



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

WANESSA ALMEIDA DA COSTA

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA ADSORÇÃO DOS POLUENTES
BENZENO, TOLUENO E *p*-XILENO SOBRE CARVÃO ATIVADO**

BELÉM

2014

WANESSA ALMEIDA DA COSTA

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA ADSORÇÃO DOS POLUENTES
BENZENO, TOLUENO E *p*-XILENO SOBRE CARVÃO ATIVADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química

ORIENTADORES: Prof^a Dra. Marlice Cruz Martelli

Prof^o Dr. Davi do Socorro Barros Brasil

BELÉM

2014

Costa, Wanessa Almeida da, 1988-

Simulação computacional da adsorção dos poluentes benzeno, tolueno e p-xileno sobre carvão ativado / Wanessa Almeida da Costa. - 2014.

Orientador: Marlice Cruz Martelli;

Coorientador: Davi do Socorro Barros

Brasil.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2014.

1. Adsorção. 2. Carbono ativado. 3. Benzeno.
I. Título.

CDD 22. ed. 660.284235

WANESSA ALMEIDA DA COSTA

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA ADSORÇÃO DOS POLUENTES
BENZENO, TOLUENO E *p*-XILENO SOBRE CARVÃO ATIVADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química

DATA DE AVALIAÇÃO: ____/____/____

CONCEITO: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dra. Marlice Cruz Martelli
(PPEQ-ITEC-UFPA – Orientadora)

Prof^º. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil
(PPEQ-ITEC-UFPA – Orientador)

Prof^º Dr. Denilson Luz da Silva
(PPEQ-ITEC-UFPA – Membro)

Prof^º Dr. Marcos Anicete dos Santos
(ICB-UFPA – Membro Externo)

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser tão importante e por não me deixar desistir nem mesmo nos momentos mais difíceis;

A meus orientadores Prof^o Davi Brasil e Prof^a Marlice Martelli, pela paciência e dedicação na realização deste trabalho;

Ao amigo Carlyle Lima pela amizade, paciência e ajuda importantíssimas na realização deste trabalho;

A toda a minha família, principalmente meus pais Ribamar Costa e Catarina Costa, irmã, avós e tia que sempre estão comigo e sempre tiveram uma palavra de ânimo para me dar;

Ao meu namorado Thiago por todo o amor e força que tem me dado ao longo desses anos e por nunca me deixar fraquejar;

Ao amigo Rafael Sena, que me abriu os olhos para o que era necessário fazer.

Aos meus companheiros de laboratório Larissa Sousa, Eduardo Ortiz e Frederico Guilherme pela amizade e ajuda na realização do trabalho;

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

"Toda glória resulta da ousadia de começar."

Eugene Ware

RESUMO

Os maiores problemas de contaminação de aquíferos e solos são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos, que são os constituintes mais solúveis e mais móveis da fração de algumas substâncias, como por exemplo, da gasolina. Para a remoção destes contaminantes, a adsorção por carvão ativado é o método mais utilizado, pois o carvão apresenta uma habilidade significativa para adsorver componentes orgânicos de baixo peso molecular, como o benzeno, o tolueno e o *p*-xileno. Neste trabalho, verificou-se a adsorção dos mesmos sobre carvão ativado via simulação computacional. Como base, utilizou-se o modelo postulado de carvão preparado por Bourke *et al.* (2007). Várias etapas foram concluídas desde os modelos das estruturas do carvão e dos poluentes até as simulações de dinâmica molecular. Para a análise conformacional da estrutura do carvão, foi utilizado o método semi-empírico PM3 e para o processo de dinâmica, o campo de força AMBER FF99SB. A estrutura passou por um aquecimento, à pressão constante, até alcançar uma temperatura final de 298K (25°C), sendo suas informações coletadas a cada 50ps. Posteriormente, a estrutura foi submetida a equilíbrio de sistema, à temperatura constante de 298K (25°C), por 500ps para então suas informações serem analisadas. Por fim, o sistema foi então submetido à dinâmica molecular durante 15 ns. Após análise dos resultados, constatou-se que os grupos éter, lactona e carbonila (cetona) presentes na estrutura de carvão ativado conferem caráter ácido à mesma e devido a isto e à sua conseqüente carga superficial negativa, a adsorção tornou-se viável uma vez que os poluentes apresentavam carga superficial positiva, o que corrobora o entendimento que já se tem a respeito desse tipo de fenômeno.

Palavras-chave: Adsorção. Carvão ativado. Benzeno. Tolueno. Xileno. Dinâmica molecular.

ABSTRACT

The greatest problems of groundwater and soil contamination are assigned to monoaromatic hydrocarbons which are the most soluble and the most mobile constituents of the fraction of certain substances, such as gasoline. To remove these contaminants, adsorption by activated carbon is the most widely used method, for it presents a significant ability to adsorb organic low molecular weight components, such as benzene, toluene and *p*-xylene. In this work, we verified the adsorption on activated carbon thereof via computer simulation. As base, we used the postulated model of charcoal prepared by Bourke *et al.* (2007). Several steps have been completed since the design of the structures of carbon and pollutants to the molecular dynamics phase. For the conformational analysis of the coal's structure, it was used the semi-empirical method PM3 and for the molecular dynamics technique, the AMBER force field FF99SB. The structure went through a heating at constant pressure until it reaches a final temperature of 298K (25°C), being its information collected every 50 ps. Subsequently, the structure was submitted to equilibrium system at a constant temperature of 298K (25°C) for 500ps for its information can be analyzed. Finally, the system was then submitted to molecular dynamics during 30ns. After analyzing the results, it was found that the ether, lactone and carbonyl (ketone) groups present in the structure of activated carbon provide to it acid feature and because of this and its consequent negative surface charge, adsorption has become viable once the pollutants had positive surface charge, which supports the view that is already known about this type of phenomenon.

Keywords: Adsorption. Activated Carbon. Benzene. Toluene. Xylene. Molecular Dynamics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1:	Fórmulas estruturais dos compostos monoaromáticos benzeno, tolueno e xilenos.....	24
Figura 2:	Representação esquemática de diferentes tipos de poros em uma partícula de carvão ativado.....	31
Figura 3:	Carvão Ativado – superfícies e poros. Imagem de microscopia eletrônica de varredura.....	31
Figura 4:	Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.....	33
Figura 5:	Modelo Postulado do Carvão Ativado.....	36
Figura 6:	A função $x^2 + 2y^2$	52
Figura 7:	Método de minimização de superfície de energia esquemático monodimensional descendendo em direção ao ponto mínimo mais próximo.....	53
Figura 8:	Modelo 2D do Carvão Ativado.....	58
Figura 9:	Modelo 3D do Carvão Ativado.....	59
Figura 10:	Modelo 3D minimizado do Carvão Ativado.....	60
Figura 11:	Benzeno sendo inserido nas camadas de carvão ativado.....	61
Figura 12:	Tolueno sendo inserido nas camadas de carvão ativado.....	62
Figura 13:	<i>p</i> -Xileno sendo inserido nas camadas de carvão ativado.....	63
Figura 14:	Representação do sistema contendo benzeno solvatado com uma caixa de águas do tipo TIP3P.....	64
Figura 15:	Representação do sistema contendo tolueno solvatado com uma caixa de águas do tipo TIP3P.....	65
Figura 16:	Representação do sistema contendo <i>p</i> -xileno solvatado com uma caixa de águas do tipo TIP3P.....	66
Gráfico 1:	Representação da variação de energia com o tempo para o sistema contendo benzeno desde a etapa de equilíbrio até o último processo de dinâmica.....	67
Gráfico 2:	Representação da variação de energia com o tempo para o sistema contendo tolueno desde a etapa de equilíbrio até o último processo de dinâmica.....	68

Gráfico 3:	Representação da variação de energia com o tempo para o sistema contendo <i>p</i> -xileno desde a etapa de equilíbrio até o último processo de dinâmica.....	69
Gráfico 4:	Representação da variação da temperatura com o tempo para todos os sistemas durante todo o processo de dinâmica.....	70
Gráfico 5:	Representação da variação da pressão com o tempo para todos os sistemas durante todo o processo de dinâmica.....	71
Gráfico 6:	Representação da variação da densidade com o tempo para todos os sistemas durante todo o processo de dinâmica.....	72
Gráfico 7:	Representação da variação de RMSD com o tempo da estrutura contendo benzeno.....	73
Gráfico 8:	Representação da variação de RMSD com o tempo da estrutura contendo tolueno.....	74
Gráfico 9:	Representação da variação de RMSD com o tempo da estrutura contendo <i>p</i> -xileno.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Valores de intervenção para benzeno, tolueno e xilenos.....	19
Tabela 2:	Propriedades Físico-Químicas dos compostos BTX.....	25
Tabela 3:	Estequiometria de cada sistema.....	66
Tabela 4:	Valores médios de energia para cada sistema.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

2D – Bidimensional

3D – Tridimensional

AM1 – Austin Model 1

AMBER – Assisted Model Building with Energy Refinement

DFT - Density Functional Theory

DM – Dinâmica Molecular

EPA – Environmental Protection Agency

Etot – Energia total

K – Kelvin

MM – Mecânica Molecular

MMFF94 - Merck Molecular Force Field 94

ns – nanossegundo (10^{-9} s)

PDB – Protein Data Bank

PM3 – Parametric Method 3

ps – picossegundo (10^{-12} s)

RMSD – Root Mean Square Deviation

SANDER - Simulating Annealing with NMR-Derived Energy Restraints

VMD - Visual Molecular Dynamics

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivos Específicos	17
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Hidrocarbonetos Aromáticos	18
3.1.1	Benzeno	19
3.1.1.1	Identificação e Propriedades	19
3.1.1.2	Fontes de Benzeno	19
3.1.1.3	Toxicidade do Benzeno	20
3.1.2	Tolueno	21
3.1.2.1	Identificação e Propriedades	21
3.1.2.2	Fontes de Tolueno	21
3.1.2.3	Toxicidade do Tolueno	21
3.1.3	Xileno	22
3.1.3.1	Identificação e Propriedades	22
3.1.3.2	Fontes de Xileno	23
3.1.3.3	Toxicidade do Xileno	23
3.2	Adsorção	26
3.2.1	Adsorventes	28
3.2.1.1	Carvão Ativado	29
3.2.1.2	Caracterização do Adsorvente: química superficial	32
3.3	Predição de um modelo estrutural para o carvão ativado	35
3.4	Softwares Utilizados	37
3.4.1	Avogadro Project 1.1.0	37
3.4.2	Marvin Sketch 6.0.0	37
3.4.3	Gaussian 09	37
3.4.4	Amber 12	38
3.4.5	VMD (Visual Molecular Dynamics)	39
3.5	Métodos de Aproximação	39
3.5.1	Métodos Clássicos	39
3.5.1.1	Mecânica Molecular	39

3.5.1.2	Dinâmica Molecular	42
3.5.2	Métodos Quânticos	44
3.5.2.1	Método Ab Initio	46
3.5.2.2	Métodos Semi-Empíricos	46
3.5.2.3	Teoria Funcional da Densidade	48
3.5.2.4	Análise Populacional	48
3.5.3	Métodos Comparativos	49
3.6	Análise Conformacional	49
3.7	Minimização de Energia	50
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	54
4.1	Desenho e otimização da estrutura principal do carvão	54
4.2	Minimização de energia do sistema	54
4.3	Processo no programa Amber 12	54
4.4	Solvatação, minimização, aquecimento e equilíbrio do sistema	55
4.5	Dinâmica Molecular	56
4.6	Análise dos Resultados	56
4.6.1	RMSD	56
5.	RESULTADOS	58
5.1	Estruturas do carvão obtidas através dos softwares	58
5.2	Estquiometria de cada sistema	66
5.3	Gráficos	67
5.3.1	Energia Total vs. Tempo	67
5.3.1.1	Sistema contendo Benzeno	67
5.3.1.2	Sistema contendo Tolueno	68
5.3.1.3	Sistema contendo <i>p</i> -Xileno	69
5.3.2	Temperatura vs. Tempo	70
5.3.3	Pressão vs. Tempo	71
5.3.4	Densidade vs. Tempo	72
5.3.5	RMSD (Root Mean Square Deviation)	73
5.3.5.1	Sistema contendo Benzeno	73
5.3.5.2	Sistema contendo Tolueno	74
5.3.5.3	Sistema contendo <i>p</i> -Xileno	75
6.	DISCUSSÃO	76
7.	CONCLUSÕES	78
	REFERÊNCIAS	79

1. INTRODUÇÃO

As questões ambientais tem sido motivo de grande preocupação nos últimos anos. Isto tem proporcionado um aumento significativo de trabalhos com intuito de desenvolver tecnologias alternativas para remoção de substâncias provenientes de efluentes industriais potencialmente nocivas ao meio ambiente (BORBA, 2006). Como principais contaminantes das águas subterrâneas têm-se os compostos aromáticos, os hidrocarbonetos oxigenados, os íons metálicos, os microorganismos e os compostos nitrogenados (Silva *et al.*, 2002).

Os maiores problemas de contaminação são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos, que são os constituintes mais solúveis e mais móveis da fração da gasolina. Estes hidrocarbonetos monoaromáticos, tais como benzeno, tolueno e xilenos (*orto-*, *meta-*, *para-*) são denominados de BTX. Esses compostos são poderosos depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica, mesmo em pequenas concentrações (da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$) (Silva *et al.*, 2002).

Uma grande variedade de processos físico-químicos e biológicos tem sido utilizados na remoção de hidrocarbonetos de petróleo puros e dissolvidos em águas subterrâneas. Processos como extração de vapores do solo (SVE), recuperação de produto livre, bioventilação, extração com solventes, incineração, torres de aeração e principalmente adsorção em carvão ativado têm sido usados para remover contaminantes orgânicos de águas subterrâneas e sistemas de solo subsuperficial (Corseuil *et al.*, 1997).

A adsorção é um processo de separação que vem sendo utilizado na recuperação, concentração, separação e purificação de compostos que podem apresentar altos valores agregados. É caracterizada por ser um processo de transferência de massa no qual um ou mais compostos presentes em uma fase (líquida, vapor ou gás) são aderidas na superfície de um sólido. O composto presente na fase líquida, vapor ou gás é chamado adsorbato e o sólido é chamado adsorvente (POMPEU, 2007).

A adsorção por carvão ativo é o método mais utilizado, pois apresenta uma habilidade perfeita para adsorver componentes orgânicos de baixo peso molecular, como BTX. Além disso, o carvão possui altas heterogeneidade superficial e porosidade (SCHNEIDER, 2008). Processos como este, graças à evolução da química

computacional, podem ser executados sem a necessidade de fazer ensaios experimentais.

As simulações computacionais e dinâmica de sistemas moleculares estão indubitavelmente destinadas a tornar-se um meio cada vez mais importante para a investigação das estruturas (Jorgensen *et al.*, 1998). A modelagem molecular é uma importante ferramenta que engloba todos os métodos teóricos e técnicas computacionais usados para modelar ou simular o comportamento de moléculas. Uma grande variedade de programas e métodos computacionais tem sido desenvolvida para visualizar a geometria tridimensional e calcular as propriedades físicas de substâncias (CARVALHO, 2003). Neste trabalho, descrevemos uma abordagem prática da modelagem molecular como uma ferramenta poderosa para estudar relações estrutura-atividade do carvão ativado sob análise, onde são realizadas várias etapas que vão desde o desenho e otimização das estruturas 3D até a análise do processo de adsorção dos compostos benzeno, *p*-xileno e tolueno sobre a superfície do carvão.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Verificar a adsorção dos poluentes benzeno, tolueno e *p*-xileno sobre carvão ativado via simulação computacional.

2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver uma estrutura de carvão ativado a partir do modelo postulado por Bourke *et al.*, 2007.
- Desenvolver uma metodologia de trabalho que permita a reprodução, da melhor maneira possível, das condições laboratoriais onde são feitos os ensaios de adsorção;
- Identificar os grupos funcionais presentes na superfície do carvão e verificar a interação dos mesmos com os poluentes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Hidrocarbonetos Monoaromáticos

Nas últimas décadas, o aumento populacional e o conseqüente aumento das atividades industriais têm contribuído para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente no que diz respeito à preservação das águas superficiais e subterrâneas. Em função deste fato, a legislação vem se tornando cada vez mais restritiva e a fiscalização, mais presente. Entretanto, relatos de despejos de toneladas de resíduos em córregos, rios e mares são ainda bastante frequentes em todo o mundo (LIMA, 2009).

A contaminação de solos e águas subterrâneas por BTX (benzeno, tolueno e xilenos) ocorre principalmente devido a vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refino, transporte e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados. Os maiores problemas de contaminação são atribuídos a estes hidrocarbonetos monoaromáticos, que são os constituintes de combustíveis derivados do petróleo mais solúveis em água e, portanto, com alta mobilidade no meio ambiente. Quando ocorre, por exemplo, um derramamento de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação de aquíferos que são usados como fonte de abastecimento de água para o consumo humano. Por ser pouco solúvel em água, a gasolina derramada, contendo mais de uma centena de poluentes, inicialmente estará presente no subsolo como fase livre não aquosa. Em contato com a água, os compostos BTX se dissolverão parcialmente, sendo os primeiros contaminantes a atingir o lençol freático (Silva *et al.*, 2002 e LIMA, 2009).

Estes hidrocarbonetos monoaromáticos são substâncias perigosas para a saúde humana, e podem afetar o sistema nervoso central dos seres humanos e animais, sendo que o benzeno é reconhecidamente o mais tóxico de todos os BTX. Trata-se de uma substância comprovadamente carcinogênica (podendo causar leucemia, ou seja, câncer dos tecidos que formam os linfócitos do sangue), se ingerida, mesmo em baixas concentrações durante períodos não muito longos de tempo. Uma exposição aguda (altas concentrações em curtos períodos) por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte de uma pessoa. Muitos destes compostos ou seus produtos metabólicos são capazes de reagir diretamente com o DNA (Tiburtius *et al.*, 2004 e LIMA, 2009).

Os valores máximos permitidos para os diferentes hidrocarbonetos monoaromáticos variam de acordo com a legislação de cada país. Tomamos como exemplo a legislação brasileira através da Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde e a legislação norte-americana através da agência de proteção ambiental norte-americana (EPA). Na tabela 1, podemos ver os limites máximos estabelecidos para cada poluente (COSTA, 2007 e EPA, 2013).

Tabela 1: Valores de intervenção para benzeno, tolueno e xilenos.

Substância/Legislação	EPA (mg.L ⁻¹)	Ministério da Saúde (mg.L ⁻¹)
Benzeno	0,005	0,005
Tolueno	1	0,17
Xilenos	10	0,3

3.1.1 Benzeno

3.1.1.1 Identificação e propriedades

Nas condições normais de temperatura e pressão, o benzeno (C₆H₆) é um líquido incolor. Possui odor característico, ponto de ebulição relativamente baixo (80,1°C) e uma elevada pressão de vapor, o que provoca a sua rápida evaporação à temperatura ambiente. É altamente inflamável e miscível com a maioria dos outros solventes orgânicos (PIVELI, 2013).

3.1.1.2 Fontes de Benzeno

O benzeno é uma ocorrência natural do petróleo cru, em níveis superiores a 4 g/L. É também produzido em grandes quantidades em todo o mundo, sendo que o seu uso como solvente está sendo reduzido nos países industrializados, representando atualmente menos que 2%. Ainda hoje é usado como solvente em laboratórios científicos, tintas industriais, adesivos, removedores de tinta, agentes desengraxantes, beneficiamento de borracha e couro artificial, indústrias de calçados, etc. Antigamente era usado também na limpeza de carburadores, em cola de carpete, cera de móveis e detergentes líquidos. Emissões de benzeno ocorrem durante o processamento de derivados de petróleo, em coquearias e durante a produção de tolueno, xileno e outros compostos aromáticos, como fenol, estireno, ácido maleico, nitrobenzeno e clorados. É componente da gasolina e assim, o vazamento de tanques em postos de gasolina

constitui-se em importante fonte de contaminação do solo e das águas subterrâneas (PIVELI, 2013).

O benzeno predomina no ar na forma de vapor, com tempo de residência variando de poucas horas até alguns dias, dependendo das condições ambientais como o clima e da concentração de radicais hidroxil e de dióxidos de nitrogênio e enxofre. Pode ser removido do ar pelas chuvas, contaminando as águas superficiais e subterrâneas. Devido principalmente a sua volatilização, o tempo de residência do benzeno na água é de apenas algumas horas, com pequena ou praticamente nenhuma adsorção no sedimento. O benzeno do solo pode ser transportado para o ar via volatilização e para as águas superficiais pelo escoamento superficial das águas pluviais (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1993).

3.1.1.3 Toxicidade do Benzeno

A exposição humana ao benzeno deve-se principalmente à poluição atmosférica. Em ambientes externos, a principal fonte é o uso da gasolina como combustível e, em ambientes internos, a fumaça do cigarro. A ingestão pela água contribui apenas com quantidades muito pequenas (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1993).

O benzeno é bastante absorvido pelos seres humanos e animais de teste, após exposição oral ou através de inalação, tendendo a se acumular em tecidos contendo altas quantidades de lipídios. Possui a capacidade de atravessar a placenta. A absorção pela pele em seres humanos é pequena (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1993).

O benzeno é metabolizado principalmente no fígado, mediado por um sistema enzimático que envolve uma série de metabólitos reativos e instáveis. Em roedores, é registrada a formação de metabólitos tóxicos, que podem ser excretados pela urina. Níveis consideráveis de metabólitos como o fenol, o catecol e a hidroquinona, são encontrados na medula óssea. Os estudos demonstram que a toxicidade do benzeno é resultado dos efeitos interativos de diversos metabólitos formados tanto no fígado quanto na medula óssea (PIVELI, 2013).

