



Investigação da adsorção de Cu(II) e Zn(II) em bagaço de cana bifuncionalizado para aplicação como bioadsorvente na remoção de contaminantes: Uma abordagem computacional

Mateus X. Silva (PG)^{1*}, Filipe S. Teodoro (PG)¹, Leandro V. A. Gurgel (PQ)¹.

¹ Grupo de Físico-Química Orgânica, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro, Rua Quatro, 786, Bauxita, Ouro Preto, Minas Gerais 35402-136, Brasil. *xaviersmateus@gmail.com

RESUMO

Uma investigação computacional, no âmbito da química quântica, acerca dos mecanismos de adsorção dos íons metálicos Cu(II) e Zn(II) em derivados de celulose funcionalizados com os anidridos succínico e piromelítico foi realizada visando à racionalização do comportamento de biomateriais já desenvolvidos experimentalmente.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica, Funcionalização química, Bioadsorvente, Estrutura eletrônica, Teoria do funcional da densidade

Introdução

Íons metálicos representam uma proporção significativa dos poluentes contidos nos efluentes industriais. Muitos desses íons são essenciais para os sistemas biológicos e estão disponíveis na natureza, porém em maiores concentrações podem causar diversos distúrbios nas funções fisiológicas dos seres vivos. Ao contrário de alguns poluentes orgânicos, esses íons metálicos não são degradáveis e tendem a bioacumular-se e biomagnificar-se ao longo da cadeia trófica (1). Uma técnica amplamente empregada na remediação de íons metálicos contaminantes em corpos d'água é a adsorção. Por conta disso, grandes esforços têm sido dedicados à busca de novos adsorventes derivados de biomassa vegetal, visto que esses materiais são abundantes na natureza e em grande parte tratados como resíduos e descartados no meio ambiente (2,3). Um dos subprodutos mais abundantes proveniente de processos agroindustriais no Brasil se trata de uma biomassa lignocelulósica: o bagaço de cana-de-açúcar (BC). Por ser uma matéria prima renovável e biodegradável, constituída por macromoléculas ricas em grupos hidroxilas passíveis de modificação química, o BC apresenta grande potencial de utilização para confecção de novos bioadsorventes capazes de remover íons metálicos de águas residuais (3-6). O processo de bioadsorção pode ocorrer segundo diversos mecanismos (7), e a química computacional constitui uma ferramenta valiosa para suas elucidações no âmbito da mecânica quântica. Entender como se dá o processo de adsorção pode ajudar na sistematização da aplicação do material a sistemas apropriados. Portanto, este trabalho visa, por meio de cálculos e simulações computacionais, à elucidação estrutural e eletrônica, além da avaliação da viabilidade energética, de derivados de celulose empregados na remoção de íons metálicos de meio aquoso.

Experimental

Bioadsorvente.

A preparação experimental de um adsorvente à base de bagaço de cana-de-açúcar utilizando dois anidridos (succínico (AS) e piromelítico (AP)) foi realizada por meio de uma reação em única etapa para aplicação na remoção de íons Cu(II) e Zn(II) de soluções

aquosas. O material quimicamente modificado foi caracterizado por análise elementar – CHN, análise termogravimétrica, difração de raios-X, espectroscopia IV e RMN. Os detalhes da síntese e caracterização podem ser encontrados em artigo já publicado (8).

Metodologia computacional

Todos os cálculos de estrutura eletrônica aqui apresentados foram realizados utilizando o pacote de química quântica ORCA (9). Otimizações das geometrias de oligômeros de celulose e de celulose funcionalizada com AS e AP foram realizadas utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) para modelar o BC e o BC quimicamente modificado, respectivamente. O conjunto de funções de base empregado foi def2-SVP e o funcional de troca e correlação utilizado foi ω B97M-D3(BJ), com correção de dispersão de Grimme e função de amortecimento de Becke-Johnson, que apresentou ótimo desempenho e relação custo-benefício em avaliação feita com relação à base de dados GMTKN55 (10). Uma correção geométrica de contrapeso foi empregada para tratar o erro de superposição de base (11). Os pontos estacionários encontrados e designados como mínimos de energia potencial foram confirmados através de análise vibracional por apresentarem apenas frequências reais.

