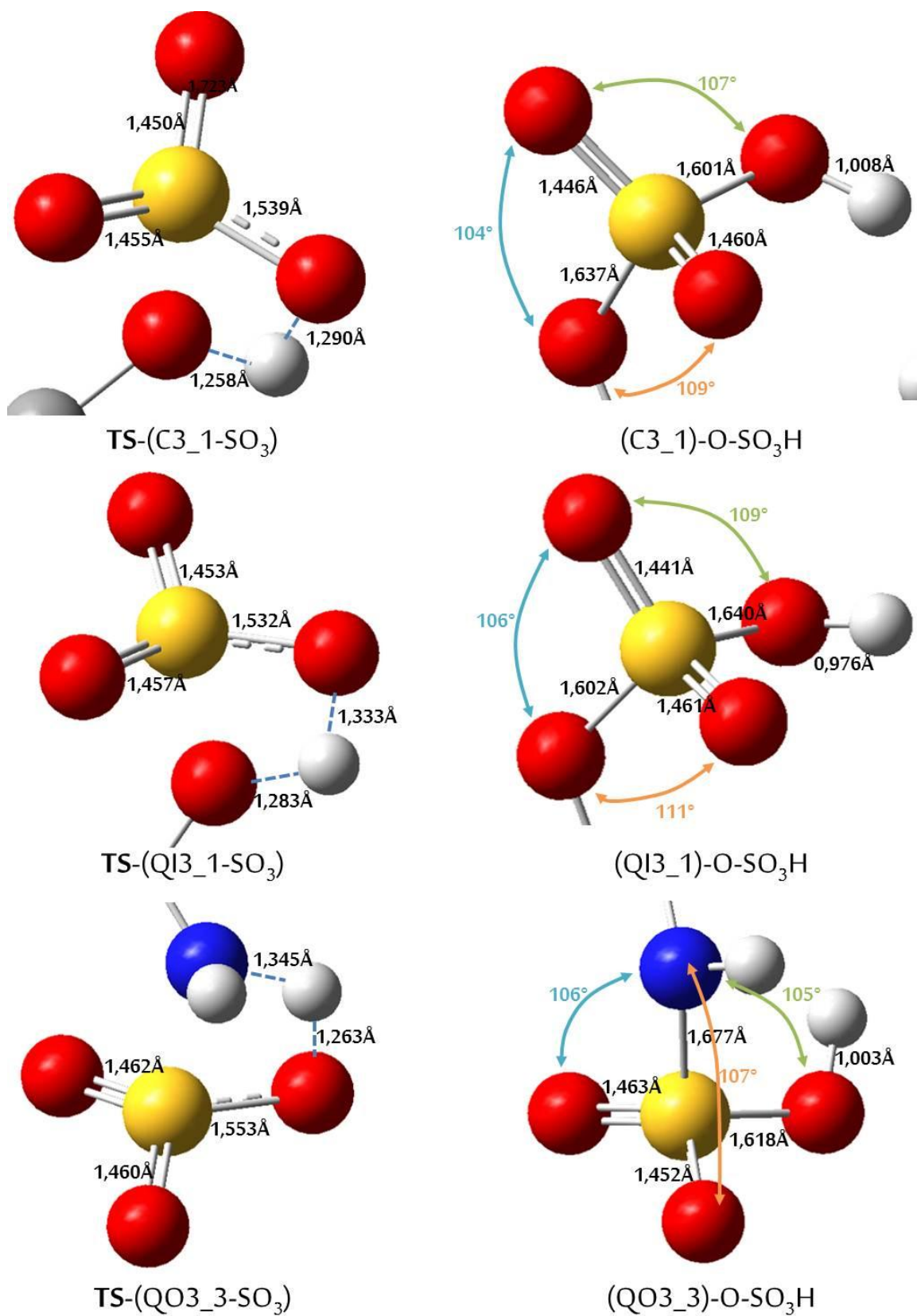


Figura 45. Estruturas dos TS e dos produtos de reação (fase gás) para os três processos analisados envolvendo os modelos de celulose, quitina e quitosana.

4. CONCLUSÕES

4.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

No presente trabalho, sistemas químicos biopoliméricos foram avaliados em conjunto com agentes de reconhecido potencial catalítico para o processo de transesterificação de óleos vegetais. Todas as análises procederam-se de acordo com metodologias computacionais. Inicialmente, foram apresentados estudos de análise conformacional de modelos representativos de materiais derivados de biomassa, quais sejam: lignina, celulose, quitina e quitosana. Nesta etapa de trabalho, uma nova metodologia de análise conformacional para sistemas que apresentam diversos ângulos torcionais importantes foi apresentada. As etapas quântica-quimiométrica-quântica foram efetuadas de maneira encadeada resultando na determinação dos ângulos torcionais relevantes para a determinação da energia total dos sistemas químicos e, por conseguinte, das estruturas otimizadas para os modelos de lignina, celulose, quitina e quitosana. Nesta etapa, efetuada de acordo com a metodologia de Hartree-Fock (HF), a variação do conjunto de funções de base, mostrou-se crucial para a análise dos diedros considerados.