Com relação aos efeitos sobre os seres humanos, pode ser dito que o benzeno provoca diversos efeitos nocivos à saúde. O efeito mais comumente descrito é a depressão da medula levando à anemia, ocorrendo aumento da incidência dessas doenças com o aumento dos níveis de exposição. O benzeno é também reconhecido como carcinogênico para os seres humanos. Os estudos epidemiológicos demonstram relação causal entre a exposição ao benzeno e a ocorrência de leucemia. Existe também

a possibilidade de relação entre a exposição ao benzeno e a produção de linfoma e mieloma, mas os estudos não são ainda definitivamente conclusivos (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1993).

3.1.2 Tolueno

3.1.2.1 Identificação e propriedades

Tolueno é o nome usual do metil-benzeno (C_7H_8). É um líquido incolor, volátil, com pressão de vapor de 3,82 kPa, inflamável e explosivo no ar. O produto comercial possui pequenas quantidades de benzeno. Não reage com soluções diluídas de ácidos e bases e não é corrosivo. O tolueno é derivado de frações do petróleo contendo metil-ciclo hexano desidrogenadas cataliticamente. A purificação do tolueno pode ser feita por destilação azeotrópica com hidrocarbonetos parafínicos, hidrocarbonetos naftênicos ou álcool. Devido à existência de vários métodos de produção, a faixa de variação do grau de impurezas é ampla. (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1985).

3.1.2.2 Fontes de Tolueno

O tolueno é produzido em grandes quantidades em todo o mundo. É produzido tanto na forma pura como componente de misturas. É usado como aditivo da gasolina. O tolueno puro é usado na produção de outras substâncias químicas, como solvente ou removedor de tintas, adesivos, tintas de impressão, produtos farmacêuticos e como aditivo de cosméticos. (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1985).

As principais fontes de liberação de tolueno para o ambiente são as emissões pelos veículos automotores e sistemas de exaustão de aeronaves, manipulação de gasolina, derramamentos e a fumaça do cigarro. A proporção entre essas fontes varia de país a país, contaminando a biosfera, mais especificamente a troposfera. A vida média do tolueno varia desde alguns dias até diversos meses (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1985).

3.1.2.3 Toxicidade do Tolueno

Estudos realizados com animais de laboratórios e os dados envolvendo seres humanos indicam que o tolueno é facilmente absorvido pelo trato respiratório. O tolueno líquido é também facilmente absorvido pela pele, mas a absorção pelo trato gastrointestinal parece ser menor. Após a absorção, o tolueno distribui-se rapidamente

pelo organismo, absorvido em níveis mais altos pelos tecidos adiposos, medula óssea, rins, fígado, cérebro e sangue. A maior parte do tolueno absorvido é metabolizada, sendo transformado em ácido benzoico (PIVELI, 2013).

A capacidade do tolueno de interferir na biotransformação e alterar o efeito tóxico de diversos solventes tem sido documentada por diversos pesquisadores. Por exemplo, o tolueno diminui a metabolização e a neuro-toxicidade do n-hexano e também a metabolização e os efeitos do benzeno de redução dos glóbulos vermelhos do sangue. Por outro lado, aumenta a ação tóxica do tetracloreto de carbono sobre o fígado (PIVELI, 2013).

Com relação aos efeitos observados diretamente sobre os seres humanos, a ação primária do tolueno é sobre o sistema nervoso central. Pode causar excitação ou depressão, com euforia na fase de indução, seguida de desorientação, tremores, desânimo, alucinações, convulsões e coma. Pode também causar anomalias transitórias nas atividades enzimáticas no fígado e problemas renais (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1985).

As concentrações de tolueno em efluentes industriais variam de 0,01 a 20 mg/L. A degradação do tolueno por microrganismos ocorre na faixa de 63 a 86%, após período superior a 20 dias. Por outro lado, o impacto negativo dos derramamentos de tolueno é limitado à área imediata ao seu redor, devido à sua rápida degradação em condições aeróbias (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1985).

3.1.3 Xileno

3.1.3.1 Identificação e propriedades

O xileno, ou dimetil-benzeno, é um hidrocarboneto aromático de fórmula C_8H_{10} que possui três formas isoméricas: *orto*, *meta* e *para*. O xileno de qualidade técnica possui uma mistura dos três isômeros, além de etil-benzeno. A pressão de vapor situa-se entre 0,66 e 0,86 kPa para os três isômeros (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1997).

3.1.3.2 Fontes de Xileno

Cerca de 92% do xileno produzido é usado como aditivo à gasolina. Também é empregado como solvente, particularmente nas indústrias de fabricação de tintas para a imprensa e nos ateliês de pintura (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1997).

A maior parte de xileno liberado ao meio ambiente atinge diretamente a atmosfera. Nesta, os isômeros de xileno degradam-se rapidamente, principalmente por foto-oxidação. Os três isômeros volatilizam-se rapidamente da água para a atmosfera. Na água e no solo, os isômeros *meta* e *para* degradam-se facilmente, em uma ampla variedade de condições aeróbias e anaeróbias, porém, o isômero orto é mais persistente. As evidências disponíveis são limitadas, mas parecem indicar que a bioacumulação dos isômeros de xileno em peixes e invertebrados é baixa. A eliminação dos xilenos dos organismos aquáticos é bastante rápida a partir do momento em que a exposição é interrompida (PIVELI, 2013).

As concentrações basais médias de xilenos em águas superficiais geralmente são inferiores a 0,1 µg/L. Contudo, tem-se reportado valores bem superiores em zonas industriais, principalmente em zonas próximas a indústrias petrolíferas (até 30 µg/L em águas contaminadas e até 2000 µg/L nas proximidades das tubulações de descarga). Com relação às águas subterrâneas, os níveis de xilenos são semelhantes aos das águas superficiais e também se tem observado valores bem superiores atribuídos à contaminação localizada em tanques de armazenamento e tubulações subterrâneas (PIVELI, 2013).

3.1.3.3 Toxicidade do Xileno

Através de exposição por inalação, a retenção pulmonar de xilenos é da ordem de 60% da dose inalada. São metabolizados eficientemente no organismo humano, sendo que mais de 90% é transformado em ácido úrico, que é excretado pela urina. Assim, o xileno não se acumula de forma significativa no organismo humano (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1997).

A exposição aguda a altas doses de xileno pode afetar o sistema nervoso central e causar irritações nos seres humanos. Por outro lado, não são encontrados resultados de estudos controlados a longo prazo, nem estudos epidemiológicos. Em animais de

laboratório, a toxicidade crônica tem-se demonstrado relativamente baixa, embora hajam indícios de que concentrações moderadas podem ter efeitos crônicos sobre o sistema nervoso central (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1997).

Com relação à degradação biológica, pode ser dito inicialmente que bactérias aeróbias do gênero *Pseudomonas* têm se demonstrado capazes de se reproduzirem usando tanto *meta* como *para*-xileno como fonte única de carbono. Aparentemente, o mesmo não ocorre com o isômero *orto* (PIVELI, 2013).

A figura 1 mostra fórmulas estruturais dos compostos monoaromáticos benzeno, tolueno e xilenos (VIEIRA, 2004):

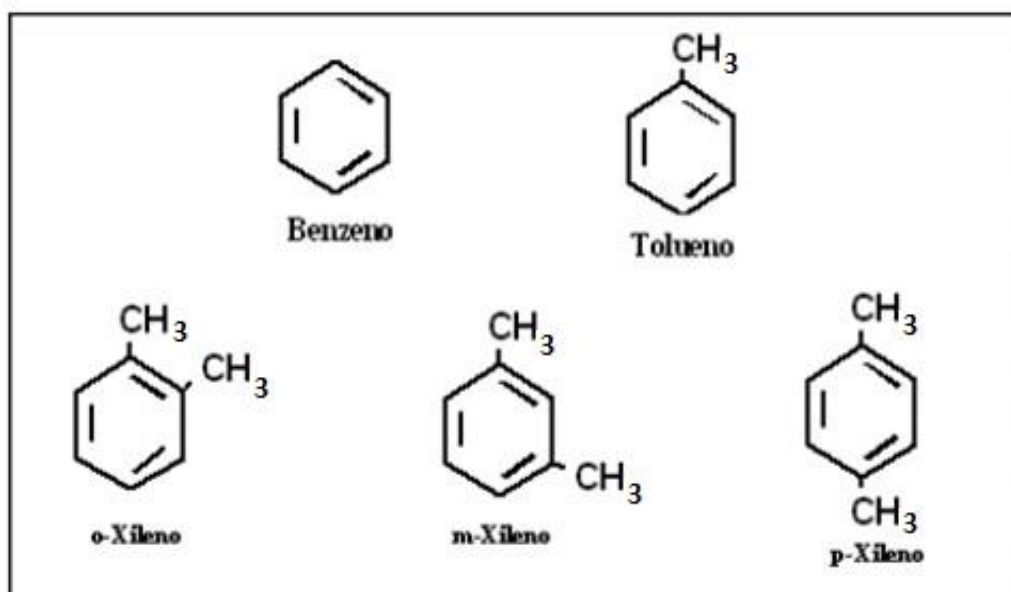


Figura 1: fórmulas estruturais dos compostos monoaromáticos benzeno, tolueno e xilenos (VIEIRA, 2004)

Tabela 2: Propriedades Físico-Químicas dos compostos BTX (LIMA, 2009).

Propriedades	Benzeno	Tolueno	<i>m</i>- Xileno	<i>o</i>- Xileno	<i>p</i>- Xileno
Fórmula Química	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
Massa Molar (g.mol⁻¹)	78	92	106	106	106
Solubilidade em Água (mg L⁻¹)	1700	515	160	180	198
Pressão de vapor (em 20°C) (mm Hg)	95,2	28,4	-	6,6	-
Densidade específica (em 20°C) (g mL⁻¹)	0,878	0,866	0,864	0,8802	0,861
Ponto de Ebulição (°C)	80,1	109,6 — 111,6	139	143-145	138

3.2 Adsorção

Os primeiros usos da adsorção são bastante antigos, remetendo a observações de que a água quando tratada com carvão vegetal apresentava melhor sabor. A habilidade de certos materiais de remover coloração de soluções foi conhecida no século XV e carvão de osso foi usado comercialmente para a descoloração de soluções de açúcar no século XVIII. No meio do século XIX, o carvão vegetal foi usado em respiradores em hospitais para purificação do ar e a primeira operação em larga escala aconteceu em 1920 (BRINQUES, 2005).

A adsorção é a remoção seletiva de um componente ou impureza em solução, por contato do fluido com uma superfície sólida. É caracterizada pelo acúmulo da substância em uma superfície. O processo inverso é a dessorção e ocorre sob condições diferentes da adsorção. A dessorção pode ocorrer por adição de solvente orgânico e mudanças na temperatura e pH. No processo de adsorção, a substância adsorvida é denominada adsorbato e a substância que adsorve é o adsorvente (BALDISSARELI, 2006).

Usualmente, o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorbato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006).

Quando as moléculas de adsorbato presentes na fase fluida atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Waals que agem na superfície da fase sólida, cria um campo de forças que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que a molécula de adsorbato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

A adsorção pode ser classificada como quimissorção (adsorção química) ou fisissorção (adsorção física), dependendo da natureza das forças interativas. Na fisissorção, as forças de interação são relativamente fracas. A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao carvão. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas (POMPEU, 2007). A fisissorção corresponde a uma interação

de natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas. Recebe também o nome de adsorção de Van der Waals (SCHNEIDER, 2008).

Entretanto, na quimiossorção, a transferência de elétrons é significativa e equivalente à formação de uma ligação química entre o adsorbato e a superfície sólida. Ela corresponde a uma interação de tipo química, na qual os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação química. Mas nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido dos enlaces químicos comuns, covalentes ou iônicos; pode ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais (SCHNEIDER, 2008).

Além das forças de dispersão atrativas e forças repulsivas de curto alcance, as chamadas forças de Van der Waals, dipolo-dipolo e dipolo induzido, todas estas interações ocorrem como resultado da geometria particular e propriedades eletrônicas do adsorvente e de adsorção. As moléculas são adsorvidas quando seu potencial de energia está no mínimo. O processo de adsorção segue os passos seguintes (WU, 2004):

- 1- Transferência de massa - moléculas adsorventes transferem-se para o exterior do carvão ativado;
- 2- Difusão intragranular - moléculas se movem para os poros de carbono;
- 3- Adsorção física.

Deste modo, a adsorção depende de:

- As características físicas e químicas do carbono (carvão ativado);
- As características físicas e químicas do adsorbato;
- A concentração do adsorbato;
- As condições experimentais, tais como temperatura, pH, natureza do adsorbato e do adsorvente, pressão do gás, interações entre adsorvente e adsorbato, área e tamanho da partícula do adsorvente, tempo de contato, presença de sais inorgânicos, entre outros (WU, 2004).

A natureza do adsorbato depende da:

- Polaridade;
- Hidrofobicidade;
- Tamanho da molécula;
- Solubilidade: grupos polares diminuem a adsorção;
- Acidez ou basicidade, determinado pela natureza do grupo funcional presente (FERNANDES, 2005).

As aplicações práticas fundamentais da adsorção e as áreas relacionadas são:

- 1 – Separação e purificação de misturas líquidas e gasosas, substâncias químicas, isômeros e ar;
- 2 – Gases de secagem e líquidos antes de alimentá-los em sistemas industriais;
- 3 – Remoção de impurezas de meios líquidos e gasosos;
- 4 – Recuperação de produtos químicos e gases de ventilação;
- 5 – Purificação de água.

O processo de adsorção usando carvão ativado tem se mostrado de alta eficiência para remoção de poluentes orgânicos, entre outros contaminantes, em vários processos de manufatura de produtos, bem como no tratamento de efluentes (BRINQUES, 2005).

3.2.1 Adsorventes

A palavra adsorvente aplica-se usualmente a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas. Os adsorventes mais comuns incluem a sílica gel, carvão ativado, alumina, zeólitas sintéticas e diversas argilas. É importante a escolha dos adsorventes. Os sólidos devem ter características de pequena queda de pressão e boa resistência mecânica para suportar o manuseio. Além disso, os adsorventes são seletivos quanto à capacidade de adsorverem solutos específicos (FERNANDES, 2005).

3.2.1.1 Carvão Ativado

O carvão ativado é o nome comercial de um grupo de carvões que se caracterizam por ter uma estrutura porosa e uma superfície interna elevada. Representa um tipo comum de adsorvente que tem grande afinidade com compostos orgânicos, sendo um dos adsorventes mais utilizados em processos de adsorção. Existem duas principais formas de apresentação do carvão ativado: granular e pulverizado (FERNANDES, 2005).

A alta capacidade de adsorção do carvão ativado é atribuída à grande área de superfície, estrutura de microporos e sua distribuição, alto grau de reatividade superficial, que surge da complexidade dos grupos químicos de superfície, entre outros. A área de superfície deste material varia de 800 a 1200 m².g⁻¹ (BALDISSARELI, 2006).

Nos processos de adsorção sólido-líquido, a capacidade do carvão ativado para combinações aromáticas depende de fatores como a natureza física da estrutura do adsorvente (poros, grupos funcionais), da natureza do adsorbato, presença de grupos funcionais, polaridade, peso molecular e ainda de condições como pH, força iônica e concentração do adsorbato. Importante também é a natureza do precursor do carvão ativado, solubilidade e disponibilidade de oxigênio (WU, 2004).

Praticamente todos os materiais carbonados podem ser usados como precursores na preparação de materiais de carvão ativado. Porém, na prática, deve-se optar por materiais que apresentam alto conteúdo de carbono e baixo conteúdo de componentes inorgânicos. Na seleção da matéria-prima, deve-se observar também características como a facilidade de ativação, disponibilidade, baixo custo e baixa degradação ao armazenar. Além da seleção da matéria-prima, a escolha do carvão ativado depende também das funcionalidades da superfície para determinadas aplicações (BALDISSARELI, 2006).

Todo carvão ativado apresenta estrutura porosa, normalmente com pequenas quantidades de heteroátomos quimicamente ligados. Além disso, pode conter aproximadamente 20% em massa de matéria mineral que normalmente é mostrada como conteúdo de cinzas. Entre as características do carvão ativado, a heterogeneidade superficial é um dos fatores que contribuem para as ótimas propriedades de adsorção e pode ser classificada em geométrica e química. A heterogeneidade geométrica é o resultado de diferentes tamanhos e formas dos poros e a heterogeneidade química é

associada à presença de impurezas e aos diferentes grupamentos funcionais presentes, principalmente aqueles que contêm oxigênio (WU, 2004).

Antes da utilização do carvão ativado em processos de adsorção, é importante realizar a ativação do material, que tem por objetivo a formação da estrutura porosa, além de aumentar a área superficial e a largura dos microporos (Pereira *et al.*, 2008). A ativação química tem sido objeto de diversos estudos e apresenta algumas vantagens, como por exemplo, uso de menor temperatura de pirólise, maior rendimento e obtenção de material com maior área superficial específica. No processo de ativação química, são utilizados reagentes ativantes com propriedades ácidas, tais como $ZnCl_2$, H_3PO_4 , HCl e H_2SO_4 além de reagentes básicos como KOH e $NaOH$. Dentre esses agentes ativantes, o cloreto de zinco é o reagente mais extensivamente utilizado na preparação de carvão ativado, porém, apesar de permitir um bom desenvolvimento de poros, apresenta elevado custo e exige elevadas temperaturas nas ativações, em média $700^\circ C$ (Pereira *et al.*, 2008 e WU, 2004).

Dependendo da natureza da matéria-prima e por ajuste das condições reacionais no processo de ativação, diferentes tamanhos de poros podem ser obtidos. A IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) classifica os poros em três grupos de acordo com o tamanho: microporos (< 2 nm), mesoporos (entre 2-50 nm) e macroporos (> 50 nm) (WU, 2004).

As propriedades de adsorção do carvão ativado são determinadas primeiramente em função da estrutura química. A presença de microporos influencia substancialmente as propriedades de adsorção porque a quantidade adsorvida na superfície de macroporos é desprezível em comparação aos microporos.

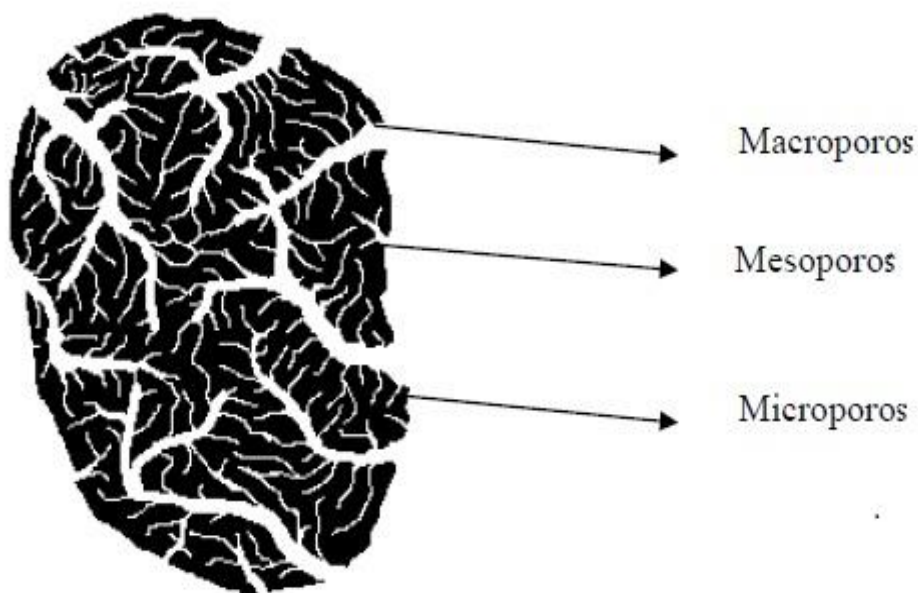


Figura 2: Representação esquemática de diferentes tipos de poros em uma partícula de carvão ativado (WU, 2004).

A presença de grupamentos contendo oxigênio e hidrogênio na superfície do carbono afeta fortemente as propriedades de adsorção. Grupos oxigenados são os mais comuns. A origem destes grupos de superfície pode ser a matéria-prima original, o processo de ativação ou a introdução depois da preparação por posterior tratamento (WU, 2004 e BALDISSARELI, 2006).

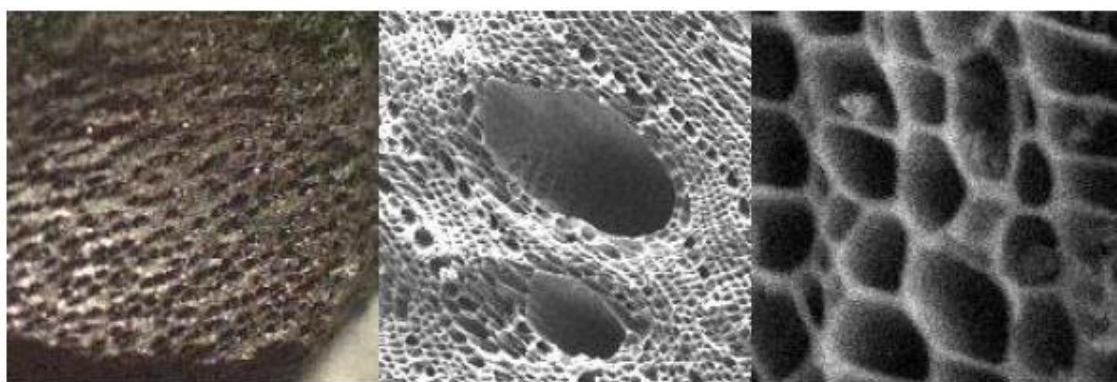


Figura 3: Carvão Ativado – superfícies e poros. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (WU, 2004).

3.2.1.2 Caracterização do Adsorvente: Química Superficial

A química superficial dos materiais carbonosos depende, essencialmente, de seu conteúdo de heteroátomos, principalmente de seu conteúdo em complexos superficiais de oxigênio. Estes determinam a carga da superfície, sua hidrofobicidade e a densidade eletrônica das camadas grafênicas (FERNANDES, 2005).

Os átomos de carbono dos extremos de uma lâmina aromática são muito propensos à formação de ligações C-O, C-S, C-Cl, etc. Ao ser a estrutura do carvão tão desordenada, e os tamanhos dos microcristais tão pequenos, a quantidade de heteroátomos que podem ser incorporados ao carvão é elevada, a ponto de modificar suas propriedades adsorventes (Figueiredo *et al.*, 1999).

