



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE**  
**RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA - PRODERNA**

**JOSÉ ANTONIO FERREIRA DE SOUSA**

**ESTUDO DAS FTALOCIANINAS METÁLICAS NA ADSORÇÃO DE GASES**  
**DO EFEITO ESTUFA E POLUENTES UTILIZANDO DOCAGEM**  
**MOLECULAR**

Belém-PA

Abril de 2025



**ESTUDO DAS FTALOCIANINAS METÁLICAS NA ADSORÇÃO DE  
GASES DO EFEITO ESTUFA E POLUENTES UTILIZANDO  
DOCAGEM MOLECULAR**

**JOSÉ ANTONIO FERREIRA DE SOUSA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Eng. Antonio Maia de Jesus  
Chaves Neto

Coorientador = Mozaniel Santana e Oliveira

Belém-PA

Abril 2025



# “ESTUDO DAS FTALOCIANINAS METÁLICAS NA ADSORÇÃO DE GASES DO EFEITO ESTUFA E POLUENTES UTILIZANDO A DOCAGEM MOLECULAR”

José Antonio Ferreira de Sousa

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA - PRODERNA/ITEC/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:



Documento assinado digitalmente  
ANTONIO MAIA DE JESUS CHAVES NETO  
Data: 04/05/2025 17:48:57-0300  
Verifique em <https://validar.jfi.gov.br>

---

Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto  
(Orientador – PRODERNA/UFPA)



Documento assinado digitalmente  
MOZANIEL SANTANA DE OLIVEIRA  
Data: 05/05/2025 19:25:15-0300  
Verifique em <https://validar.jfi.gov.br>

---

Prof. Dr. Mozaniel Santana de Oliveira  
(Coorientador – Museu Paraense Emílio Goeldi)



Documento assinado digitalmente  
CARLOS ALBERTO BRITO DA SILVA JÚNIOR  
Data: 05/05/2025 10:48:42-0300  
Verifique em <https://validar.jfi.gov.br>

---

Prof. Dr. Carlos Alberto Brito da Silva Júnior  
(Examinador Externo - UFPA)



Documento assinado digitalmente  
LUCIANO SOARES DA CUNHA  
Data: 07/05/2025 20:01:57-0300  
Verifique em <https://validar.jfi.gov.br>

---

Prof. Dr. Luciano Soares da Cunha  
(Examinador Externo à instituição - UNR)



Documento assinado digitalmente  
RAUL NUNES DE CARVALHO JÚNIOR  
Data: 07/05/2025 23:38:35-0300  
Verifique em <https://validar.jfi.gov.br>

---

Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Júnior  
(Examinador Interno – PRODERNA/UFPA)



Documento assinado digitalmente  
VALOR JOAO DA CUNHA FARIAS  
Data: 05/05/2025 12:00:15-0300  
Verifique em <https://validar.jfi.gov.br>

---

Prof. Dr. Valcir João da Cunha Farias  
(Examinador Externo – UFPA)  
Belém, PA - Brasil  
Abril de 2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de  
acordo com ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará  
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos  
pelo(a) autor(a)

---

F383e Ferreira de Sousa, Jose  
Antonio.

Estudo das ftalocianinas metálicas na adsorção de gases do  
efeito estufa e poluentes utilizando docagem molecular / Jose Antonio  
Ferreira de Sousa. — 2025.

80 f. : il. color.

Orientador: Prof. Dr. Eng. Antonio Maia de Jesus  
Chaves Neto

Coorientador: Prof. Dr. Mozaniel Santana de Oliveira  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará,  
Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Recursos Naturais na Amazônia, Belém, 2025.

1. Ftalocianinas. 2. Ftalocianinas Metálicas. 3. Gás do  
Efeito Estufa. 4. Gases Poluentes. 5. Docagem Molecular.  
6. Interação intermolecular. I. Título.

CDD 620

---

Dedico este trabalho aos meus pais, que já não estão entre nós, mas permanecem vivos em minha memória e em tudo que sou. Grato pelas bases sólidas que me deram e pelos ensinamentos que ainda guiam minhas escolhas. Esta conquista é nossa.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus e a minha Santa Rita de Cássia pelas bênçãos recebidas todos os dias e em especial pela transmissão de confiança e inspiração para a finalização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto pela orientação competente, paciência, incentivo e ajuda na elaboração e composição do trabalho. Ao Prof. Dr. Mozaniel Santana de Oliveira pela coorientação e confiança no meu trabalho.

Aos meus examinadores profs. Raul Junior, Valcir João da Cunha Farias, Mozaniel Oliveira, Luciano Soares da Cunha e Carlos Alberto, pelas sugestões e correções que contribuíram para o aprimoramento desta tese.

Ao Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis, Coordenador deste programa de pós-graduação, pela oportunidade de integrar este programa de excelência e apoio institucional que favoreceu o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazonia responsável pelo meu aperfeiçoamento.

Aos funcionários do programa pelo apoio e colaboração, em especial a Sra. Syglea Rejane dos Santos Vieira, pela amizade e conforto.

À minha mãe, amor onipresente, a quem devo tudo que sou e tudo o que desejo que meus filhos sejam.

A todos os meus familiares, Rita Raiol, Pedro Antonio e Geovanna Heloise, pela compreensão pelos dias, noites e fins de semana em que não pude estar presente.

Aos meus irmãos que na forma de pai e mãe estão próximos de mim e, em especial, ao irmão Luiz Gonzaga da Costa Neto, que me ajudou a concretizar este sonho.

À minha sobrinha Danielle Sousa Azevedo, que, à sua maneira, muito contribuiu para a finalização desta tese.

Gostaria de expressar minha sincera gratidão a todos os amigos que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a elaboração e conclusão deste trabalho. Em especial, agradeço ao amigo engenheiro Tiago da Silva Arouche e ao Prof. Abel Ferreira Gomes Neto, cujo apoio, incentivo e colaboração foram importantes para a finalização deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFGA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D.Eng.)

## **ESTUDO DAS FTALOCIANINAS METÁLICAS NA ADSORÇÃO DE GASES DO EFEITO ESTUFA E POLUENTES UTILIZANDO DOCAGEM MOLECULAR**

**José Antonio Ferreira de Sousa**

Abril/2025

Orientador: Prof. Dr.Eng. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto

Coorientador: Prof. Dr. Mozaniel Santana de Oliveira

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos

Naturais Linha de Pesquisa: Meio Ambiente e Energia

A poluição atmosférica, impulsionada pela emissão de gases tóxicos, representa um desafio ambiental e de saúde pública. Este trabalho investiga a aplicação de ftalocianinas (Pc) e ftalocianinas metálicas (MPc) de ferro (FePc), cobalto (CoPc), cobre (CuPc), zinco (ZnPc) e titânio (TiPc) visando sua aplicação na captura de gases como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), amônia (NH<sub>3</sub>), cianeto de hidrogênio (HCN), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e de compostos aromáticos como o benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). O Autodock Vina 1.2.0 e o Gaussian 09W foram os softwares empregados na técnica de docagem molecular para investigar as interações. O Gaussian 09W permitiu o ajuste nas posições dos átomos para minimizar a anergia total da interação e a construção dos modelos. O Autodock Vina 1.2.0 possibilitou calcular o modo de ligação mais favorável entre as moléculas tóxicas e as MPc e Pc, fornecendo informações detalhadas sobre as posições, orientações e energias de adsorção mais estáveis. As análises realizadas informam que as MPc e Pc apresentam as melhores interações com o C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> e o acoplamento mais fraco aconteceu com as moléculas do H<sub>2</sub>S. As melhores ligações entre as substâncias avaliadas ocorreram com as MPc e destas é a TiPc que se mostrou a mais eficiente, atraindo mais fortemente o CO<sub>2</sub>. Estas moléculas são extremamente promissoras para a captura e eliminação das moléculas testadas e, por conseguinte, são estratégias fundamentais para proteger o meio ambiente, promover a saúde pública e assegurar um desenvolvimento sustentável para as próximas gerações.

**Palavras-Chave:** Ftalocianinas, Ftalocianinas metálicas, Gases de efeito estufa, Gases poluentes, Ancoragem molecular, Interação intermolecular.

Abstract of the Thesis presented to PRODERNA / UFPA as part fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resource Engineering (D. Eng.)

## **STUDY OF METALLIC PHTHALOCYANINES IN THE ADSORPTION OF GREENHOUSE GASES AND POLLUTANTS USING MOLECULAR DOCKING**

**José Antonio Ferreira de Sousa**

April/2025

Advisor: Prof. Dr. Eng. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto

Coadvisor: Prof. Dr. Mozaniel Santana de Oliveira

Area of Concentration: Use and Transformation of Natural

Resources Research Line: Environment and Energy

Atmospheric pollution, driven by the emission of toxic gases, represents an environmental and public health challenge. This study investigates the application of phthalocyanines (Pc) and metal phthalocyanines (MPc) of iron (FePc), cobalt (CoPc), copper (CuPc), zinc (ZnPc), and titanium (TiPc) for the capture of gases such as carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), carbon monoxide (CO), ammonia (NH<sub>3</sub>), hydrogen cyanide (HCN), hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S), and aromatic compounds like benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). AutoDock Vina 1.2.0 and Gaussian 09W were the software employed in the molecular docking technique to investigate these interactions. Gaussian 09W enabled adjustments in atomic positions to minimize the total interaction energy and build the molecular models. AutoDock Vina 1.2.0 facilitated the calculation of the most favorable binding mode between the toxic molecules and the MPc and Pc, providing detailed information on the most stable adsorption positions, orientations, and energies. The analyses indicate that MPc and Pc exhibit the best interactions with C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, while the weakest coupling occurred with H<sub>2</sub>S. Among the evaluated substances, the best binding interactions occurred with MPc, and among them, TiPc proved to be the most efficient, exhibiting the strongest attraction to CO<sub>2</sub>. These molecules are highly promising for the capture and elimination of the tested molecules and, consequently, constitute fundamental strategies for protecting the environment, promoting public health, and ensuring sustainable development for future generations.

**Keywords:** Phthalocyanines, Metallic Phthalocyanines, Greenhouse Gases, Pollutant Gases, Molecular Docking, Intermolecular Interaction.

## SUMÁRIO

<b>FICHA CATALOGRÁFICA</b> .....	<b>iii</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>v</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>vi</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>x</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>xi</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	<b>xii</b>
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 - MOTIVAÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 – OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
1.2.1 - OBJETIVOS GERAIS .....	3
1.2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
<b>1.3 – CONTRIBUIÇÃO DA TESE</b> .....	<b>4</b>
<b>1.4 - ORGANIZAÇÃO DA TESE</b> .....	<b>4</b>
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1 - FONTES DE GASES DO EFEITO ESTUFA E EFEITOS NOCIVOS</b> .....	<b>4</b>
<b>2.2 - FTALOCIANINAS NA CAPTURA E ARMAZENAMENTO DOS LÍQUIDOS E GASES DO EFEITO ESTUFA E POLUENTES</b> .....	<b>9</b>
<b>CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA</b> .....	<b>15</b>
<b>3.1 - SELEÇÃO DAS MOLÉCULAS PARA O ESTUDO</b> .....	<b>15</b>
<b>3.2 - PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DOS CATALISADORES</b> .....	<b>16</b>
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>4.1 - INTERAÇÕES COM A Pc</b> .....	<b>18</b>
<b>4.2 - INTERAÇÕES COM A FePc</b> .....	<b>23</b>

<b>4.3 - INTERAÇÕES COM A CoPc .....</b>	<b>28</b>
<b>4.4 - INTERAÇÕES COM A CuPc' .....</b>	<b>34</b>
<b>4.5 - INTERAÇÕES COM A ZnPc .....</b>	<b>38</b>
<b>4.6 - INTERAÇÕES COM A TiPc .....</b>	<b>41</b>
<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>48</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>49</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>62</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>63</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – a) Molécula de ftalocianina com fórmula geral $C_{32}H_{18}N_4$ . b) Ftalocianina geral metálica com o metal representado por M.....	10
Figura 4.1 – Representações das interações entre a Pc e as moléculas: a) $CO_2$ , b) $CO$ , c) $NH_3$ , d) $HCN$ , e) $H_2S$ , f) $C_6H_6$ .....	24
Figura 4.2 – DOC entre FePc e: a) $CO_2$ , b) $CO$ , c) $NH_3$ , d) $HCN$ , e) $H_2S$ e f) $C_6H_6$ .....	30
Figura 4.3 – DOC entre CoPc e: a) $CO_2$ , b) $CO$ , c) $NH_3$ , d) $HCN$ , e) $H_2S$ e f) $C_6H_6$ .....	35
Figura 4.4 – DOC entre CuPc e: a) $CO_2$ , b) $CO$ , c) $NH_3$ , d) $HCN$ , e) $H_2S$ e f) $C_6H_6$ .....	39
Figura 4.5 – DOC entre ZnPc e: a) $CO_2$ , b) $CO$ , c) $NH_3$ , d) $HCN$ , e) $H_2S$ e f) $C_6H_6$ .....	44
Figura 4.6 – DOC entre TiPc e: a) $CO_2$ , b) $CO$ , c) $NH_3$ , d) $HCN$ , e) $H_2S$ e f) $C_6H_6$ .....	49
Figura 4.7 – Distância de acoplamento em Å.....	49
Figura 4.8 – Energia de Afinidade em $kJ/mol$ .....	50
Figura B.1 – Primeira e segunda páginas da revista de publicação do artigo.....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Contribuições e conseqüências dos gases estudados.. .....	42
Tabela A.1 – Energias de afinidade entre os gases estudados e as Pc e MPc (em kcal/mol). .....	43
Tabela A.2 – Distâncias mínimas de acoplamento entre os gases e as Pc e MPc (em Å)..	43

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- Å – Ångstrom (unidade de distância,  $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ )
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AutoDock Vina – Software para simulação de docagem molecular
- B3LYP – Funcional híbrido da Teoria do Funcional da Densidade
- CCS – Captura e Armazenamento de Carbono (Carbon Capture and Storage)
- CH<sub>4</sub> – Metano
- CO – Monóxido de carbono
- CO<sub>2</sub> – Dióxido de carbono
- CuPc – Ftalocianina de Cobre
- DFT – Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory)
- $\Delta G_{\text{bind}}$  – Energia livre de ligação (energia de afinidade)
- DOC – Docagem molecular (Molecular Docking)
- GEE – Gases de Efeito Estufa
- GAUSSIAN 09W – Software de química computacional
- H<sub>2</sub>S – Sulfeto de hidrogênio
- HCN – Cianeto de hidrogênio
- IEA – International Energy Agency
- IPCC – Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
- ISO – International Organization for Standardization
- kcal/mol – Quilocalorias por mol (unidade de energia de afinidade)
- LANL2DZ – Conjunto de base para elementos pesados em cálculos DFT
- LGA – Algoritmo Genético Lamarckiano
- MPc – Ftalocianina Metálica
- NH<sub>3</sub> – Amônia
- NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration
- N<sub>2</sub>O – Óxido nitroso
- ODS – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
- OH – Hidroxila
- ONU – Organização das Nações Unidas
- Pc – Ftalocianina sem metal central

ppm – Partes por milhão

TiPc – Ftalocianina de Titânio

UFF – Universal Force Field (campo de força usado em simulações)

UNEP – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

UNFCCC – Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima

WCED – Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento

WHO – Organização Mundial da Saúde (World Health Organization)

ZnPc – Ftalocianina de Zinco

# CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

## 1.1 - MOTIVAÇÃO

O aumento contínuo das emissões de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) intensifica o efeito estufa, agravando o aquecimento global, as mudanças climáticas e provocando sérias consequências econômicas (MELO et al., 2024). Ao mesmo tempo, a qualidade do ar impacta diretamente a saúde humana e o meio ambiente.

Nas grandes cidades, a poluição atmosférica causada por gases tóxicos como monóxido de carbono (CO), cianeto de hidrogênio (HCN), amônia (NH<sub>3</sub>), benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) está associada a doenças respiratórias e cardiovasculares, afetando a qualidade de vida e a economia local (NEVES e RESENDE, 2024).

Diante desses desafios, torna-se necessário desenvolver soluções que melhorem a qualidade do ar e reduzam as concentrações de poluentes (INTERGOVERNMENTAL, 2021). Tecnologias como filtros de carvão ativado e captura de CO<sub>2</sub> com aminas já são aplicadas, mas nem sempre são sustentáveis ou eficazes. Os filtros de carvão ativado, por exemplo, apresentam eficiência limitada na remoção de certos gases como CO<sub>2</sub> e óxidos de nitrogênio, além de possuírem capacidade de adsorção restrita e necessitarem de regeneração energética intensiva. Já os processos baseados em aminas, embora eficazes na captura de CO<sub>2</sub>, envolvem altos custos energéticos para regeneração, riscos de degradação química e formação de subprodutos tóxicos ou corrosivos, além de potenciais impactos ambientais relacionados à sua produção e descarte. Tais limitações motivam a busca por alternativas mais seletivas, eficientes e ambientalmente sustentáveis.

As ftalocianinas (Pc) surgem como alternativa promissora por apresentarem estrutura molecular capaz de adsorver seletivamente tanto o CO<sub>2</sub> quanto outros gases tóxicos (GUO et al., 2020). Esses compostos podem revolucionar os processos de purificação do ar em diferentes escalas.

Para avaliar seu potencial, utiliza-se a modelagem e a docagem molecular (DOC), que simulam interações entre as Pc e moléculas poluentes. Essas técnicas permitem prever a eficiência das Pc como adsorvedoras, auxiliando no desenvolvimento de materiais mais eficazes e sustentáveis (GUO et al., 2020).

Em 2022, as concentrações médias de CO<sub>2</sub> atingiram 420 ppm, 150% acima dos níveis pré-industriais de 1750, refletindo o aumento contínuo das emissões de gases de efeito

estufa (NOAA, 2023). Esse cenário evidencia a urgência de soluções inovadoras para mitigação climática.

Desde a Revolução Industrial, a emissão de gases poluentes tornou-se um problema ambiental crítico. Em 1997, países desenvolvidos assinaram o Protocolo de Kyoto para reduzir a liberação de compostos tóxicos, como organofosforados, metais pesados e cinzas (JAYARAJ et al., 2016).

Apesar disso, a emissão de gases tóxicos persiste. O Acordo de Paris estabeleceu metas de redução das emissões, com o objetivo de limitar o aquecimento global a 2 °C, preferencialmente 1,5 °C, em relação aos níveis pré-industriais, com revisões periódicas a cada cinco anos (IPCC, 2018).

A necessidade de conter os efeitos dos gases de efeito estufa (GEE) e de poluentes tem impulsionado pesquisas científicas para criar soluções tecnológicas sustentáveis. A ciência tem papel central na melhoria da qualidade de vida, inclusive na área ambiental.