A etapa consecutiva levou em consideração modelos químicos dos quatro biopolímeros anteriormente citados para a análise da interação dos mesmos com agentes dopantes, correspondentes a moléculas com reconhecido poder catalítico no processo de produção de biodiesel. Tal etapa se justifica em função da busca acentuada por catalisadores heterogêneos para o processo de transesterificação. Neste sentido, diversos grupos experimentais têm reportado a possibilidade de uso de derivados de biomassa como suporte para a dopagem por catalisadores. No entanto, estudos teóricos a respeito de tal processo de dopagem são raros na literatura. Os resultados desta etapa apontaram uma forte interação (baixo valor de energia de interação – E_{int}) dos quatro dopantes utilizados – óxido sulfúrico (SO_3), metóxido de sódio (MS), $Sn^{IV}(3\text{-metil-2-hidróxi-4-pirona})_2$ (CM) e tetrafenilporfirina de estanho IV (PM) – com sítios hidroxílicos (principalmente alcoólicos) nos modelos biopoliméricos avaliados. A força das interações (baseado nas E_{int}) apresentou uma ordem crescente, em função do catalisador empregado: $SO_3 < MS \approx PM < CM$. Este comportamento se justifica em função de fatores como a rigidez molecular, a densidade de cargas,

impedimentos estéreos e possibilidade de formação de ligações de hidrogênio. Os valores de energia de interação verificados teoricamente para o dopante SO₃ aproximaram-se consideravelmente do valor experimental para a dopagem de derivados de biomassa com o mesmo agente. Este fato valida, de certa forma, a análise efetuada e possibilita a divulgação científica de dados teóricos da interação de diferentes dopantes com biopolímeros até então desconhecidos.

Por último, o processo de interação do dopante SO₃ com os modelos biopoliméricos foi avaliado do ponto de vista termodinâmico e cinético. Os resultados das análises dos processos reacionais propostos apontaram que o processo de sulfonação de lignina, celulose, quitina e quitosana, via de regra, não depende da superfície a ser dopada. Para todos os casos, uma barreira de ativação (ΔG^\ddagger) próxima a 20,0 kcal mol⁻¹ foi encontrada, indicando a viabilidade cinética e termodinâmica do processo. O perfil exotérmico foi verificado como similar para todos os casos ($\Delta H \sim -8,0$ kcal mol⁻¹), com exceção do modelo de quitosana que apontou um valor de variação de entalpia reacional próximo de -2,0 kcal mol⁻¹. A variação da energia livre de Gibbs reacional ($\Delta_r G$) mostrou-se favorável à ocorrência dos processos reacionais em todos os casos.

4.2. PRODUÇÕES CIENTÍFICAS RESULTANTES

4.2.1. ARTIGOS CIENTÍFICOS

- CASTILHO-ALMEIDA, E. W.; DE ALMEIDA, W. B.; DOS SANTOS, H. F. Conformational analysis of lignin models: a chemometric approach. *Journal of Molecular Modeling*. 19, **2013**, 2149-2163.
- CASTILHO-ALMEIDA, E. W.; O'MALLEY, P. J.; DOS SANTOS, H. F. Conformational analysis of cellulose, chitin and chitosan models: a chemometric approach. (*em revisão*).
- CASTILHO-ALMEIDA, E. W.; O'MALLEY, P. J.; DOS SANTOS, H. F. Theoretical evaluation of catalytic potential of lignin models doped with SO₃ for triglyceride transesterification. (*em redação*).

4.2.2. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

- “Conformational analysis of lignin models: a chemometric approach”. Simpósio Brasileiro de Química Teórica (XVI SBQT). Ouro Preto. 2011.
- “Box-Behnken design applied to conformational analysis of macromolecular models”. Quitel. Riviera Maya (México). 2011.
- “Interaction between lignin and vegetable oil transesterification catalysts: A DFT study. Modeling and Design of Molecular Materials (MDMM). Wrocław (Polônia). 2012.

4.2.3. DEMAIS PRODUÇÕES CIENTÍFICAS

- DE OLIVEIRA, V. E.; ALMEIDA, E. W. C.; CASTRO, H. V.; EDWARDS, H. G. M.; DOS SANTOS, H. F.; DE OLIVEIRA, L. F. C. Carotenoids and β -cyclodextrin inclusion complexes: Raman spectroscopy and theoretical investigation. *Journal of Physical Chemistry A*. 115, **2011**, 8511-8519.
- ALMEIDA, E. W. C.; ANCONI, C. P. A.; NOVATO, W. T. G.; OLIVEIRA, M. A. L.; DE ALMEIDA, W. B.; DOS SANTOS, H. F. Box-Behnken design for studying inclusion complexes of triglycerides and α -cyclodextrin: application to the heating protocol in molecular dynamics simulations. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 71, **2011**, 103-111.
- CASTILHO-ALMEIDA, E. W.; DE ALMEIDA, W. B.; DOS SANTOS, H. F.; DE MIRANDA, A. M.; JORIO, A.; FERREIRA, E. H. M.; ACHETE, C. A.; ARMOND, R. A. S. Z.; ANCONI, C. P. A. Estudo teórico e experimental de espectros infravermelho de ésteres de ácido graxo presentes na composição do biodiesel de soja. *Química Nova*. 35, **2012**, 1752-1757.
- MIRANDA, A. M.; CASTILHO-ALMEIDA, E. W.; FERREIRA, E. H. M.; MOREIRA, G. F.; ACHETE, C. A.; ARMOND, R. A. S. Z.; DOS SANTOS, H. F.; JORIO, A. Line shape analysis of the Raman spectra from pure and mixed biofuels esters compounds. *Fuel*. 115, **2014**, 118-125.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 209, n. 1-2, p. 29–33, 2004a.