Assim, quando um sólido tal como um material carbonoso é submerso em água, desenvolve sobre sua superfície, uma carga proveniente da dissociação de grupos funcionais superficiais. Esta carga superficial depende do pH do meio e das características da superfície do carvão. A carga superficial negativa provém da dissociação dos grupos superficiais de caráter ácido, como os grupos carboxílicos e fenólicos. A origem da carga superficial positiva (em carvões sem grupos nitrogenados) é mais incerta, já que pode provir de grupos de oxigênio de caráter básico, como as pironas ou cromenos, ou da existência de regiões ricas em elétrons p, nas camadas grafênicas, que atuam como base de Lewis (FERNANDES, 2005).

Muitas propriedades dos materiais carbonosos, em particular sua umidade e comportamento de adsorção, são também influenciadas pelos componentes inorgânicos (cinzas). A matéria mineral (cinzas) do adsorvente tem, por regra geral, um efeito deletério sobre o processo de adsorção, já que pode preferencialmente adsorver água devido ao seu caráter hidrófilo, reduzindo a adsorção do adsorbato (FERNANDES, 2005).

Dentre os heteroátomos presentes na superfície dos carvões, o mais importante desses elementos é o oxigênio, que pode estar ligado na forma de vários grupos funcionais, os quais são similares aos conhecidos da química orgânica e mostrados na figura 4:

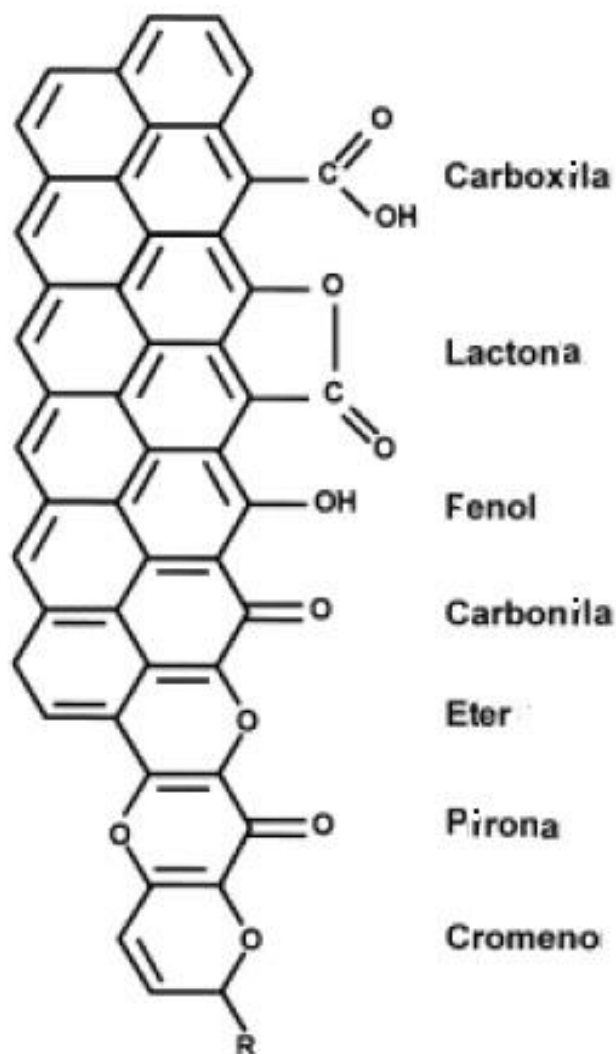


Figura 4: Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões (SCHNEIDER, 2008).

Os grupos funcionais podem ser modificados por tratamentos térmico e químico (Wibowo *et al.*, 2007 e LOPES, 2012). As características químicas superficiais dos materiais carbonosos, determinadas pela acidez ou pela basicidade, podem ser alteradas se, na fase líquida ou gasosa, em tratamento, existir agentes oxidantes como, por exemplo, o ozônio, óxido nitroso, óxido nítrico, dióxido de carbono, etc, e com soluções oxidantes como ácido nítrico, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, permitindo assim, a modificação da natureza e a quantidade de oxigênio na superfície complexa do carbono (Figueiredo *et al.*, 1999 e Reinoso *et al.*, 2007). Estes tratamentos fixam certa quantidade de complexos de oxigênio na superfície do adsorvente como carboxila, lactonas, fenóis, cetonas, quinonas, álcoois e éteres, que tornam o material carbonoso mais ácido,

diminuindo o pH até sua estabilização, e aumentando a densidade da carga superficial. Ao mesmo tempo, os sítios de superfície básica estão associados à acidez de Lewis, justificado pelo fato de que um aumento no conteúdo de oxigênio no carvão diminui a densidade eletrônica dos planos basais e conseqüentemente reduz a basicidade da superfície do carvão (Lopez-Ramon *et al.*, 2009) e (FERNANDES, 2005). A ativação na fase gasosa aumenta consideravelmente a concentração de grupos hidroxílicos e grupos carbonílicos na superfície do carvão, enquanto que a oxidação na fase líquida eleva a quantidade de grupos carboxílicos (Figueiredo *et al.*, 1999).

Além do oxigênio, têm-se ainda outros heteroátomos como o nitrogênio, hidrogênio e fósforo. O nitrogênio se apresenta na forma de aminas e grupos nitro e o fósforo como fosfato (FERNANDES, 2005).

3.3 Predição de um modelo estrutural para o carvão ativado

Com o objetivo de prever um modelo estrutural para o carvão ativado, Bourke *et al.* (2007) prepararam carvões a partir de uma grande variedade de substratos de biomassa, incluindo açúcares puros contendo membros de cinco a seis anéis com configurações de furanose e piranose, lignina, resíduos agrícolas (sabugo de milho e cascas de nozes) e madeira. Estes carvões foram sujeitos à análise imediata e elementar, análise de sorção de gás, análise por espectroscopia de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), ressonância paramagnética eletrônica (RPE), polarização cruzada e giro no ângulo mágico (CPMAS), ressonância magnética nuclear (RMN) e espectrometria de massa a laser assistida por matriz com tempo de voo (MALDI-TOF MS).

Todos os carvões ativados continham heteroátomos de oxigênio, com grandes áreas de superfície, e comportando-se como excelentes condutores de eletricidade. A injeção de boro ou fósforo no carvão resultou em uma ligeira melhora na sua condutividade elétrica. A análise de DRX indicou que os carvões possuem uma aromaticidade de cerca de 71% que resulta do cristalitos de grafite com um tamanho médio de cerca de 20 Å. A análise de RMN confirmou o conteúdo altamente aromático dos carvões. Os sinais de RPE indicaram dois principais tipos de radicais orgânicos carbono-centrado. Os espectros de MALDI-TOF dos carvões mostraram-se muito diferentes dos de grafite sintético. Estes resultados foram utilizados para desenvolver um modelo para a estrutura do carvão ativado que é consistente com o seu conteúdo de oxigênio, microporosidade e área de superfície, condutividade elétrica, teor de radicais e seus espectros de MALDI-TOF (Bourke *et al.*, 2007). A figura 5 mostra o modelo postulado do carvão ativado (Bourke *et al.*, 2007):

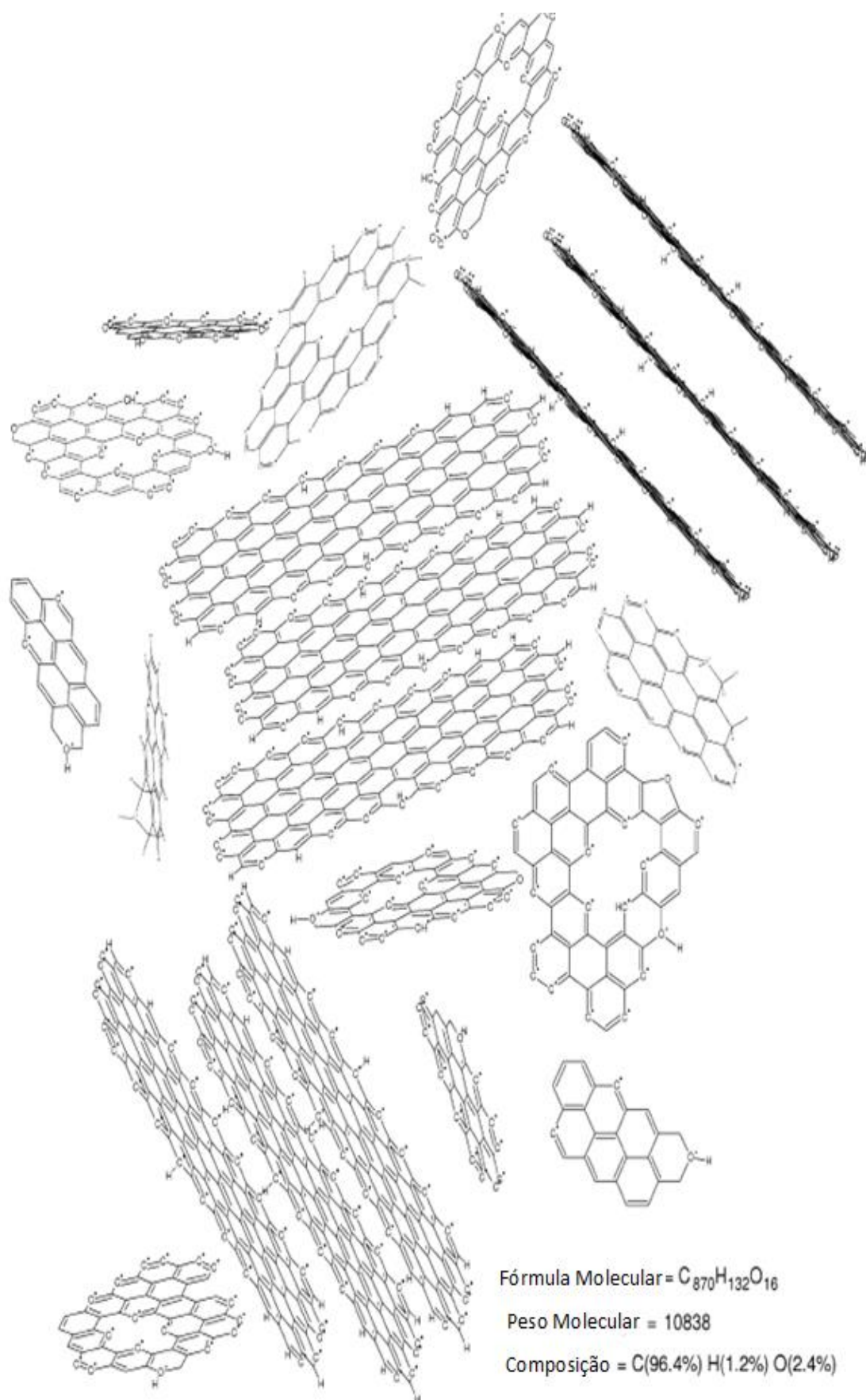


Figura 5: Modelo Postulado do Carvão Ativado (Bourke *et al*, 2007)

3.4 Softwares Utilizados

Muitas áreas como química, ciência de materiais, física e biologia, precisam de programas de computadores eficientes tanto para construir modelos como para visualizar estruturas moleculares (Hanwell *et al.*, 2012).

3.4.1 MarvinSketch 6.0.0

MarvinSketch é a ferramenta de modelagem de moléculas da *Marvin*, um pacote de visualização e desenho de estruturas químicas. Além disso, este software serve para desenhar reações, consultas, e importar / exportar em vários formatos de arquivo, a previsão de propriedades da estrutura (ChemAxon, 2013).

3.4.2 Avogadro Project 1.1.0

Avogadro é um editor molecular avançado, desenhado para o uso multiplataforma em química computacional, mecânica molecular, bioinformática, ciência dos materiais e demais áreas. Por ser um projeto Open source, todo o seu código fonte está disponível para livre utilização, cópia e distribuição, sob a licença GNU GPL. O software Avogadro tem crescido ao longo dos seus primeiros seis anos para se tornar uma importante ferramenta para a construção, edição, visualização e análise de dados moleculares e químicos e é, hoje, parte integrante da caixa de ferramentas de softwares de química. Estas estruturas são tridimensionais e interativas e pode-se observá-las de qualquer ângulo e utilizando várias disposições. Através do uso do formato de arquivo nativo CML (Chemical Markup Language) e uma grande variedade de dados químicos, Avogadro pode fornecer edição e conversão de dados químicos (PIED, 2012 e Hanwell *et al.*, 2012).

3.4.3 Gaussian 09

Gaussian09 é a versão atual do famoso programa da série Gaussian®, inicialmente publicado na década de 70 por John Pople. É um software padrão para publicação na área de Química teórica (RAMOS, 2012).

Utilizando-se das leis de mecânica quântica e de várias técnicas de programação, Gaussian é capaz de prever:

- Estados de energia
- Estruturas moleculares
- Frequências vibracionais de sistemas atômicos e moleculares
- Propriedades moleculares

Este programa tornou-se uma ferramenta essencial para químicos e bioquímicos computacionais uma vez que, permite estudar moléculas e as reações sob uma ampla gama de condições, incluindo espécies estáveis e/ou compostos que são difíceis ou impossíveis de observar experimentalmente, como intermediários de vida curta e estruturas de transição. Permite o desenvolvimento de modelos virtuais economizando tempo e material em experimentação no laboratório (GAUSSIAN, 2013).

3.4.4 Amber 12

O Programa Amber foi desenvolvido para permitir a construção assistida de modelos e aprimoramento de energia, incorporando um grande número de poderosas ferramentas da química computacional moderna – dinâmica molecular e cálculos de energia livre (Pearlman *et al.*, 1995).

Dentro do programa Amber, existem outros softwares (AmberTools – ferramentas do Amber). Dentro destes, foi utilizado o chamado Antechamber, através do qual pode-se criar arquivos para as simulações de um complexo de carvão-poluente e realizar simulação neste complexo (AMBER MD, 2013).

O conjunto de ferramentas Antechamber é projetado para permitir a rápida geração de arquivos de topologia para uso com os programas de simulação Amber. Isso é útil em situações onde se quer trabalhar com um grande número de compostos. Com o antechamber, pode-se resolver os seguintes problemas (AMBER MD, 2013):

1. Identificar automaticamente ligações e tipos de átomos;
2. Julgar a equivalência atômica;
3. Gerar arquivos de topologia de residuais;
4. Encontrar parâmetros de campo de força em falta e fornecer sugestões razoáveis.

Deve-se sempre examinar de perto os tipos de átomos que o programa atribui e verificar que escolhas são razoáveis.

3.4.5 VMD (Visual Molecular Dynamics)

O programa VMD foi projetado para modelagem, visualização e análise de sistemas biológicos como proteínas, ácidos nucleicos, montagens de bicamadas lipídicas, etc. Ele pode ser utilizado para visualizar moléculas mais gerais e também pode ler arquivos padrão Protein Data Bank (PDB) e exibição da estrutura contida. VMD fornece uma ampla variedade de métodos para processar e colorir uma molécula: pontos e linhas, esferas e cilindros, tubos de backbone e fitas, animação de estruturas e outros. VMD pode ser usado para “animar” e analisar a trajetória de uma simulação dinâmica molecular (DM). Em particular, VMD pode atuar como uma interface gráfica de um programa externo de DM exibindo e “animando” uma molécula que está sendo simulada em um computador remoto (THEORETICAL and COMPUTATIONAL BIOPHYSICS GROUP, 2013). Neste caso, o VMD foi utilizado como interface gráfica para o programa Amber 12.

3.5 Métodos de Aproximação

As duas aproximações que têm sido usadas predominantemente em estudos de modelagem molecular são a aproximação clássica, que inclui os métodos da mecânica molecular e da dinâmica molecular, e a aproximação quântica, que inclui os métodos *ab initio* e semi-empíricos. De modo geral, a escolha entre estas aproximações depende das propriedades que se deseja avaliar, da precisão desejada e da capacidade computacional disponível para a realização dos cálculos (SANT’ANNA, 2009)

3.5.1 Métodos Clássicos

3.5.1.1 Mecânica Molecular

Fator fundamental para o sucesso de qualquer metodologia computacional no estudo de sistemas químicos é a qualidade do modelo matemático usado para calcular a energia do sistema como função da sua estrutura. Para sistemas químicos pequenos, estudados na fase gasosa, métodos baseados na mecânica quântica são apropriados. O tempo de computação associado a estes métodos é muito elevado e dependente do número de elétrons e átomos, e por isso, a sua utilização está geralmente limitada a sistemas contendo aproximadamente 150 átomos. Estes métodos não seriam

apropriados para o estudo de sistemas bioquímicos constituídos por um grande número de macromoléculas, como as proteínas, e nos quais se utiliza habitualmente um solvente explícito, resultando num tamanho final do sistema na ordem dos milhares de átomos. Por esta razão, é comum utilizarem-se métodos de Mecânica Molecular (MM) em bioquímica computacional. Os recursos necessários, a nível de poder de computação, são menores o que lhes permite estudar sistemas com uma ordem de magnitude que não seria alcançada pelos métodos quânticos. A MM faz uso das leis da mecânica clássica, através das leis de Newton, para descrever o movimento das partículas (RAMOS, 2012).

Na mecânica molecular, as moléculas são descritas como um conjunto de “átomos conectados”, ao invés de núcleos e elétrons, como acontece nos métodos quânticos. O modelo da mecânica molecular é justificável porque os parâmetros associados a conjuntos de átomos permanecem razoavelmente constantes entre estruturas diferentes, desde que o tipo e a hibridação dos átomos envolvidos sejam os mesmos. De fato, tabelas de distâncias e ângulos “normais” ou “naturais” de ligação, determinados experimentalmente, são facilmente encontradas na literatura de química. O que se faz no modelo da mecânica molecular é desenvolver o chamado campo de força, um conjunto de funções de energia que determinam penalidades energéticas para o afastamento da estrutura desses valores “normais”. A minimização de energia é um processo no qual através de um algoritmo matemático adequado busca-se reduzir em conjunto essas penalidades, ou seja, a energia, a um mínimo (SANT’ANNA, 2009).

De uma forma simplista, uma molécula pode ser considerada como certo número de massas ligados entre si por molas, sendo que as massas representam os núcleos e as molas representam as ligações. É sabido que a massa do núcleo é bastante superior à massa do elétron, e que a sua velocidade é muito pequena quando comparada com a velocidade dos elétrons (aproximação de Born-Oppenheimer). Assim, a aproximação que é feita é que os elétrons se adequam quase imediatamente aos movimentos do núcleo. Esta aproximação faz com que se possam considerar apenas os movimentos nucleares como os importantes para descrever a molécula. Uma vez que o método não considera os elétrons, não consegue definir um conjunto de propriedades químicas muito importantes, como são o caso da quebra ou formação de ligações e estados eletrônicos excitados. Esta é, provavelmente, a maior desvantagem do método que não

consegue assim estudar a evolução de reações químicas (daí nestes casos se utilizarem os métodos híbridos QM/MM) (RAMOS, 2012).

Na MM o átomo é a menor partícula do sistema, sendo os núcleos e elétrons tratados através da parametrização de Campos de Força (CF). Um CF é definido, no contexto da MM, como sendo uma expressão matemática de variáveis físicas e o conjunto de parâmetros usados para descrever a energia potencial de um sistema. Existe um grande número de CF disponíveis para tratar sistemas químicos e bioquímicos; contudo, todos eles partilham genericamente a mesma expressão matemática para o cálculo da energia:

$$E_{FF} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{elec} + E_{cross} \quad (3.1)$$

Como pode ser observado na equação 3.1, a energia total é dada como uma soma de termos que representam uma contribuição física diferente de energia. Diferentes formulações matemáticas podem existir para cada termo, de acordo com o respetivo CF, com diferenças na precisão e no tempo de computação. Os três primeiros termos (E_{str} , E_{bend} e E_{tors}), que estão relacionados com átomos ligados por uma ligação covalente, descrevem a energia para o estiramento na ligação entre dois átomos (*stretching*); a energia necessária para fazer variar um ângulo formado por três átomos (*bending*) e a energia torsional para os ângulos diedros (*torsion*), respetivamente. Os dois termos seguintes (E_{vdw} e E_{elec}), interações não-covalentes, descrevem as interações resultantes de forças de van der Waals e forças eletrostáticas. O último termo (E_{cross}) correlaciona o produto dos termos mencionados anteriormente, mas é muitas vezes omitido (e não utilizado) por causar um aumento no tempo de computação e possuir menor contribuição. Os fatores que constituem esta expressão de energia juntamente com um conjunto de parâmetros empíricos, geralmente obtidos de dados experimentais ou de cálculos efetuados para moléculas pequenas a um nível teórico superior (por exemplo, Hartree-Fock ou DFT), compõem o CF (RAMOS, 2012).

Existem, atualmente, múltiplas variedades de CF disponíveis, entre os quais: MM2/3/4 (Molecular Mechanic Force Field for Small Molecules), CHARMM (Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics), AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement), OPLS (Optimized Parameters for Liquid Simulation), CFF (Consistent Force Field), GROMOS (Groningen Molecular Simulation packages), entre outros. Uma vez que existem tantos CF diferentes, é natural que cada um deles tenha

potencialidades diferentes, ou que se adapte melhor a determinado tipo de sistema. (RAMOS, 2012)

Neste trabalho, foram utilizados os campos de força MMFF94 (Merck Molecular Force Field 94) e AMBER *ff99SB*.

3.5.1.2 Dinâmica Molecular

As simulações de Dinâmica Molecular (DM) providenciam uma descrição detalhada de sistemas complexos numa vasta gama de escalas temporais. Esta técnica foi introduzida na década de 50 por dois físicos teóricos, Alder e Wainwright. A primeira publicação de uma simulação de DM para uma proteína aconteceu alguns anos mais tarde, na década de 70, quando McCammon *et al.* estudaram o inibidor pancreático da tripsina bovina. Desde então, a DM sofreu uma evolução acentuadíssima e é hoje uma das ferramentas mais utilizadas no estudo de biomoléculas, sendo frequentemente utilizada para investigar a estrutura, flexibilidade e uma série de propriedades de complexos biológicos. No presente, para além de proteínas, uma vasta gama de diferentes biomoléculas é estudada com recurso a simulações de DM, entre as quais os carboidratos, ácidos nucleicos ou sistemas lipídicos. Fator preponderante nesta evolução foi o desenvolvimento computacional verificado, que permitiu ultrapassar limitações na dimensão do sistema estudado e no tempo de simulação (RAMOS, 2012).