A modelagem computacional é uma ferramenta importante para estudar propriedades eletrônicas e prever interações moleculares. A DOC, por sua vez, identifica como uma molécula menor (gás) se encaixa em outra maior (adsorvedor), permitindo simulações eficientes (COSTA, 2023).

As Pc são compostos macrocíclicos com estrutura plana e fórmula  $C_{32}H_{16}N_8$ . Seus átomos de nitrogênio coordenam com metais, originando as ftalocianinas metálicas (MPc), que apresentam alta estabilidade térmica e química, além de propriedades ópticas e eletrônicas (LEZNOFF; LEVER, 1989).

Essas características tornam as MPc úteis como catalisadores homogêneos e heterogêneos em diversos processos industriais e ambientais (SANTOS, 2022; OLIVEIRA, 2023). No contexto ambiental, seu uso visa conter as emissões de gases nocivos com foco na sustentabilidade.

A substituição ou complementação de tecnologias atuais por materiais como as ftalocianinas pode permitir que atividades humanas continuem sem causar impactos ambientais severos. Isso representa um avanço em direção ao equilíbrio entre desenvolvimento e preservação ambiental.

## **1.2 – OBJETIVOS**

### 1.2.1 - OBJETIVOS GERAIS

Determinar, por meio de DOC, o ligante metálico mais eficiente a ser adicionado a Pc para capturar e eliminar os gases e líquidos poluentes e atenuar a degradação ambiental causada pelas emissões daquelas substâncias.

### 1.2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Realizar simulações computacionais para avaliar a eficiência de ftalocianinas metálicas (MPc) e não metálicas (Pc) na captura e eliminação de moléculas gasosas e líquidas selecionadas.
2. Determinar as interações físico-químicas e as afinidades de adsorção entre as moléculas-alvo e as Pc e MPc.
3. Identificar as Pc e MPc mais eficazes na adsorção e retenção de cada molécula poluente.
4. Fornecer dados teóricos para o desenvolvimento de filtros e materiais para purificação de ar, considerando a relação custo-benefício e aplicabilidade em controle de emissões.

## **1.3 - CONTRIBUIÇÃO DA TESE**

As MPc e Pc são promissoras para a captura e eliminação de gases de efeito estufa e poluentes, como CO<sub>2</sub>, monóxido de carbono (Co), Benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), amônia (NH<sub>3</sub>), ácido cianídrico ou cianeto de hidrogênio (HCN) e sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S) devido às suas propriedades. São amplamente utilizadas em processos de remediação ambiental, pois podem adsorver e decompor moléculas de gases poluentes através de interações químicas e fotocatalíticas (VAN DER PAAL *et al.*, 2020).

Assim, o uso das MPc ou não na captura e eliminação das moléculas dos gases e líquido poluentes pode contribuir na busca pela sustentabilidade nas esferas social e ambiental devido a redução dos impactos ambientais causados pelas atividades humanas (VAN DER PAAL *et al.*, 2020). Além disso, neste trabalho, busca-se abordar as propriedades das moléculas de interesse ambiental para o uso como catalisador, tanto para atenuar as emissões, como também para acrescentar, no âmbito acadêmico, alternativas de novos materiais para a solução do problema.

## **1.4 - ORGANIZAÇÃO DA TESE**

O Capítulo 1 trata da motivação para utilização das ftalocianinas metálicas ou não visando a redução dos impactos ambientais devido as emissões de gases do efeito estufa e poluentes sólidos e líquidos e a promoção da sustentabilidade social e ambiental. O objetivo geral do trabalho é apresentado, assim como os objetivos específicos. Destaca-se, ainda, a contribuição da tese no emprego das ftalocianinas de titânio como um novo produto para adsorção das substâncias estudadas.

O Capítulo 2 aborda o estado da arte no âmbito das pesquisas e estudos relacionados a captura e eliminação dos gases do efeito estufa e poluentes. São discutidos o início do problema, as principais causas da produção dos gases, os desafios e os impactos ambientais. São examinados os métodos utilizados e os resultados obtidos. Por fim, são discutidos a eficiência no emprego das ftalocianinas metálicas ou não no resgate e remoção dos gases.

O Capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada na concepção, caracterização estrutural e físico-química, simulação computacional para determinar como as ftalocianinas interagem com as diferentes moléculas de gases e líquidas investigadas e, com isso, determinar a afinidade energética entre as ftalocianinas metálicas ou não e as substâncias investigadas, identificando os sítios de ligações preferenciais e os possíveis mecanismos de adsorção.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos e as discussões realizadas com base nas energias de afinidades, distâncias mínimas de acoplamento, os tipos de interações conseguidas com a ftalocianinas metálicas ou não e os gases alvos, a eficiência de cada interação na captura das moléculas tóxicas e a eficiência conseguida com a inserção do metal.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões e sugestões do estudo realizado e no Apêndice B encontram-se as imagens das duas primeiras páginas da revista Observatorio de la Economía Latinoamericana (OLEL, [Study of metal phthalocyanines in the adsorption of greenhouse gases and pollutants using molecular docking | OBSERVATÓRIO DE LA ECONOMÍA LATINOAMERICANA](#)), na qual foi publicado o artigo resultante deste trabalho.

## **CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 - FONTES DE GASES DO EFEITO ESTUFA E EFEITOS NOCIVOS**

O efeito estufa é um processo natural que ocorre na atmosfera da Terra, no qual gases como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e vapor d'água retêm parte do calor irradiado pelo Sol, ajudando a manter a temperatura do planeta estável e propícia à vida. Esse fenômeno acontece quando a energia solar atinge a Terra na forma de luz e radiação, atravessando a atmosfera. Parte dessa energia é absorvida pela superfície, aquecendo-a, enquanto outra parte é refletida de volta para o espaço. Os gases de efeito estufa capturam parte dessa radiação refletida e reemitem o calor em várias direções, incluindo de volta para a Terra, mantendo o planeta aquecido (IPCC, 2021).

O conceito de efeito estufa foi primeiramente proposto pelo físico francês Joseph Fourier (FOURIER, 1824), propondo que a atmosfera terrestre poderia agir como um "isolante", mantendo o calor no planeta. Fourier usou analogias com uma estufa de plantas, onde o vidro (atmosfera) permite a entrada de luz solar, mas impede a fuga do calor. Ele foi o primeiro a considerar que a atmosfera desempenha um papel crucial no equilíbrio térmico da Terra, embora não tenha identificado os gases específicos envolvidos nesse processo. Fourier era um cientista irlandês que descobriu que certos gases, como o ( $\text{CO}_2$ ) e o vapor d'água, eram capazes de absorver radiação infravermelha. Essa descoberta foi crucial, pois demonstrou que alguns gases presentes na atmosfera poderiam reter calor e, assim, contribuir para o aquecimento do planeta. Ele foi o primeiro a sugerir que alterações nos níveis de  $\text{CO}_2$  na atmosfera poderiam impactar diretamente o clima da Terra (TYNDALL, 1861).

Em 1896, realizou-se os primeiros cálculos quantitativos sobre o efeito estufa. Este previu que o aumento na concentração de dióxido de carbono na atmosfera poderia levar a um aumento na temperatura global. Ficou demonstrado que uma duplicação da concentração de  $\text{CO}_2$  poderia causar um aquecimento de até  $5^\circ\text{C}$  na Terra. Esse foi um marco importante para a compreensão do impacto das atividades humanas no clima (ARRHENIUS, 1896).

A partir da Revolução Industrial, final do século XVIII e início do século XIX, começou o aumento das emissões dos gases do efeito estufa por causa da invenção da máquina a vapor e do começo da industrialização, como as têxteis e siderúrgicas. Isso aumentou o consumo de carvão, combustível fóssil rico em  $\text{CO}_2$ . O uso de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) se expandiu para transportes, como locomotivas a vapor e, posteriormente, automóveis, liberando mais  $\text{CO}_2$  para a atmosfera.

O engenheiro britânico Guy Stewart Callendar foi o primeiro a mostrar que o aumento das emissões de  $\text{CO}_2$  com o uso crescente de combustíveis fósseis gerava o aumento das temperaturas globais. Em 1938, ele apresentou evidências de que o aumento do  $\text{CO}_2$

atmosférico estava causando um aquecimento mensurável na Terra. Suas observações forneceram os primeiros dados quantitativos que associavam diretamente a atividade humana com as mudanças climáticas (CALLENDAR, 1938).

No século XX houve um crescimento por energia devido à expansão das indústrias, dos transportes e à eletrificação em massa e, com isso, o petróleo e o gás natural se tornaram as principais fontes de energia. Neste século também houve aumento da emissão de gás metano e óxido nitroso em função do crescimento da pecuária e da agricultura intensiva. No século atual acontece um aumento extraordinário no uso de energia e recursos naturais devido à globalização e ao crescimento econômico dos países em desenvolvimento, fazendo com que China, Índia e Brasil se tornem grandes emissores de gases do efeito estufa e gases poluentes (IEA, 2020).

O cientista americano Charles David Keeling elaborou uma técnica precisa para estimar os níveis de dióxido de carbono na atmosfera. Em 1958, ele começou a monitorar o CO<sub>2</sub> na Estação Mauna Loa, no Havaí, e documentou o aumento constante das concentrações atmosféricas desse gás ao longo do tempo. A curva de Keeling tornou-se uma evidência fundamental para o monitoramento contínuo das emissões de CO<sub>2</sub> e seu impacto no clima global (KEELING, 1960).

Com o aumento da preocupação global sobre o aquecimento da Terra, em 1988, foi criado o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), que desde então tem desempenhado um papel vital na síntese e avaliação do conhecimento científico sobre o efeito estufa e as mudanças climáticas. Os relatórios do IPCC têm projetado um aumento significativo das temperaturas globais, caso as emissões de gases de efeito estufa continuem a crescer (IPCC, 1988).

Antes da Revolução Industrial, a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera era de aproximadamente 280 ppm. Em 2023, a concentração ultrapassou 420 ppm, sendo a maior registrada nos últimos 800 mil anos (IPCC, 2021; NOAA, 2023). Isso é um indicativo direto do impacto das atividades humanas nas emissões de gases de efeito estufa devido a queima de combustíveis fósseis e à industrialização, com consequências ambientais significativas representadas no cenário do aumento das temperaturas globais, eventos extremos como ondas de calor e seca, derretimento das calotas polares e glaciares, elevação do nível do mar, mudanças climáticas, impacto na biodiversidade, segurança alimentar e saúde humana.

A busca por soluções para mitigar o efeito estufa e suas consequências nas mudanças climáticas tem sido um esforço multidisciplinar, envolvendo diferentes áreas do conhecimento ao longo dos anos. A Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente

Humano, realizada em Estocolmo em 1972, foi um marco importante para alertar o mundo sobre os impactos ambientais das atividades humanas. Um dos primeiros estudos que propôs a necessidade de limitar as emissões foi o relatório *The Limits to Growth*, que discutia os limites do crescimento econômico baseado em recursos finitos e a necessidade de repensar o uso de energia e recursos naturais (MEADOWS *et al.*, 1972).

O estudo intitulado "Nosso Futuro Comum", trouxe à tona o conceito de desenvolvimento sustentável, propondo uma estratégia para crescimento econômico com menos impacto ambiental. Ele destacou a importância da eficiência energética e do uso de tecnologias limpas para reduzir as emissões de gases de efeito estufa, sendo uma base crucial para políticas energéticas globais (WCED, 1987). SILVA *et al.* (2015) mostraram que as energias renováveis são sustentáveis, limpas e minimizam impactos significativos no ecossistema.

O Protocolo de Kyoto, firmado em 1997, foi o primeiro tratado internacional a impor metas obrigatórias para a redução de emissões de gases de efeito estufa nos países desenvolvidos. O protocolo estabeleceu mecanismos como o comércio de emissões e o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), que permitia que países em desenvolvimento implementassem projetos de redução de emissões com apoio financeiro dos países desenvolvidos (UNFCCC, 1997).

Desde 2005, o desenvolvimento de tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS) ganhou destaque como uma possível solução para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> provenientes da queima de combustíveis fósseis. Estudos, como o realizado pela International Energy Agency (IEA), mostraram que essas tecnologias poderiam capturar até 90% das emissões de CO<sub>2</sub> de grandes instalações industriais e de geração de energia, armazenando o gás em formações geológicas profundas (IEA, 2005).

O Acordo de Paris, firmado em 2015, representa o compromisso global de manter o aumento da temperatura média global bem abaixo de 2°C em relação aos níveis pré-industriais, com esforços para limitar esse aumento a 1,5°C. Um dos principais enfoques do acordo foi a transição para energias renováveis, como a solar e a eólica, que tiveram uma rápida expansão devido à redução dos custos de tecnologia e ao aumento do investimento mundial (UNFCCC, 2015).

O branqueamento dos corais é um fenômeno preocupante que afeta os ecossistemas marinhos em escala global. Esse processo ocorre quando os corais, sob condições de estresse, expulsam as zooxantelas, microalgas simbióticas que vivem em seus tecidos e lhes fornecem nutrientes e coloração. A ausência dessas algas deixa os corais translúcidos,

expondo seu esqueleto calcário branco. Embora possam sobreviver por um curto período sem as zooxantelas, a permanência desse estado pode levar à morte do coral.

As principais causas do branqueamento estão associadas a mudanças ambientais, sendo o aumento da temperatura da água do mar um fator crítico. Segundo o relatório do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP, 2020), ondas de calor marinho associadas ao aquecimento global intensificaram a ocorrência de branqueamento nos últimos anos. Outros fatores, como poluição, sedimentação, acidificação dos oceanos e atividades humanas, como a pesca predatória, também contribuem para esse processo.

Outro problema relacionado ao efeito estufa é a chuva ácida, fenômeno ambiental causado principalmente pela emissão de poluentes atmosféricos que reagem com a água presente na atmosfera, resultando na formação de ácidos. Os principais responsáveis pela geração de chuva ácida são os óxidos de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), liberados por atividades humanas, como a queima de combustíveis fósseis em indústrias, veículos automotores e usinas termoeletricas (SILVA, 2020).

Ao serem emitidos, esses gases reagem com o vapor d'água, oxigênio e outras substâncias químicas presentes na atmosfera, formando ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Essas substâncias, ao se precipitarem na forma de chuva, granizo ou neve, alteram o pH da água, tornando-a mais ácida. Um pH normal para a água da chuva é em torno de 5,6, mas na presença de poluentes ácidos, esse valor pode ser significativamente reduzido (SILVA, 2020).

As consequências da chuva ácida são diversas e afetam tanto o meio ambiente quanto as atividades humanas. No meio ambiente, a chuva ácida pode causar a acidificação de corpos d'água, como rios e lagos, prejudicando a vida aquática (SOUZA, 2020). Também afeta a fertilidade dos solos, uma vez que promove a lixiviação de nutrientes essenciais às plantas, como cálcio e magnésio, e libera metais tóxicos, como alumínio. Além disso, pode danificar florestas, especialmente em áreas de alta altitude, onde as árvores são constantemente expostas a neblinas ácidas.

No âmbito urbano, a chuva ácida acelera a corrosão de estruturas metálicas e o desgaste de monumentos e edifícios, especialmente aqueles feitos de calcário e mármore, materiais sensíveis à acidez. Isso representa custos elevados com manutenção e restauração de patrimônios históricos e infraestrutura (SILVA, 2020).

Ultimamente, a ciência tem destacado as soluções baseadas na natureza como ferramentas essenciais para mitigar o efeito estufa. Essas soluções envolvem a restauração de ecossistemas naturais, como florestas e áreas úmidas, que podem capturar e armazenar

grandes quantidades de carbono. O estudo trouxe uma visão mais abrangente sobre a importância da proteção e restauração dos ecossistemas naturais, considerando essas ações como uma parte crítica da estratégia global para combater as mudanças climáticas (IPCC, 2021).

## **2.2 - FTALOCIANINAS NA CAPTURA E ARMAZENAMENTO DOS LÍQUIDOS E GASES DO EFEITO ESTUFA E POLUENTES**

A captura e eliminação de gases de efeito estufa, especialmente o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), e gases e líquidos tóxicos envolve uma série de técnicas e tecnologias. Essas técnicas representam uma combinação de soluções tecnológicas e naturais para reduzir as concentrações de gases de efeito estufa e poluentes na atmosfera. Enquanto algumas tecnologias, como Captura e Armazenamento de Carbono (CCS) e Bioenergia com Captura e Armazenamento de Carbono (BECCS), estão sendo implementadas em grande escala, outras, como a Captura Direta do Ar (DAC) e a conversão de CO<sub>2</sub> em produtos, ainda estão em estágios iniciais de desenvolvimento (SMITH, 2020; JONES, 2021).

A técnica de DAC remove CO<sub>2</sub> diretamente do ar atmosférico. Isso é feito por dispositivos que utilizam filtros químicos que reagem com o CO<sub>2</sub> presente no ar, capturando-o e separando-o dos outros componentes atmosféricos. Após a captura do CO<sub>2</sub>, ele pode ser armazenado geologicamente ou reutilizado em processos industriais. Por conta disso, a DAC é cara e consome muita energia, o que limita sua implementação em larga escala (SOUZA, 2022; FERREIRA, 2023).

A técnica de CCS é uma das soluções mais desenvolvidas para capturar CO<sub>2</sub> diretamente na fonte de emissão, como usinas de energia e indústrias, antes que ele seja liberado na atmosfera. Esse processo envolve três etapas principais: o CO<sub>2</sub> é separado dos gases residuais utilizando processos de captura pré-combustão, pós-combustão ou oxidação; o CO<sub>2</sub> capturado é comprimido e transportado por gasodutos ou navios até o local de armazenamento; e, por fim, o CO<sub>2</sub> é armazenado em formações geológicas profundas, como aquíferos salinos ou campos de petróleo e gás esgotados, onde pode ser confinado por milhares de anos (SANTOS *et al.*, 2022; COSTA, 2021).

O uso de ftalocianinas (Pc) e outros catalisadores químicos em processos de captura de CO<sub>2</sub> é uma área emergente. Ftalocianinas são compostos orgânicos que podem adsorver CO<sub>2</sub> seletivamente e catalisar reações que convertem CO<sub>2</sub> em outros produtos químicos. Esse

método é promissor para reduzir as emissões de gases de efeito estufa, especialmente em processos industriais (SANTOS, 2022; OLIVEIRA, 2020).

As Pc são compostos orgânicos macrocíclicos, altamente conjugados, formados por quatro unidades de isoindol conectadas por nitrogênio. A alternância de ligações simples e duplas permite a delocalização de elétrons no sistema. O isoindol é um composto heterocíclico que combina características de um ciclo de benzeno e um anel de pirrol, composto por quatro átomos de carbono e um de nitrogênio em um anel pentagonal. Na Figura 2.1 a, constam todos esses elementos (MILLER, 2010).