ABREU, F. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 209, n. 1-2, p. 29–33, 2004b.

ABREU, F.; ALVES, M.; MACEDO, C.; ZARA, L.; SUAREZ, P. New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 227, n. 1-2, p. 263–267, 2005.

ABREU, F. R.; ALVES, M. B.; MACÊDO, C. C. S.; ZARA, L. F.; SUAREZ, P. A. Z. New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 227, n. 1-2, p. 263–267, 2005.

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; et al. New metal catalysts for soybean oil transesterification. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 6, p. 601–604, 2003.

ACHYUTHAN, K. E.; ACHYUTHAN, A. M.; ADAMS, P. D.; et al. Supramolecular self-assembled chaos: polyphenolic lignin's barrier to cost-effective lignocellulosic biofuels. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 15, n. 12, p. 8641–88, 2010.

AGACHE, C.; POPA, V. I. Ab Initio Studies on the Molecular Conformation of Lignin Model Compounds I. Conformational Preferences of the Phenolic Hydroxyl and Methoxy Groups in Guaiacol. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 137, n. 1, p. 55–68, 2005.

ALMEIDA, E. W. C.; ANCONI, C. P. A.; NOVATO, W. T. G.; et al. Box–Behnken design for studying inclusion complexes of triglycerides and α -cyclodextrin: application to the heating protocol in molecular-dynamics simulations. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 71, n. 1-2, p. 103–111, 2011.

ALMEIDA, R. M. DE; NODA, L. K.; GONÇALVES, N. S.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO₂-base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, n. 1, p. 100–105, 2008.

ALONSO, D. M.; BOND, J. Q.; DUMESIC, J. A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. **Green Chemistry**, v. 12, n. 9, p. 1493, 2010.

AL-ZUHAIR, S.; LING, F.; JUN, L. Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase. **Process Biochemistry**, v. 42, n. 6, p. 951–960, 2007.

- BARCA, S. Energy, property, and the industrial revolution narrative. **Ecological Economics**, v. 70, n. 7, p. 1309–1315, 2011. Elsevier B.V.
- BARROS NETO, B. DE; BRUNS, R. E. 25 anos de Quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1401–1406, 2006.
- BARROS NETO, B. DE; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 3. ed. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2007.
- BELL, S.; CRIGHTON, J. S. Locating transition states. **The Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 6, p. 2464, 1984.
- BESOMBES, S.; ROBERT, D.; UTILLE, J.-P.; TARAVEL, F. R.; MAZEAU, K. Molecular Modeling of Lignin beta-O-4 Model Compounds. Comparative Study of the Computed and Experimental Conformational Properties for a Guaiacyl beta-O-4 Dimer. **Holzforschung**, v. 57, p. 266–274, 2003a.
- BESOMBES, S.; ROBERT, D.; UTILLE, J.-P.; TARAVEL, F. R.; MAZEAU, K. Molecular modeling of syringyl and p-hydroxyphenyl beta-O-4 dimers. Comparative study of the computed and experimental conformational properties of lignin beta-O-4 model compounds. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 51, n. 1, p. 34–42, 2003b.
- BESOMBES, S.; UTILLE, J.-P.; MAZEAU, K.; ROBERT, D.; TARAVEL, F. R. Conformational study of a guaiacyl beta-O-4 lignin model compound by NMR. Examination of intramolecular hydrogen bonding interactions and conformational flexibility in solution. **Magnetic resonance in chemistry : MRC**, v. 42, n. 3, p. 337–47, 2004.
- BOERJAN, W.; RALPH, J.; BAUCHER, M. Lignin biosynthesis. **Annual review of plant biology**, v. 54, p. 519–46, 2003.
- BOEY, P.-L.; MANIAM, G. P.; HAMID, S. A. Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst. **Bioresource technology**, v. 100, n. 24, p. 6362–8, 2009.
- BOONAMNUAYVITAYA, V.; SAE-UNG, S.; TANTHAPANICHAKOON, W. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. **Separation and Purification Technology**, v. 42, n. 2, p. 159–168, 2005.
- BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2839–2849, 2012. Elsevier Ltd.
- BOYS, S. F.; BERNARDI, F. Calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies - Some procedures with reduced errors. **Molecular Physics**, v. 19, n. 4, p. 553, 1970.
- BOZBAS, K. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 2, p. 542–552, 2008.
- BP. BP Statistical Review 2011. **Nuclear Energy**, , n. June, 2011.

BRERETON, R. G. **Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant**. West Sussex: John Wiley & Sons, 2003.

BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. **Química Nova**, v. 8, n. 2, p. 84–99, 1985.

CASTILHO-ALMEIDA, E. W.; ALMEIDA, W. B. DE; SANTOS, H. F. DOS. Conformational analysis of lignin models: a chemometric approach. **Journal of molecular modeling**, v. 19, n. 5, p. 2149–63, 2013.