Atualmente, já é possível realizar simulações de DM em sistemas constituídos por átomos na ordem da centena de milhar. Além disso, simulações que anteriormente demoravam um mês a ser concluídas, são hoje realizadas em menos de um dia. A maioria dos sistemas não são estáticos, bem pelo contrário, apresentam uma grande variedade de movimentos que são importantes para o sistema e que devem ser contabilizados quando o estamos estudando. Alguns destes incluem movimentos locais, como as flutuações atômicas e o movimento das cadeias laterais, ou movimentos globais como a associação/dissociação de subunidades (RAMOS, 2012).

A simulação de DM permite analisar os movimentos individuais e coletivos dos constituintes do sistema ao longo do tempo, fornecendo-nos dados que nos permitem interpretar de forma mais clara os vários processos que acontecem. Tal como em todas as áreas da Ciência, é recomendável que haja uma comunhão com a parte experimental de forma a melhor se avaliarem e interpretarem os dados (RAMOS, 2012).

A resolução das equações de movimento da dinâmica molecular representa a evolução no tempo dos movimentos moleculares, chamada trajetória, que pode ser usada para o estudo de propriedades que dependem do tempo, tais como a difusão, o dobramento de cadeias moleculares (como acontece no enovelamento de proteínas) e a distribuição de moléculas de solvente ao redor de um soluto, entre outros. Em um cálculo de dinâmica molecular, as moléculas, que têm uma certa energia cinética, podem superar barreiras de energia potencial, o que permite a exploração da superfície de energia potencial (SEP) na busca de outras conformações (ou distribuições, no caso de conjuntos de moléculas) estáveis (SANT'ANNA, 2009).

Os cálculos de dinâmica molecular baseiam-se na resolução da equação do movimento de Newton para cada átomo i do sistema molecular,

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{m}_i \mathbf{a}_i \quad (3.2)$$

onde F_i é a força que causa a aceleração a_i em um átomo de massa m_i . A força pode ser obtida diretamente da derivada da energia potencial E com relação às coordenadas r_i dos átomos.

O tratamento clássico só permite a resolução destas equações para sistemas com até duas partículas independentes. A resolução para sistemas maiores é feita com o uso de métodos numéricos. Se a posição no tempo t é $r(t)$, a posição após um intervalo de tempo curto Δt pode ser obtida pela seguinte série de Taylor:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{d\mathbf{r}}{dt} \Delta t + \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2} \quad (3.3)$$

A solução numérica então depende do conhecimento da posição $r(t)$, da velocidade dr/dt e da aceleração d^2r/dt^2 para cada átomo, além de aproximações para as contribuições de termos de maior ordem. O intervalo de tempo Δt de cada etapa da trajetória é um parâmetro de grande importância em um cálculo de dinâmica molecular. Primeiramente, Δt deve ser pequeno o suficiente para que a aceleração possa ser considerada constante neste intervalo; todavia, intervalos muito pequenos fariam com que os tempos de cálculo da trajetória completa se tornassem proibitivos. Na prática, o Δt usado é da ordem de 0,5 a 1 fs (1 fs = 10^{-15} s) (SANT'ANNA, 2009).

O tempo da trajetória avaliada é em geral curto, visto que a simulação de dinâmica é um processo computacionalmente bastante custoso. Para sistemas na faixa

dos milhares de átomos, a maior parte das simulações se restringe às centenas de picossegundos ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$), a menos que computadores com elevada capacidade de processamento sejam utilizados. Para sistemas menores, a trajetória pode em alguns casos alcançar a faixa dos nanossegundos (SANT'ANNA, 2009).

O programa utilizado para os cálculos de dinâmica molecular foi o programa AMBER 12.

3.5.2 Métodos Quânticos

O fenômeno de emissão de elétrons por superfícies metálicas ao serem iluminadas (o efeito fotoelétrico) foi explicado por Einstein ao considerar a luz incidente não como uma onda, mas como um conjunto de partículas discretas, cada uma com uma energia proporcional à frequência da luz, de acordo com uma proposta anterior de Planck. Como ondas poderiam ter comportamento de partículas, de Broglie raciocinou que o elétron, até então considerado uma partícula, deveria ter também um comportamento ondulatório (SANT'ANNA, 2009).

Após esses trabalhos pioneiros, Schrödinger concluiu que só seria possível determinar corretamente a energia em um sistema atômico com a inclusão do comportamento ondulatório proposto por de Broglie para todas as partículas (núcleos e elétrons) que constituem esse sistema. Inicialmente, Schrödinger definiu uma função de onda, Ψ , que depende das coordenadas R de todos os núcleos e das coordenadas r de todos os elétrons do sistema. Em seguida, definiu o equivalente quanto-mecânico da equação clássica que determina a energia total E de um sistema como a soma das energias cinética T e potencial V :

$$[\hat{T} + \hat{V}]\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

Essa equação significa que, ao se aplicar os operadores energias cinética e potencial (que formam o operador Hamiltoniano) na função de onda, é obtida como resposta a própria função de onda multiplicada pela energia total do sistema. A resolução desta equação é bastante complicada e uma série de aproximações são necessárias para que ela possa ser aplicada para sistemas de interesse prático (SANT'ANNA, 2009).

A aproximação de Born-Oppenheimer separa o movimento nuclear do movimento eletrônico, visto que a massa nuclear é várias vezes maior que a massa dos

elétrons. Assim, os núcleos são assumidos em determinadas posições do espaço (coordenadas R fixas) e a equação de Schrödinger é resolvida apenas para os elétrons, descritos por uma função de onda puramente eletrônica, na presença do potencial produzido pelos núcleos “congelados”. A melhor função de onda é obtida de tal forma que a energia seja um mínimo. A energia obtida assim é a energia eletrônica do sistema, calculada através de uma série de equações, chamadas *equações de Hartree-Fock*, onde se assume que cada elétron se move no campo médio produzido pelos demais elétrons e pelos núcleos (SANT’ANNA, 2009).

A energia eletrônica assim obtida, somada à energia de repulsão internuclear, produz a energia total. Na prática, as posições dos núcleos são modificadas por meio de algum algoritmo adequado, resolvendo-se a equação de Schrödinger para os elétrons a cada conjunto de posições nucleares. As energias totais correspondentes a cada conjunto são comparadas até que a energia não varie entre duas estruturas consecutivas, dentro de um limite pré-determinado. Além disso, a primeira e a segunda derivadas da energia em função dos parâmetros da estrutura podem ser calculadas para se verificar se a energia da estrutura é um mínimo real da SEP (SANT’ANNA, 2009).

Uma aproximação para representar a função de onda eletrônica em sistemas moleculares é usar uma combinação linear de funções de onda de um elétron estendidas por toda a molécula,

$$\Psi_M = \sum c_i \Psi_{Ai} \quad (3.5)$$

onde Ψ_M é a função de onda molecular, Ψ_{Ai} são funções de onda atômicas e c_i são coeficientes que permitem que se atribua “pesos” adequados para a participação de cada função atômica na função de onda molecular. Estas funções são chamadas de orbitais moleculares (OM). A distribuição eletrônica em uma molécula segue os mesmos princípios da distribuição em átomos, ou seja, cada OM pode conter no máximo 2 elétrons, com *spins* opostos (princípio de Pauli) (SANT’ANNA, 2009).

Para sistemas de camada fechada, a questão do spin eletrônico não precisa ser considerada na resolução da equação de Schrödinger, já que os spins dos elétrons emparelhados nos OM duplamente ocupados se anulam mutuamente. Para sistemas com elétrons desemparelhados, como é o caso dos radicais livres, é necessário tratar de alguma forma a questão do spin. A forma mais comum é dividir os OM em 2 grupos, chamados alfa e beta, que são ocupados separadamente por elétrons com apenas um determinado spin. Para um sistema com um elétron desemparelhado, por exemplo, o

número de orbitais alfa ocupados é uma unidade maior do que o número de orbitais beta. Esse método é chamado de UHF (do inglês *Unrestricted Hartree-Fock*).

A teoria de Hartree-Fock, onde cada elétron é considerado imerso no campo médio dos outros elétrons, não permite que os elétrons evitem um ao outro. Em sistemas reais, os movimentos eletrônicos são correlacionados numa certa extensão, de modo a minimizar a repulsão intereletrônica. A repulsão entre os elétrons pode ser incluída através de métodos pós-Hartree-Fock, como os baseados na teoria da perturbação de Møller-Plesset (MP n) (SANT'ANNA, 2009).

3.5.2.1 Método *ab initio*

Os programas quanto-mecânicos *ab initio* não incluem aproximações além das discutidas até aqui e representam os orbitais através dos chamados conjuntos de base. Um *conjunto de base mínimo* contém apenas um número de funções necessário para acomodar todos os elétrons de um átomo, por exemplo, uma função $1s$ para os átomos de hidrogênio e hélio, funções $1s$ e $2s$ para o lítio e o berílio e assim por diante. O maior problema do conjunto de base mínimo é a impossibilidade de se expandir ou contrair os orbitais para que se ajustem ao ambiente molecular (SANT'ANNA, 2009).

Uma maior flexibilidade na descrição dos elétrons é conseguida com os chamados *conjuntos de base de valência dividida*, nos quais as funções que representam os elétrons de valência são divididas em dois componentes, um mais interno e compacto e outro mais externo e difuso. A introdução de funções de número quântico secundário maior (funções do tipo p para átomos de hidrogênio e funções do tipo d para os demais) nos chamados *conjuntos de base de polarização* permite que pequenos deslocamentos do centro de carga eletrônica em relação às posições nucleares sejam possíveis. Os *conjuntos de base contendo funções difusas* representam melhor sistemas aniônicos e estados excitados. Estes conjuntos são obtidos pela adição de orbitais s e p muito difusos para melhorar a descrição de pares de elétrons de alta energia (SANT'ANNA, 2009).

3.5.2.2 Métodos Semi-Empíricos

A equação de Schrödinger é uma equação diferencial e sua resolução envolve a avaliação de um grande número de integrais. No caso de cálculos com métodos *ab*

initio, o número de integrais cresce aproximadamente com a quarta potência do número de funções de base, chegando a alguns milhões mesmo para moléculas pequenas. Nos métodos quânticos semi-empíricos, a negligência de um grande número dessas integrais foi a solução adotada para economizar tempo de máquina e também reduzir a quantidade de memória necessária nos cálculos. Um grande esforço foi dedicado na busca de métodos para a introdução de parâmetros empíricos ou previamente calculados na resolução da equação de Schrödinger que permitissem a eliminação do cálculo de algumas dessas integrais (SANT'ANNA, 2009).

Após os trabalhos pioneiros de Pople e colaboradores, Dewar e colaboradores desenvolveram uma série de programas com o objetivo de tornar acessíveis cálculos semi-empíricos de orbitais moleculares aos não especialistas. Além disso, os programas deveriam fornecer informações estruturais quimicamente precisas com um custo razoável de tempo de cálculo. Sem dúvida, os métodos semi-empíricos de maior uso até hoje foram o AM1 (*Austin Model 1* ou Modelo Austin 1) e o PM3 (*Parametric Method 3* ou Método Paramétrico 3). Ambos os métodos incorporam aproximações semelhantes, mas diferem nas suas parametrizações. O método PM3 é uma reparametrização do AM1, em que os parâmetros utilizados foram obtidos de um número muito maior e representativo de dados experimentais (RAMOS, 2012)

Os métodos semi-empíricos têm aplicação limitada a sistemas que contêm elementos para os quais foram desenvolvidos parâmetros correspondentes. No caso do método AM1, estes elementos são H, Na, K, Rb, Zn, Hg, B, Al, C, Si, Ge, Sn, N, P, O, S, F, Cl, Br e I; o método PM3 tem parâmetros para os mesmos elementos (exceto o B) e para outros elementos que não estão contidos no AM1: Be, Mg, Cd, Ga, In, Tl, As, Sb, Bi, Se e Te. A parametrização para estes métodos foi desenvolvida para reproduzir uma série de dados experimentais, incluindo geometrias de equilíbrio, calores de formação, momentos de dipolo e energias de ionização. Alguns destes métodos estão presentes em pacotes de programas de domínio público, como o popular programa de cálculo de orbitais moleculares MOPAC, e em muitos pacotes comerciais. Recentemente, foram apresentadas duas novas parametrizações do modelo semi-empírico, o RM1 (Recife Model 1) e o PM6 (*Parametric Method 6*), que disponibiliza parâmetros para 70 elementos da tabela periódica, incluindo metais de transição (SANT'ANNA, 2009).

Dentre os métodos semi-empíricos, o método PM3 foi utilizado neste trabalho.

3.5.2.3 Teoria Funcional de Densidade

Um método alternativo baseado em orbitais moleculares é o modelo do funcional de densidade (DFT). Nestes modelos, considera-se que a energia de um conjunto de elétrons sob influência de um campo externo é um funcional único da densidade eletrônica. Esta dependência aparece em dois termos da energia eletrônica, chamados funcional de troca e funcional de correlação. Como a energia é expressa como uma função de uma única “variável”, a densidade eletrônica (que é função das 3 coordenadas cartesianas), as equações que resultam da aplicação deste modelo são mais simples do que as resultantes da teoria de Hartree-Fock, onde as “variáveis” são o conjunto de funções de onda de um elétron (que são funções de $3N$ variáveis, onde N é o número de átomos do sistema) (SANT’ANNA, 2009).

Alguns funcionais foram desenvolvidos a partir da mecânica quântica fundamental e outros a partir da parametrização de funções que melhor reproduzem resultados experimentais. Desse modo, pode-se dizer que há versões *ab initio* e semi-empíricas do modelo DFT. Atualmente, uma das aproximações mais utilizadas é a aproximação do funcional de troca híbrido de 3 parâmetros de Becke e do funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (B3LYP), devido à qualidade dos seus resultados (SANT’ANNA, 2009).

3.5.2.4 Análise Populacional

Além da energia e da estrutura molecular, os métodos quânticos permitem que outras quantidades úteis na análise do comportamento de bioligantes sejam obtidas. Os métodos de análise populacional fazem a “partição” da densidade eletrônica (DE) entre os átomos de um sistema. A *DE* define qual a fração dos elétrons que permanecem nos átomos após o estabelecimento das ligações químicas da estrutura molecular. Logo, a diferença entre a *DE* do átomo na molécula e o número de elétrons do átomo isolado define o que se considera a carga deste átomo na molécula. Há métodos alternativos para calcular a DE, que levam a resultados que concordam qualitativamente. Exemplos, na aproximação LCAO, são as análises populacionais de Mulliken e de Löwdin (SANT’ANNA, 2009).

O potencial eletrostático $\phi(r)$ é definido como o trabalho para trazer uma carga unitária positiva do infinito até um determinado ponto do espaço. Mapas

tridimensionais que representam a distribuição do potencial eletrostático na superfície molecular através de diferenças de cores são um recurso comum em pacotes de programas de modelagem molecular. Neste procedimento, define-se uma grade de pontos ao redor da molécula, situada a uma distância adequada, que pode ser na superfície de Van der Waals. O potencial eletrostático é então calculado, determinando-se a distribuição da energia de interação de uma carga pontual positiva com cada ponto da grade associada com a superfície molecular (SANT'ANNA, 2009).

3.5.3 Métodos comparativos

Além dos métodos de modelagem baseados na avaliação da energia, métodos de modelagem por comparação com estruturas conhecidas têm aplicações importantes para o estudo de compostos bioativos. É o caso da *modelagem de proteínas por homologia*, visto que em muitos casos somente a sequência primária de um receptor ou de uma enzima é conhecida. A modelagem do receptor/enzima permite que estudos de interação com os bioligantes sejam aplicados da mesma forma que no caso de estruturas tridimensionais “reais” de proteínas (SANT'ANNA, 2009).

Estes métodos utilizam um algoritmo de reconhecimento de moldes adequados em um banco de dados de estruturas tridimensionais de proteínas, que depende do reconhecimento da similaridade entre as estruturas. Então, a partir de um ou mais moldes, os resíduos de aminoácidos da proteína em estudo são montados para se criar um modelo primário da estrutura, que é posteriormente otimizado por um método de mecânica molecular, em geral. Naturalmente, quanto mais resíduos forem idênticos entre o molde e o modelo, melhor será a qualidade do modelo final.

Este procedimento pode ser feito em sítios de domínio público disponíveis na Internet, como o servidor Swiss-Model, ou através de programas específicos (SANT'ANNA, 2009).

3.6 Análise Conformacional

A análise conformacional de uma molécula é realizada pela rotação de uma ligação C-C, com mudança paralela dos ângulos torcionais ou diédricos das ligações, e cálculos correspondentes de energia estérica, decorrente da sobreposição espacial de átomos não-ligados e barreiras torcionais de rotação. As moléculas desenhadas de forma

tridimensional não estão, necessariamente, na conformação mais estável. Durante a geração de uma determinada estrutura, ocorrem distorções na molécula, com formação desfavorável de comprimentos e ângulos de ligações e ângulos diédricos. Átomos não-ligados também interagem em uma mesma região do espaço e provocam repulsão estérica e eletrostática. Para corrigir estas distorções as moléculas são otimizadas pelo processo de minimização de energia, a partir de dois modelos matemáticos: mecânica molecular ou mecânica quântica. Interações não previsíveis, relacionadas à sobreposição de orbital molecular, distribuição de densidade eletrônica ou interferências estéricas podem ser solucionadas pelos métodos computacionais. A minimização de energia e a análise conformacional são usadas interativamente para otimizar a geometria de uma molécula (CARVALHO, 2003).

3.7 Minimização de Energia

A minimização de energia é um dos métodos mais simples para otimizar uma dada estrutura. Podem variar em precisão e eficiência computacional, sendo utilizados como uma ferramenta (juntamente com outros métodos computacionais) na preparação de modelos, preparação da estrutura inicial para dinâmica molecular, entre outros. Os métodos de minimização podem ser divididos em: métodos de ordem zero, métodos de primeira ordem e métodos de segunda ordem. O objetivo de todos os algoritmos de minimização é o de encontrar o mínimo local de uma dada função. Estes algoritmos são classificados de acordo com a quantidade de informação considerada da função usada, representado pela derivada de ordem superior usada pelo algoritmo. Assim sendo, algoritmos que apenas utilizam o valor da função e nenhuma derivada são chamados “algoritmos de ordem zero”; algoritmos que utilizam a primeira derivada são denominados “algoritmos de ordem 1”; finalmente, “algoritmos de ordem 2” são algoritmos que utilizam a segunda derivada. Tal como nas técnicas computacionais, algoritmos de ordem superior que utilizam maior informação da função são geralmente mais precisos, sendo mais exigentes computacionalmente, em comparação com métodos de ordem inferior (RAMOS, 2012).

Algoritmos de ordem 1, que representam um balanço razoável entre precisão e eficiência, são os métodos de minimização mais utilizados na simulação de macromoléculas. Fazem uso do declive da função, mas não consideram a curvatura. Para compensar esta deficiência na informação da curvatura, todos os métodos de minimização de ordem 1 utilizam um esquema iterativo passo a passo. Estas interações

são utilizadas para recalcular o gradiente e corrigir o padrão de abordagem da minimização de acordo com alterações na direção do declive. Dois dos métodos de minimização de ordem 1 mais utilizados são o *Steepest descent* e o *Conjugate Gradient*.

Durante o progresso da minimização, ela procura por uma estrutura molecular na qual a energia não mude por meio de mudanças infinitesimais na geometria (HYPERCHEM, 2002).

O maior ponto no caminho entre dois mínimos é de especial interesse e é conhecido como “ponto de sela”, sendo o arranjo dos átomos chamado de estrutura transitória. Tanto os pontos mínimos como os “pontos de sela” são pontos estacionários na superfície de energia (LEACH, 2001).

Segundo Leach (2001), o problema da minimização pode ser colocado formalmente como segue: dada uma função f que depende de uma ou mais variáveis independentes x_1, x_2, \dots, x_i , achar os valores das variáveis onde f tem um valor mínimo. Em um ponto mínimo, a primeira derivada da função em relação a cada uma das variáveis é igual a zero e a segunda derivada é positiva.

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0 ; \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2} > 0 \quad (3.11)$$

As funções de maior interesse serão a mecânica quântica ou a energia mecânica molecular com as variáveis x_i sendo o cartesiano ou as coordenadas internas dos átomos. As minimizações da mecânica molecular são quase sempre realizadas em coordenadas cartesianas, onde a energia é uma função de variáveis $3N$; é mais comum o uso de coordenadas internas com a mecânica quântica. Para funções analíticas, o mínimo de uma função pode ser encontrado utilizando-se métodos de cálculo padrões. Porém, isto geralmente não é possível para sistemas moleculares devido ao complicado caminho no qual a energia varia com as coordenadas. Preferencialmente, os mínimos são localizados utilizando-se métodos numéricos, que gradualmente mudam as coordenadas para produzir configurações com energias cada vez mais baixas até que o mínimo é alcançado. Para ilustrar como os vários algoritmos de minimização operam, deve-se considerar uma simples função de duas variáveis: $f(x,y) = x^2 + 2y^2$. Essa função é representada como um diagrama de contorno na figura 6. A função tem um ponto mínimo localizado na origem (LEACH, 2001).