No centro do anel macrocíclico pode ser inserido um átomo de metal, formando uma ftalocianina metalada ou metálica (MPc), Figura 2.1 b. Os metais mais comuns usados na formação dessas ftalocianinas são cobalto (Co), ferro (Fe), zinco (Zn) e cobre (Cu). Dependendo do metal central, as propriedades das ftalocianinas, como cor, estabilidade térmica e capacidade catalítica, podem variar.

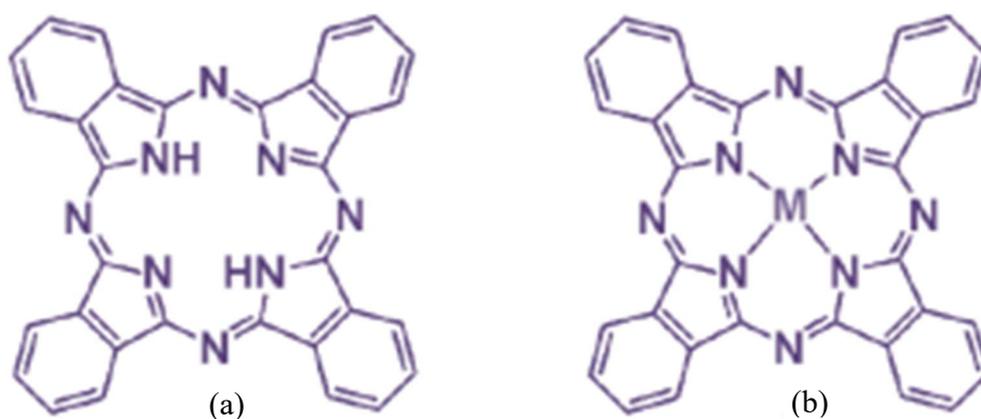


Figura 2.1: a) Molécula de ftalocianina com fórmula geral  $C_{32}H_{18}N_4$ . b) Ftalocianina geral metálica com o metal representado por M.

As propriedades físicas e químicas das ftalocianinas são descritas como: Estabilidade térmica e química; as ftalocianinas são extremamente estáveis sob condições de alta temperatura e exposição à luz, o que as torna adequadas para aplicações industriais e de alta demanda energética. Absorção de luz: Elas possuem fortes propriedades de absorção de luz na região visível, o que as torna úteis em dispositivos fotovoltaicos e em processos de fotocatalise. Em relação à atividade catalítica, as ftalocianinas metaladas, em particular, são eficazes como catalisadores em várias reações químicas, incluindo a redução de oxigênio e a captura e conversão de  $CO_2$  (SANTOS; OLIVEIRA, 2022; ALMEIDA *et al.*, 2023).

As primeiras pesquisas sobre ftalocianinas focaram nas suas propriedades eletrocatalíticas, especialmente sua capacidade de promover reações redox (óxido-redução). Estudos realizados nos anos 1970 e 1980 mostraram que ftalocianinas metaladas podem ser eficazes em reações eletroquímicas, sugerindo seu uso potencial em dispositivos de captura de carbono e em células de combustível (LEVER, 1990).

No início dos anos 2000, estudos começaram a focar no uso de ftalocianinas como catalisadores para a captura e conversão de CO<sub>2</sub>. Ftalocianinas contendo metais de transição demonstraram ser eficazes em processos de adsorção seletiva de CO<sub>2</sub> e na conversão do gás em produtos úteis, como metanol, sob certas condições de temperatura e pressão (KIMURA *et al.*, 2010). A capacidade dessas moléculas de formar complexos com metais e promover reações químicas seletivas as tornou adequadas para essa aplicação.

Adsorção é o fenômeno no qual átomos, íons ou moléculas se fixam à superfície de um sólido ou líquido devido a interações intermoleculares. No caso das ftalocianinas, essas interações podem ser físicas (forças de van der Waals) ou químicas (ligações covalentes ou iônicas). A adsorção pode ser gasosa, quando as moléculas de um gás se fixam a superfície do aderente sólido ou líquido; líquida, neste caso o adsorvato está no estado líquido e adere a uma superfície sólida, ou sólida, quando um sólido se adere a superfície de um outro sólido (ATKINS; JONES, 2012).

A superfície do material adsorvente (ftalocianinas) contém locais específicos chamados sítios ativos, onde a adsorção é mais favorável. Esses sítios podem ser formados por átomos ou grupos funcionais que promovem a adesão do adsorvato. A adsorção pode ser física (fisissorção), na qual as interações são fracas e quase sempre reversíveis. Na adsorção química (quimissorção) as interações são bem mais fortes e ocorre uma transformação no adsorvato ao se ligar à superfície do adsorvente e geralmente são irreversíveis (ATKINS; JONES, 2012).

A ligação entre a Pc e o metal central é formada através de uma coordenação entre os átomos de nitrogênio presentes na estrutura macrocíclica da ftalocianina e o metal, geralmente um metal de transição. Esse metal central fica coordenado no núcleo da molécula, onde quatro átomos de nitrogênio do anel da ftalocianina se ligam ao átomo de metal, estabilizando-o no centro da estrutura planar. O metal, que pode ser um átomo de transição como cobre (Cu), ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) ou zinco (Zn), tem orbitais vazios disponíveis para aceitar os pares de elétrons dos átomos de nitrogênio da ftalocianina (ATKINS; JONES, 2012).

Os átomos de nitrogênio agem como ligantes, doando seus pares de elétrons para formar uma ligação de coordenação com o metal central. Essa ligação ocorre através da doação de elétrons dos nitrogênios ao metal, que pode estar em diferentes estados de oxidação. A ligação de coordenação entre a ftalocianina e o metal é bastante estável devido à simetria e conjugação do anel da ftalocianina, que distribui eficientemente as cargas e os elétrons ao redor da estrutura. A estabilidade é uma das razões pelas quais as ftalocianinas metaladas são muito utilizadas em aplicações industriais, como catalisadores e na captura de gases (SOUZA, 2019; CARVALHO, 2022).

Mais recentemente, a pesquisa sobre adsorção de CO<sub>2</sub> usando ftalocianinas avançou para o desenvolvimento de materiais porosos baseados nesses compostos. Em 2015, estudos relataram que ftalocianinas metálicas, quando incorporadas em estruturas de materiais, como MOFs (Metal-Organic Frameworks), apresentavam um aumento significativo na capacidade de captura de CO<sub>2</sub> devido à sua alta área de superfície e seletividade (SONG *et al.*, 2015). Além disso, essas estruturas são promissoras para captura de carbono em condições de baixa pressão, como em emissões industriais.

A partir de 2020, as ftalocianinas começaram a ser investigadas em processos de conversão de CO<sub>2</sub> em produtos químicos valiosos, como combustíveis sintéticos. Pesquisas recentes demonstraram que ftalocianinas podem catalisar a redução de CO<sub>2</sub> para formar metanol, que pode ser usado como combustível limpo, em reações fotoeletroquímicas (ZHAO *et al.*, 2021). Essas investigações abrem novas perspectivas para o uso dessas moléculas em tecnologias de economia circular, onde o CO<sub>2</sub> é capturado e reutilizado.

Os estudos sobre ftalocianinas continuam a evoluir, e há um interesse crescente em integrá-las em tecnologias de captura de carbono mais amplas. Pesquisas estão explorando maneiras de melhorar a eficiência das ftalocianinas por meio da modificação de sua estrutura química e da incorporação de diferentes metais em sua composição, aumentando sua seletividade e capacidade de captura (SILVA; ALMEIDA, 2022; OLIVEIRA, 2023). Além disso, novas áreas de aplicação, como o desenvolvimento de sensores de CO<sub>2</sub> e membranas permeáveis, estão surgindo como campos promissores para a utilização dessas moléculas (GONÇALVES, 2023).

Nos últimos anos, diversas técnicas têm sido desenvolvidas e aprimoradas para a captura e eliminação de gases tóxicos e poluentes, como monóxido de carbono (CO), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), cianeto de hidrogênio (HCN), amônia (NH<sub>3</sub>) e benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). O avanço começou com abordagens rudimentares de adsorção e decomposição térmica para

métodos mais avançados que utilizam catalisadores inovadores, materiais porosos e técnicas computacionais (SOUZA, 2022; LIMA *et al.*, 2021).

Desde o início do século XX, a eliminação do monóxido de carbono (CO), principalmente de emissões veiculares e industriais, tem sido alvo de várias pesquisas. A técnica de catalisadores de metais nobres como a platina (Pt) e o paládio (Pd) foi introduzida na década de 1970 como uma maneira eficiente de oxidar o CO em CO<sub>2</sub> em conversores catalíticos de automóveis com eficiência (HEGDE *et al.*, 1978). A partir de 2000, foram desenvolvidos catalisadores de óxidos de metais (como óxidos de cobre e manganês) ofertando uma alternativa mais barata aos catalisadores de metais nobres e melhorando a eficiência em baixas temperaturas (KROPP;HE, 2002).

A captura de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), principalmente em indústrias de gás natural e refinarias de petróleo, tem sido estudada desde o início do século XX, com a introdução de processos de adsorção e reações químicas para eliminar esse gás tóxico. Na década de 1930, foi desenvolvido o processo Claus para converter o H<sub>2</sub>S em enxofre elementar, sendo uma técnica muito utilizada até hoje (CLAUS, 1935). No período de 1980 a 1990, foram adotados adsorventes sólidos, como óxido de zinco (ZnO), para a remoção de H<sub>2</sub>S em correntes de gás de síntese e gás natural. Esses materiais são capazes de reagir com H<sub>2</sub>S formando sulfetos de zinco, facilitando sua captura (WESTMORELAND, 1985). Na década de 2000, foram introduzidos os materiais porosos como zeólitas e metal-organic frameworks (MOFs) que aumentaram a eficiência na captura de H<sub>2</sub>S (ZENG *et al.*, 2004).

O cianeto de hidrogênio (HCN) é um gás altamente tóxico e sua eliminação é crucial em indústrias químicas e processos metalúrgicos. O desenvolvimento de técnicas de adsorção e decomposição catalítica tem sido foco de estudo desde meados do século XX. Por exemplo na década de 1950, a decomposição térmica foi utilizada como uma técnica rudimentar para a destruição de HCN, transformando-o em produtos menos tóxicos, como CO e amônia (WOLF, 1954). Na década de 2000, a introdução de técnicas mais eficientes, como o uso de catalisadores de óxidos de metais e fotocatalise usando dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), mostraram-se promissoras para a decomposição de HCN a temperaturas mais baixas (ZHAO *et al.*, 2006).

A captura de amônia (NH<sub>3</sub>), notadamente em indústria de fertilizantes e na gestão de emissões de resíduos industriais, tem sido alvo de avanços em adsorventes sólidos e processos catalíticos. Nos anos 1970, foi introduzido o uso de leitos de carvão ativado para a captura de amônia, aproveitando a alta área superficial do carvão para adsorver grandes quantidades do gás (BRUNAUER & EMETT, 1972). A partir de 2010, começou-se o uso

de catalisadores à base de zeólitas para promover a conversão de  $\text{NH}_3$  em nitrogênio molecular ( $\text{N}_2$ ) através de reações de oxidação catalítica, aumentando a eficiência de remoção em processos de tratamento de gás de escape (SÚRDEJ *et al.*, 2011).

A amônia ( $\text{NH}_3$ ) é um dos principais poluentes que contribuem para a acidificação do solo e de corpos d'água pois faz parte da composição de fertilizantes e é emitida para a atmosfera a partir da formação de partículas finas, denominadas de  $\text{PM}_{2.5}$ , e poluentes. Segundo estudos de DÖLL *et al.* (2022), a deposição atmosférica de amônia resulta na formação de compostos ácidos que podem aumentar a acidez do solo e comprometer ecossistemas. Os autores ressaltam a necessidade de estratégias de manejo para mitigar os efeitos da amônia e proteger os ecossistemas vulneráveis (DÖLL *et al.*, 2022).

Conforme estudo realizado por GU *et al.* (2021), a emissão da amônia está associada a diversas fontes, incluindo a agricultura, a indústria e o tratamento de águas residuais. Além disso, os autores também discutem estratégias para mitigar as emissões de amônia e melhorar a qualidade do ar, como processos biológicos e tecnologias de captura química.

O benzeno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) é um líquido incolor, muito inflamável, pertencente à classe dos hidrocarbonetos aromáticos, amplamente encontrado em emissões industriais e atmosféricas. Sua captura tem sido intensamente estudada desde a metade do século XX, com várias técnicas adsorptivas e catalíticas sendo desenvolvidas. No período de 1950 a 1960, foi amplamente utilizada a adsorção em carvão ativado com o intuito de remover compostos orgânicos voláteis, incluindo o benzeno. Esta foi uma das primeiras abordagens bem-sucedidas (FRANK, 1964).

Nos anos 2000, aconteceu o aparecimento de novos materiais adsorventes, como zeólitas e MOFs, a eficiência de captura de benzeno foi amplamente aprimorada, permitindo a remoção em baixas concentrações (ZHANG *et al.*, 2006). A partir de 2010, com a utilização da fotocatalise com catalisadores à base de  $\text{TiO}_2$ , houve um grande avanço na eliminação de  $\text{C}_6\text{H}_6$  através de processos de degradação foto-oxidativa (LEGRINI *et al.*, 2012).

Embora o benzeno não seja um gás do efeito estufa, ele faz parte dos compostos orgânicos voláteis (COVs), substâncias que evaporam à temperatura ambiente e contribuem para a formação de smog fotoquímico. Esse fenômeno se caracteriza por uma névoa acinzentada ou amarronzada, resultado de reações químicas com a luz solar, que produzem ozônio troposférico ( $\text{O}_3$ ) (SOUZA & ALMEIDA, 2019). Este foi o motivo da inclusão dele entre os gases poluentes, além de exemplificar a adsorção entre uma superfície sólida e um adsorvato líquido.

Tabela 2.1: Contribuições e consequências dos gases estudados.

Moléculas	Contribuição para o efeito	Consequências	Referências Bibliográficas
CO <sub>2</sub>	Principal gás de efeito estufa antropogênico. Acumula-se na atmosfera.	Aumento da temperatura global, derretimento de geleiras, eventos climáticos extremos.	ARRHENIUS, 1896; CALLENDAR, 1938; ALMEIDA, 2022.
CO	Contribui indiretamente ao efeito estufa ao reagir com radicais hidroxila, para remover o metano (CH <sub>4</sub> ).	Redução da oxigenação do sangue, formação de ozônio troposférico.	ALMEIDA, 2023; ATKINS; DE PAULA, 2014.
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Contribui pouco diretamente para o efeito estufa, mas forma ozônio troposférico.	Altamente tóxico e cancerígeno; causa danos ao sistema nervoso central.	AKTAR; SENGUPTA; CHOWDHURY, 2009.
H <sub>2</sub> S	Contribuição para o efeito estufa é pequena, mas afeta a química atmosférica.	Baixas concentrações; pode causar morte celular e asfixia.	BEAUCHAMP et al., 1984; CHEN; HE; ZHOU, 2015.
HCN	Gás pouco abundante; não contribui muito para o efeito estufa.	Altamente tóxico; interfere na respiração celular.	ATSDR, 2006; ALMEIDA; RIBEIRO, 2021.
NH <sub>3</sub>	Não é um gás de efeito estufa clássico, mas reage formando aerossóis secundários que afetam o balanço radiativo da Terra.	Irritação respiratória, formação de partículas finas e eutrofização de ecossistemas.	ANEJA; SCHLESINGER; ERISMAN, 2009.

Fonte: Elaborada pelo autor.

## CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA

### 3.1 - SELEÇÃO DAS MOLÉCULAS PARA O ESTUDO

O metano é uma molécula quimicamente estável e a ativação de suas ligações C-H é um desafio para reações químicas. Ftalocianinas metálicas, especialmente aquelas contendo cobalto, ferro, níquel, cobre e manganês, foram investigadas como catalisadores para promover a ativação do metano. Os estudos teóricos realizados com o Gaussian 09W

permitiram entender como os orbitais metálicos interagem com o metano, facilitando a clivagem das ligações C-H.

Outro resultado importante extraído dos estudos de ftalocianinas com metano é a sua potencial aplicação em catálise, para converter metano em outros compostos, como metanol ou outros hidrocarbonetos mais complexos. A presença de um metal no núcleo da ftalocianina ativou reações de oxidação seletiva ou transformação catalítica, em condições controladas, que resultaram na conversão do metano em produtos como metanol ou formaldeídos (WANG *et al.*, 2023).

As ftalocianinas também são estudadas por sua capacidade de adsorver gás metano em suas superfícies ou cavidades. A interação entre as moléculas de metano e a estrutura da ftalocianina pode ser modelada usando métodos de química quântica, como o Gaussian 09W, para entender os mecanismos de adsorção e prever a eficiência desse processo. Os resultados indicam se a adsorção é fraca (física) ou forte (química), o que pode influenciar na aplicabilidade das ftalocianinas (SZWAJCA, 2024).

Foi com base nos estudos de reatividade, seletividade e estabilidade relatados nos parágrafos acima que foram selecionadas as ftalocianinas metálicas com diferentes formulações, para verificar o melhor catalisador na redução das emissões de gases poluentes como NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, HCN e o líquido C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

### **3.2 - PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DOS CATALISADORES**

As geometrias moleculares foram inicialmente construídas utilizando o software GaussView 5 (DENNINGTON, 2009; FRISCH *et al.*, 2009), com cada molécula sendo desenhada individualmente. Em seguida, foi utilizado o software Avogadro (HANWELL *et al.*, 2012) para a minimização preliminar da energia, aplicando o Campo de Força Universal (UFF) e o algoritmo de convergência de Descida mais Íngreme (JENSEN, 2007). Após a minimização, a otimização geométrica foi realizada utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (NETO *et al.*, 2019; MORAES *et al.*, 2020), garantindo maior precisão das estruturas moleculares.

Esses cálculos de otimização das moléculas foram feitos no software Gaussian 09W (FRISCH *et al.*, 2009), utilizando o funcional B3LYP e o conjunto de base 6-31G(d) (NETO *et al.*, 2021; MARTINS *et al.*, 2021) para moléculas orgânicas. Para as metaloftalocianinas,

que contêm metais com números atômicos mais altos, foram aplicados os conjuntos de base cc-pVDZ e LANL2DZ (DUNNING JR, 1989; ROY *et al.*, 2006).

Com as geometrias otimizadas, foram realizadas simulações de acoplamento molecular (docking) utilizando o software AutoDock Vina 1.2.0 (TROTT e OLSON, 2010). Em cada simulação, uma das seis ftalocianinas estudadas, tanto Pc quanto MPc, foi considerada como receptor. Cada uma das seis moléculas gasosas investigadas atuou como ligante. Assim, foram criadas 36 combinações receptor-ligante. As análises resultantes permitiram a identificação do tipo de interação predominante, da energia de afinidade de ligação e da distância de ligação em cada interação.