CHEN, W. Molecular modeling of cellulose in amorphous state. Part I: model building and plastic deformation study. **Polymer**, v. 45, n. 3, p. 1063–1071, 2004.

CHEN, W.; LICKFIELD, G. C.; YANG, C. Q. Molecular modeling of cellulose in amorphous state part II: effects of rigid and flexible crosslinks on cellulose. **Polymer**, v. 45, n. 21, p. 7357–7365, 2004.

CHIZALLET, C.; LAZARE, S.; BAZER-BACHI, D.; et al. Catalysis of transesterification by a nonfunctionalized metal-organic framework: acido-basicity at the external surface of ZIF-8 probed by FTIR and ab initio calculations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 35, p. 12365–77, 2010.

COCCHI, M.; MENZIANI, M. C.; BENEDETTI, P. G. DE; CRUCIANI, G. Theoretical versus empirical molecular descriptors in monosubstituted benzenes - A chemometric study. **Chemometrics and intelligent Laboratory Systems**, v. 14, p. 209–224, 1992.

COCINERO, E. J.; GAMBLIN, D. P.; DAVIS, B. G.; SIMONS, J. P. The building blocks of cellulose: the intrinsic conformational structures of cellobiose, its epimer, lactose, and their singly hydrated complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 31, p. 11117–23, 2009.

CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Implicit Solvation Models : Equilibria , Structure , Spectra , and Dynamics. **Society**, 1999.

DASARI, M. A.; GOFF, M. J.; SUPPES, G. J. Noncatalytic alcoholysis kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 2, p. 189–192, 2003.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biofuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, n. 1, p. 1–18, 2007.

DEMIRBAS, A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 1, p. 125–130, 2008a.

DEMIRBAS, A. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. **Fuel**, v. 87, n. 8-9, p. 1743–1748, 2008b.

DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 8, p. 2106–2116, 2008c.

- DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, v. 35, n. 9, p. 4661–4670, 2007.
- DEMIRBAS, A. Biofuels securing the planet's future energy needs. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 9, p. 2239–2249, 2009a.
- DEMIRBAS, A. Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. **Applied Energy**, v. 86, p. S108–S117, 2009b.
- DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. **Applied Energy**, v. 88, n. 1, p. 17–28, 2011. Elsevier Ltd.
- DOMARD, A. A perspective on 30 years research on chitin and chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 2, p. 696–703, 2011.
- DUIJNEVELDT, F. B. VAN; DUIJNEVELDT-VAN DE RIJDT, J. G. C. M. VAN; LENTHE, J. H. VAN. State of the Art in Counterpoise Theory. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 7, p. 1873–1885, 1994.
- FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, H. S.; et al. Box-Behnken design : An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, p. 179–186, 2007.
- FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; SILVA, E. G. P. DA; et al. Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems. **Journal of chromatography. A**, v. 1158, n. 1-2, p. 2–14, 2007.
- FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R. DA; SILVA, F. C. DA. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 623–638, 2009.
- FILGUEIRAS, C. A. L. A nova química do estanho. **Química Nova**, v. 21, n. 2, p. 176–192, 1998.
- FJERBAEK, L.; CHRISTENSEN, K. V; NORDDAHL, B. A review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification. **Biotechnology and bioengineering**, v. 102, n. 5, p. 1298–315, 2009.
- FLEISCHER, E. B. **The Structure of Porphyrins and Metalloporphyrins**. 1970.
- FREITAS, M. .; TORMENA, C. .; LUÍZAR, C.; FERREIRA, M. M. .; RITTNER, R. Substituent interactions in trans-2-substituted methoxycyclohexanes: an explanation to the conformational behaviour in a chemometric and theoretical view. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 618, n. 3, p. 219–224, 2002.
- FRENCH, A. D.; JOHNSON, G. P. Cellulose and the twofold screw axis: modeling and experimental arguments. **Cellulose**, v. 16, n. 6, p. 959–973, 2009.
- FRENCH, A. D.; JOHNSON, G. P.; CRAMER, C. J.; CSONKA, G. I. Conformational analysis of cellobiose by electronic structure theories. **Carbohydrate research**, v. 350, p. 68–76, 2012. Elsevier Ltd.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; et al. Gaussian 09, Revision D.01. ,2009. Wallingford, CT: Gaussian Inc.

FUKUI, K. A Formulation of the Reaction Coordinate. **Journal of Physical Chemistry**, v. 74, n. 23, p. 4161–4163, 1970.

GARCIACRUZ, I.; MARTINEZMAGADAN, J.; ALVAREZRAMIREZ, F.; SALCEDO, R.; ILLAS, F. Theoretical study of nickel porphyrinate derivatives related to catalyst dopant in the oil industry. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 228, n. 1-2, p. 195–202, 2005.

GARCÍA-CRUZ, I.; MARTÍNEZ-MAGADÁN, J. M.; ALVAREZ-RAMIREZ, F.; SALCEDO, R.; ILLAS, F. Theoretical study of nickel porphyrinate derivatives related to catalyst dopant in the oil industry. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 228, n. 1-2, p. 195–202, 2005.

GENG, L.; WANG, Y.; YU, G.; ZHU, Y. Efficient carbon-based solid acid catalysts for the esterification of oleic acid. **Catalysis Communications**, v. 13, n. 1, p. 26–30, 2011.