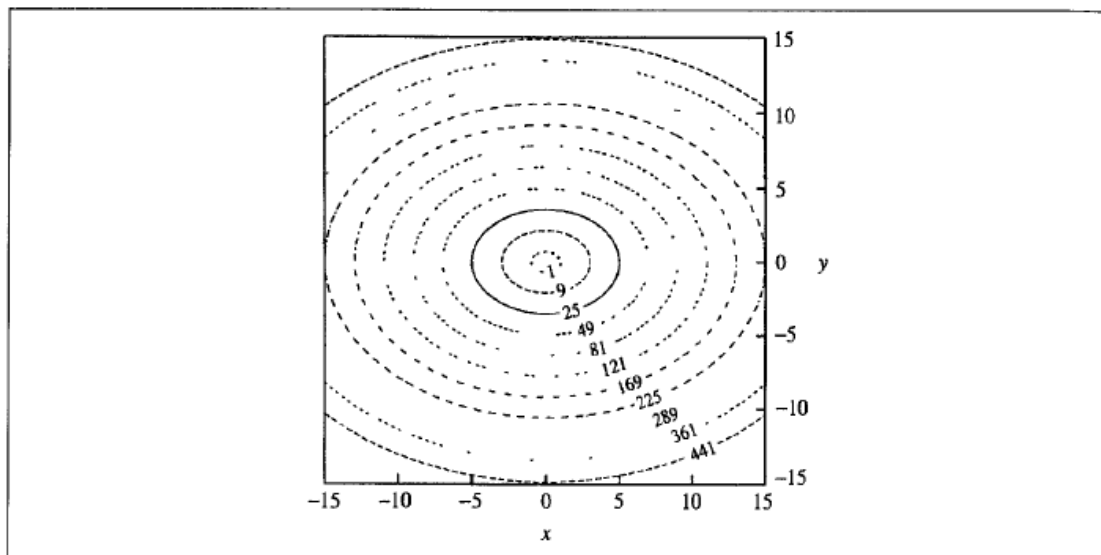


Figura 6: A função $x^2 + 2y^2$ (LEACH, 2001)

Há muitos fatores que podem ser levados em conta quando se escolhe o algoritmo mais apropriado (ou combinação de algoritmos) para um dado problema. O algoritmo de minimização ideal é aquele que fornece a resposta o mais rápido possível, utilizando uma mínima quantidade de memória. Nenhum método de minimização provou ser o melhor para todos os problemas de modelagem molecular e há vários pacotes de softwares que oferecem vários métodos. Em particular, um método que trabalha bem na mecânica quântica pode não ser o mais adequado para se usar na mecânica molecular. Isto se dá em parte porque a mecânica quântica é geralmente usada para modelos com menor quantidade de átomos que a mecânica molecular; algumas operações que são integrais para certos procedimentos de minimização são triviais para pequenos sistemas, mas são complexos para sistemas contendo milhares de átomos. A mecânica quântica e a mecânica molecular também requerem quantidades diferentes de esforço computacional para calcular as derivadas e as energias de várias configurações. Assim, um algoritmo que tem muitos passos pode ser apropriado para mecânica molecular, mas não para mecânica quântica (LEACH, 2001).

A maioria dos algoritmos de minimização pode descender na superfície de energia para que possam localizar o mínimo mais próximo ao ponto de origem. Assim, a figura 7 mostra uma superfície de energia esquemática e os mínimos que seriam obtidos partindo-se dos pontos A, B e C. Os mínimos podem ser considerados como correspondentes aos locais onde uma “bolinha” rolando na superfície de energia sob influência da gravidade viria a ficar em repouso. Para localizar mais que um mínimo

ou a energia mínima global, é requerido um meio de gerar diferentes pontos de partida, cada um dos quais é então minimizado (LEACH, 2001).

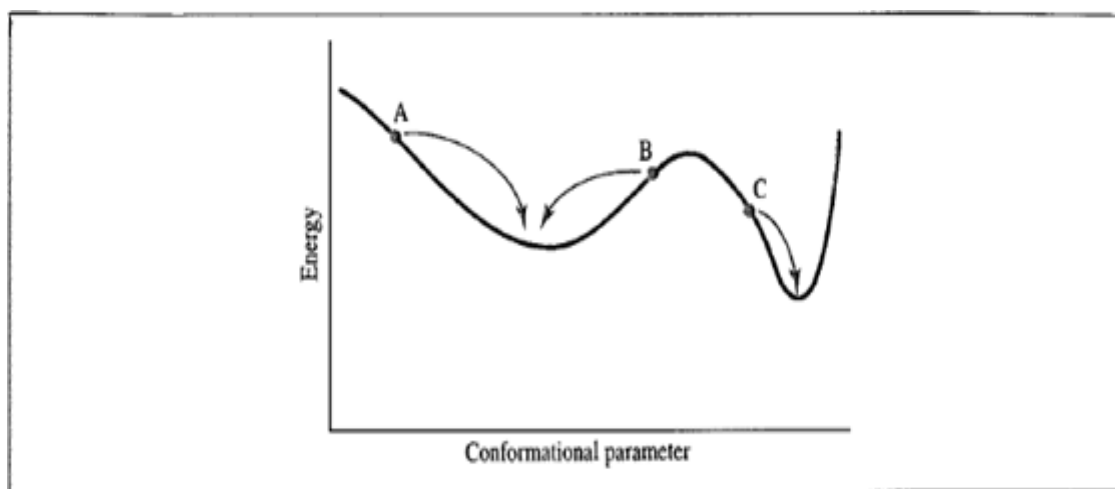


Figura 7: Método de minimização de superfície de energia esquemático monodimensional descendendo em direção ao ponto mínimo mais próximo (LEACH, 2001).

A entrada para um programa de minimização consiste em um conjunto de coordenadas iniciais para o sistema. As coordenadas iniciais podem vir de uma variedade de fontes, como por exemplo, se um método teórico é aplicado utilizando-se um algoritmo de busca conformacional (LEACH, 2001).

A fim de utilizar-se o método de minimização derivativo é obviamente necessário ser capaz de calcular as derivadas de energia em relação às variáveis (cartesianas ou coordenadas internas, como apropriado). Derivadas podem ser obtidas tanto analiticamente quanto numericamente. O uso de derivadas analíticas é preferível por sua exatidão e porque podem ser calculadas mais rapidamente (LEACH, 2001).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Desenho e tridimensionalização da estrutura principal do carvão

A partir do modelo postulado, uma nova estrutura foi gerada através da modelagem computacional, sendo empregado o software MarvinSketch 6.0.0, onde obteve-se a sua estrutura bidimensional (2D).

Em seguida, utilizou-se o programa Avogadro 1.1.0 para fazer uma busca conformacional de modo a convertê-la em uma estrutura tridimensional (3D), além da adição de hidrogênios. O mesmo procedimento foi realizado para as estruturas dos poluentes benzeno, tolueno e *p*-xileno.

4.2 Minimização de energia da estrutura

Para solucionar o problema das cargas conflitantes, o carvão foi submetido a cálculos de DFT (*density functional theory* – teoria da densidade funcional) no programa Gaussian 09, utilizando-se o método RESP, o qual faz atribuição de cargas. Após isto, a estrutura foi submetida a cálculos, utilizando-se o software Amber 12, para a otimização geométrica da estrutura. Para este procedimento, utilizaram-se os parâmetros do campo de força MMFF94 (Merck Molecular Force Field 94) do programa Amber.

A otimização geométrica altera a geometria molecular para diminuir a energia do sistema e produz uma conformação mais estável (HYPERCHEM, 2002).

4.3 Processo no programa Amber 12

De forma resumida, no programa Amber foram realizadas as etapas de:

- Criação de parâmetros e coordenação de arquivos para o carvão;
- Criação de uma biblioteca de dados do carvão e de cada poluente com parâmetros que dizem respeito a seus átomos e a posição de cada um na estrutura;
- Construção de uma célula unitária;

- Criação de camadas duplas do carvão (complexo);
- Solvatação do complexo (adição de água);
- Adição dos poluentes ao complexo;
- Minimização, aquecimento e equilíbrio do sistema;
- Dinâmica molecular

Em relação à criação das camadas duplas de carvão, utilizou-se um tamanho de poro igual a 8 Å e uma distância entre placas igual a 20 Å (Lima *et al.*, 2012).

4.4 Solvatação, minimização, aquecimento e equilíbrio do sistema

No processo, utilizou-se o método semi-empírico PM3 para análise conformacional da estrutura do carvão e para a dinâmica, o campo de força AMBER FF99SB.

Utilizou-se a ferramenta *leap* do programa Amber para solvatar cada sistema com uma caixa de moléculas de água do tipo TIP3P, que se prolongavam por uma distância de 20 Å entre as camadas de carvão. Apesar de existirem mais modelos, o TIP3P é provavelmente o mais utilizado devido às boas propriedades dinâmicas e termodinâmicas que proporciona para a maioria dos campos de força (RAMOS, 2012).

O sistema passou por um processo de minimização dividido em 4 etapas: a primeira que minimiza as moléculas de água; a segunda que considera os hidrogênios da estrutura; a terceira que minimiza o conjunto hidrogênios + água e a última que minimiza todos os átomos.

A execução de uma etapa de minimização é aconselhável quando se realizam simulações de DM de forma a eliminar possíveis maus contatos existentes na estrutura ou na interação com o solvente (RAMOS, 2012).

A estrutura passou por um aquecimento gradual, à pressão constante, até alcançar uma temperatura final de 298 K, sendo suas informações coletadas a cada 50 ps. Posteriormente, a estrutura foi submetida a equilíbrio de sistema, à temperatura constante de 298 K, por 500 ps para então suas informações serem analisadas.

4.5 Dinâmica Molecular

A ferramenta *leap* também foi utilizada para criar os arquivos de *input* da simulação de DM. Esta etapa foi realizada com o módulo SANDER também incluso no programa Amber. O sistema foi submetido à dinâmica molecular durante 15 ns, sendo as informações coletadas a cada 10 ps.

4.6 Análise dos Resultados

Com a ferramenta *ptraj* do programa Amber, foi possível extrair as informações necessárias para a criação dos gráficos de Energia total (Etot) vs. Tempo, Temperatura vs. Tempo, Pressão vs. Tempo, Densidade vs. Tempo e RMSD vs. Tempo.

4.6.1 RMSD

A análise dos sistemas obtidos por DM também foi feita com o cálculo do RMSD (Root Mean Square Deviation). A análise por RMSD permite comparar conformações de um dado conjunto de pontos, fornecendo uma medida da diferença na posição desses mesmos conjuntos. Quando maior for o valor de RMSD maior será a diferença entre as estruturas. O objetivo de realizar este cálculo é verificar se as estruturas geradas por DM já se encontram em equilíbrio ou não, fazendo uma comparação entre todas as estruturas obtidas durante o processo de dinâmica molecular (VERLI, 2009). Para fazer o cálculo de RMSD utilizou-se a ferramenta *ptraj* incluído no pacote AMBER 12.

Definição Matemática:

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_i d_i^2}{n}} \quad (4.1)$$

Onde:

n = número de átomos

d_i = distância entre dois átomos i correspondentes nas duas estruturas sobrepostas

4.6.1.1 Comparação entre as estruturas 3D

O perfil de RMSD é indicativo de:

- Estabilidade do sistema;
- Equilíbrio do sistema;
- Rigidez/flexibilidade do sistema.

O que define o melhor alinhamento é:

- O maior número de átomos alinhados com o menor valor de RMSD;

Com isso, temos que:

- Estruturas idênticas: $\text{RMSD} = 0 \text{ \AA}$
- Estruturas similares: $0 \text{ \AA} < \text{RMSD} < 3 \text{ \AA}$
- Estruturas distantes: $\text{RMSD} > 3 \text{ \AA}$ (VERLI, 2009).

5. RESULTADOS

5.1 Estruturas do carvão obtidas através dos softwares

O modelo da estrutura 2D no software MarvinSketch foi obtida conforme a figura 8:

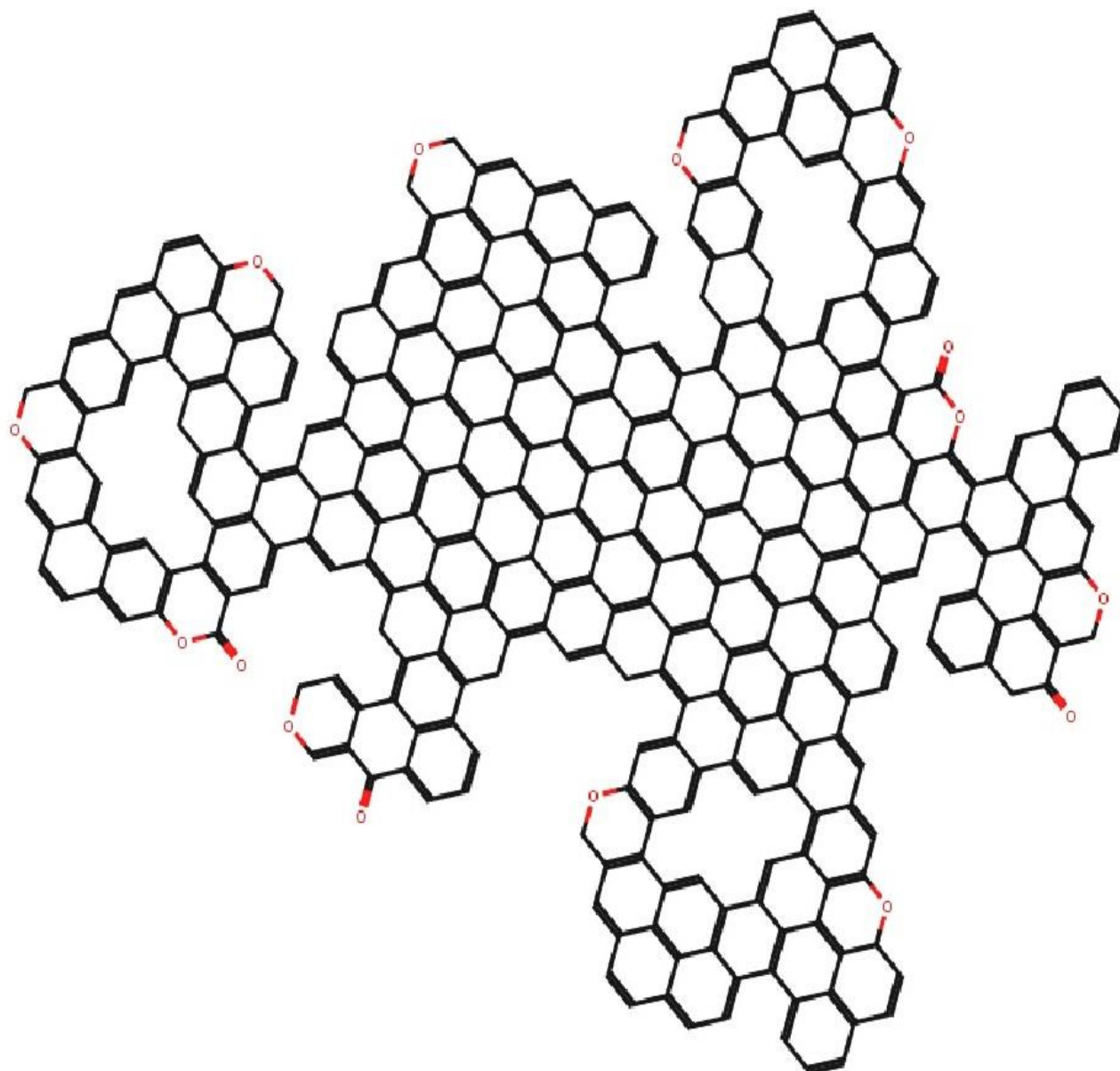


Figura 8: Modelo 2D do Carvão Ativado

A tridimensionalização da estrutura do carvão ativado (figura 9) foi obtida com sucesso através do software Avogadro.

As estruturas das figuras 9, 10, 11, 12 e 13 foram visualizadas e melhoradas com o software VMD.

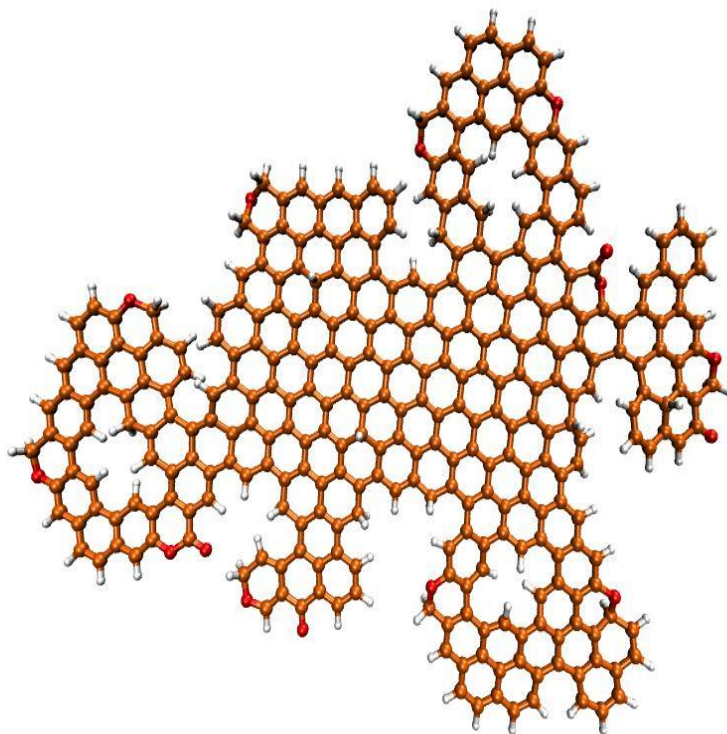


Figura 9: Modelo 3D do Carvão Ativado

Após a minimização no programa Amber, foi obtida a seguinte estrutura:

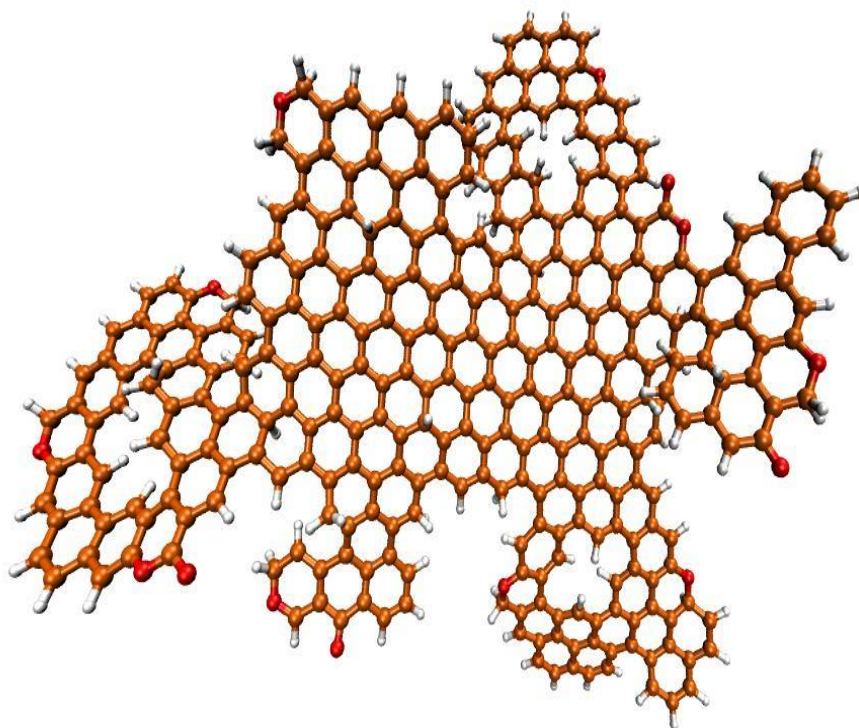


Figura 10: Modelo 3D minimizado do Carvão Ativado

Nas figuras 11, 12 e 13, pode-se ver as camadas de carvão com os poluentes inseridos.

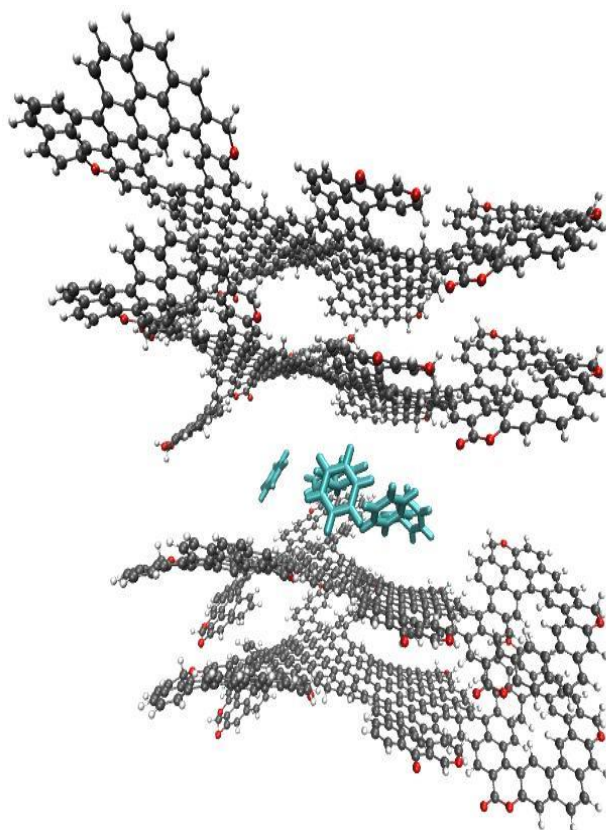


Figura 11: Benzeno inserido nas camadas de carvão ativado.

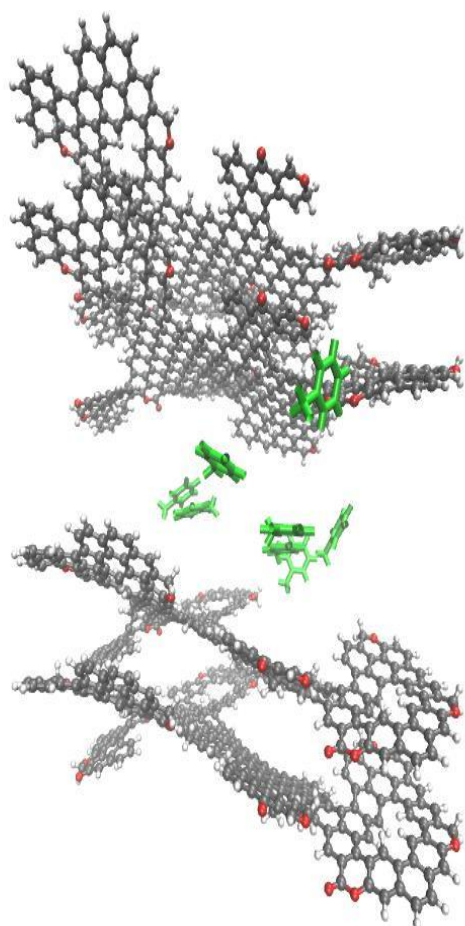


Figura 12: Tolueno inserido nas camadas de carvão ativado.