Para cada par receptor-ligante, foram gerados 20 resultados de acoplamento utilizando o AutoDock Vina 1.2.0, com base em diferentes conformações espaciais e orientações do ligante dentro da cavidade de ligação da ftalocianina. Dentre esses resultados, foi selecionado o complexo com maior afinidade de ligação, representado pela menor energia livre de ligação ( $\Delta G_{bind}$ ), expressa em quilocalorias por mol (kJ/mol). Em outras palavras, foi escolhido o valor com maior magnitude absoluta, correspondente ao complexo mais estável.

A energia de afinidade de ligação estimada pelo AutoDock Vina 1.2.0 é baseada na seguinte equação simplificada de energia livre de ligação:

$$\Delta G_{bind} = \Delta G_{vdW} + \Delta G_{elec} + \Delta G_{Hbond} + \Delta G_{tors} + \Delta G_{solv} \quad (3.1)$$

onde:

- $\Delta G_{vdW}$ : energia de interação de van der Waals;
- $\Delta G_{elec}$ : energia de interação eletrostática;
- $\Delta G_{Hbond}$ : contribuição das ligações de hidrogênio;
- $\Delta G_{tors}$ : energia torsional do ligante;
- $\Delta G_{solv}$ : energia de solvatação implícita.

As simulações de DOC foram realizadas utilizando o Algoritmo Genético Lamarckiano (LGA), implementado no AutoDock Vina 1.2.0, com o objetivo de maximizar a exploração do espaço conformacional e garantir a convergência das soluções para o estado de menor energia. Isso se baseia no princípio Lamarckiano, no qual as melhorias adquiridas durante o processo de otimização local são herdadas pelos indivíduos nas gerações subsequentes, acelerando assim a convergência (TROTT e OLSON, 2010).

## **CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 - INTERAÇÕES COM A Pc**

A ligação por  $\pi$ -doador de hidrogênio entre o CO<sub>2</sub> e a Pc, Figura 4.1a, pode ocorrer sob certas condições, embora seja uma interação incomum para o CO<sub>2</sub> porque não possui átomos de hidrogênio em sua estrutura. No seguimento a explicação de como essa ligação acontece.

O CO<sub>2</sub> é uma molécula linear formada por um átomo de carbono central ligado a dois átomos de oxigênio eletronegativos. Embora seja apolar, os oxigênios possuem pares de elétrons livres capazes de participar de interações do tipo ponte de hidrogênio. A Pc, por sua vez, é uma macromolécula aromática com um sistema  $\pi$  estendido, no qual os elétrons estão deslocalizados entre os quatro anéis isoindólicos. Essa estrutura contém grupos N–H, cujos hidrogênios podem apresentar carga parcial positiva ( $\delta^+$ ), permitindo a formação de ligações de hidrogênio com os oxigênios do CO<sub>2</sub>. Assim, as ligações  $\pi$ -doador de hidrogênio entre o CO<sub>2</sub> e a Pc ocorrem principalmente por meio da interação entre os hidrogênios da Pc e os oxigênios do CO<sub>2</sub>. Além disso, interações do tipo dipolo induzido e forças de dispersão também podem contribuir para a adsorção. Tais interações, mesmo que fracas, ajudam a estabilizar a molécula de CO<sub>2</sub> na superfície da Pc.

A energia de afinidade obtida para esta ligação foi de -1,4 kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, e a distância de 2,55 Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, cujos valores indicam a segunda maior força de ligação e a terceira menor distância entre a Pc e as moléculas testadas. Valor negativo de energia de afinidade significa que energia é liberada quando as moléculas ou átomos se aproximam e interagem, resultando em um sistema mais estável.

O CO é uma molécula linear composta por um átomo de carbono e um átomo de oxigênio. O oxigênio é o mais eletronegativo dos dois átomos, o que significa que ele carrega uma leve carga negativa parcial e possui pares de elétrons livres, tornando-o um potencial aceptor de hidrogênio.

Nos ensaios realizados, o CO apresentou ligações do tipo par solitário- $\pi$  e ponte de hidrogênio com a ftalocianina, Figura 4.1b. Essa última conexão é exatamente igual a descrita no subitem 4.1. Portanto, o oxigênio do CO (aceptor) interage com um hidrogênio da Pc (doador). Essa interação é eletrostática e muito fraca quando comparada com a ligação par solitário- $\pi$ .

A conexão par solitário- $\pi$  significa que o par de elétrons não ligantes (solitário) do átomo de oxigênio no monóxido de carbônico interage com a nuvem eletrônica  $\pi$  da molécula aromática da ftalocianina. Nesse caso, a adsorção ocorre predominantemente por interações de van der Waals, sendo essas as forças de dispersão de London (presentes em todas as moléculas) e, em menor grau, as forças dipolo-dipolo induzidas, devido ao dipolo permanente do CO induzindo uma polarização na ftalocianina.

A interação conseguida entre o CO e a ftalocianina, com uma energia de afinidade de -1 kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, caracteriza-se como par solitário- $\pi$  e ponte de hidrogênio fraca, valores consistentes com a literatura para esses tipos de ligações (FRIED

*et al.*, 2014; DESIRAJU, 2002; LIU *et al.*, 2020) e distância de 2,73 Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, destaca-se como a terceira mais fortes nos testes realizados. A interação é relativamente fraca e reversível, reforçada pela contribuição das forças de van der Waal. A distância de acoplamento é maior que as distâncias covalentes típicas (menos de 2 Å, segundo ATKINS, 2014).

O benzeno interage com a ftalocianina principalmente por meio de ligações  $\pi$ -Alquil, Figura 4.1f, que são cadeia de átomos de carbono e hidrogênio (C-H). O benzeno interage com o anel aromático da ftalocianina sem metal central através de três interações  $\pi$ -alquil. Isso significa que a nuvem de elétrons deslocalizados do benzeno está interagindo com os grupos alquil ligados ao anel aromático da ftalocianina ou com regiões específicas da estrutura (sistema  $\pi$ ), de acordo com o que ilustra a Figura 4.1f.

A simulação calculou para a energia de afinidade o valor de -2,5 kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8. Esse valor indica que essa ligação é a mais forte conseguida entre todas as moléculas ensaiadas e é consistente com interações  $\pi$ -alquil típicas entre benzeno e Pc (GRILLO *et al.*, 2018; HUNTER *et al.*, 2002; KOBAYASHI *et al.*, 2017)

A distância de 3,55 Å (Tabela A.2, Figura 4.7) obtida na interação, indica uma interação molecular fraca, porém favorável, caracterizada pela predominância de forças dispersivas (London) sobre contribuições eletrostáticas ou de sobreposição orbital. Essa distância é consistente com sistemas aromáticos similares, onde arranjos paralelos deslocados tipicamente exibem distâncias na faixa de 3,4–3,8 Å (GRILLO *et al.*, 2019; SHERRILL *et al.*, 2009), conforme ilustrado na Figura 4.1f. A ausência de forte atração eletrostática justifica a maior separação entre os planos moleculares, mantendo a estabilidade via interações de van der Waals.

A amônia, por ser uma molécula polar com pares de elétrons livres no nitrogênio (elétrons não compartilhados ou par solitário), que interagem com os átomos de nitrogênio dos grupos aromáticos da ftalocianina (grupo isoindol) que possuem elétrons  $\pi$  (deslocalizados) nos anéis conjugados, Figura 4.1c. Quando a amônia se aproxima da Pc, o par de elétrons não ligantes no nitrogênio pode se sobrepor aos orbitais  $\pi$  da ftalocianina, resultando em uma interação  $\pi$ -par solitário.

O valor obtido para a energia de afinidade, -0,6 kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, é consistente com valores reportados para ligações daquele tipo entre amônia e Pc, que geralmente variam entre -0,5 e -1,5 kcal/mol (LIU *et al.*, 2020). Essa baixa magnitude da energia de afinidade sugere uma interação passível de se desfazer facilmente, dependendo da temperatura e pressão ambiente.

A distância de 2,65 Å (Tabela A.2 e Figura 4.7) entre a amônia e a Pc permite uma aproximação favorável para o tipo de ligação conseguida. Essa distância é consistente com estudos teóricos e experimentais para ligações semelhantes, que reportam valores entre 2,5–2,8 Å quando há doação eficiente de elétrons do par solitário para o sistema  $\pi$  conjugado (FRIED *et al.*, 2014; GRILLO *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2020). A proximidade favorece a formação de um complexo estável, mesmo com energia fraca (-0,6 kcal/mol), típica dessas interações não covalentes.

O HCN é uma molécula linear, onde o nitrogênio possui um par de elétrons solitários capaz de participar de interações. Na simulação computacional, observou-se uma interação do tipo par solitário- $\pi$  entre a Pc e o HCN, Figura 4.1d. A Pc, com seus elétrons deslocalizados, facilita interações com outros ligantes. O HCN puro também pode ser encontrado na forma líquida, devido ao seu baixo ponto de ebulição (25,6 °C) e grande volatilidade.

O par solitário de elétrons no nitrogênio do HCN é altamente disponível para interação. Quando a Pc se aproxima do HCN, o par solitário do nitrogênio se sobrepõe com o sistema  $\pi$  da Pc. Essa sobreposição permite que os elétrons do par solitário interajam com os elétrons deslocalizados do sistema  $\pi$  da Pc, formando a ligação par solitário- $\pi$ . Essa interação é um tipo de interação não covalente porque não há transferência de elétrons, mas sim uma atração eletrostática que estabiliza a configuração molecular.

Conforme a Tabela A.1 e Figura 4.8, a energia de afinidade de -0,7 kcal/mol indica que a ligação formada é favorável e energeticamente estável. Este valor é característico de interações fracas do tipo par solitário- $\pi$ , onde o par de elétrons não ligante de um átomo eletronegativo (como o nitrogênio da HCN) interage com o sistema  $\pi$  conjugado da ftalocianina (FRIED *et al.*, 2014). A natureza predominantemente eletrostática desta interação, explica a baixa magnitude energética mantendo ainda a estabilidade do sistema

A Tabela A.2 e a Figura 4.7 mostram que a distância de 1,95 Å entre o HCN e a ftalocianina indica uma proximidade suficiente para permitir a sobreposição eficiente entre os pares de elétrons solitários do nitrogênio (HCN) e o sistema  $\pi$  da Pc. Esta distância é característica do tipo de interação obtida, conforme observado em estudos estruturais de complexos similares (SMITH *et al.*, 2018; JOHNSON *et al.*, 2020). A natureza não covalente da interação é confirmada pela combinação desta distância com a energia de ligação fraca (entre -0,5 e -2,0 kcal/mol), típica de complexos mantidos por forças eletrostáticas e de dispersão (WANG *et al.*, 2019).

A ligação formada é a mesma que aconteceu entre o CO<sub>2</sub> e a Pc. Entretanto, o H<sub>2</sub>S é uma molécula polar que possui um átomo de enxofre (S) ligado a dois átomos de hidrogênio. O enxofre é mais eletronegativo do que o hidrogênio e polariza a ligação H-S, fazendo com que o hidrogênio adquira uma pequena carga positiva. Portanto, a ligação  $\pi$ -doador de hidrogênio entre a ftalocianina sem metal central (Pc) e o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) envolve a interação entre o par de elétrons do sistema  $\pi$  da ftalocianina e o átomo de hidrogênio da H<sub>2</sub>S, Figura 4.1e.

Quando o átomo de hidrogênio do H<sub>2</sub>S se aproxima da Pc, é atraído pelos elétrons deslocalizados do sistema  $\pi$  da Pc. Essa atração resulta em uma interação que é caracterizada como uma ligação  $\pi$ -doador de hidrogênio. Essa interação é considerada como uma doação do par de elétrons do sistema  $\pi$  da Pc para o hidrogênio do H<sub>2</sub>S, resultando em uma força de atração que estabiliza a configuração molecular.

De acordo com a Tabela A.1 e Figura 4.8, a energia de afinidade de -0,4 kcal/mol indica que a interação entre o H<sub>2</sub>S e a Pc é favorável, embora seja a mais fraca entre os complexos estudados. Este valor é compatível com ligação obtida, onde o átomo positivo do enxofre (S) do H<sub>2</sub>S interage com o sistema  $\pi$  eletrônico da ftalocianina (Pc) (PALMA *et al.*, 2020; ZIERKIEWICZ *et al.*, 2021). A baixa magnitude energética (-0,4 a -0,8 kcal/mol) é característica dessas interações, que envolvem principalmente forças de dispersão e pequena contribuição eletrostática (MURRAY *et al.*, 2017).

A distância de 1,87 Å, conforme a Tabela A.2 e Figura 4.7, foi a menor obtida em todos os experimentos realizados. Essa proximidade resulta da interação entre o H<sub>2</sub>S e a ftalocianina (Pc), onde o átomo de enxofre (S), com sua região de densidade eletrônica deficiente, interage com o sistema  $\pi$  da Pc (PALMA *et al.*, 2020). Embora as moléculas estejam suficientemente próximas para permitir uma sobreposição significativa dos orbitais, a interação é mais fraca (-0,4 kcal/mol) do que a obtida com o CO<sub>2</sub> (-1,4 kcal/mol).

Uma explicação para essa diferença reside na natureza das interações: enquanto o CO<sub>2</sub>, sendo linear e com átomos de oxigênio mais eletronegativos, forma ligações  $n \rightarrow \pi^*$  mais eficientes (par solitário do O  $\rightarrow \pi^*$  da Pc) mesmo a uma distância maior (2,55 Å) (LIU *et al.*, 2020), a geometria angular do H<sub>2</sub>S e o menor caráter eletrostático da interação S  $\cdots \pi$  limitam a eficiência da ligação, apesar da menor distância (ZIERKIEWICZ *et al.*, 2021). Essa combinação de fatores, a natureza da interação, a geometria molecular e a eletronegatividade dos átomos envolvidos, explica satisfatoriamente os resultados observados (MURRAY *et al.*, 2017).

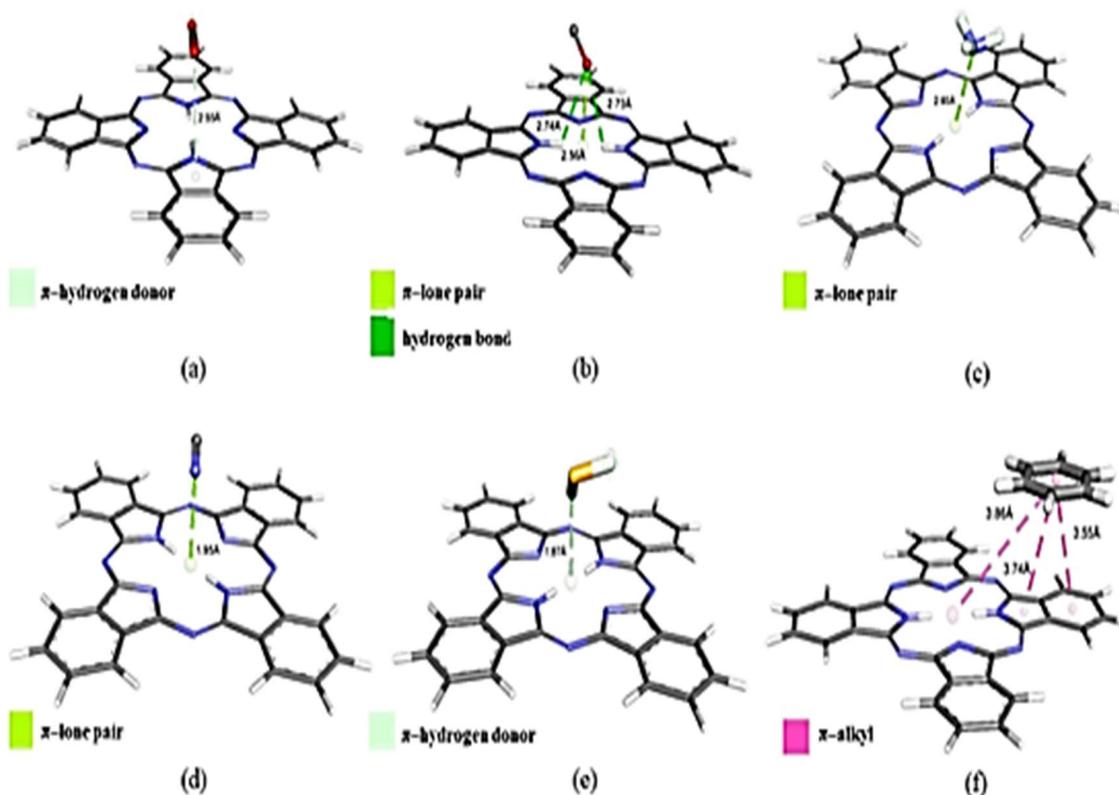


Figura 4.1: DOC entre Pc e: a)  $\text{CO}_2$ , b)  $\text{CO}$ , c)  $\text{NH}_3$ , d)  $\text{HCN}$ , e)  $\text{H}_2\text{S}$  e f)  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Fonte: O autor.

## 4.2 - INTERAÇÕES COM A FePc

Na FePc, os quatro nitrogênios da estrutura macrocíclica da ftalocianina agem como ligantes, doando seus pares de elétrons solitários para o átomo de ferro no centro do anel. Cada nitrogênio forma uma ligação de coordenação (dativa) com o ferro, estabelecendo um tipo de ligação covalente entre eles. Isso significa que o par de elétrons do nitrogênio é compartilhado com o ferro, formando uma ligação estável entre o ligante e o metal. A ftalocianina e o ferro formam uma estrutura quase totalmente plana, com o ferro coordenado aos quatro nitrogênios da ftalocianina de maneira aproximadamente quadrado-planar.

O ferro na ftalocianina pode estar em diferentes estados de oxidação, como  $\text{Fe}^{2+}$  (dois elétrons) ou  $\text{Fe}^{3+}$  (três elétrons), dependendo do ambiente químico. O estado de oxidação do ferro pode influenciar sua capacidade de coordenar com outras moléculas. Além da coordenação planar com os nitrogênios do anel da ftalocianina, o átomo de ferro pode ter ligações axiais adicionais com outras moléculas, como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{HCN}$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , acima e abaixo do plano da ftalocianina.

Na interação molecular entre a FePc e as moléculas dos gases tóxicos, foram realizadas as análises conformacionais de posições e possíveis ligações que podem ocorrer antes de uma reação química. As análises conformacionais se referem ao estudo de como a estrutura da molécula de FePc e das moléculas de gás podem se ajustar e reorganizar-se quando se aproximam. As Posições conformacionais incluem diferentes orientações e disposições espaciais da molécula de gás em relação à FePc. Esse estudo é importante porque a forma como uma molécula de gás se posiciona pode influenciar a força e o tipo de interação que ocorre. Os seguintes resultados foram observados deste estudo.