Resultados e Discussão

A produção de um bioadsorvente eficiente, seletivo e reutilizável, com sítios de adsorção com diferentes afinidades para Cu(II) e Zn(II), foi possível através da modificação química do BC com AS e AP. A simulação computacional do biomaterial foi realizada com base em oligômeros de celulose de crescente complexidade, envolvendo uma, duas ou três unidades de celobiose. Os espectros de infravermelho simulados para os oligômeros não funcionalizados com AS e AP foram capazes de reproduzir – especialmente para os modelos com duas e três unidades de celobiose – as principais características do espectro IV obtido experimentalmente para o BC bruto. A principal diferença foi a presença de uma banda fraca em 1735 cm^{-1} no espectro experimental (ausente no simulado) atribuída a estiramento em grupos acetil de hemiceluloses.

O espaço configuracional associado ao modelo (mesmo que simplificado) do biomaterial bifuncionalizado é enorme. Portanto,



várias posições relativas entre os grupos succinil (GS) e piromelilitil (GP) foram testadas, bem como vários isômeros conformacionais foram obtidos. Em todos os casos a energia potencial eletrônica (com correção do ponto zero – ZPE) do oligômero de celulose bifuncionalizado foi estabilizada em cerca de 140 a 170 kJ mol⁻¹ em relação aos anidridos e ao oligômero isolados. Um dos mínimos de energia obtidos é apresentado na Figura 1.

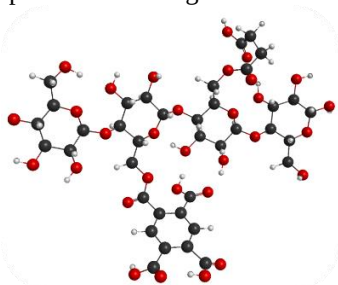


Figura 1. Um dos isômeros conformacionais obtidos para o oligômero formado por duas unidades de celobiose funcionalizadas com os grupos succinil (acima) e piromelilitil (abaixo). Átomos de C estão representados em preto, O em vermelho e H em branco.

Os espectros IV simulados para os oligômeros bifuncionalizados reproduziram características importantes observadas nos espectros obtidos experimentalmente, como o aparecimento de um sinal forte na região de 1720–1740 cm⁻¹, referente ao estiramento de carbonila de éster. O deslocamento desse sinal para frequências menores foi devidamente observado para a carbonila do GP, como esperado devido à conjugação com o grupo fenil. Sinais relativos a modos de vibração envolvendo C(2sp²)–C(2sp²) e C(2sp²)–H, ambos de anel aromático (do GP), também apresentaram boa concordância com o espectro IV experimental do bioadsorvente.

A investigação preliminar da estrutura eletrônica e das energias envolvidas nas interações entre os cátions metálicos e o nosso modelo mais simples para o bioadsorvente aponta para uma predileção do Zn(II) pelo GP em relação ao GS, ao mesmo tempo que indica maior afinidade do Cu(II) pelos sítios de adsorção. O estudo inicial abordou a interação de cada cátion com o bioadsorvente separadamente. A estabilização energética calculada para as interações do Cu(II) com diversos sítios possíveis do biomaterial foi quase sempre maior do que aquelas obtidas para o Zn(II), a não ser quando este último é coordenado simultaneamente pelas frações piromelitato e succinato. O Cu(II) sempre apresentou número de coordenação igual a 2, ligando-se a dois oxigênios de carboxilas distintas, a um oxigênio de carboxila e outro de um grupo éster, ou a um oxigênio de carboxila e outro de uma hidroxila ou do próprio oxigênio do anel glicopirranose. O sistema envolvendo Cu(II) tem camada aberta e possui um elétron desemparelhado. Uma análise da densidade de spin desse sistema revelou uma concentração de densidade eletrônica de spin *alfa* sobre o oxigênio de uma das carboxilas do GP, bem como uma deslocalização desse elétron desemparelhado pelo anel aromático do GP, quando o Cu(II) é coordenado pelo GS. Por outro lado, se a coordenação ao Cu(II) se dá pelo GP, observa-se maior localização desse elétron desemparelhado evidenciada pelo excesso de densidade de spin *alfa* sobre os carbonos 3 e 4 ou 1 e 2 do anel redutor da celobiose, bem como sobre os oxigênios ligados a eles. Essa localização de spin *alfa* resultou no rompimento da ligação entre os carbonos citados, ocasionando a abertura de um dos anéis glicopirranose da celobiose. O Zn(II), por sua vez, tende a maximizar o número de interações