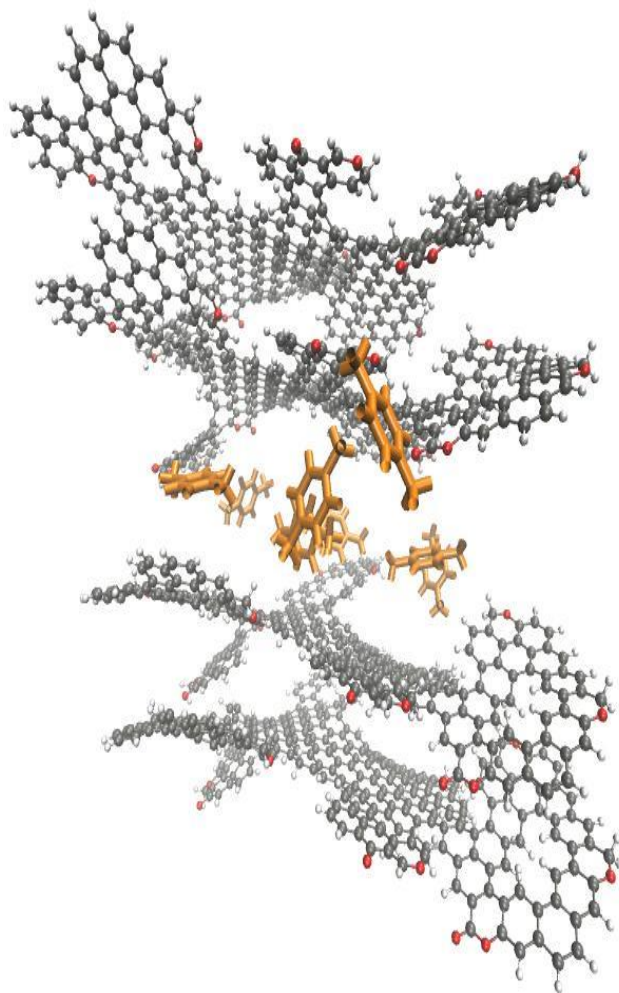


Figura 13: *p*-Xileno inserido nas camadas de carvão ativado.

As figuras 14, 15 e 16 mostram todos os sistemas solvatados.

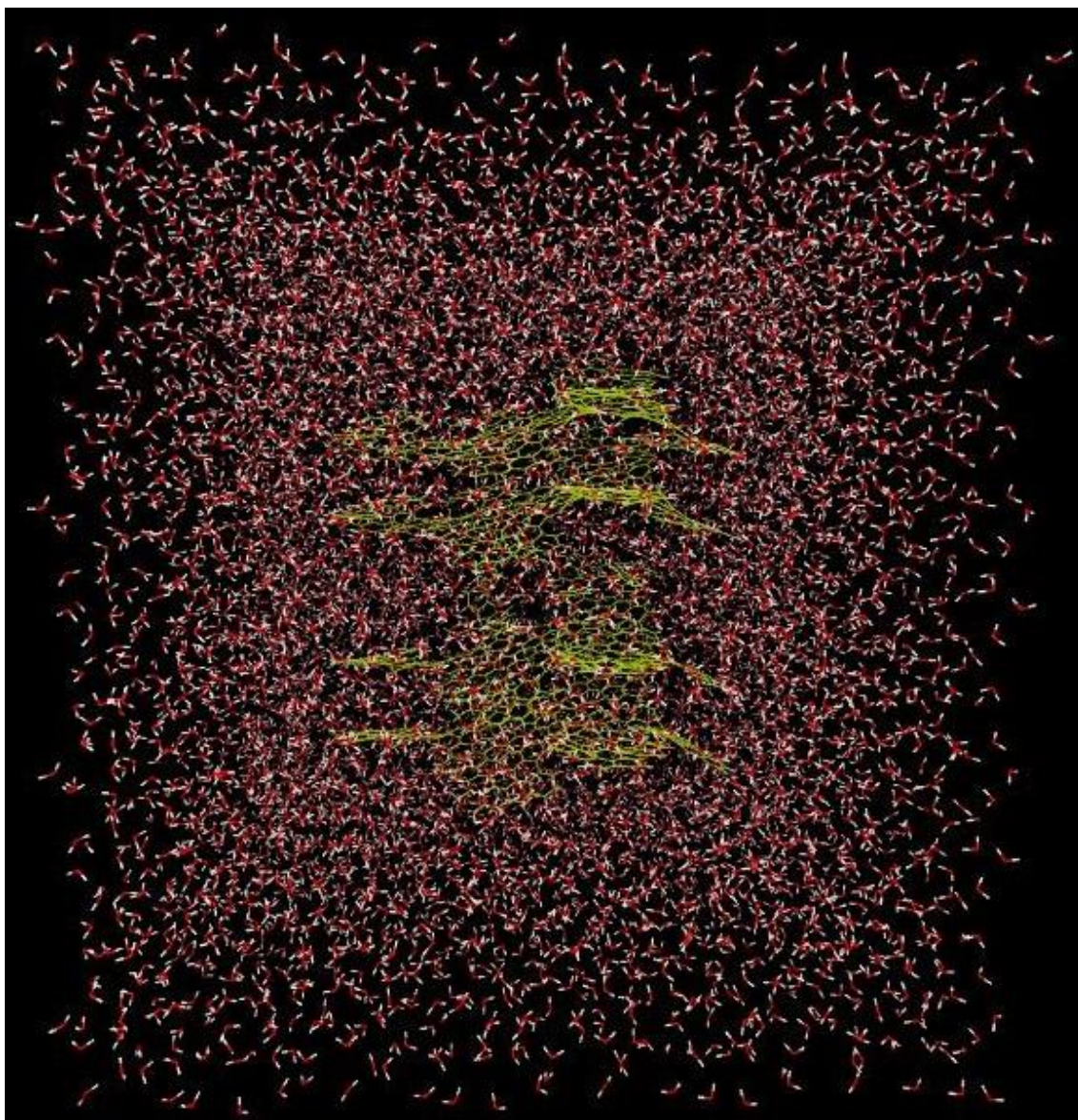


Figura 14: Representação do sistema contendo benzeno solvatado com uma caixa de águas do tipo TIP3P.

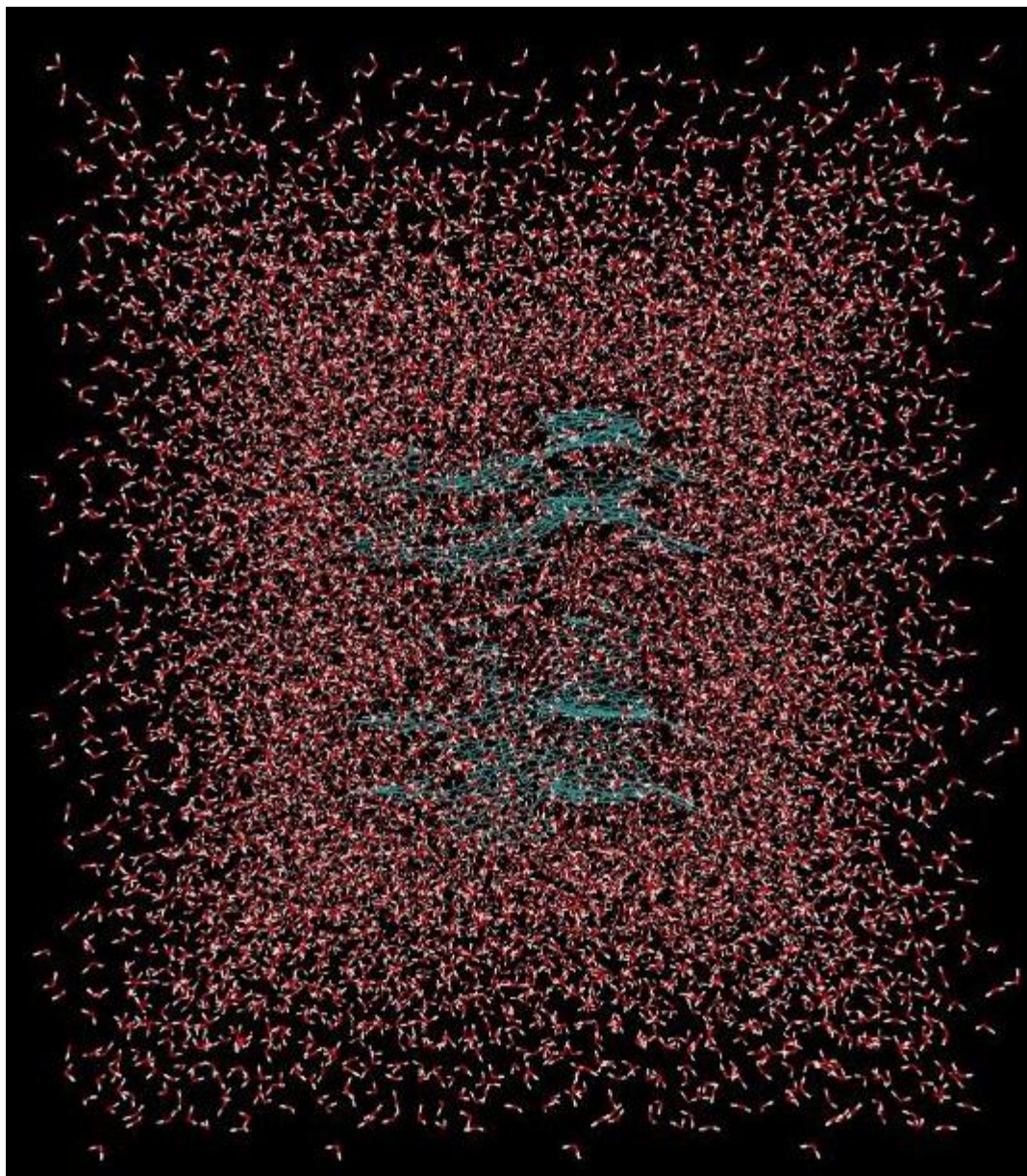


Figura 15: Representação do sistema contendo tolueno solvatado com uma caixa de águas do tipo TIP3P.

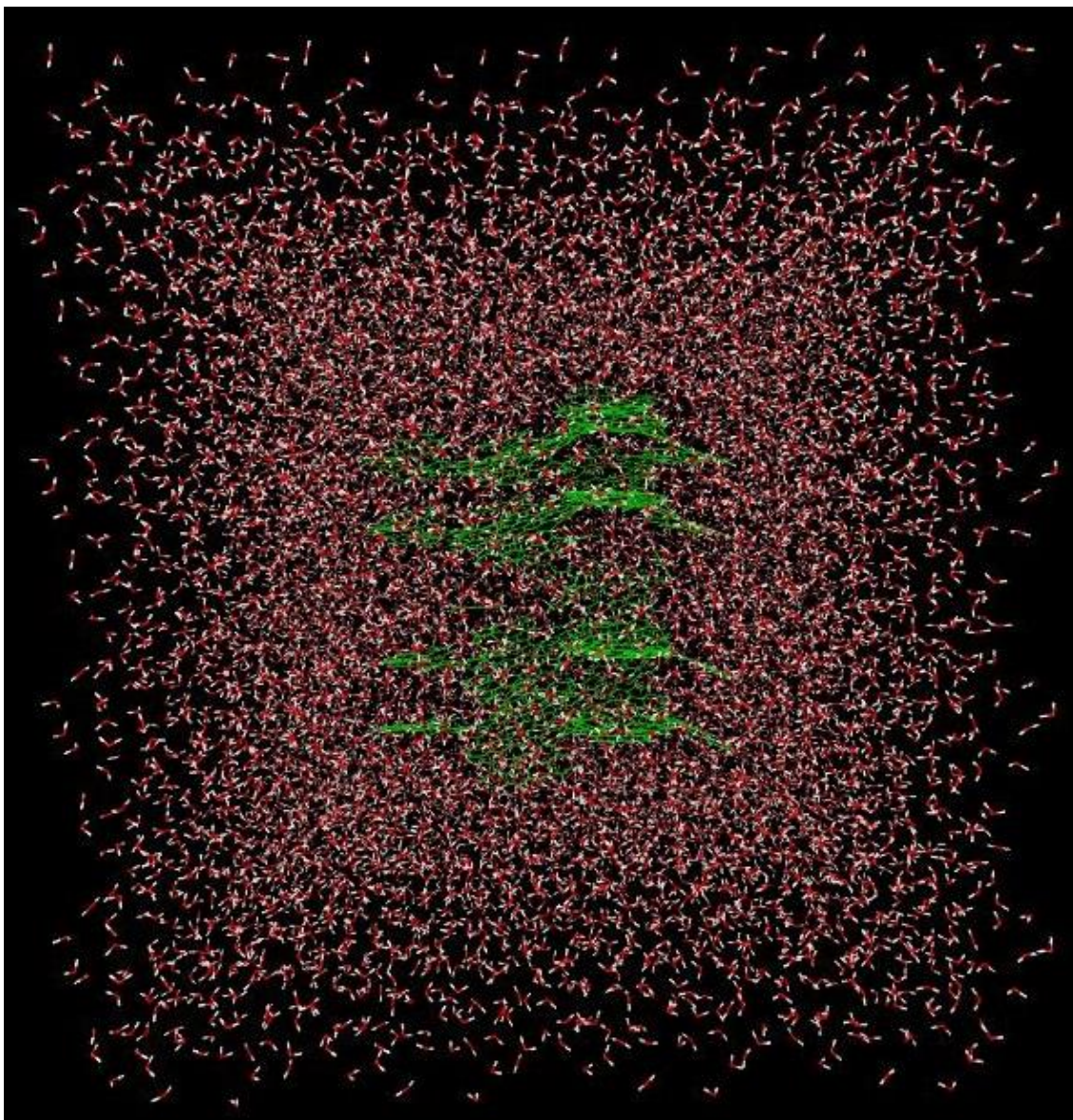


Figura 16: Representação do sistema contendo *p*-xileno solvatado com uma caixa de águas do tipo TIP3P.

5.2 Estequiometria de cada sistema

Tabela 3: Estequiometria para cada sistema

Sistema	Número de Átomos de Carvão	Número de Moléculas de Água	Número de Átomos do Poluente
Benzeno	1816	9528	96
Tolueno	1816	13369	120
<i>p</i>-Xileno	1816	12462	144

5.3 Gráficos

Com a ajuda da ferramenta *xmgrace* do programa Amber, foram obtidos os seguintes gráficos a partir dos dados obtidos nos arquivos de dinâmica:

5.3.1 Energia Total vs. Tempo

5.3.1.1 Sistema contendo Benzeno

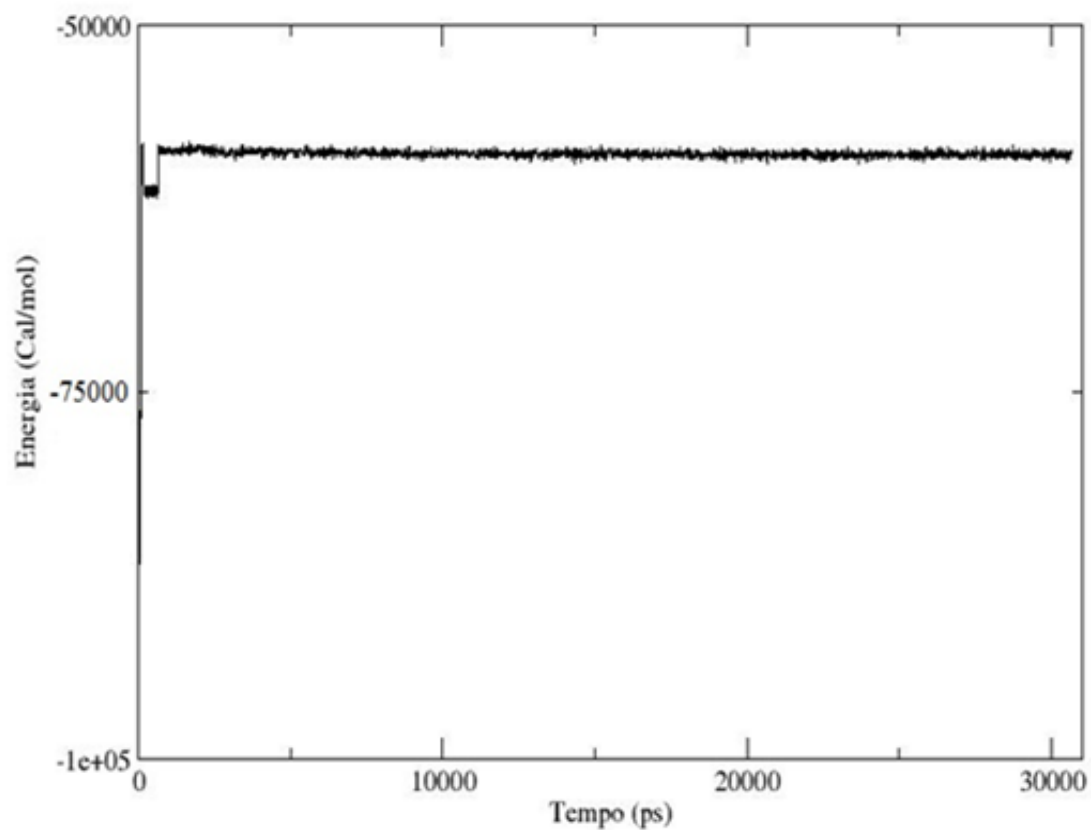


Gráfico 1: Representação da variação de energia com o tempo para o sistema contendo benzeno desde a etapa de equilíbrio até o último processo de dinâmica.

5.3.1.2 Sistema contendo Tolueno

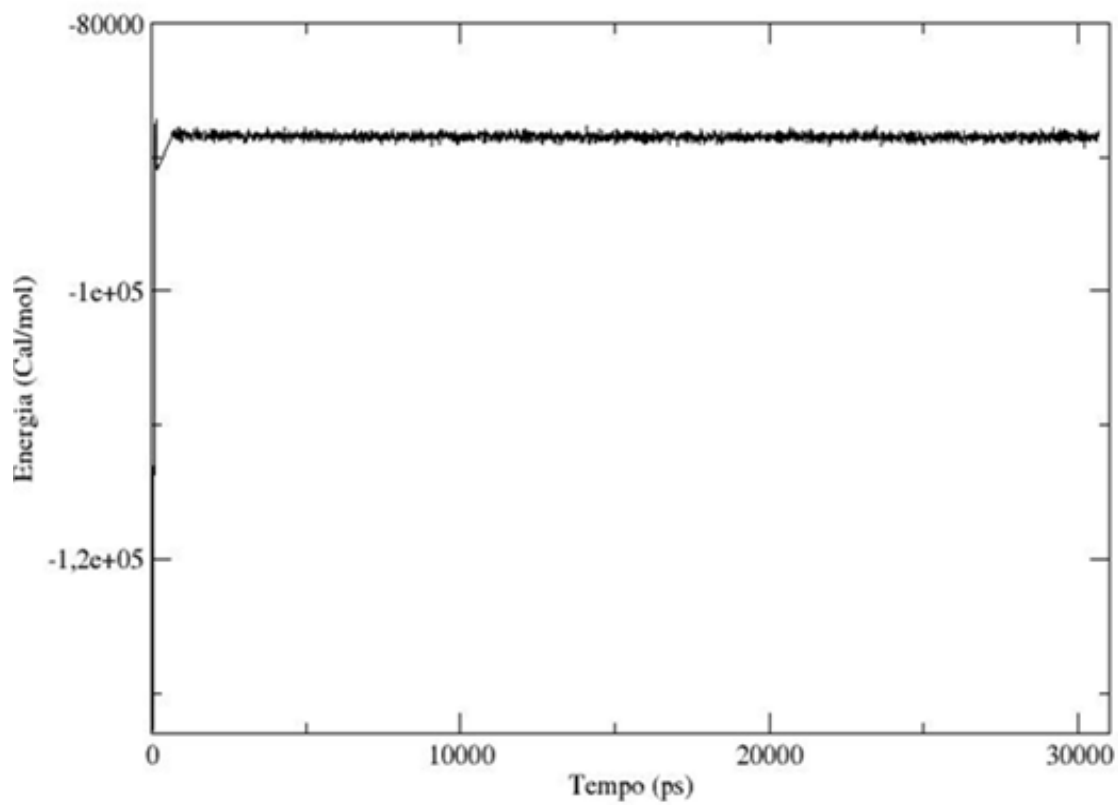


Gráfico 2: Representação da variação de energia com o tempo para o sistema contendo tolueno desde a etapa de equilíbrio até o último processo de dinâmica.