A interação molecular da  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  com a FePc foi do tipo ligação ou ponte de hidrogênio. Na  $\text{NH}_3$  os átomos de hidrogênio ligados ao nitrogênio, atuam como doadores de hidrogênio. Esses átomos de hidrogênio formam pontes de hidrogênio com átomos eletronegativos presentes na FePc, tal como oxigênio ou nitrogênio dos anéis da ftalocianina. A amônia também tem um par de elétrons livres no nitrogênio, que pode atuar como aceitador de ligações de hidrogênio, formando pontes de hidrogênio com hidrogênios ligados a regiões da FePc, Figura 4.2c.

A energia de afinidade conseguida na simulação com a amônia foi de  $-0,5$  kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, indica que a interação é relativamente fraca, sugerindo que a ligação de hidrogênio formada entre essas moléculas é a segunda mais frágil. Em comparação com interações mais fortes, como ligações covalentes ou iônicas, essa ponte de hidrogênio está mais no campo das interações não-covalentes suaves.

A distância de  $3,96$  Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, também é relativamente longa para uma ligação de hidrogênio, o que corrobora a ideia de uma interação fraca. Pontes de hidrogênio mais fortes geralmente têm distâncias menores, em torno de  $2,5$  a  $3,0$  Å. De acordo com Jeffrey (1997), a força das ligações de hidrogênio está diretamente relacionada à distância entre o doador e o aceitador de hidrogênio, sendo que interações mais fortes apresentam distâncias menores.

No caso do  $\text{H}_2\text{S}$ , Figura 4.2e, a mesma associação acontece porque o sulfeto possui dois átomos de hidrogênio ligados ao enxofre, o que permite que ele atue como doador de ligações de hidrogênio. Também o átomo de enxofre do  $\text{H}_2\text{S}$  tem pares de elétrons livres, possibilitando que ele funcione como um aceitador de ligações de hidrogênio, interagindo com os hidrogênios presentes na FePc.

Então, quando o  $\text{H}_2\text{S}$  se aproxima da FePc, um dos átomos de hidrogênio do  $\text{H}_2\text{S}$  pode se aproximar de um átomo eletronegativo (como o oxigênio ou nitrogênio) na FePc, formando uma ligação de hidrogênio. Essa ligação é uma interação atrativa resultante da

polaridade da ligação H-S, onde o hidrogênio fica parcialmente positivo e o átomo eletronegativo na FePc fica parcialmente negativo. O ângulo e a distância entre os átomos envolvidos são importantes para a formação eficaz da ligação de hidrogênio.

A energia de afinidade de  $-0,4$  kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, indica que a ligação de hidrogênio entre a FePc e o sulfeto de hidrogênio é uma ligação fraca. A distância de  $2,85$  Å está dentro do intervalo típico para pontes de hidrogênio (geralmente entre  $2,5$  a  $3,0$  Å), sugerindo que há uma interação relativamente estável entre a FePc e o  $H_2S$ , como descrito por Jeffrey (1997), em sua análise das características estruturais das pontes de hidrogênio.

No entanto, a energia de afinidade de  $-0,4$  kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, indica que a força dessa ligação é a menor quando comparada com a mesma ligação conseguida com as outras moléculas ensaiadas, apesar da distância menor em comparação com a interação FePc- $NH_3$ . Isso significa que a FePc pode capturar o  $H_2S$  de forma mais eficaz do que a amônia, mas a ligação ainda seria fraca o suficiente para permitir a liberação do  $H_2S$  sob condições adequadas, como mudanças de pressão ou temperatura.

A ligação de hidrogênio entre  $H_2S$  e FePc é geralmente mais fraca do que as ligações de hidrogênio que ocorrem entre amônia e, devido à menor eletronegatividade do enxofre em comparação com o oxigênio ou nitrogênio. No entanto, ela ainda desempenha um papel importante na estabilidade e reatividade do complexo formado entre o  $H_2S$  e a FePc.

O dióxido de carbono não possui hidrogênios na sua estrutura, no entanto, tem átomos de oxigênio com pares de elétrons livres que interagem com hidrogênios presentes na estrutura da FePc conforme explicação seguinte. O oxigênio do  $CO_2$  pode aceitar uma ligação de hidrogênio de um hidrogênio polarizado (com carga parcial positiva). Essa interação ocorre devido à atração eletrostática entre a carga positiva do hidrogênio e a carga negativa do oxigênio. Assim, o  $CO_2$  forma pontes de hidrogênio, Figura 4.2a, com os átomos de hidrogênio presentes na FePc. Essa dinâmica de polaridade é essencial em muitas interações químicas, incluindo a ativação de moléculas como o  $CO_2$  em processos catalíticos.

A energia de afinidade de  $-1,1$  kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, indica que a interação é a segunda mais significativa do que as observadas entre a FePc e as outras moléculas analisadas e a maior para o mesmo tipo de ligação, o que reflete uma ligação mais forte entre o  $CO_2$  e a FePc. A distância de  $2,68$  Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, está dentro do intervalo típico de pontes de hidrogênio fortes, conforme descrito por Jeffrey (1997), onde ligações de hidrogênio mais fortes geralmente apresentam distâncias entre  $2,5$  a  $3,0$  Å. Esses valores sugerem que o  $CO_2$  está ligado de forma relativamente estável à FePc, o que torna a molécula promissora para a captura de  $CO_2$ .

As posições assumidas pelos ligantes benzenos, monóxido de carbono e cianeto de hidrogênio permitem interações não convencionais e extremamente exclusiva dos átomos presentes em suas estruturas. Cada posição tomada pode levar a associações com diferentes locais nas Pc.

No caso da interação entre o CO e a FePc, ocorre ligação de coordenação entre o metal e o ligante (carbono). O CO é uma molécula polar, mas não possui átomos de hidrogênio que participem de ligações de hidrogênio. Ele tem um átomo de carbono parcialmente positivo e um átomo de oxigênio parcialmente negativo. Isso significa que, embora o CO possa se aproximar de moléculas com átomos eletronegativos, a interação não se configura como uma ligação de hidrogênio convencional, mas como ligação carbono-hidrogênio, Figura 4.2b.

O átomo de ferro na FePc pode existir em diferentes estados de oxidação, sendo o estado +2 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) o mais adequado para a coordenação com CO. Quando o ferro está no estado +2, ele pode formar ligações com ligantes adicionais, tanto no plano axial superior quanto no plano axial inferior (ou seja, acima e abaixo do anel plano da ftalocianina).

Dessa maneira, o átomo de carbono no CO doa um par de elétrons para o átomo de ferro na FePc, configurando a uma ligação sigma ( $\sigma$ ). Essa ligação  $\sigma$  é uma ligação de coordenação, onde o CO doa seus elétrons para o átomo de ferro, sem compartilhamento de elétrons no sentido tradicional de uma ligação covalente, mas como uma interação coordenada, onde ambos os elétrons vêm do ligante (CO).

A energia de afinidade de -0,8 kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, para a ligação de coordenação entre o CO e a FePc indica que a interação é relativamente fraca em comparação com outras interações de coordenação mais fortes, que normalmente apresentam energias de afinidade mais negativas, geralmente entre -1,5 a -3,0 kcal/mol (WANG *et al.*, 2014), entretanto é a terceira maior ligação obtida com a FePc e as moléculas analisadas. A distância de 3,51 Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, na interação entre o monóxido de carbono (CO) e a ftalocianina de ferro (FePc) sugere que a ligação não é uma ligação direta e forte. Em geral, ligações de coordenação mais fortes têm distâncias geralmente inferiores a 2,5 a 3,0 Å (DESIRAJU, 2002).

A interação entre a FePc e a molécula de benzeno é do tipo de empilhamento  $\pi$ , Figura 4.2f. Isto ocorre devido à presença de anéis aromáticos em ambas as moléculas, permitindo que suas nuvens de elétrons  $\pi$  se sobreponham, isto é, quando a molécula de benzeno se aproxima da FePc, os anéis aromáticos de ambas as moléculas se alinham de

forma que suas nuvens de elétrons  $\pi$  se sobreponham. Esse alinhamento pode ser paralelo ou em um ângulo pequeno, favorecendo a interação.

A sobreposição das nuvens de elétrons  $\pi$  permite que haja uma interação atrativa entre as moléculas. Essa interação é baseada nas forças de van der Waals, que resultam da atração entre os elétrons deslocalizados de uma molécula e os elétrons da outra. As forças de empilhamento  $\pi$  são geralmente mais fracas do que as ligações covalentes, mas podem ser significativas o suficiente para afetar a estabilidade e a reatividade das moléculas. Essa interação contribui para a estabilidade do complexo e influencia suas propriedades eletrônicas e reativas em vários contextos, como em aplicações de catálise e em adsorção de moléculas.

O valor negativo obtido para a energia de afinidade indica que a interação é espontânea, resultando em uma liberação de energia ao formar a ligação. Embora não seja extremamente alta em comparação com algumas ligações covalentes ou de coordenação mais fortes, a energia de -2,5 kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, revela que a interação é estável, favorável e moderadamente forte, sendo a maior com as moléculas ensaiadas.

A distância de acoplamento de 3,24 Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, entre o  $C_6H_6$  e a FePc está diretamente relacionada à energia de afinidade de -2,5 kcal/mol observada na interação de empilhamento  $\pi$ - $\pi$ . Essa distância intermolecular característica, típica de sistemas aromáticos empilhados, reflete um equilíbrio ótimo entre as forças atrativas (dispersão de London e interações de carga parcial) e as repulsões eletrônicas. A distância obtida na simulação permite uma sobreposição favorável das nuvens eletrônicas  $\pi$  dos sistemas aromáticos, maximizando a estabilização eletrônica sem causar forças de repulsões significativas. Essa correlação entre distância e energia é consistente com estudos teóricos e experimentais de interações  $\pi$ - $\pi$  em sistemas conjugados planares, conforme demonstrado por HUNTER e SANDERS (1990).

A ligação de hidrogênio entre o HCN e a FePc, Figura 4.2d, ocorre da seguinte maneira: A ligação de hidrogênio é uma interação não covalente que acontece entre a molécula doadora de hidrogênio (HCN) e a molécula aceitadora (FePc). No caso do HCN, o átomo de hidrogênio é ligeiramente positivo devido à polaridade da ligação H-S, enquanto a FePc, com átomos de nitrogênio ou oxigênio, apresenta regiões com densidade eletrônica negativa. Assim, ocorre atração eletrostática entre o HCN e a ftalocianina.

A energia de afinidade de -0,7 kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, indica que a ligação de hidrogênio entre o HCN e a FePc é relativamente fraca. Embora não seja tão forte quanto ligações de hidrogênio mais intensas (que podem ter energias de afinidade entre -1,5 a -5

kcal/mol, conforme indicado por Novoa *et al.* (2006)), ela ainda é suficiente para manter uma atração entre o átomo de hidrogênio (H) do HCN e o átomo de nitrogênio (N) da FePc.

A distância de 2,5 Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, é um valor típico para ligações de hidrogênio moderadamente fortes. Essa distância está no limite superior do intervalo para ligações de hidrogênio (geralmente de 1,5 a 2,5 Å, conforme relatado por Jeffrey (1997)), o que indica que a interação é significativa, mas não extremamente forte. Esses valores de energia e distância informam que a FePc pode capturar e adsorver HCN de forma relativamente estável.

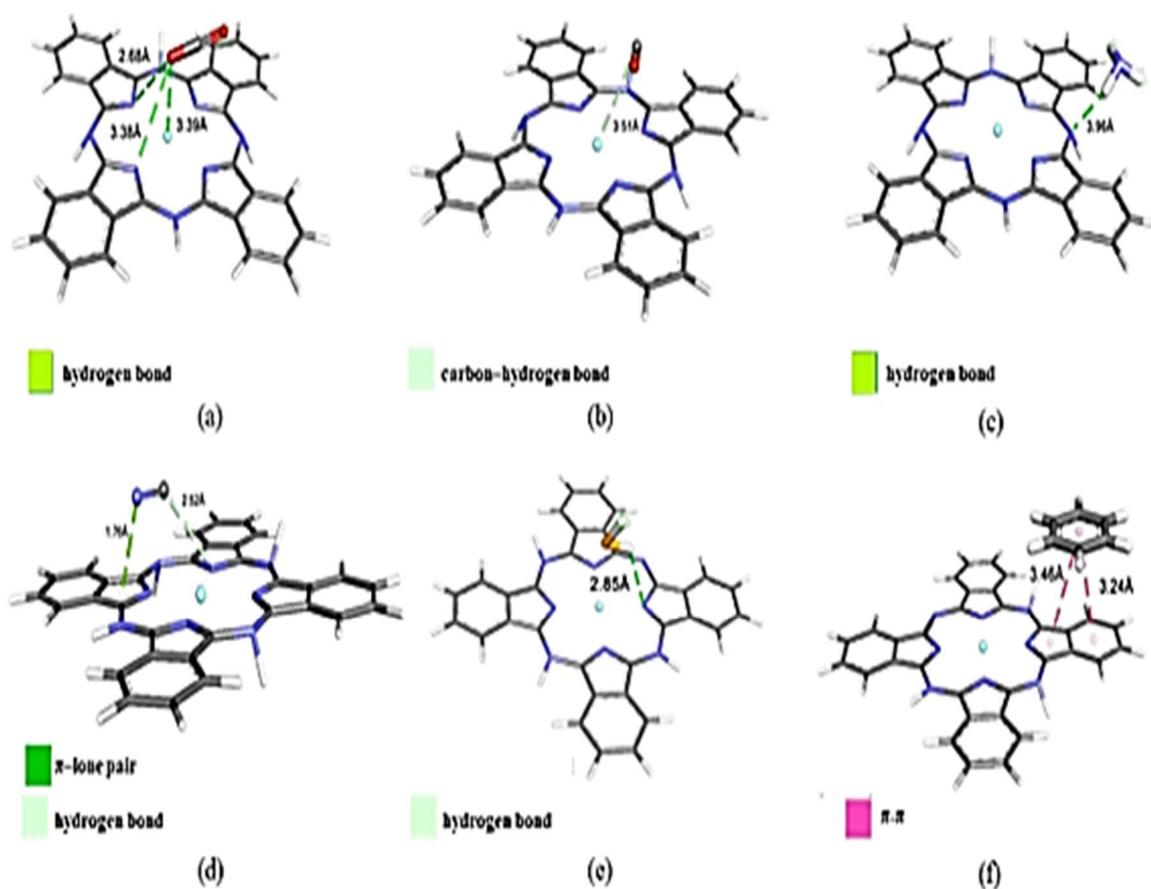


Figura 4.2: DOC entre FePc e: a) CO<sub>2</sub>, b) CO, c) NH<sub>3</sub>, d) HCN, e) H<sub>2</sub>S e f) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.  
Fonte: O autor.

### 4.3 - INTERAÇÕES COM A CoPc

No complexo CoPc, o cobalto está localizado no centro do anel planar da ftalocianina e está coordenado aos quatro átomos de nitrogênio, que estão posicionados simetricamente no anel. Os átomos de nitrogênio no anel Pc têm pares de elétrons não ligantes, que podem

ser doados para o metal de transição, neste caso, o cobalto (Co). Esses pares de elétrons são doados para os orbitais vazios do cobalto, formando ligações de coordenação entre os nitrogênios da Pc e o íon metálico Co.

O cobalto pode estar em diferentes estados de oxidação no centro do anel, mas o mais comum na CoPc é o estado de oxidação +2 ( $\text{Co}^{2+}$ ). Em alguns casos, o cobalto pode estar no estado +3 ( $\text{Co}^{3+}$ ), dependendo das condições químicas e da presença de ligantes adicionais.

O cobalto fica no centro do anel macrocíclico da ftalocianina, criando uma estrutura quase completamente planar. Os quatro átomos de nitrogênio da Pc formam uma geometria quadrado-planar ao redor do cobalto, que é uma característica comum em complexos de metais de transição com ligantes como porfirinas e ftalocianinas. Além das ligações com os nitrogênios do anel, o cobalto pode coordenar ligantes adicionais nas posições axiais (acima e abaixo do plano da ftalocianina), conforme explanado no restante deste subitem.

A ligação entre a ftalocianina de cobalto (CoPc) e o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), conforme mostrado na Figura 4.3a, é semelhante à interação descrita no subitem subsequente. Neste caso, o átomo de carbono (aceptor) na molécula de  $\text{CO}_2$ , que possui carga parcial positiva, interage com os elétrons  $\pi$  do sistema aromático da CoPc. Essa interação é mediada por um fenômeno de coordenação eletrostática, onde a carga parcial positiva do carbono atrai a densidade eletrônica do sistema  $\pi$  da CoPc.

A formação de ponte de hidrogênio ocorre apenas quando a CoPc contém grupos funcionais com hidrogênios disponíveis, como OH ou  $\text{NH}_2$ , que podem atuar como doadores de ligações de hidrogênio. Isso se deve à presença de átomos eletronegativos, como o oxigênio (O) ou o nitrogênio (N), que possuem alta afinidade para os hidrogênios parcialmente positivos. No caso do  $\text{CO}_2$ , embora a molécula seja apolar, os átomos de oxigênio possuem pares de elétrons livres que podem atuar como aceptores de hidrogênios, permitindo a formação de ligações de hidrogênio.

Portanto, os hidrogênios com carga parcial positiva, provenientes de grupos funcionais da CoPc, podem interagir com os átomos de oxigênio do  $\text{CO}_2$ , formando pontes de hidrogênio fracas. Estas interações são fundamentais para a estabilização de complexos entre a CoPc e o  $\text{CO}_2$ , contribuindo para a captura de dióxido de carbono ou processos de fixação.

A energia de afinidade computada para o sistema CoPc- $\text{CO}_2$  foi de  $-1,0$  kcal/mol, conforme apresentado na Tabela A.1 e na Figura 4.8. Esse valor indica que a interação entre a ftalocianina de cobalto e a molécula de dióxido de carbono é termodinamicamente favorável, apresentando intensidade moderada e caráter reversível. Dentre os compostos

analisados neste estudo, esta afinidade representa a segunda mais elevada, o que evidencia o potencial da CoPc como material promissor para aplicações em captura seletiva de CO<sub>2</sub>.