GERIS, R.; ALESSANDRA, N.; AMARAL, B. A.; et al. Biodiesel de soja - Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369–1373, 2007.

GÓMEZ, J. M.; ROMERO, M. D.; CALLEJO, V. Heterogeneous basic catalysis for upgrading of biofuels. **Catalysis Today**, v. 218-219, p. 143–147, 2013. Elsevier B.V.

GOSELINK, R. Co-ordination network for lignin-standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). **Industrial Crops and Products**, v. 20, n. 2, p. 121–129, 2004.

GOUVEA, B. M.; TORRES, C.; FRANCA, A S.; OLIVEIRA, L. S.; OLIVEIRA, E. S. Feasibility of ethanol production from coffee husks. **Biotechnology letters**, v. 31, n. 9, p. 1315–9, 2009.

GUTIÉRREZ, L. F.; SÁNCHEZ, O. J.; CARDONA, C. A. Process integration possibilities for biodiesel production from palm oil using ethanol obtained from lignocellulosic residues of oil palm industry. **Bioresource technology**, v. 100, n. 3, p. 1227–37, 2009.

HARDY, B. J.; OX, O. Molecular dynamics simulations and diffraction-based analysis of the native cellulose fibre : structural modelling of the I- x and I- / 3 phases and their interconversion. **Polymer**, v. 37, n. 10, p. 1833–1839, 1996.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 12, p. 1502–1514, 2009.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review B**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

HÜTTERMANN, A.; MAI, C.; KHARAZIPOUR, A. Modification of lignin for the production of new compounded materials. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 55, n. 4, p. 387–384, 2001.

IKEDA, T.; HOLTMAN, K.; KADLA, J. F.; CHANG, H.; JAMEEL, H. Studies on the effect of ball milling on lignin structure using a modified DFRC method. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 50, n. 1, p. 129–35, 2002.

JANSSEN, R.; RUTZ, D. D. Sustainability of biofuels in Latin America: Risks and opportunities. **Energy Policy**, v. 39, n. 10, p. 5717–5725, 2011. Elsevier.

JOFFRES, B.; LORENTZ, C.; VIDALIE, M.; et al. Catalytic hydroconversion of a wheat straw soda lignin: Characterization of the products and the lignin residue. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 145, p. 167–176, 2014. Elsevier B.V.

JOHANSSON, A.; LUNDQUIST, K.; STOMBERG, R. Stereochemistry of Arylglycerol beta-Aryl Ethers. Crystal Structure of erythro-3-Hydroxy-3-(4-methoxyphenyl)-2-phenoxypropanoic Acid. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 46, p. 901–905, 1992.

JOTHIRAMALINGAM, R.; WANG, M. K. Review of Recent Developments in Solid Acid, Base, and Enzyme Catalysts (Heterogeneous) for Biodiesel Production via Transesterification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 13, p. 6162–6172, 2009.

KAIEDA, M.; SAMUKAWA, T.; KONDO, A.; FUKUDA, H. Effect of methanol and water contents on production of biodiesel fuel from plant oil catalyzed by various lipases in a solvent-free system. **J. Bioscie. Bioengineer**, v. 91, n. 1, p. 12–15, 2001.

KARMANOV, A. P.; BELYAEV, V. Y.; KOICHEVA, L. S. A study of the structure of lignin macromolecules. **Russian Journal of Bioorganic Chemistry**, v. 37, n. 7, p. 842–848, 2011.

KHOUSHAB, F.; YAMABHAI, M. Chitin research revisited. **Marine drugs**, v. 8, n. 7, p. 1988–2012, 2010.

KIM, H.-J.; KANG, B.-S.; KIM, M.-J.; et al. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 315–320, 2004.

KIM, S.; CHMELY, S. C.; NIMLOS, M. R.; et al. Computational Study of Bond Dissociation Enthalpies for a Large Range of Native and Modified Lignins. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, p. 2846–2852, 2011.

KIRALJ, R.; FERREIRA, M. C.; DONATE, P. M.; SILVA, R.; ALBUQUERQUE, S. Conformational Study of (8a,8'b)-Bis(substituted phenyl)-lignano-9-9'-lactones by Means of Combined Computational, Database Mining, NMR, and Chemometric Approaches. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, p. 6316–6333, 2007.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review A**, v. 140, n. 4A, p. 1133, 1965.

KOWALSKI, B. R. Chemometrics: Views and Propositions. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 15, n. 4, p. 201–203, 1975.