5.3.1.3 Sistema contendo *p*-Xileno

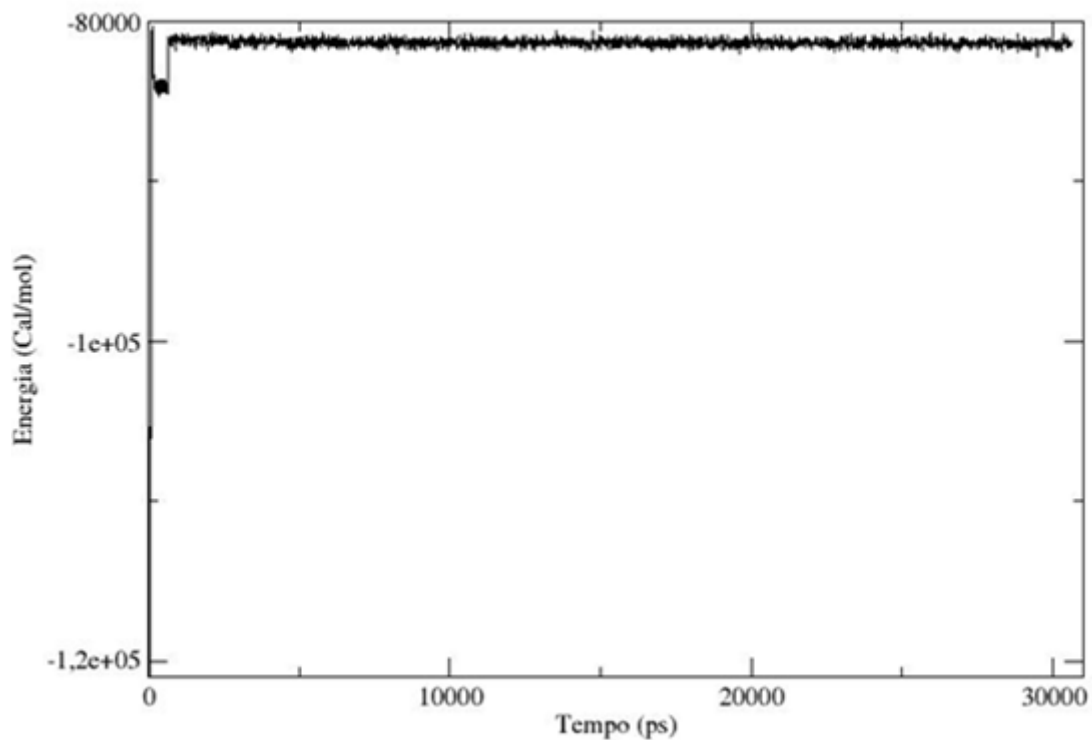


Gráfico 3: Representação da variação de energia com o tempo para o sistema contendo *p*-xileno desde a etapa de equilíbrio até o último processo de dinâmica.

Os valores médios de energia para cada sistema são mostrados na tabela a seguir:

Tabela 4: Valores médios de energia para cada sistema

Sistema	Benzeno	Tolueno	<i>p</i> -Xileno
Energia média			
(Cal/mol)	-57625,715	-89528,322	-82355,102

5.3.2 Temperatura vs. Tempo

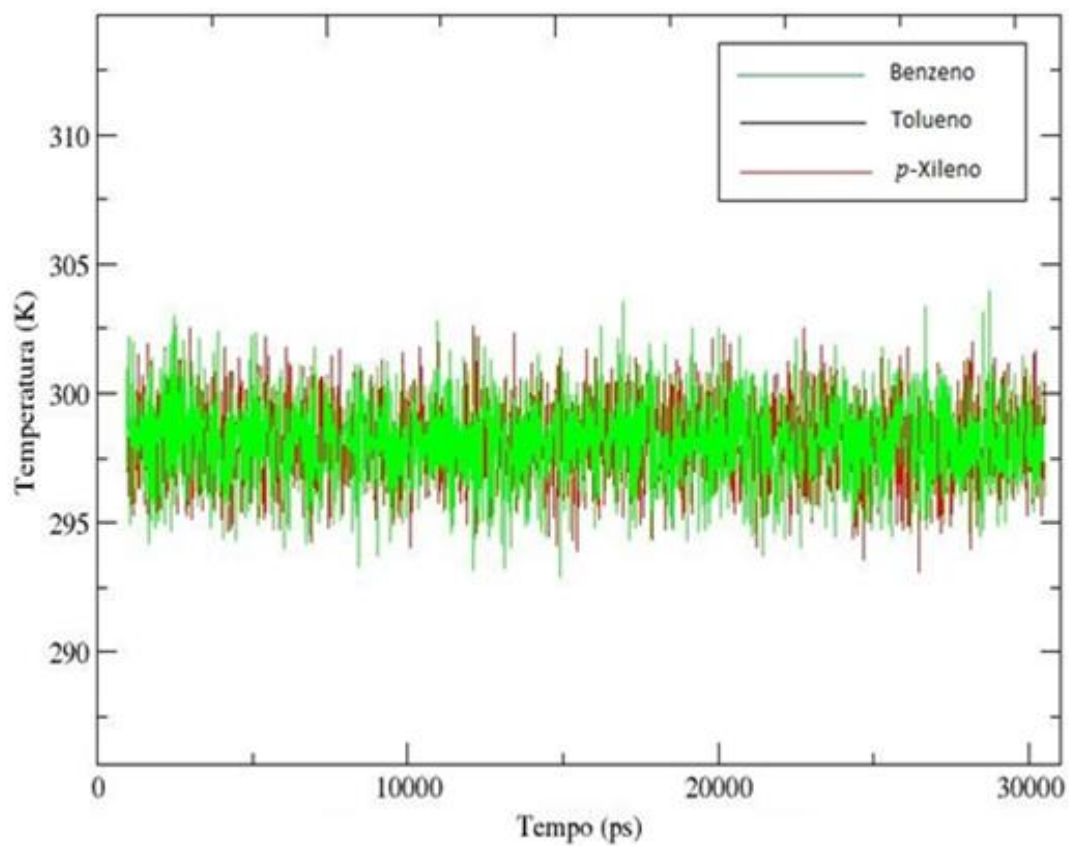


Gráfico 4: Representação da variação da temperatura com o tempo para todos os sistemas durante todo o processo de dinâmica.

5.3.3 Pressão vs. Tempo

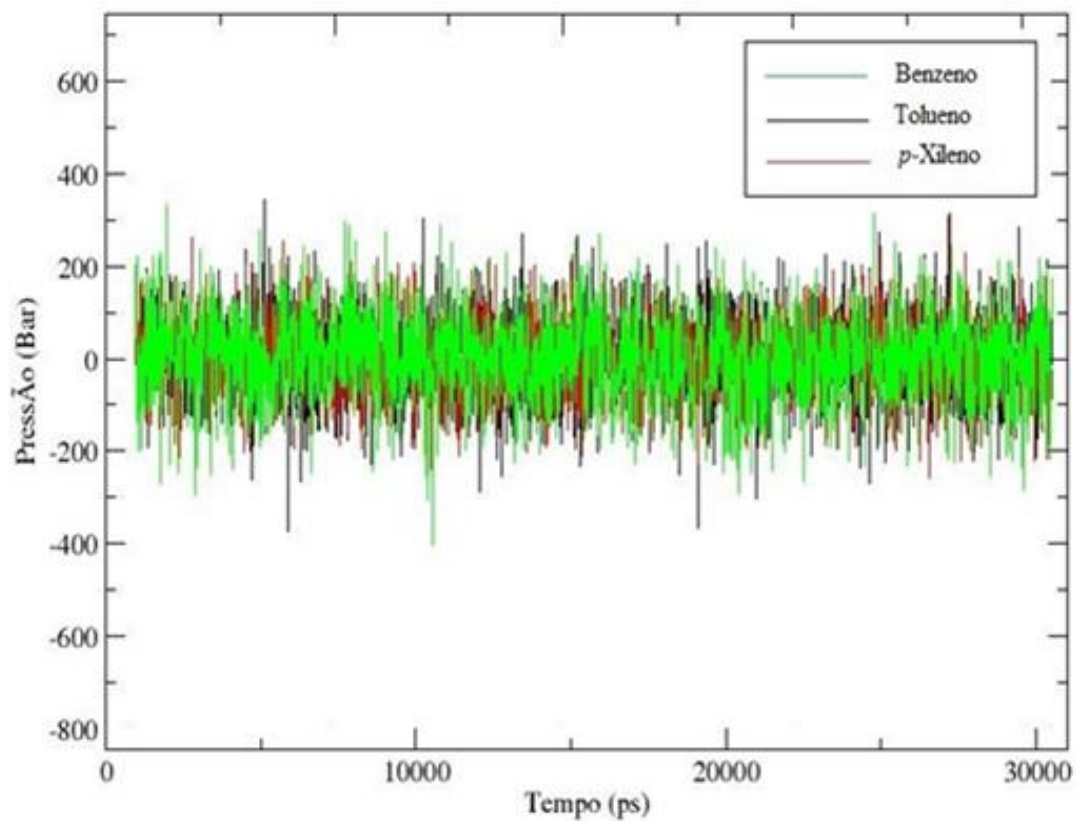


Gráfico 5: Representação da variação da pressão com o tempo para todos os sistemas durante todo o processo de dinâmica.

5.3.4 Densidade vs. Tempo

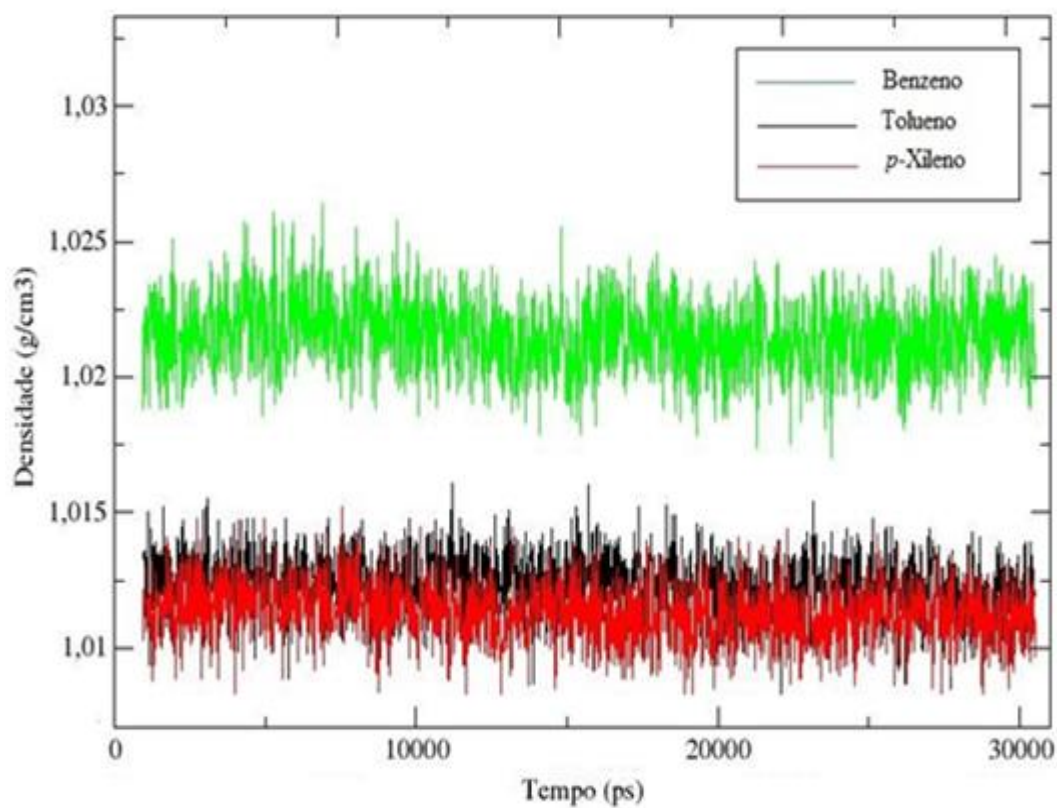


Gráfico 6: Representação da variação da densidade com o tempo para todos os sistemas durante todo o processo de dinâmica.

5.3.5 RMSD (Root Mean Square Deviation)

5.3.5.1 Sistema contendo Benzeno

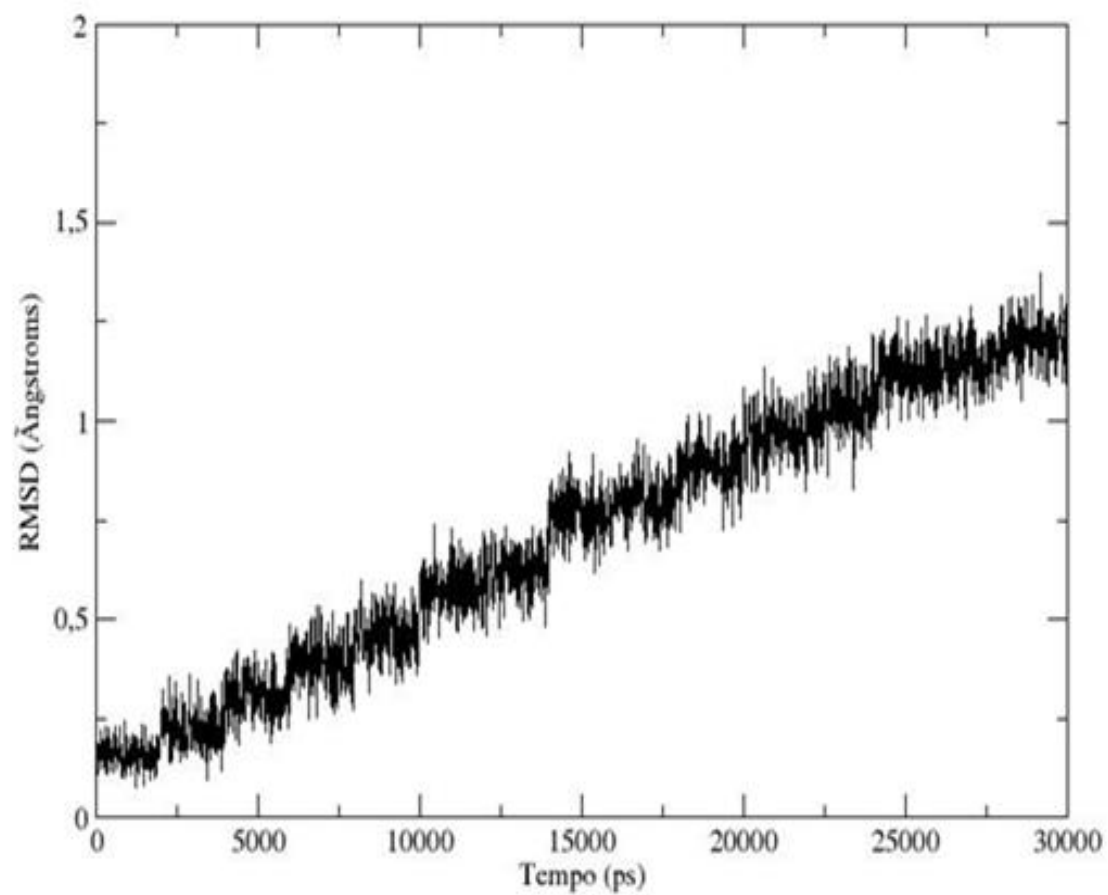


Gráfico 7: Representação da variação de RMSD com o tempo da estrutura contendo benzeno.

5.3.5.2 Sistema contendo Tolueno

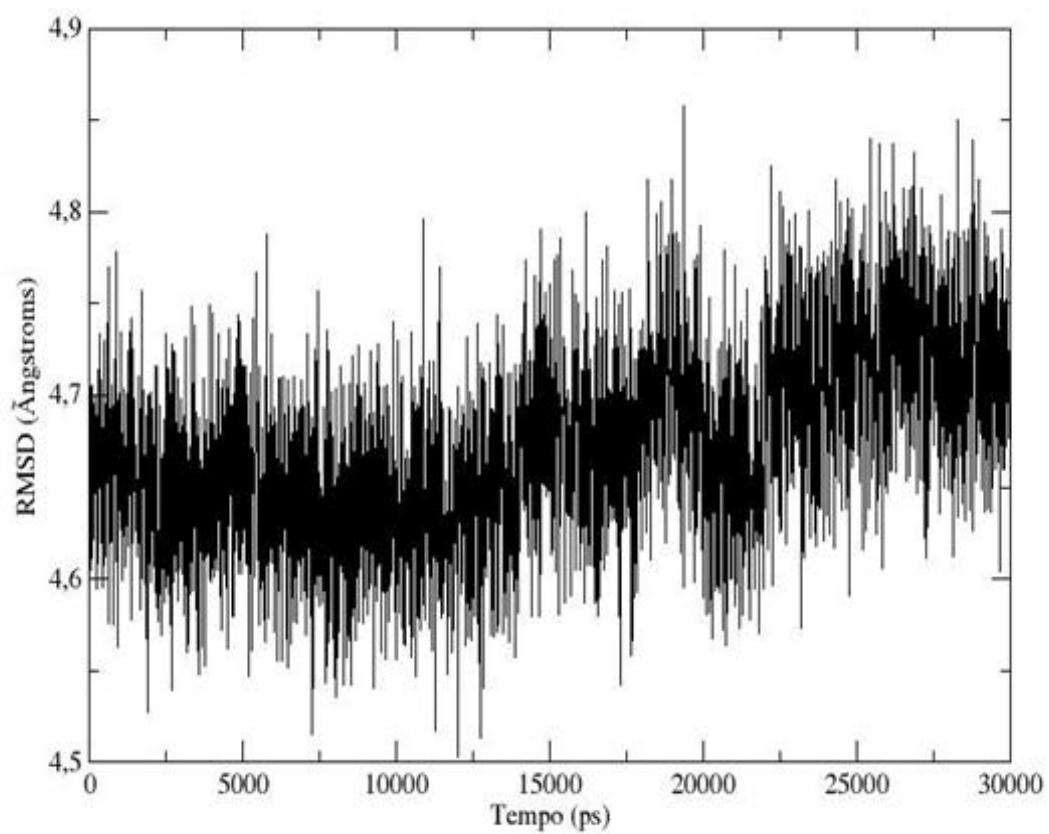


Gráfico 8: Representação da variação de RMSD com o tempo da estrutura contendo tolueno.

5.3.5.3 Sistema contendo *p*-Xileno

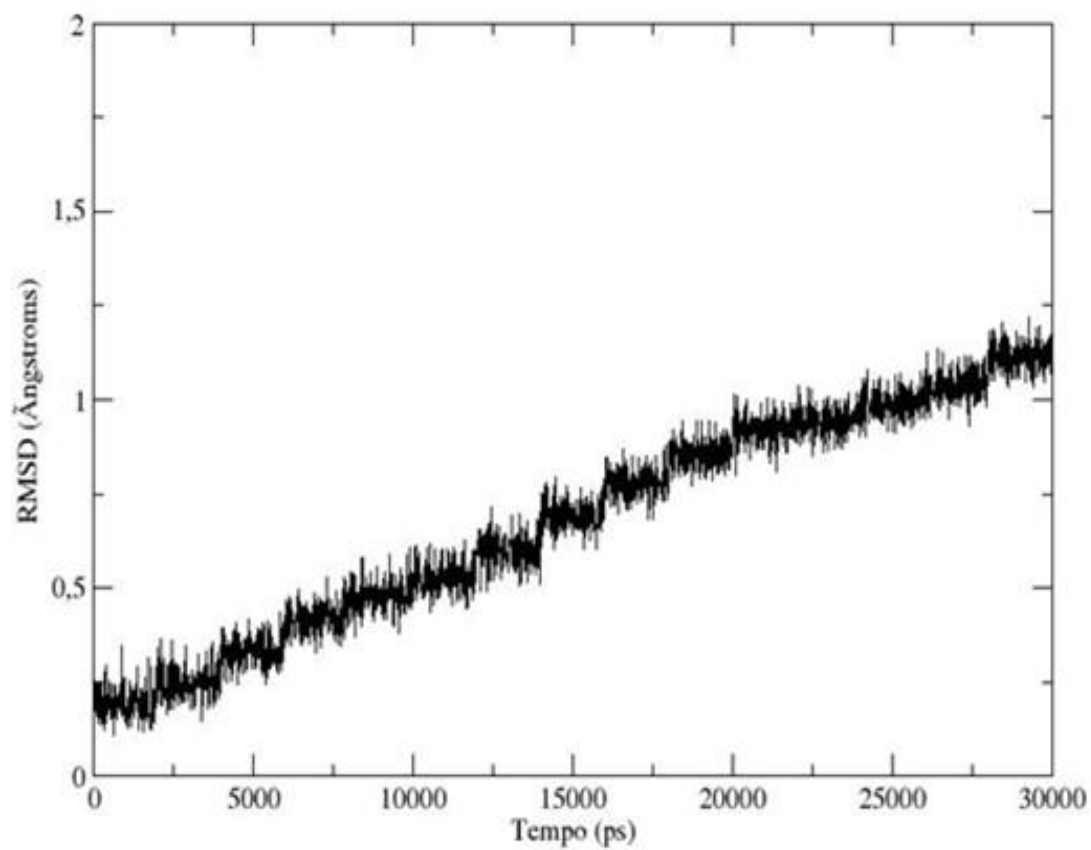


Gráfico 9: Representação da variação de RMSD com o tempo da estrutura contendo *p*-xileno.

6. DISCUSSÃO

Por uma questão de estabilidade da estrutura, foi escolhido para análise o *p*-xileno. Conformações alternadas são mais estáveis do que conformações eclipsadas porque minimizam a repulsão estereoquímica entre substituintes volumosos. Quanto maior a separação entre substituintes volumosos (CH₃, neste caso), maior a estabilidade (SILVA, 2013)

A minimização de energia antes da realização da dinâmica molecular, além de levar a estrutura para um mínimo de energia, também foi feita com o intuito de remover qualquer “mau contato” criado pela solvatação (devido à dissociação iônica das moléculas de água) (RAMOS, 2013).

Grupos funcionais e elétrons deslocalizados são fatores que determinam o caráter químico (ácido ou básico) da superfície do carvão ativado, uma vez que o oxigênio pode estar presente sob várias formas. No caso da estrutura do carvão sob análise, encontram-se os grupos éter, carbonila e lactona que tornam a estrutura mais ácida, apolar e consequentemente, a mesma acaba apresentando carga superficial negativa (FERNANDES, 2005). Segundo Wibowo *et al.* (2006), carvões com poucos grupos ácidos oxigenados superficiais apresentam maior capacidade de adsorção.

Os gráficos de energia x tempo demonstram que todos os processos de adsorção são exotérmicos. Isto se dá porque a partir do momento que a molécula é atraída pela superfície do adsorvente, formando uma ligação intermolecular, ela tem que liberar a energia que possuía quando estava no meio (Rutheven, 1984).