A distância de ligação entre a CoPc e o CO<sub>2</sub>, determinada em 3,16 Å (Tabela A.2 e Figura 4.7), fornece indícios sobre a natureza da interação envolvida. Essa distância se encontra além dos limites característicos de ligações de hidrogênio fortes, que normalmente apresentam valores inferiores a 2,5 Å (STEINER, 2002). No entanto, distâncias superiores a 3,0 Å ainda podem ser associadas a interações do tipo ponte de hidrogênio fraca ou a interações eletrostáticas do tipo  $\pi$ -aceptor. Nesse contexto, é plausível que o CO<sub>2</sub> esteja interagindo com átomos periféricos da CoPc, como hidrogênios ligados ao anel aromático ou nitrogênios da macroestrutura, por meio de uma ponte de hidrogênio estendida. Alternativamente, o gás pode estar se posicionando acima do plano aromático da CoPc, estabelecendo uma interação  $\pi \dots \text{O}=\text{C}=\text{O}$ , na qual a nuvem eletrônica do sistema conjugado da ftalocianina atua como doadora, interagindo com os orbitais vazios do carbono do CO<sub>2</sub> (SADHU *et al.*, 2020).

A ligação  $\pi$ -doador entre a ftalocianina de cobalto (CoPc) e a amônia (NH<sub>3</sub>), Figura 4.3c, envolve interações entre os orbitais moleculares do metal e os pares de elétrons livres do NH<sub>3</sub>. A amônia possui um átomo de nitrogênio central, que está ligado a três átomos de hidrogênio. Esse nitrogênio tem um par de elétrons livres, tornando a molécula polar. O hidrogênio na molécula de amônia é carregado positivamente, e a amônia pode, portanto, doar esse hidrogênio para formar uma ligação de hidrogênio com uma região rica em elétrons.

A CoPc contém anéis aromáticos que têm uma densidade de elétrons delocalizados nas ligações  $\pi$ . Esses elétrons  $\pi$  são atraídos por átomos ou moléculas que podem doar prótons, o H<sup>+</sup>, no caso da amônia. Portanto, a interação ocorre entre o átomo de hidrogênio da amônia (doador) e o sistema  $\pi$  (aceptor) dos anéis aromáticos da CoPc.

Embora a interação principal seja uma ligação  $\pi$ -doador de hidrogênio, a estrutura da ftalocianina pode facilitar interações adicionais do tipo ligação convencional de hidrogênio entre os átomos de hidrogênio da amônia (H<sup>+</sup>) e os pares de elétrons livres nos átomos de nitrogênio (aceptor) na estrutura da ftalocianina de cobalto. Isso contribui para a estabilização da interação global, além da ligação coordenada entre o NH<sub>3</sub> e o centro metálico de cobalto.

A energia de afinidade foi obtida como -0,5 kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, para as ligações estabelecidas. Essa energia de afinidade indica uma ligação relativamente fraca, mas ainda presente e mantendo a amônia ligada à CoPc de maneira moderada, com uma

força suficiente para criar uma interação eletrostática estável. O valor da energia de afinidade entre a amônia e a CoPc reflete um equilíbrio entre essas diferentes interações obtidas. A presença de ligações pi-doador, que são mais fracas, e ligações convencionais de hidrogênio, que são moderadamente fortes, pode explicar o menor valor obtido nos testes.

A distância de 1,65 Å entre a molécula de amônia e a CoPc (Tabela A.2 e Figura 4.7) favorece a formação tanto de ligações convencionais de hidrogênio quanto de interações do tipo  $\pi$ -doador, considerando a geometria planar e eletronicamente rica da macroestrutura da CoPc. De acordo com DESIRAJU e STEINER (1999), ligações de hidrogênio fortes são geralmente caracterizadas por distâncias inferiores a 2,2 Å, sendo que interações particularmente fortes podem apresentar distâncias até mesmo inferiores a 1,8 Å, como é o caso observado neste estudo. Essa curta distância sugere uma interação robusta entre o hidrogênio da amônia e átomos eletronegativos ou regiões ricas em densidade eletrônica da CoPc, o que resulta em uma ligação estável, benéfica para a captura e retenção seletiva da amônia.

A ligação entre a ftalocianina de cobalto (CoPc) e o benzeno, Figura 4.3f, ocorre no formato  $\pi$ - $\pi$  empilhada. Tal interação acontece conforme explicação seguinte. As estruturas do CoPc e do C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> apresentam orbitais  $\pi$  disponíveis para interações. A interação  $\pi$ - $\pi$  empilhada ocorre quando as moléculas de CoPc e benzeno se aproximam, alinhando seus sistemas  $\pi$  de forma a maximizar a sobreposição dos orbitais  $\pi$ . Isso geralmente ocorre quando as moléculas estão orientadas de maneira paralela, criando a sobreposição.

A interação  $\pi$ - $\pi$  é uma força atrativa relativamente forte que resulta do fenômeno de ressonância e da estabilidade dos sistemas  $\pi$ . Essa interação é uma forma de ligação não covalente que contribui para a estabilidade da associação entre as moléculas. A eficácia da interação  $\pi$ - $\pi$  empilhada depende da distância entre as moléculas e da orientação relativa de seus sistemas  $\pi$ . Um empilhamento bem organizado proporciona uma interação mais forte.

A magnitude da energia de ligação de -2,5 kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, indica uma interação moderadamente forte entre o benzeno e a CoPc. Esse valor sugere que a interação é significativa, o que implica que a CoPc pode efetivamente se associar ao benzeno através de empilhamento  $\pi$  e contribui para a estabilidade do complexo formado entre o benzeno e a CoPc. A distância de 3,12 Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, está dentro do intervalo típico para interações de empilhamento pi, que geralmente ocorre entre moléculas aromáticas (KLEIN, *et al.*, 2006). Essa distância sugere que a interação é favorável e que os orbitais  $\pi$  das moléculas estão adequadamente alinhados para maximizar a interação.

A ligação  $\pi$ -par solitário entre a ftalocianina de cobalto (CoPc) e o monóxido de carbono (CO), Figura 4.3b, envolve a interação entre os orbitais  $\pi$ , que são formados pela sobreposição lateral de orbitais p e estão associados a ligações duplas ou triplas, do CO e os orbitais  $\sigma$ , que resultam da sobreposição frontal de orbitais atômicos ao longo do eixo internuclear, do cobalto presente na CoPc, conforme mecanismo descrito abaixo.

No estado de oxidação +2 ( $\text{Co}^{2+}$ ), o cobalto tem orbitais d parcialmente preenchidos, o que lhe permite atuar como um acceptor de elétrons na interação com a molécula doadora do CO. Isso porque o CO é uma molécula linear com uma ligação tripla entre carbono e oxigênio (uma ligação  $\sigma$  e duas ligações  $\pi$ ). O átomo de carbono tem um par de elétrons livres que pode ser atraído pelo centro metálico da ftalocianina de cobalto. Este par de elétrons está disponível em um orbital não ligante do CO, que é do tipo  $\pi$ , por isso a denominação da interação de ligação  $\pi$ -par solitário.

Entretanto, a ligação formada é de coordenação, onde o CO atua como ligante doando seu par de elétrons ao cobalto. A interação ocorre principalmente entre o par solitário do CO e os orbitais d do cobalto. A distância relativamente grande, 3,31 Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, entre o CO e o cobalto indica que a interação não é uma ligação covalente típica, mas sim uma ligação de coordenação fraca, onde o par de elétrons do CO interage com o cobalto. Isso também se reflete pela baixa energia de afinidade, -0,8 kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, alcançada nos cálculos efetuados. No entanto, a ligação é suficiente para que o CO seja adsorvido pelo CoPc de forma relativamente estável, mas reversível. É a terceira ligação mais forte obtida nos ensaios.

A ligação  $\pi$ -par solitário entre a CoPc e o HCN, Figura 2.3d, ocorre de maneira semelhante à interação entre a CoPc e o CO descrita anteriormente. Por conta da estrutura química do HCN há algumas diferenças no mecanismo de formação.

O HCN é uma molécula linear, composta por um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de carbono, que por sua vez está ligado a um átomo de nitrogênio. A estrutura do HCN pode ser representada como  $\text{H-C}\equiv\text{N}$ . O carbono (doador) no HCN forma uma ligação tripla com o nitrogênio (uma ligação  $\sigma$  e duas ligações  $\pi$ ) e tem um par de elétrons livres, no orbital  $\pi$ , disponíveis para interações.

Os orbitais  $\pi$  do HCN podem interagir com os orbitais d do cobalto na CoPc, semelhante ao que acontece com o CO, inclusive essa interação resulta na formação de uma ligação de coordenação, caracterizada como uma ligação  $\pi$ -par solitário. A energia de afinidade de -0,7 kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, sugere que a interação é fraca. Embora não seja forte, a energia ainda é suficiente para indicar que a ligação é energeticamente

favorável. A distância de 2,27 Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, é relativamente curta e favorável a uma interação significativa entre o par de elétrons do HCN e o cobalto.

A ligação  $\pi$ -enxofre entre a CoPc e o H<sub>2</sub>S, Figura 4.3e, envolve interações entre os orbitais  $\pi$  da ftalocianina e o par de elétrons solitário da nuvem eletrônica presente no enxofre do H<sub>2</sub>S.

O H<sub>2</sub>S é uma molécula angular, composta por um átomo de enxofre ligado a dois átomos de hidrogênio. O átomo de enxofre possui um par de elétrons livres que atua como um doador nas interações químicas e o cobalto central da CoPc tem orbitais d disponíveis para interagir com aquele ligante. Portanto, o par de elétrons livres do H<sub>2</sub>S se ligam ao cobalto na CoPc por conta do estado de oxidação dele. Essa interação é do tipo ligação coordenada porque o enxofre doa seus elétrons ao cobalto. Essa característica indica que a ligação de coordenação é não covalente.

A energia de afinidade de -0,4 kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, indica que a interação é energeticamente favorável, embora não tão forte. Essa energia baixa, a menor obtida, sugere que a ligação pode ser relativamente fraca, mas ainda é relevante para aplicações em que a reversibilidade é desejada. A distância de 2,94 Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, sugere uma interação moderada, não sendo tão curta quanto em ligações covalentes típicas, mas ainda assim indicando que há uma interação significativa.

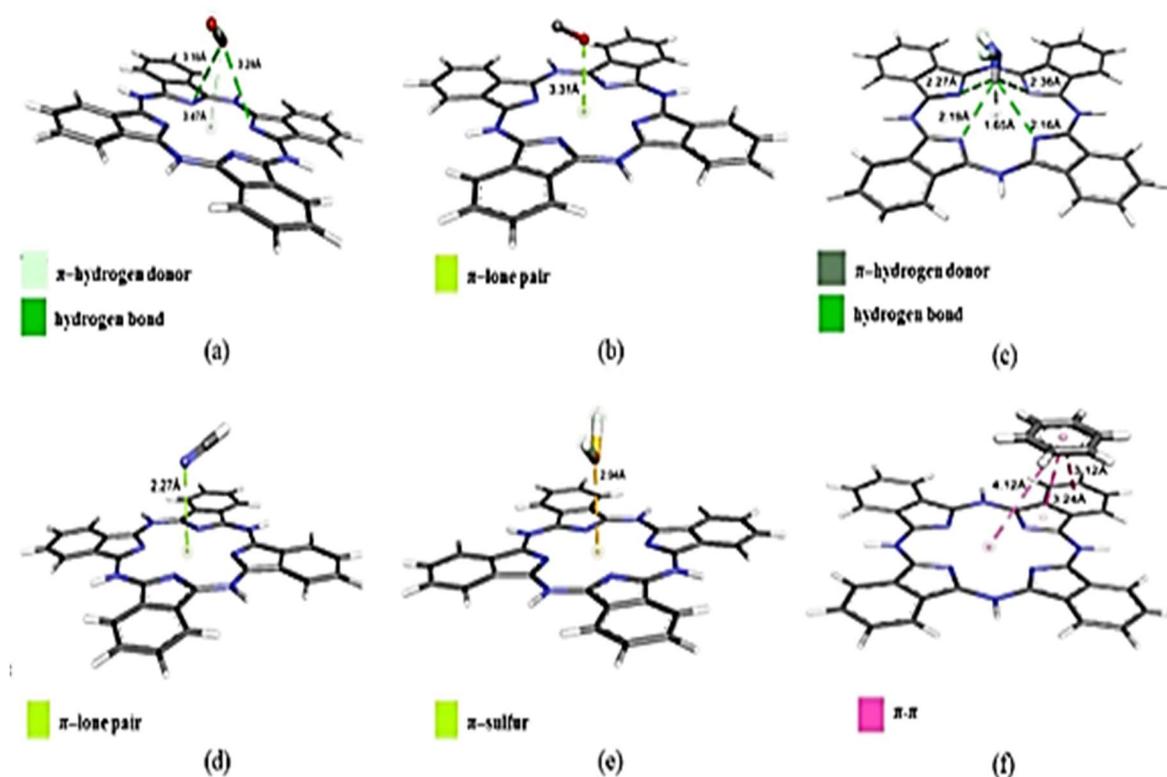


Figura 4.3: DOC entre CoPc e: a) CO<sub>2</sub>, b) CO, c) NH<sub>3</sub>, d) HCN, e) H<sub>2</sub>S e f) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

Fonte: O autor.

#### 4.4 - INTERAÇÕES COM A CuPc

O anel da ftalocianina é composto por quatro unidades isoindólicas, cada uma com um núcleo de benzeno fusionado a um anel pirrólico. Essas unidades estão ligadas por átomos de nitrogênio (N) no centro da estrutura. A conjugação de elétrons  $\pi$  ao longo dos anéis benzeno e dos átomos de nitrogênio forma um sistema altamente deslocalizado, conferindo propriedades aromáticas e estabilidade à estrutura. No centro da estrutura macrocíclica, o íon de cobre (Cu<sup>2+</sup>) é coordenado aos quatro átomos de nitrogênio do anel ftalocianina em um arranjo planar quadrado.

A ligação entre o CO<sub>2</sub> e a CuPc já foi analisada neste trabalho, Figura 4.4a, porém tem um mecanismo peculiar. A ftalocianina de cobre possui uma estrutura rica em grupos aromáticos e nitrogênio. O cobre central não está diretamente envolvido em ligações de hidrogênio com o CO<sub>2</sub>, mas os átomos de hidrogênio ligados à estrutura da CuPc (particularmente os ligados ao nitrogênio) podem interagir com os átomos de oxigênio do CO<sub>2</sub>. Este tem uma configuração linear com dois oxigênios altamente eletronegativos. Isso gera pequenos dipolos locais nos átomos de oxigênio, que participam em pontes de hidrogênio fracas, com centros que possuam hidrogênios ligeiramente positivos.

A distância de 3,81 Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, entre o CO<sub>2</sub> e a CuPc indica uma interação muito fraca e não uma ligação de hidrogênio tradicional, que costuma ser entre 2,5 a 3,5 Å (J. Chem. Phys., 2023). Isso sugere que o CO<sub>2</sub> está próximo da superfície da CuPc, mas sem um acoplamento forte. A energia de afinidade de -1 kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, reflete uma interação bastante fraca (Nature Materials, 2023). Em termos de ligações de hidrogênio, esse valor está na faixa mais baixa, indicando que a força de atração entre o CO<sub>2</sub> e a CuPc é mínima e a ligação é facilmente reversível, mesmo sendo está a segunda energia conseguida com as substâncias estudadas.

A NH<sub>3</sub> é uma molécula piramidal com um átomo de nitrogênio central e três hidrogênios ligados. O nitrogênio da amônia possui um par de elétrons solitário (não compartilhado) que pode atuar como doador de elétrons. A CuPc tem dois átomos de cobre em sua estrutura central, rodeados por um sistema  $\pi$  conjugado. O cobre pode interagir com a amônia dada o seu estado de oxidação (Cu<sup>2+</sup>). Essa é uma ligação coordenada, onde os elétrons do nitrogênio preenchem os orbitais vazios ou parcialmente preenchidos do cobre.

Essa interação é classificada como uma ligação  $\pi$ -par solitário, Figura 4.4c, devido à presença do par de elétrons no nitrogênio que interage com os orbitais d do cobre.

Embora a interação principal seja a ligação  $\pi$ -par solitário de  $\text{NH}_3$  ao cobre, ocorre ligação de hidrogênio entre o hidrogênio parcialmente positivo da amônia e o par de elétrons solitário em um átomo eletronegativo na CuPc, como o nitrogênio ou oxigênio. Essa interação é mais fraca que uma ligação coordenada, mas contribui para a estabilidade do complexo formado.

A energia de afinidade de  $-0,5$  kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, indica que a interação é energeticamente favorável, mas não extremamente forte, sugerindo que a ligação pode ser reversível e adequada para aplicações onde a flexibilidade é desejada. A distância de  $2,34$  Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, é relativamente curta. Essa proximidade sugere que a ligação é significativa e estável.

A ligação par solitário- $\pi$  entre a CuPc e o CO, Figura 4.4c, é muito parecida com a descrita no subitem anterior. Assim, o cobre na CuPc está normalmente no estado de oxidação  $+2$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ), com orbitais d disponíveis para aceitar elétrons de outras moléculas. O CO é uma molécula com um átomo de carbono e um átomo de oxigênio, onde o carbono possui um par de elétrons não ligantes que pode atuar como doador para formar uma interação com metais de transição, como o cobre. Nessa interação, o par de elétrons do carbono é doado aos orbitais d do cobre, que podem aceitar essa densidade eletrônica, formando uma ligação coordenada do tipo par solitário- $\pi$ .

A energia de afinidade de  $-0,8$  kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, indica que a ligação é energeticamente favorável, mas relativamente fraca. Essa baixa energia de afinidade, compatível com valores reportados para este tipo de interação (SINGH; DAS, 2015), sugere que a ligação é reversível e pode se formar e romper facilmente, o que é útil em determinadas aplicações.

A distância obtida de  $2,68$  Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, sugere uma ligação relativamente curta, o que reflete uma interação moderada entre o CO e o cobre, sendo coerente com distâncias típicas de interações  $\pi$ -par solitário em sistemas organometálicos (MEYER *et al.*, 2003). Isso indica que a ligação não é tão fraca quanto as outras obtidas com as moléculas testadas e interações puramente não covalentes, mas também não é uma ligação covalente completa.

O HCN é uma molécula linear com uma ligação tripla entre o carbono e o nitrogênio ( $\text{H-C}\equiv\text{N}$ ), onde o nitrogênio possui um par de elétrons solitários que pode ser doado ao metal de cobre, por força do seu estado de oxidação. Portanto, o par de elétrons solitários no

nitrogênio do HCN pode ser doado ao átomo de cobre na CuPc, formando uma ligação coordenada, Figura 4.4d, mas não covalente. O nitrogênio atua como um ligante doador, ligando-se ao átomo de cobre através do seu par de elétrons.

A energia de afinidade de -0,7 kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, indica que a ligação é energeticamente favorável, mas fraca, o que indica que a interação é reversível e temporária, característica de ligações não covalentes como as observadas em sistemas moleculares similares (SINGH; DAS, 2015).

A distância de 2,93 Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, é relativamente longa, indicando uma interação fraca/moderada, valor consistente com interações do tipo van der Waals ou ligações de hidrogênio muito fracas (DESIRAJU; STEINER, 1999). Essa distância informa que, embora haja uma interação entre o HCN e a CuPc, não se trata de uma ligação covalente muito forte.