- KRAJEWSKA, B. Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 35, n. 2-3, p. 126–139, 2004.
- KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Science**, v. 46, p. 1–27, 2000.
- LARSEN, K. L.; BARSBERG, S. Theoretical and Raman spectroscopic studies of phenolic lignin model monomers. **The journal of physical chemistry. B**, v. 114, n. 23, p. 8009–21, 2010.
- LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010.
- LEVINE, I. N. **Química Cuántica**. 5. ed. ed. Madrid: Pearson Educación, 2001.
- LEVY, R. M.; GALLICCHIO, E. Computer simulations with explicit solvent: recent progress in the thermodynamic decomposition of free energies and in modeling electrostatic effects. **Annual review of physical chemistry**, v. 49, p. 531–67, 1998.
- LIN, L.; CUNSHAN, Z.; VITTAYAPADUNG, S.; XIANGQIAN, S.; MINGDONG, D. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. **Applied Energy**, v. 88, n. 4, p. 1020–1031, 2011. Elsevier Ltd.
- LOU, W.-Y.; ZONG, M.-H.; DUAN, Z.-Q. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts. **Bioresource technology**, v. 99, n. 18, p. 8752–8, 2008.
- LUO, Y.-R. **Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies**. Boca Raton: CRC Press, 2010.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review | Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln.1. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.
- MACIÁ-AGULLÓ, J. A; SEVILLA, M.; DIEZ, M. A; FUERTES, A. B. Synthesis of carbon-based solid acid microspheres and their application to the production of biodiesel. **ChemSusChem**, v. 3, n. 12, p. 1352–4, 2010.
- MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 6, p. 1300–1311, 2007.
- MARECHAL, Y. The hydrogen bond network in I cellulose as observed by infrared spectrometry. **Journal of molecular structure**, v. 523, p. 183–196, 2000.
- MARTENS, H.; NAES, T. Multivariate calibration . I . Concepts and distinctions. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 3, n. 8, p. 204–210, 1984.

- MATHEWS, J. A.; TAN, H.; MOORE, M. J. B.; BELL, G. A conceptual lignocellulosic “feed+fuel” biorefinery and its application to the linked biofuel and cattle raising industries in Brazil. **Energy Policy**, v. 39, n. 9, p. 4932–4938, 2011. Elsevier.
- MAZEAU, K. Structural Micro-heterogeneities of Crystalline I β -cellulose. **Cellulose**, v. 12, n. 4, p. 339–349, 2005.
- MAZEAU, K.; HEUX, L. Molecular Dynamics Simulations of Bulk Native Crystalline and Amorphous Structures of Cellulose. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 10, p. 2394–2403, 2003.
- MAZEAU, K.; PÉREZ, S.; RINAUDO, M. Predicted Influence of N- Acetyl Group Content on the Conformational Extension of Chitin and Chitosan Chains. **Journal of Carbohydrate Chemistry**, v. 19, n. 9, p. 1269–1284, 2000.
- MO, X.; LOTERO, E.; LU, C.; LIU, Y.; GOODWIN, J. G. A Novel Sulfonated Carbon Composite Solid Acid Catalyst for Biodiesel Synthesis. **Catalysis Letters**, v. 123, n. 1-2, p. 1–6, 2008.
- MORGON, N. H. Computação em Química Teórica: Informações Técnicas. **Química Nova**, v. 24, n. 5, p. 676–682, 2001.
- MORGON, N. H.; COUTINHO, K. (EDS.). **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- NAES, T.; MARTENS, H. Multivariate calibration. II . Chemometric methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 3, n. 10, p. 266–271, 1984.
- NAKAJIMA, K.; HARA, M. Amorphous Carbon with SO₃H Groups as a Solid Brønsted Acid Catalyst. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 7, p. 1296–1304, 2012.
- NAKAJIMA, K.; HARA, M.; HAYASHI, S. Environmentally Benign Production of Chemicals and Energy Using a Carbon-Based Strong Solid Acid. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 3734, p. 071019062949001–???, 2007.
- NIELSEN, P. M.; BRASK, J.; FJERBAEK, L. Enzymatic biodiesel production: Technical and economical considerations. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 110, n. 8, p. 692–700, 2008.
- NISHIYAMA, Y.; NOISHIKI, Y.; WADA, M. X-ray Structure of Anhydrous β -Chitin at 1 Å Resolution. **Macromolecules**, v. 44, n. 4, p. 950–957, 2011.
- NISHIYAMA, Y.; SUGIYAMA, J.; CHANZY, H.; LANGAN, P. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I(alpha) from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, p. 9074–9082, 2002.
- NOTLEY, S. M.; NORNGREN, M. Measurement of interaction forces between lignin and cellulose as a function of aqueous electrolyte solution conditions. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 22, n. 26, p. 11199–204, 2006.

NUNES, A. A.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Activated carbons from waste biomass: an alternative use for biodiesel production solid residues. **Bioresource technology**, v. 100, n. 5, p. 1786–92, 2009.

OCHTERSKI, J. W.; PH, D. Thermochemistry in Gaussian. , p. 1–19, 2000.

OKAMURA, M.; TAKAGAKI, A.; TODA, M.; et al. Acid-Catalyzed Reactions on Flexible Polycyclic Aromatic Carbon in Amorphous Carbon. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 13, p. 3039–3045, 2006.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S.; CAMARGOS, R. R. S.; FERRAZ, V. P. Coffee oil as a potential feedstock for biodiesel production. **Bioresource technology**, v. 99, n. 8, p. 3244–50, 2008.

PENG, C.; SCHLEGEL, H. B. Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods to Find Transition States. **Israel Journal of Chemistry**, v. 33, p. 449–454, 1993.

PERSSON, P.; ANDERSSON, J.; GORTON, L.; et al. Effect of different forms of alkali treatment on specific fermentation inhibitors and on the fermentability of lignocellulose hydrolysates for production of fuel ethanol. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 50, n. 19, p. 5318–25, 2002.

PHILLIPS, M. The Chemistry of Lignin. **Chemical Reviews**, v. 14, n. 1, p. 103–170, 1934.