possíveis, chegando a apresentar número de coordenação igual a 4 ou 5, e causando expressivas deformações na estrutura do oligômero utilizado como modelo. Dentre os vários ensaios realizados com diferentes condições iniciais para averiguar as possíveis interações do Zn(II) com os diversos sítios disponíveis no material, destacam-se os mínimos de energia obtidos quando ambos GP e GS se coordenam simultaneamente ao Zn(II). Também foi possível observar que as estruturas de maior energia foram obtidas quando o Zn(II) apresentou número de coordenação igual a 2, e que a interação com o GP pode propiciar arranjos espaciais mais adequados para números de coordenação maiores, permitindo que o Zn(II) seja coordenado por carboxilas distintas e por hidroxilas do anel glicopirranose.

O estudo termoquímico destes sistemas, a 25 °C e 1 atm, baseado na mecânica estatística de gases ideais utilizando a abordagem Quasi-RRHO de Grimme (12), indica que o processo de adsorção dos cátions metálicos no biomaterial é entropicamente dirigido.

Conclusões

Vários isômeros configuracionais e conformacionais foram obtidos e confirmados como mínimos de energia potencial para o modelo proposto para o bioadsorvente estudado. Todas as estruturas obtidas apresentaram estabilização da energia eletrônica em relação ao material não funcionalizado. Os espectros IV simulados para o biomaterial bifuncionalizado com AS e AP apresentaram as principais características observadas no espectro obtido experimentalmente. O estudo por método de estrutura eletrônica do processo de adsorção de Cu(II) e Zn(II) no modelo proposto para o biomaterial foi capaz de racionalizar observações experimentais como a predileção de cada cátion por grupos específicos do adsorvente e a maior afinidade do Cu(II) pelos sítios de adsorção.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG, à UFOP, ao CNPq e à CAPES.

Referências

1. V. Masindi; K. L. Muedi in *Environmental Contamination by Heavy Metals*, H. E.–D. M. Saleh e R. F. Aglan, Ed.; Heavy Metals: IntechOpen, Rijeka, **2018**; 412.
2. D. W. O'Connell; C. Birkinshaw; T. F. O'Dwyer, *Bioresource Technology*. **2008**, 99, 6709-6724.
3. C. Harripersadth; P. Musonge; Y. M. Isa; M. G. Morales; A. Sayago, *SAJCE*. **2020**, 34, 142-150.
4. P. L. Homagai; K. N. Ghimire; K. Inoue, *Bioresource Technology*. **2010**, 101, 2067-2069.
5. S. N. d. C. Ramos; A. L. P. Xavier; F. S. Teodoro; L. F. Gil; L. V. A. Gurgel, *Industrial Crops and Products*. **2016**, 79, 116-130.
6. J.-x. Yu; L.-y. Wang; R.-a. Chi; Y.-f. Zhang; Z.-g. Xu; J. Guo, *Research on Chemical Intermediates*. **2015**, 41, 1525-1541.
7. M. Fomina; G. M. Gadd, *Bioresource Technology*. **2014**, 160, 3–14.
8. F. S. Teodoro; L. C. Soares; J. G. Filgueiras; E. R. Azevedo; A. J. Patiño-Agudelo; O. F. H. Adarme; L. H. M. Silva; L. V. A. Gurgel, *ESPR*. **2022**, 29, 26425-26448.
9. F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73–78.
10. A. Najibi; L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2020**, 41, 2562-2572.
11. H. Kruse; S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 136.
12. S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 9955-9964.