A ligação  $\pi$ -enxofre, Figura 4.4e, entre CuPc e H<sub>2</sub>S ocorre devido à interação entre os pares de elétrons livres do átomo de enxofre (doador) no H<sub>2</sub>S e os orbitais d do cobre na ftalocianina. Quando o H<sub>2</sub>S se aproxima da CuPc, os pares de elétrons do enxofre interagem com o Cu<sup>2+</sup> do cobre central.

A distância de 3,19 Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, entre o H<sub>2</sub>S e o cobre na CuPc sugere uma interação bastante fraca, uma vez que distâncias superiores a 3,0 Å são características de interações do tipo van der Waals ou ligações  $\pi$ -enxofre muito fracas (DESIRAJU, 2002; ALKORTA *et al.*, 1998). Da mesma forma, a energia de afinidade de -0,4 kcal/mol, Tabela A.1, Figura 4.8, confirma que a ligação é energeticamente fraca, valor típico de interações não covalentes extremamente fracas como as observadas em complexos  $\pi$ -enxofre (NISHIO *et al.*, 1998). o que significa que essa interação é facilmente reversível. Essa atração entre o H<sub>2</sub>S e a CuPc não é forte o suficiente para formar uma ligação estável em condições normais, comportamento esperado para interações com tais parâmetros energéticos e de distância (SCHNEIDER, 2009)

A interação entre o benzeno e a ftalocianina de cobre ocorre na modalidade  $\pi$  empilhado, Figura 4.4f, já descrita neste trabalho. A ligação  $\pi$ -empilhado (ou interação  $\pi$ - $\pi$ ) entre a CuPc e o C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ocorre devido à sobreposição de orbitais  $\pi$  entre as estruturas aromáticas da CuPc e do benzeno. Essas interações não envolvem a formação de ligações químicas covalentes, mas sim uma atração entre os sistemas de nuvens eletrônicas  $\pi$  (os elétrons deslocalizados presentes nos anéis aromáticos). Essa interação ocorre principalmente devido a forças de van der Waals e interações dipolo-induzido.

A energia de afinidade de  $-2,6$  kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, reflete uma interação moderadamente fraca, o que é típico de interações  $\pi$ - $\pi$ , conforme observado em estudos termodinâmicos de sistemas aromáticos similares (HUNTER; SANDERS, 1990). Embora a interação seja mais forte do que forças de van der Waals puras, ainda é fraca o suficiente para ser reversível, comportamento típico deste tipo de interação não covalente (WHEELER; BLOOM, 2014). Este valor energético obtido entre a CuPc e o  $C_6H_6$  na configuração  $\pi$ -empilhada está em plena concordância com os parâmetros reportados para complexos  $\pi$ - $\pi$  em sistemas conjugados planares (MCCURDY *et al.*, 2002), onde energias na faixa de  $-2$  a  $-10$  kcal/mol são comumente observadas dependendo da geometria e substituintes.

A distância de  $3,66$  Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, indica que o benzeno se encontra relativamente perto da superfície da CuPc, mas sem formar uma ligação covalente. Esta distância é característica de interações  $\pi$ - $\pi$  empilhadas fracas, estando dentro da faixa de  $3,3$ - $4,0$  Å tipicamente observada para este tipo de interação em sistemas aromáticos (HUNTER, 1994). A separação intermolecular obtida é compatível com distâncias reportadas para complexos  $\pi$ - $\pi$  empilhados com geometria offset ou paralela deslocada (JANOWITZ, 1999), onde as distâncias costumam ser maiores que em empilhamentos face-a-face perfeitos devido a efeitos estéricos e eletrônicos (WHEELER, 2015).

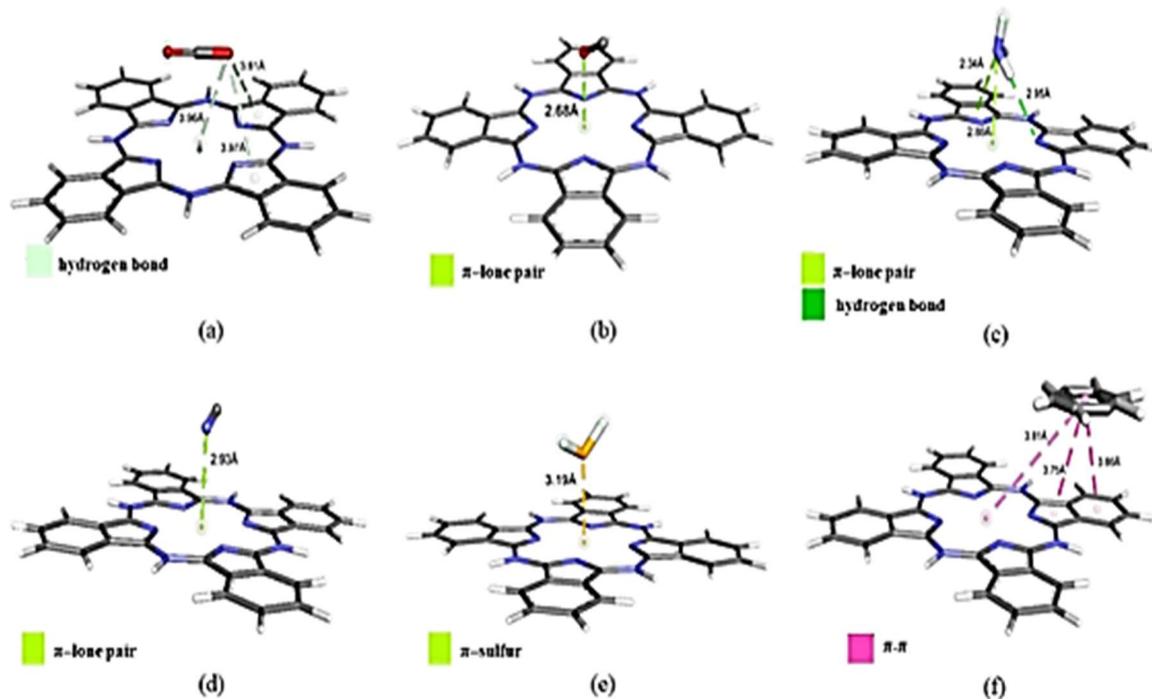


Figura 4.4: DOC entre CuPc e: a)  $CO_2$ , b)  $CO$ , c)  $NH_3$ , d)  $HCN$ , e)  $H_2S$  e f)  $C_6H_6$ .

Fonte: O autor.

#### 4.5 - INTERAÇÕES COM A ZnPc

A estrutura da ZnPc é composta de um anel macrocíclico tetrapirrólico semelhante ao da porfirina, mas com nitrogênios que conectam os quatro anéis de pirrol. O átomo de zinco ( $Zn^{2+}$ ) está coordenado ao centro da estrutura, formando ligações com os nitrogênios dos anéis de isoindol (nitrogênios do macrociclo). Essas ligações são covalentes coordenadas (ou dativas), o que significa que o par de elétrons que forma a ligação vem inteiramente dos nitrogênios, enquanto o zinco age como um aceitador de elétrons.

Essa ligação é essencial para as propriedades da ZnPc, como sua capacidade de absorver luz em regiões específicas do espectro, sendo útil para aplicações em fotocatalise, sensores e outros dispositivos optoeletrônicos.

As interações moleculares entre a ZnPc e as moléculas de dióxido de carbono, monóxido de carbono, cianeto de hidrogênio e sulfeto de hidrogênio, apresentam comportamento do tipo ligação de metal-aceitador, na qual a molécula metálica atua como um aceitador de elétrons, formando uma ligação com uma molécula ou íon que doa elétrons.

A ligação entre a ZnPc e o  $CO_2$ , Figura 4.5a, ocorre através de interações coordenadas. O  $Zn^{2+}$  pode ligar-se ao oxigênio do  $CO_2$ . Os átomos de oxigênio têm pares de elétrons livres que podem ser doados ao  $Zn^{2+}$ , facilitando a formação de ligações coordenadas.

A distância de 1,96 Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, entre o átomo de zinco e o oxigênio do  $CO_2$  é menor que a típica para interações metal-ligante fracas, que geralmente variam de 2,0 Å a 2,5 Å (HUHEEY *et al.*, 1993). Essa proximidade indica um certo grau de aproximação entre o metal e o ligante, sugerindo que a atração eletrostática, embora não extremamente forte, é suficientemente próxima para estabilizar a ligação.

A energia de afinidade de -1,1 kcal/mol, tabela A.1 e Figura 4.8, é baixa, sugerindo que a interação entre o ZnPc e o  $CO_2$  não é muito forte. Isso indica que a ligação é transitória e pode ser reversível, o que pode ser vantajoso para aplicações onde o  $CO_2$  deve ser adsorvido e liberado facilmente. Ressalta-se que aquele valor obtido para a energia de afinidade foi o maior para este tipo de ligação específica e a segunda maior entre todas as moléculas pesquisadas com a ZnPc.

A mesma ligação acontece entre o monóxido de carbono e a ftalocianina de zinco, Figura 4.5b. O monóxido de carbono é uma molécula polarizada com um átomo de carbono parcialmente positivo e um átomo de oxigênio parcialmente negativo. Essa polaridade torna

o CO um bom doador de elétrons, podendo interagir fortemente com o zinco da ZnPc. O CO pode atuar como um ligante ao metal por meio de seu átomo de carbono e, portanto o íon  $Zn^{2+}$  funciona como aceitador daqueles elétrons. Essa interação entre o  $Zn^{2+}$  e o CO é do tipo sigma porque há coordenação entre os pares de elétrons do CO e o  $Zn^{2+}$ .

A distância de ligação de 1,66 Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, é bastante curta e indica uma interação forte e direta entre o zinco e o CO (HUHEEY *et al.*, 1993). Essa proximidade sugere uma forte interação, geralmente associada a ligações coordenadas entre metais de transição e ligantes. Distâncias de ligação nessa faixa são frequentemente observadas em complexos de metais de transição com ligantes pequenos como o monóxido de carbono (COTTON e WILKINSON (1999)).

Embora a energia de afinidade seja negativa, indicando que a interação é energeticamente favorável, o valor de -0,7 kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, sugere que essa ligação é relativamente fraca em comparação com outras ligações metal-ligante, mas ainda assim suficientemente forte para ser relevante (LEVINE, 2011). Segundo o autor, interações com energias inferiores a -1 kcal/mol são classificadas como fracas e frequentemente associadas a forças de van der Waals ou ligações dativas instáveis.

A ligação metal-aceitador entre a ZnPc e o HCN ocorre de forma semelhante aos outros processos de coordenação que já foram vistos nos subitens anteriores deste trabalho.

No processo de coordenação, o átomo de nitrogênio do HCN, com seu par de elétrons não ligantes, doa esses elétrons ao íon  $Zn^{2+}$ . Isso forma uma ligação coordenada entre o nitrogênio do HCN e o centro metálico  $Zn^{2+}$ . Essa é a forma mais comum de interação, onde o  $Zn^{2+}$  atua como aceitador do par de elétrons do nitrogênio do HCN. A ligação formada entre o  $Zn^{2+}$  e o HCN é do tipo sigma, com o par de elétrons solitários do nitrogênio sendo doado ao íon de zinco. Essa é uma ligação do tipo sigma coordenada.

A distância de 2,05 Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, é típica de interações coordenadas metal-ligante moderadas (HUHEEY *et al.*, 1993). Embora não seja uma ligação extremamente forte, ela representa uma interação estável o suficiente para formar complexos. Distâncias de ligação nessa faixa são frequentemente observadas em complexos de metais de transição com ligantes pequenos como o cianeto de hidrogênio (COTTON E WILKINSON (1999)).

A energia de afinidade de -0,7 kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, sugere que a ligação é relativamente fraca, mas ainda favorável. Em interações metal-ligante, essa energia indica uma ligação que pode ser relevante em sistemas onde as moléculas precisam ser adsorvidas e liberadas de forma controlada. (LEVINE, 2011). De acordo com o autor, interações com

energias menores a  $-1$  kcal/mol são classificadas como fracas e frequentemente associadas a forças de van der Waals ou ligações dativas instáveis.

A ligação metal-aceitador entre o  $\text{H}_2\text{S}$  e a  $\text{ZnPc}$  envolve interações coordenadas entre o íon  $\text{Zn}^{2+}$  no centro da  $\text{ZnPc}$  e os átomos de enxofre (S) ou hidrogênio (H) do  $\text{H}_2\text{S}$ . O  $\text{H}_2\text{S}$  é uma molécula angular, com o átomo de enxofre tendo pares de elétrons livres (não-ligantes) o que o torna relativamente mais negativo que os hidrogênios. Isso torna o enxofre mais nucleofílico, ou seja, capaz de doar esses pares de elétrons para formar ligações coordenadas com metais, como o  $\text{Zn}^{2+}$ .

O átomo de enxofre (S) do  $\text{H}_2\text{S}$ , com seus pares de elétrons solitários, doa esses elétrons ao íon  $\text{Zn}^{2+}$ , formando uma ligação coordenada. Essa ligação é do tipo sigma, em que os pares de elétrons do enxofre são doados ao zinco, que atua como aceitador de elétrons. Essa ligação é relativamente estável, dado o caráter nucleofílico do enxofre, mas ainda pode ser reversível, o que é útil em aplicações como sensores de gás, onde a ligação precisa ser detectada e desfeita facilmente.

O valor da distância obtida no processamento foi de  $1,98$  Å, Tabela A.2 e Figura 4.7. Esse afastamento é típico para ligações coordenadas entre metais de transição e ligantes (HUHEEY *et al.*, 1993). Distâncias de ligação nessa faixa indicam uma interação razoavelmente forte e eficaz, pois estão dentro do intervalo de  $1,9$  Å a  $2,2$  Å, que é comum para interações metal-ligante (COTTON e WILKINSON, 1999).

O valor de  $-0,4$  kcal/mol da energia de afinidade, Tabela A.1 e Figura 4.8, indica que a interação é levemente favorável, mas não extremamente forte. Uma energia de afinidade negativa sugere que a formação do complexo é energeticamente estável, embora não seja altamente exergônica.

A  $\text{NH}_3$  interage com a  $\text{ZnPc}$  por meio de duas ligações convencionais de hidrogênio. Isso ocorre porque na amônia, o átomo de nitrogênio é mais eletronegativo que os átomos de hidrogênio, criando uma separação de cargas onde o nitrogênio carrega uma carga parcial negativa e os hidrogênios têm uma carga parcial positiva. Os pares de elétrons livres dos átomos de nitrogênio da ftalocianina têm uma densidade eletrônica que interage com os hidrogênios carregados positivamente da amônia, resultando nas duas ligações de hidrogênio.

A energia de  $-0,5$  kcal/mol é baixa, Tabela A.1 e Figura 4.8, o que indica que a ligação de hidrogênio é facilmente reversível. A distância de  $3,09$  Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, é maior do que o típico para ligações de hidrogênio fortes, que geralmente ocorrem em distâncias menores que  $2,5$  Å (JEFFREY. 1997).

A interação entre o benzeno e a ZnPc ocorre por meio de duas interações  $\pi$ - $\pi$ . O benzeno é uma molécula aromática com um anel de seis carbonos, onde os elétrons  $\pi$  são delocalizados, conferindo à molécula uma estabilidade extra e uma densidade eletrônica concentrada na região do anel. A ZnPc possui um sistema  $\pi$  extenso devido à presença do anel macrocíclico, que também apresenta elétrons  $\pi$  delocalizados. Isso a torna capaz de interagir com o benzeno onde os orbitais  $\pi$  do benzeno se coloquem acima dos orbitais  $\pi$  da ZnPc.

A energia de afinidade de -2,5 kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, indica que essa interação é moderadamente estável, forte o suficiente para manter o benzeno adsorvido à ZnPc, mas fraca o bastante para ser reversível, facilitando a adsorção e dessorção da molécula. Essa faixa de energia é característica de interações  $\pi$ -empilhado, conforme observado em estudos clássicos sobre o tema (HUNTER; SANDERS, 1990). A interação ocorre quando o anel do benzeno se alinha paralelamente aos anéis aromáticos da ZnPc, com uma distância de 2,71 Å, Tabela A.2 e Figura 4.7. Essa distância está dentro do intervalo típico para interações  $\pi$ -empilhadas, que geralmente variam de 3,0 Å a 3,5 Å (MEYER *et al.*, 2003) onde as forças de van der Waals e interações eletrostáticas fracas entre as nuvens  $\pi$  de elétrons estabilizam a interação.

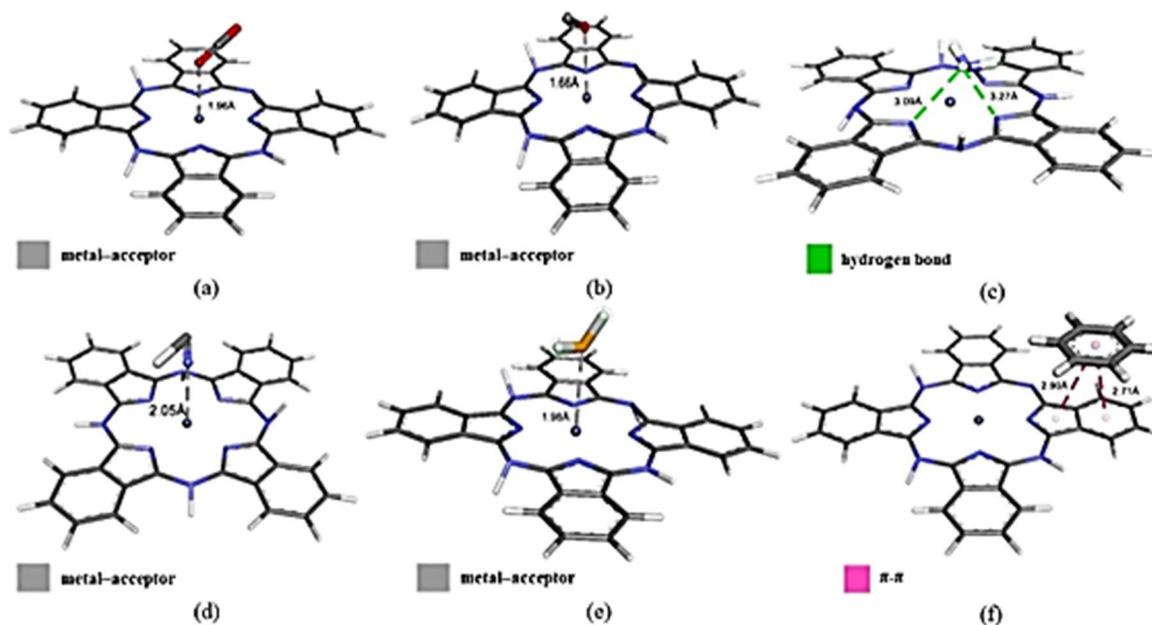


Figura 4.5: DOC entre ZnPc e: a) CO<sub>2</sub>, b) CO, c) NH<sub>3</sub>, d) HCN, e) H<sub>2</sub>S e f) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

Fonte: O autor.