PILLAI, C. K. S.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 7, p. 641–678, 2009.

PIMENTEL, M. F.; BARROS NETO, B. DE. Calibração: uma revisão para químicos analíticos. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 268–277, 1996.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; et al. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6b, p. 1313–1330, 2005.

PLIEGO JR., J. R. Modelos Contínuos do Solvente: Fundamentos. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 535–542, 2006.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393–5398, 2007.

PRASHANTH, K. V. H.; THARANATHAN, R. N. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential—an overview. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, n. 3, p. 117–131, 2007.

PUA, F.-L.; FANG, Z.; ZAKARIA, S.; GUO, F.; CHIA, C.-H. Direct production of biodiesel from high-acid value *Jatropha* oil with solid acid catalyst derived from lignin. **Biotechnology for biofuels**, v. 4, n. 56, p. 1–8, 2011.

QIU, D.; SHENKIN, P. S.; HOLLINGER, F. P.; STILL, W. C. The GB/SA Continuum Model for Solvation. A Fast Analytical Method for the Calculation of Approximate Born Radii. **Society**, v. 5639, n. 96, p. 3005–3014, 1997.

QUEYROY, S.; NEYERTZ, S.; BROWN, D.; MÜLLER-PLATHE, F. Preparing Relaxed Systems of Amorphous Polymers by Multiscale Simulation: Application to Cellulose. **Macromolecules**, v. 37, n. 19, p. 7338–7350, 2004.

RAFIEMANZELAT, F.; ABDOLLAHI, E.; MOGHADAM, M.; et al. Application of Tin (IV) Porphyrin Complexes as Novel Catalysts for the Synthesis of New Copolyurethanes with Cyclopeptide Moiety. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. 638–646, 2011.

RAGAUSKAS, A. J.; WILLIAMS, C. K.; DAVISON, B. H.; et al. The path forward for biofuels and biomaterials. **Science (New York, N.Y.)**, v. 311, n. 5760, p. 484–9, 2006.

RAMACHANDRAN, K.; SUGANYA, T.; NAGENDRA GANDHI, N.; RENGANATHAN, S. Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 22, p. 410–418, 2013. Elsevier.

RANGANATHAN, S. V.; NARASIMHAN, S. L.; MUTHUKUMAR, K. An overview of enzymatic production of biodiesel. **Bioresource technology**, v. 99, n. 10, p. 3975–81, 2008.

RAO, B. V. S. K.; CHANDRA MOULI, K.; RAMBABU, N.; DALAI, A. K.; PRASAD, R. B. N. Carbon-based solid acid catalyst from de-oiled canola meal for biodiesel production. **Catalysis Communications**, v. 14, n. 1, p. 20–26, 2011. Elsevier B.V.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 7, p. 603–632, 2006.

ROBLIN, J.; DURAN, H.; DURAN, E.; GORRICHON, L. X-ray Structure of a Trimeric 5,5'-Biaryl/erythro-beta-O-4-ether Lignin Model: Evidence for Through-Space Weak Interactions. **Chemistry - A European Journal**, v. 6, n. 7, p. 1229–1235, 2000.

SANTACESARIA, E.; VICENTE, G. M.; SERIO, M. DI; TESSER, R. Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. **Catalysis Today**, v. 195, n. 1, p. 2–13, 2012. Elsevier B.V.

SANTOS, H. F. DOS. Análise Conformacional de modelos de lignina. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 480–490, 2001.

SANTRA, B. **Density-Functional Theory Exchange-Correlation Functionals for Hydrogen Bonds in Water**, 2010. Universität Berlin.

SAZANOV, Y. N.; GRIBANOV, A. V. Thermochemistry of lignin. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 83, n. 2, p. 175–194, 2010.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; MATHEUS, R. Transesterification of Vegetable Oils : a Review General Aspects of Transesterification Transesterification of Vegetable Oils Acid-Catalyzed Processes Base-Catalyzed Processes. **Review Literature And Arts Of The Americas**, v. 9, n. 1, p. 199–210, 1998.

SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). **Biometrika**, v. 52, n. 3/4, p. 591–611, 1965.