Os gráficos 1, 2 e 3 mostram como a energia diminui consideravelmente durante a etapa de equilíbrio (início da curva), até a estabilização da mesma. Esta estabilização tem início juntamente com o processo de dinâmica. A energia varia desprezivelmente ao longo deste processo.

Os gráficos 4 e 5 mostram como a temperatura e a pressão se mantêm constantes ao longo do processo de dinâmica.

De acordo com o gráfico 6, dentre todos os sistemas analisados, o que contém benzeno é o que apresenta maior densidade pois dentre os poluentes o benzeno é o que apresenta maior valor de densidade, seguido do tolueno e do *p*-xileno (LIMA, 2009).

O gráfico 7 (RMSD x Tempo) mostra como o sistema contendo benzeno varia em relação a mudanças na sua estrutura. Estas mudanças apesar de visíveis são pequenas, pois variam de aproximadamente 0,175 a 1,25 Å, apresentando uma diferença de 1,075

Å, o qual se encontra dentro do aceitável para estruturas semelhantes (valores entre 1 e 3 Å) (VERLI, 2009), ou seja, as estruturas analisadas são semelhantes. Nos últimos momentos de dinâmica, percebe-se uma tendência do sistema em entrar em equilíbrio. Se mais passos de dinâmica forem executados, provavelmente o sistema não sofrerá mais mudanças.

Para o sistema contendo tolueno (gráfico 8), os valores de RMSD variam de aproximadamente 4,5 a 4,85 Å, apresentando uma diferença de 0,35Å. Com isso, percebe-se que a estrutura não apresenta variações muito significativas (VERLI, 2009).

Para o sistema contendo *p*-xileno (gráfico 9), os valores de RMSD variam de aproximadamente 0,1 a 1,125 Å, apresentando uma diferença de 1,025 Å, valor que também encontra-se dentro do aceitável para estruturas semelhantes (VERLI, 2009).

O caráter não polar da superfície no carvão ativado é fator preponderante na adsorção de moléculas não polares, podendo ser incrementada pela adequada modificação da natureza química da superfície do carvão (por exemplo: tratamento com ácidos) (YANG, 2003).

Devido à sua não-polaridade e por possuir um volume maior de microporos, o carvão adsorve mais fortemente as moléculas orgânicas apolares ou fracamente polares, como é o caso dos poluentes benzeno, tolueno e *p*-xileno (YANG, 2003).

De acordo com os resultados de gasto de energia, rmsd x tempo e rapidez de adsorção, pode-se considerar que o sistema contendo tolueno foi o mais eficiente entre os sistemas analisados.

7. CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode-se obter algumas conclusões:

O domínio e a manipulação da matéria em escala molecular se mostram imprescindíveis atualmente, uma vez que apresentam aplicações úteis em diversos campos do conhecimento.

A modelagem computacional nos oferece não apenas formas de resolver cálculos matemáticos, mas também e, sobretudo, a criação de laboratórios virtuais no qual estudos podem ser realizados de forma muito próxima à realidade. Assim, a simulação em ambientes computacionais permite que pesquisadores possam ser capazes de entender o comportamento da matéria em uma escala que não pode ser naturalmente observada. Dessa forma, a compreensão e a observação de um problema podem ser feitas de forma fidedigna e eficaz.

Os procedimentos computacionais necessários para a predição, desenho, otimização, minimização, aquecimento, equilíbrio e dinâmica da estrutura do carvão ativado, assim como para as estruturas dos poluentes foram executados com êxito.

Os softwares utilizados no trabalho se mostraram de extrema importância para mostrar molecularmente como ocorre a adsorção de poluentes sobre a superfície do carvão ativado.

Os grupos éter, lactona e carbonila (cetona) presentes na estrutura de carvão ativado conferem caráter ácido à mesma.

Devido o caráter ácido da estrutura do carvão e sua consequente carga superficial negativa, a adsorção tornou-se mais fácil uma vez que os poluentes apresentavam carga superficial positiva.

O carvão ativado é um dos melhores adsorventes para moléculas orgânicas apolares ou fracamente polares, como é o caso dos poluentes tratados neste trabalho.

Dentre os sistemas analisados, o sistema contendo tolueno se mostrou mais eficiente.

A combinação de estudos computacionais, teóricos e experimentais possibilitou a melhor compreensão do fenômeno da adsorção dos poluentes benzeno, tolueno e *p*-xileno sobre carvão ativado e corroborou o entendimento que já se tinha a respeito do assunto.

REFERÊNCIAS

AMBER MD. **Introductory Tutorials.** Disponível em: <<http://ambermd.org/tutorials/>>. Acesso em: 20/02/2013.

AUGUSTO, José. **Benzeno e Derivados.** Disponível em: <www.iqm.unicamp.br/.../capitulo-12-benzeno-e-derivados-pdf-JoseAugusto>. Acesso em: 03/12/2013.

BALDISSARELLI, Vanessa Zanon. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Blumenau, 2006.

BEZERRA, Paula Gimenez. **Contaminação de águas subterrâneas por BTEX na bacia do Rio Lucaia, Salvador, Bahia.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

BORBA, Carlos Eduardo. **Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção de Leito Fixo.** Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.

BOSCARIOL, Leandro Antonio. **Simulação Conformacional de Moléculas.** Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2008.

BOURKE, Jared; MANLEY-HARRIS, Merilyn; FUSHIMI, Chihiro; DOWAKI, Kiyoshi; NUNOURA, Teppei; ANTAL JR, Michael Jerry. Do All Carbonized Charcoals Have the Same Chemical Structure? A Model of the Chemical Structure of Carbonized Charcoal. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2007, 46, 5954-5967

BRINQUES, Graziela Bruschi. **Adsorção de Tolueno de Solução Aquosa em Leito de Carvão Ativado em Planta Piloto.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.

BRITTO, Jaidles Marques; RANGEL, Maria do Carmo. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 1, 114-122, 2008.

CARVALHO, Ivone; PUPO, Mônica T.; BORGES, Áurea D. L.; BERNARDES, Lílian S. C. Introdução a modelagem molecular de fármacos no curso experimental de química farmacêutica. **Quim. Nova**, Vol. 26, No. 3, 428-438, 2003.

CASE, David A.; CHEATHAM III, Thomas E.; DARDEN, Tom; GOHLKE, Holger; LUO, Ray; MERZ JR., Kenneth M.; ONUFRIEV, Alexey; SIMMERLING, Carlos; WANG, Bing; WOODS, Robert J. The Amber Biomolecular Simulation Programs. **J Comput Chem**. 2005 December ; 26(16): 1668–1688.

CERUTTI, David S.; FREDDOLINO, Peter L.; DUKE JR, Robert E.; CASE, David A. Simulations of a Protein Crystal with a High Resolution X-ray Structure: Evaluation of Force Fields and Water Models. **J. Phys. Chem. B** 2010, 114, 12811–12824.

CERUTTI, David S.; LE TRONG, Isolde; Stenkamp, RONALD E.; LYBRAND, Terry P. Dynamics of the streptavidin-biotin complex in solution and in its crystal lattice: Distinct behavior revealed by molecular simulations. **J Phys Chem B**. 2009 May 14.

CHEMAXON. **MarvinSketch, an advanced chemical editor for drawing chemical structures, queries and reactions.** Disponível em <<http://www.chemaxon.com/products/marvin/marvinsketch/>> Acesso em: 20/07/2013.

CIÊNCIA DOS MATERIAIS. **Superfícies e Interfaces: Quimissorção e Fisissorção.** Disponível em: <<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=17&top=177>>. Acesso em: 03/11/2013.

CORSEUIL, H. X. I; WEBER JR, W. J. Potential biomass limitations on rates of degradation of monoaromatic hydrocarbons by indigenous microbes in subsurface soils. **Wat. Res.** Vol. 28, No. 6, pp. 1415-1423, 1994.

CORSEUIL, Henry Xavier; MARINS, Marcos da Molin. Contaminação de águas

subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave? **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.2, n.2, p.50-54, 1997.

COSTA, Ana Hilda Romero; CORSEUIL, Henry X.; WENDT, Marcos Felipe. **Biorremediação com injeção de nitrato de águas subterrâneas contaminadas por vazamento de gasolina**. XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. 2004.

COSTA, Luiz Cláudio de Melo. **Produção e modificação de carvões ativados para aplicações ambientais**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007.

EPA – United States Environmental Protection Agency. **Basic Information about Benzene in Drinking Water**. Disponível em: <<http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/benzene.cfm>>. Acesso em: 10/11/2013.

EPA – United States Environmental Protection Agency. **Basic Information about Toluene in Drinking Water**. Disponível em: <<http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/toluene.cfm>>. Acesso em: 10/11/2013.

EPA – United States Environmental Protection Agency. **Basic Information about Xylenes in Drinking Water**. Disponível em: <<http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/xylenes.cfm>>. Acesso em: 10/11/2013.

FERNANDES, Roseli. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

FIGUEIREDO, J.L.; PEREIRA, M.F.R.; FREITAS, M.M.A. ORFAO, J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon** 37 (1999) 1379–1389.

FONSECA, Ana Carolina Carneiro da. **Produção de carvão ativado utilizando como precursor borra de café e sua aplicação na adsorção de fenol. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.**

FORNAZARI, A. L. T.; MALPASS, G. R. P. ; MIWA, D. W.; MOTHEO, A. J. **Aplicação da Degradação Eletroquímica de Efluentes Composto por Misturas de Fenol - Formaldeído.** 2nd International Workshop - Advances in Cleaner Production. 2009 May 20-22; São Paulo, Brazil.

FREITAS, L.C.G. Prêmio Nobel de Química 1999. **Química Nova na Escola**, n. 8, p. 3-6, 1998.

GAUSSIAN. **Gaussian View.** Disponível em: <<http://www.picinfo.com.br/gaussian.php#GaussianView>>. Acesso em: 22/10/2013.

GEANKOPLIS, Christie J. **Transport Processes and Unit Operations. Prantice Hall International**, Third Edition. U.S.A.: Prentice-Hall International Inc, 1993. 937 p.

GUELFY, Luciano R; SCHEER, Agnes P. **Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera.** Universidade Federal do Paraná. Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural. Curitiba, 2007.

GUILARDUCI, Viviane Vasques da Silva; MESQUITA, João Paulo de; MARTELLI, Patrícia Benedini; GORGULHO, Honória de Fátima. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Quim. Nova**, Vol. 29, No. 6, 1226-1232, 2006.

HANWELL, Marcus D.; CURTIS, Donald E.; LONIE, David C.; VANDERMEERSCH, Tim; ZUREK, Eva; HUTCHISON, Geoffrey R. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics** 2012, 4:17.

HOMEM, Eduardo Machado. **Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado.** Dissertação (Mestrado). Universidade

Estadual de Campinas. Campinas, 2001.

HYPERCHEM. HyperChem Release 7 for Windows – Getting Started. Tools for Molecular Modeling. USA: HyperCube Inc, 2002.

JORGENSEN, William L.; TIRADO-RIVES, Julian. The OPLS Potential Functions for Proteins. Energy Minimizations for Crystals of Cyclic Peptides and Crambin. **Journal of the American Chemical Society**. Volume 10, number 6, march 16, 1998.

KULKAMP, Marivania Scremin; CORSEUIL, Henry Xavier; AMORIM JR, Carlos José de. **Influência do etanol na biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo em um aquífero contaminado com uma mistura de diesel etanol.** XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. 2002.

LEACH, A. R. **Molecular Modelling, Principles and Applications.** 2nd edition. Dorchester (UK): Pearson Education Limited, 2001. 773 p.

LIMA, A. E. O.; MARIA, F. C. de; GOMES, V. A. M.; OLIVEIRA, J.C.A; LUCENA, S. M. P. de. **Estudo da Adsorção de CO₂ em Materiais Carbonosos Impregnados Via Simulação Molecular.** XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Búzios, 2012.

LIMA, Kássio Michell Gomes de. **Sensores ópticos e instrumentação para determinação de contaminantes em águas.** Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2009.

LOPES, Anna Sylmara da Costa. **Modificação da Superfície de Carvão Ativado Comercial (CAG) para a Aplicação na Adsorção de Benzeno e Tolueno.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Pará. Belém, 2012.

LOPEZ-RAMON, M.V.; STOECKLI, F. ; MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARIN, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon** 37 (1999) 1215–1221.

MAAROF, Imam Hawaiah; HAMEED, Bassim H; AHMAD, Abdul Latif. Adsorption

Isotherms for Phenol Onto Activated Carbon. **American Journal of Chemical Engineering**, 2004, Vol. 4, No. 1, 70 – 76.

MACKE, Thomas J., SVRCEK-SEILER, W. A. **AmberTools12: Reference Manual**. 2012.

MAZZANTI, Eduardo Spolaor; CARLI, Daniel Michelon de; VIEIRA, Matheus Anversa; SANTOS, Ronaldo Canofre M. dos; REIS, Tiago de Albuquerque. **Curso de Introdução ao GNU/Linux**. UFSM, 2008.

MCCALLUM, C. L.; BANDOSZ, T. J.; MCGROTHER, S. C. E. A. Muller,§ and K. E. Gubbins A Molecular Model for Adsorption of Water on Activated Carbon: Comparison of Simulation and Experiment. **Langmuir** 1999, 15, 533-544.

MEZZARI, Isabella Anna. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2002.

MIMURA, Aparecida Maria Simões; SALES, Janilson Ribeiro Castro; PINHEIRO, Paulo César. Atividades Experimentais Simples Envolvendo Adsorção sobre Carvão. **Química nova na escola**. Vol. 32, Nº 1, FEVEREIRO 2010.

MORAES, Milena Carvalho de. **Adsorção de Cromato em Materiais Sintetizados a Partir de Rejeito de Caulim do Rio Capim**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Pará. Belém, 2008.

NIEDERSBERG, Carolina. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (aleurites fordii), resíduo do processo de produção de óleo**. Dissertação (Mestrado). Universidade de Santa Cruz do Sul. Santa Cruz do Sul, 2012.

NOGUEIRA, Maria Ionete C.; NASCIMENTO, Ronaldo F.; AGUIAR, Suzana O.; BUARQUE, Hugo L. B.; ARAÚJO, Rinaldo S. **Adsorção de fenol e nitrofenóis em solução aquosa usando bagaço da casca de coco como adsorvente**. II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica. João Pessoa -

PB – 2007.

OGURI, Vítor; CARUSO, Francisco. **Física Moderna: Origens Clássicas e Fundamentos Quânticos**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2006.

PEARLMAN, David A.; CASE, David A.; CALDWELL, James W.; ROSS, Wilson S.; CHEATHAM III, Thomas E.; DeBOLT, Steve; FERGUSON, David; SEIBEL, George; KOLLMAN, Peter. Amber, a package of computer programs for applying molecular mechanics, normal mode analysis, molecular dynamics and free energy calculations to simulate the structural and energetic properties of molecules. **Computer Physics Communications** 91 (1995) 1- 41.

PEREIRA, Elaine; OLIVEIRA, Luiz C. A.; VALLONE, Andréa; SAPAG, Karim; PEREIRA, Márcio. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl_3 como agente ativante. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 6, 1296-1300, 2008

PIVELI, Roque Passos. **Curso: “Qualidade das Águas e Poluição: Aspectos Físico-químicos”**. Aula 14: **Solventes Orgânicos em Águas: Benzeno, Tolueno e Xileno**. Disponível em: < 200.144.189.36/phd/LeArq.aspx?idarq=733 >. Acesso em: 05/02/2013.

PLAN INTEGRAL DE EDUCACIÓN DIGITAL (PIED). **Tutorial Avogadro: Editor y visualizador para representar gráficamente estructuras moleculares**. Buenos Aires, 2012.

POLAERT, A. M.; WILHELM, H. Delmas. Phenol wastewater treatment by a two-step adsorption–oxidation process on activated carbon. **Chemical Engineering Science** 57 (2002) 1585 – 1590.

POMPEU, Darly Rodrigues. **Adsorção de três famílias de compostos fenólicos em resinas sintéticas macroporosas**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Pará. Belém, 2007.

PONDER, Jay W.; CASE, David A. Force Fields for Protein Simulations. **Advances in**

protein chemistry, Vol. 66.

RAMOS, Rui Miguel Castro. **Determinação computacional dos efeitos da mutagênese em interfaces proteína-DNA**. Dissertação (Mestrado). Departamento de Química e Bioquímica. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Porto, 2012.

RAUPP, Daniele; SERRANO, Agostinho; MARTINS, Tales Leandro Costa. A evolução da química computacional e sua contribuição para a educação em Química. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 9, n. 12, p. 13-22, jul./dez. 2008

REDDY, M. Rami; ERION, Mark D.; AGARWAL, Atul; VISWANADHAN, Vellarkad N.; MCDONALD, D. Quentin; STILL, W. Clark. Solvation Free Energies Calculated Using the GBrSA Model: Sensitivity of Results on Charge Sets, Protocols, and Force Fields. **Journal of Computational Chemistry**, Vol. 19, No. 7, 769-780 (1998)

REINOSO, F. Rodríguez; SABIO, M. Molina. **El carbón activado en procesos de descontaminación**. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante. España, 2004.

ROMEIRO, Nelilna Correia. Tutorial: **Química computacional e modelagem molecular**. XIV Escola de Verão em Química Farmacêutica e Medicinal. Rio de Janeiro, 2008.

ROSAS-GARCÍA, Víctor M.; SÁENZ-TAVERA, Isabel. **Application of Molecular Dynamics Simulation to Small Systems**. Disponível em: <www.intechopen.com/download/pdf/34978>. Acesso em: 05/06/2013.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. United States of America: Wiley – **Interscience Publication**, 1984 p. 1 – 13, 221 – 270.

SALONEN, Emppu. **Introduction to Molecular Dynamics Simulations**. University of Technology. Helsinki, 2006. Disponível em: <reaktiveplasma.rub.de/files/lehre/md/01-1.pdf>. Acesso em: 15/08/2013.

SANT'ANNA, Carlos M. R. Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos bioativos: Uma introdução. **Rev. Virtual Quim.**, 2009, 1 (1), 49-57.

SANTOS, L.F. Dos. O Conceito da Modelagem Molecular. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**. Nº 4 – Maio 2001.

SANTOS, Lílian Moreira dos. **Preparação e Caracterização de Carvão Ativado a Partir do Sabugo de Milho**. Universidade do Estado da Bahia. Maio, 2012.

SAUER, Ticiane. **Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

SCHNEIDER, Ana Cláudia; COSTA, Ana Hilda Romero; CORSEUIL, Henry Xavier. **Remoção de nitrato de águas subterrâneas após biorremediação de gasolina com etanol**. XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. 2005.

SCHNIDER, Eduardo Luiz. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2008.

SILVA, André Luis Bonfim Bathista e. **Equação de Schrödinger e Suas Aplicações**. Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2003. Disponível em: < http://www.geocities.ws/andrebathista/equacao_schroedinger_qq.pdf >. Acesso em: 02/11/2013.

SILVA, Pedro. **Isomeria e Estereoquímica**. Professor associado da Universidade Fernando Pessoa. Disponível em: <<http://www2.ufp.pt/~pedros/qo2000/isomeria.htm>> Acesso em: 01/12/2013

SILVA, R. L. B.; BARRA, C. M.; MONTEIRO, T. C. N.; BRILHANTE, O. M. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, 18(6):1599-1607, nov-dez, 2002.

SILVA, Rosimar Lima Brandão. **Contaminação de poços rasos no bairro brisamar, itaguai, rj, por derramamento de gasolina: concentração de btex e avaliação da qualidade da água consumida pela população.** Tese (Doutorado). Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz. Departamento de Saneamento Ambiental. Rio de Janeiro, 2002.

SILVA, Thais Horta Álvares da. **Modelagem molecular com o auxílio do computador.** 2006. Disponível em : < iupac.org/publications/cd/medicinal_chemistry> Acesso em: 18/09/2013.

SOLOMONS & FRHYLE. **Química Orgânica.** Oitava Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

TEIXEIRA, Viviane Gomes; COUTINHO, Fernanda M. B.; GOMES, Ailton S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Quim. Nova**, Vol. 24, No. 6, 808-818, 2001.

THEORETICAL and COMPUTATIONAL BIOPHYSICS GROUP. **VMD all versions.** Disponível em:<http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/allversions/what_is_vmd.html>. Acesso em: 20/11/2013.

TIBURTIUS, Elaine Regina Lopes; PERALTA-ZAMORA, Patricio; LEAL, Elenise Sauer. Contaminação de águas por btxs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Quim. Nova**, Vol. 27, No. 3, 441-446, 2004.

VERLI, Hugo. **Análise de Simulações de Dinâmica Molecular.** Grupo de Bioinformática Estrutural. Centro de Biotecnologia/Faculdade de Farmácia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

VIEIRA, Francyne Carolina dos Santos. **Toxicidade de Hidrocarbonetos Monoaromáticos do Petróleo sobre *Metamysidopsis elongata atlantica* (Crustacea: Mysidacea).** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.

WANG, Junmei; WOLF, Romain M.; CALDWELL, James W.; KOLLMAN, Peter A.; CASE, David A. Development and Testing of a General Amber Force Field. Wiley Periodicals, Inc. **J Comput Chem** 25: 1157–1174, 2004.

WIBOWO, N.; SETYADHI, L.; WIBOWO, D.; SETIAWAN, J.; ISMADJI, S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. **Journal of Hazardous Materials** 146 (2007) 237–242.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. “**Environmental Health Criteria 150 – Benzene**”. International Programme on Chemical Safety. Geneva, 1993. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc150.htm>>. Acesso em: 22/03/2013.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. “**Environmental Health Criteria 190 – Xylenes**”. International Programme on Chemical Safety. Geneva, 1997. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc190.htm>>. Acesso em: 22/03/2013.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. “**Environmental Health Criteria 52 – Toluene**”. International Programme on Chemical Safety. Geneva, 1985. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc52.htm>>. Acesso em: 22/03/2013.

WU, Jufang. **Modeling adsorption of organic compounds on activated carbon**. Sweden: Solfjädern Offset AB, 2004.

YANG, Ralph T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. U.S.A.: John Wiley & Sons, 2003. 425 p.