- SHARMA, Y.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2355–2373, 2008.
- SHEN, T.; LANGAN, P.; FRENCH, A. D.; JOHNSON, G. P.; GNANAKARAN, S. Conformational flexibility of soluble cellulose oligomers: chain length and temperature dependence. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 41, p. 14786–94, 2009.
- SILVA PEREZ, D. DA; RUGGIERO, R.; MORAIS, L. C.; MACHADO, A. E. H.; MAZEAU, K. Theoretical and experimental studies on the adsorption of aromatic compounds onto cellulose. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 20, n. 8, p. 3151–8, 2004.
- SILVA, R. B. DA; LIMA NETO, A. F.; SOARES DOS SANTOS, L. S.; et al. Catalysts of Cu(II) and Co(II) ions adsorbed in chitosan used in transesterification of soy bean and babassu oils - a new route for biodiesel syntheses. **Bioresource technology**, v. 99, n. 15, p. 6793–8, 2008.
- SIMON, I.; SCHERAGA, H. A. Structure of Cellulose. 1. Low-Energy Conformations of Single Chains. **Macromolecules**, v. 21, p. 983–990, 1988.
- SIMON, J. P.; ERIKSSON, K.-E. L. The significance of intra-molecular hydrogen bonding in the beta-O-4 linkage of lignin. **Journal of Molecular Structure**, v. 384, p. 1–7, 1996.
- SIMS, R. E. H.; MABEE, W.; SADDLER, J. N.; TAYLOR, M. An overview of second generation biofuel technologies. **Bioresource technology**, v. 101, n. 6, p. 1570–80, 2010.
- SINGH CHOUHAN, A. P.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4378–4399, 2011. Elsevier Ltd.
- SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry - Fundamentals and applications**. New York: Academic Press, 1981.
- STILL, W. C.; TEMPCZYK, A.; HAWLEY, R. C. Semianalytical Treatment of Solvation for Molecular Mechanics and Dynamics. **Society**, p. 6127–6129, 1990.
- STOMBERG, R.; LUNDQUIST, K. The Crystal Structure of trans-2,3-Dihydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-hydroxymethyl-7-methoxybenzofuran. **Acta Chemica Scandinavica**, v. B41, p. 304–309, 1987.
- STOMBERG, R.; LUNDQUIST, K. On the stereochemistry of lignin model compounds of the arylglycerol-beta-aryl ether type: Crystal structure of erythro-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-2-(4-hydroxymethyl-2,6-dimethoxyphenoxy)-1,3-propanediol, C₂₀H₂₆O₉. **Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research**, v. 19, n. 2, p. 331–339, 1989.
- SUGANUMA, S.; NAKAJIMA, K.; KITANO, M.; et al. Synthesis and acid catalysis of cellulose-derived carbon-based solid acid. **Solid State Sciences**, v. 12, n. 6, p. 1029–1034, 2010. Elsevier Masson SAS.

- SUGIYAMA, H.; HISAMICHI, K.; SAKAI, K.; et al. The conformational study of chitin and chitosan oligomers in solution. **Bioorganic & medicinal chemistry**, v. 9, n. 2, p. 211–6, 2001.
- SUHAS; CARROTT, P. J. M.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L. Lignin--from natural adsorbent to activated carbon: a review. **Bioresource technology**, v. 98, n. 12, p. 2301–12, 2007.
- SUN, S.; BAI, R.; GU, Y. From waste biomass to solid support: lignosulfonate as a cost-effective and renewable supporting material for catalysis. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 20, n. 2, p. 549–58, 2014.
- SZYMAŃSKI, P.; SKIBIŃSKI, R.; INGLÓT, T.; et al. New tacrine analogs as acetylcholinesterase inhibitors - theoretical study with chemometric analysis. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 18, n. 3, p. 2878–94, 2013.
- TAKAGAKI, A.; TODA, M.; OKAMURA, M.; et al. Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid. **Catalysis Today**, v. 116, n. 2, p. 157–161, 2006.
- TANAKA, F.; OKAMURA, K. Characterization of cellulose molecules in bio-system studied by modeling methods. **Cellulose**, v. 12, n. 3, p. 243–252, 2005.
- TIMILSINA, G. R.; MEVEL, S.; SHRESTHA, A. Oil price, biofuels and food supply. **Energy Policy**, v. 39, n. 12, p. 8098–8105, 2011. Elsevier.
- TODA, M.; TAKAGAKI, A.; OKAMURA, M.; et al. Biodiesel made with sugar catalyst. **Nature**, v. 438, n. 7065, p. 177–8, 2005.
- VIËTOR, R. J.; NEWMAN, R. H.; HA, M.-A.; APPERLEY, D. C.; JARVIS, M. C. Conformational features of crystal-surface cellulose from higher plants. **The Plant journal : for cell and molecular biology**, v. 30, n. 6, p. 721–31, 2002.
- WARDELL, J. L. Tin: Inorganic Chemistry. In: R. B. King (Ed.); **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**. 2. ed. ed., v. IX, p.4856–4870, 2005. Oxford: Wiley.
- WEI, Z.; XU, C.; LI, B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. **Bioresource technology**, v. 100, n. 11, p. 2883–5, 2009.
- YABUSHITA, M.; KOBAYASHI, H.; FUKUOKA, A. Catalytic transformation of cellulose into platform chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 145, p. 1–9, 2014. Elsevier B.V.
- YANG, L.; ZHANG, A.; ZHENG, X. Shrimp Shell Catalyst for Biodiesel Production. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 8, p. 3859–3865, 2009.
- YUI, T.; IMADA, K.; OKUYAMA, K.; et al. Molecular and crystal structure of the anhydrous form of chitosan. **Macromolecules**, v. 27, n. 26, p. 7601–7605, 1994.

YUSUF, N. N. A. N.; KAMARUDIN, S. K.; YAAKUB, Z. Overview on the current trends in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 7, p. 2741–2751, 2011. Elsevier Ltd.

ZAKZESKI, J.; BRUIJNINCX, P. C. A; JONGERIUS, A. L.; WECKHUYSEN, B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. **Chemical reviews**, v. 110, n. 6, p. 3552–99, 2010.

ZHBANKOV, R. Structural physico-chemistry of cellulose macromolecules. Vibrational spectra and structure of cellulose. **Journal of Molecular Structure**, v. 614, n. 1-3, p. 117–125, 2002.