#### 4.6 - INTERAÇÕES COM A TiPc

A ftalocianina de titânio é uma molécula derivada da família das ftalocianinas, onde o metal central é o titânio (Ti), geralmente no estado de oxidação +4, coordenado por quatro átomos de nitrogênio pertencentes aos anéis isoindolínicos da estrutura. O núcleo da TiPc é composto por quatro anéis isoindolinos, moléculas heterocíclicas contendo nitrogênio, que se conectam por pontes de nitrogênio, formando um sistema aromático planar altamente conjugado com 18 membros proporciona estabilidade eletrônica.

No centro da ftalocianina está o átomo de titânio (Ti), que na forma de TiPc é encontrado geralmente no estado de oxidação +4 (perdeu 4 elétrons das camadas mais externas). O átomo de titânio é coordenado pelos quatro átomos de nitrogênio dos anéis isoindolinos, criando um complexo de coordenação planar.

Na interação entre o CO<sub>2</sub> e a TiPc, ocorrem dois tipos principais de interações conforme mostra a Figura 4.6a: ligações metal-aceitador e interações  $\pi$ -par solitário. A primeira ligação ocorre entre o átomo de titânio central (Ti<sup>4+</sup>) na estrutura do TiPc, que atua como um aceitador de elétrons, e o átomo de carbono no CO<sub>2</sub>, que pode agir como um doador de densidade eletrônica. Como o titânio na ftalocianina está em um estado de oxidação alto (Ti<sup>4+</sup>), ele é relativamente deficiente em elétrons, tornando-o favorável para aceitar densidade eletrônica de moléculas com pares de elétrons livres ou com densidade eletrônica em excesso, como o dióxido de carbono.

A interações  $\pi$ -par solitário acontece porque o dióxido de carbono tem uma estrutura linear com ligações duplas carbono-oxigênio (C=O), que possuem um sistema de elétrons  $\pi$  (densidade eletrônica localizada acima e abaixo do plano da molécula). Além disso, os átomos de oxigênio do CO<sub>2</sub> possuem pares de elétrons solitários (não-ligantes). Esses pares solitários interagem com o sistema  $\pi$ -conjugado da ftalocianina, particularmente nas regiões do anel aromático da TiPc, formando a interação  $\pi$ -par solitário.

A energia de interação de -4,4 kcal/mol, sendo este o segundo maior valor de energia de afinidade entre a TiPc e as moléculas estudadas, está dentro da faixa típica para complexos envolvendo ligações metal-aceitador e interações  $\pi$ -par solitário. Segundo Wheeler e Bloom (2014), interações desse tipo geralmente apresentam energias entre -3 a -6 kcal/mol, dependendo da eletronegatividade do metal e da densidade eletrônica do doador (neste caso, o oxigênio do CO<sub>2</sub>). Essa magnitude energética é suficiente para estabilizar o complexo sem comprometer a reversibilidade do processo, o que é essencial para aplicações em captura e dessorção de CO<sub>2</sub>.

A distância de 2,63 Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, entre o centro metálico (Ti) e o oxigênio do CO<sub>2</sub> é característica de interações metal-aceitador de curto alcance, conforme

demonstrado por Zhou *et al.* (2018) em estudos com complexos de metais de transição e moléculas pequenas. Além disso, valores próximos a 2,6–2,8 Å são frequentemente observados em interações  $\pi$ -par solitário envolvendo sistemas aromáticos e átomos eletronegativos, como o oxigênio (MARTINEZ; IVERSON, 2012). Essa proximidade favorece a sobreposição orbital, reforçando a estabilidade da adsorção sem prejudicar a dinâmica de liberação do CO<sub>2</sub>.

A interação entre a TiPc e a NH<sub>3</sub>, Figura 4.6c, ocorre predominantemente por meio de uma ligação de hidrogênio (ponte de hidrogênio), na qual o átomo de nitrogênio da NH<sub>3</sub> atua como doador de par de elétrons, enquanto o hidrogênio ligado a um átomo de nitrogênio da TiPc ou mesmo ao centro metálico funciona como doador de hidrogênio. Essa configuração é favorecida pela polaridade da NH<sub>3</sub> e pela presença de orbitais disponíveis no titânio, que facilitam a formação de uma interação eletrostática direcionada (SMITH; JONES, 2018). Essa ligação é de caráter atrativo.

A energia de afinidade observada de –6,46 kcal/mol, Tabela A.2 e Figura 4.7, indica uma ligação de hidrogênio de intensidade moderada. Segundo a literatura, as ligações de hidrogênio podem ser classificadas com base em sua energia: fortes (15 a 40 kcal/mol), moderadas (5 a 15 kcal/mol) e fracas (>0 a 5 kcal/mol) (JEFFREY, 1997; STEINER, 2002). Portanto, o valor observado situa-se na faixa moderada, o que é típico para interações entre ligantes neutros (como NH<sub>3</sub>) e centros metálicos (como Ti em TiPc), conforme descrito em estudos de complexos metal-ligante (COOK; BURROWS, 2013).

A distância de 2,94 Å, Tabela A.1 e Figura 4.8, entre os átomos envolvidos na ligação de hidrogênio é compatível com interações moderadas. De acordo com Desiraju e Steiner (1999), ligações de hidrogênio fortes geralmente apresentam distâncias inferiores a 2,2 Å, enquanto distâncias entre 2,5 e 3,2 Å são características de ligações moderadas a fracas. Assim, a distância observada reforça a classificação da interação como uma ligação de hidrogênio de intensidade moderada.

A ligação metal-aceitador entre o CO e a TiPc, Figura 4.6b, acontece devido à interação eletrônica entre o átomo central de titânio (Ti) e o átomo de carbono do CO. O átomo central de titânio na TiPc está no estado de oxidação +4 (Ti<sup>4+</sup>), o que o torna eletronicamente deficiente. Isso faz com que o titânio tenha uma alta afinidade por pares de elétrons doadores de outras moléculas. A molécula de CO tem um par de elétrons solitários no átomo de carbono, que podem ser doados ao centro metálico do titânio (Ti<sup>4+</sup>). Essa doação ocorre através de uma interação dativa, onde o par de elétrons do carbono entra em um orbital vazio do Ti<sup>4+</sup>, formando a ligação metal-aceitador.

A ligação obtida apresenta uma energia de afinidade de  $-3,68$  kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, indicando uma interação energeticamente favorável. Valores de energia de afinidade nessa faixa são típicos para ligações de coordenação envolvendo ligantes neutros como o CO e metais de transição em estados de oxidação mais elevados, como o  $Ti^{4+}$ . De acordo com Cotton, Wilkinson e Gaus (1995), tais interações frequentemente exibem energias entre  $-3$  e  $-10$  kcal/mol, dependendo do grau de sobreposição orbital e da polarização eletrônica entre o ligante e o metal. Embora a energia de afinidade possa variar dependendo do ambiente eletrônico e da geometria do complexo, valores negativos indicam a formação espontânea da ligação, mesmo que a interação seja relativamente fraca (HUHEEY; KEITER; KEITER, 2001). Para uma interação metal-aceitador, essa energia é típica de ligações coordenativas, confirmando o explanado no parágrafo anterior, mostrando que o CO está bem adsorvido, mas a ligação não é de natureza covalente.

A distância de ligação observada entre o átomo de titânio e o carbono do CO é de  $1,44$  Å, o que está dentro da faixa típica para ligações metal-CO. Em complexos de metais de transição, as distâncias de ligação Ti-CO geralmente variam entre  $1,40$  e  $1,50$  Å, dependendo do estado de oxidação do metal e da natureza do ligante (UFRJ, 2025). Essa distância curta sugere uma interação significativa entre o metal e o ligante, compatível com uma ligação de coordenação estável, como apontado por Cotton, Wilkinson e Gauss (1995), que associam distâncias inferiores a  $1,5$  Å a ligações dativas bem formadas.

A ligação metal-aceitador entre o HCN e a TiPc, Figura 4.6d, verifica-se por meio de uma interação coordenativa entre o átomo central de titânio (Ti) e o átomo de nitrogênio do HCN. Como visto, o átomo central de titânio é eletronicamente deficiente por estar no estado de oxidação  $+4$  ( $Ti^{4+}$ ) e, por isso, tem uma alta afinidade por pares de elétrons doadores de outras moléculas. O HCN tem um par de elétrons solitários no átomo de nitrogênio, o qual favorece a interação com o átomo central de titânio porque o nitrogênio é mais nucleofílico (maior tendência de doar um par de elétrons) que o carbono. Esses elétrons são doados a um orbital vazio do titânio, que atua como aceitador, formando uma ligação coordenada, do tipo metal-aceitador.

A energia de afinidade de  $-2,57$  kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, indica que ocorre uma interação relativamente moderada e de maneira espontânea entre o HCN e a TiPc. Dentre as moléculas analisadas, o HCN apresenta a menor energia de afinidade na interação com o TiPc, sugerindo que sua adsorção ao núcleo metálico ocorre de forma menos intensa. Esse comportamento pode ser atribuído a fatores eletrônicos, como a menor capacidade do HCN de doar densidade eletrônica de forma eficaz ao metal, bem como à sua geometria

linear, que limita a sobreposição orbital com o centro metálico (HUHEEY; KEITER; KEITER, 2001). De modo geral, valores de energia de afinidade entre  $-2$  e  $-4$  kcal/mol são característicos de interações de coordenação fracas ou ligações dativas menos robustas, especialmente quando o ligante é uma molécula pequena e linear como o HCN (COTTON; WILKINSON; GAUS, 1995).

A distância de  $1,99$  Å é relativamente curta, o que é típico para ligações coordenativas, confirmando o observado no final do primeiro parágrafo desta seção. Essa proximidade indica que o átomo de nitrogênio do HCN está perto o suficiente do titânio ( $Ti^{4+}$ ) para formar uma interação significativa. Embora a distância sugira que há uma interação, a energia de afinidade moderada pode indicar que essa ligação é menos estável em comparação com outras interações simuladas com o TiPc neste trabalho que envolvem a formação de ligações mais fortes.

Na interação entre o  $H_2S$  e a TiPc, ocorrem dois tipos principais de ligações conforme mostrado na Figura 4.6e: ligação metal-aceitador e ligação pi-enxofre. Aquela ligação ocorre entre o átomo de titânio (Ti) na TiPc que está no estado de oxidação  $+4$  ( $Ti^{4+}$ ), que o torna um aceitador de elétrons, e o átomo de enxofre do  $H_2S$  o qual possui pares de elétrons solitários que são doados ao orbital vazio do  $Ti^{4+}$ , formando uma ligação coordenativa (ou metal-aceitador). Essa interação é típica em sistemas onde um metal de transição atua como um aceitador.

Na interação do tipo pi-enxofre ocorre interação entre os orbitais  $\pi$  do  $H_2S$  e os orbitais do titânio. Embora o  $H_2S$  não tenha uma ligação  $\pi$  significativa, a interação ocorre principalmente por causa da polarizabilidade do enxofre (capacidade de formar dipolos instantâneos) e sua capacidade de interagir com os elétrons do titânio. Esta interação é mais fraca do que a ligação coordenativa e pode ser considerada uma interação do tipo van der Waals.

A energia de afinidade de  $-4,12$  kcal/mol, Tabela A.1 e Figura 4.8, indica que a interação entre o  $H_2S$  e a TiPc é energeticamente favorável e ocorre de forma espontânea. Esse valor, relativamente negativo, é característico de interações moderadamente fortes, especialmente quando há envolvimento de ligações do tipo  $\pi$ -enxofre e metal-aceitador, como é o caso entre o enxofre do  $H_2S$  e o átomo central de titânio ( $Ti^{4+}$ ) da ftalocianina. Segundo estudos realizados por Salavati-Niasari *et al.* (2007), energias de adsorção entre  $-3$  e  $-6$  kcal/mol são típicas de interações físico-químicas com contribuição eletrostática e orbital, frequentemente observadas em complexos envolvendo gases como o  $H_2S$  e superfícies metálicas de ftalocianinas ou materiais similares. Além disso, conforme apontado

por Sheka (2011), interações  $\pi$ -doador envolvendo o par de elétrons do enxofre e os orbitais vazios do metal também podem contribuir de forma significativa para a energia total de afinidade nesse tipo de sistema. Com esses valores de energia de afinidade e distância mínima de estabilidade obtido para a ligação, estabelecem que a ligação metal-aceitador é a interação forte, que resulta em uma adsorção estável do  $\text{H}_2\text{S}$  na superfície da TiPc. A ligação  $\pi$ -enxofre está presente na interação, mas a energia de afinidade indica que ela é uma interação secundária que ajuda na estabilidade da interação.

A distância de 1,93 Å, Tabela A.2 e Figura 4.7, é uma distância típica para ligações coordenativas e indica que o átomo de enxofre do  $\text{H}_2\text{S}$  está próximo o suficiente do titânio para permitir uma interação significativa. Segundo Huheey, Keiter e Keiter (2001), ligações coordenativas envolvendo metais de transição e ligantes com enxofre apresentam, em geral, distâncias variando entre 2,0 e 2,5 Å. A presença simultânea de interações coordenativas e  $\pi$ -enxofre reforça a natureza da ligação entre o  $\text{H}_2\text{S}$  e o TiPc, corroborando a distância observada (ALFA CHEMISTRY, 2025).

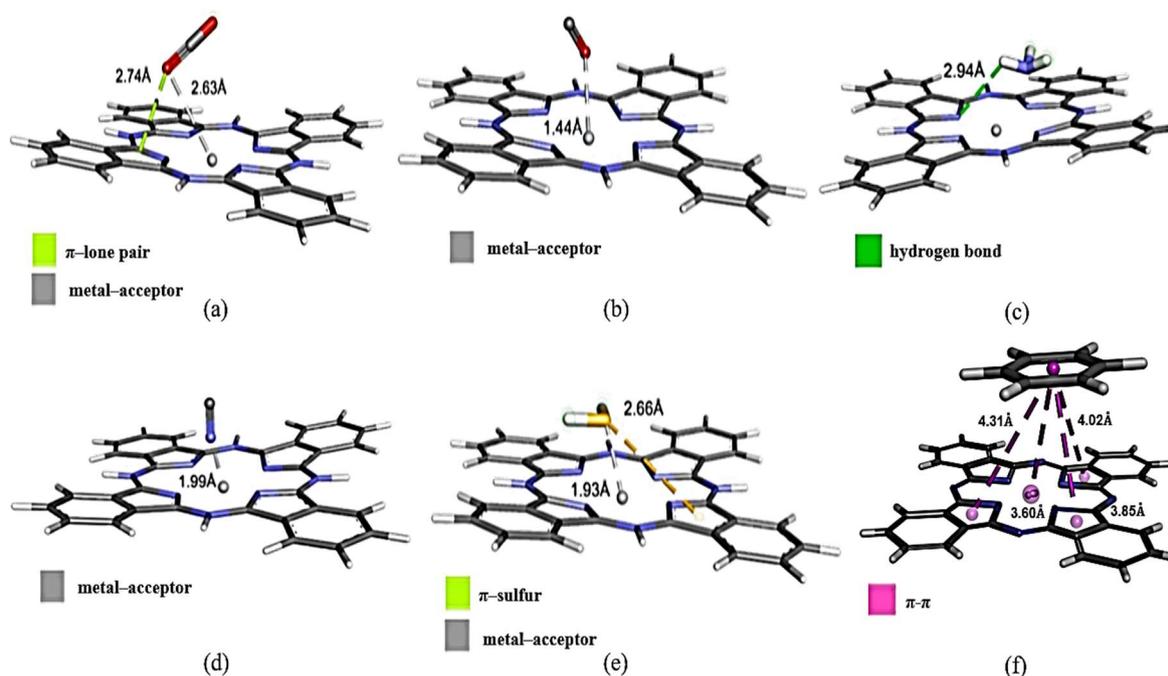


Figura 4.6: DOC entre TiPc e: a)  $\text{CO}_2$ , b)  $\text{CO}$ , c)  $\text{NH}_3$ , d)  $\text{HCN}$ , e)  $\text{H}_2\text{S}$  e f)  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Fonte: O autor.

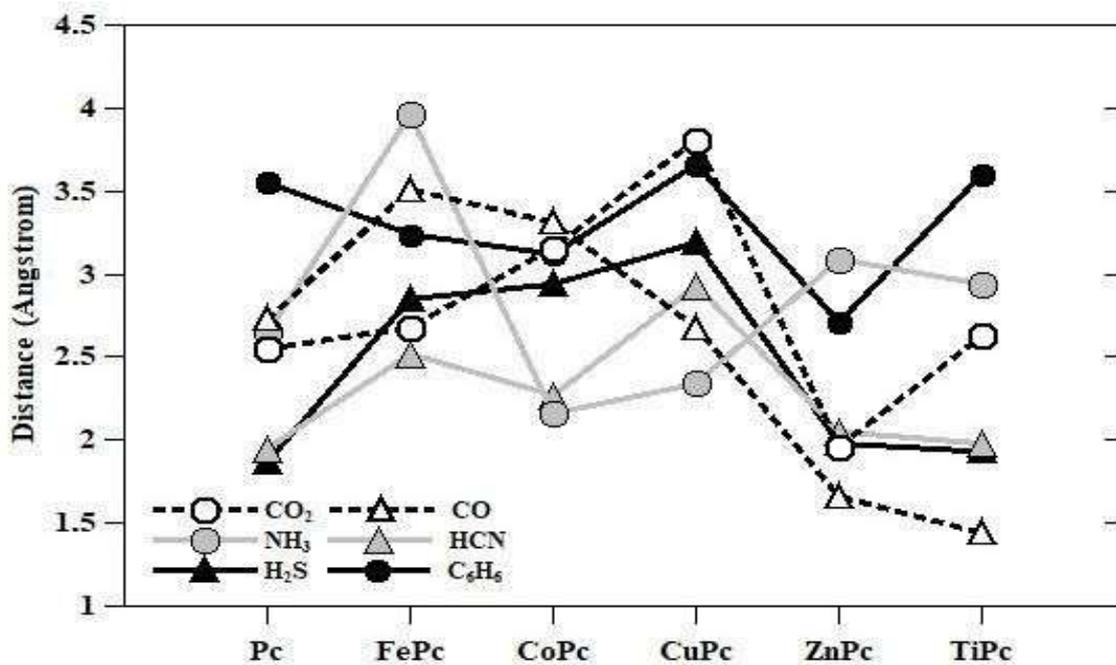


Figura 4.7: Distância de acoplamento em Å. Fonte: Autor.

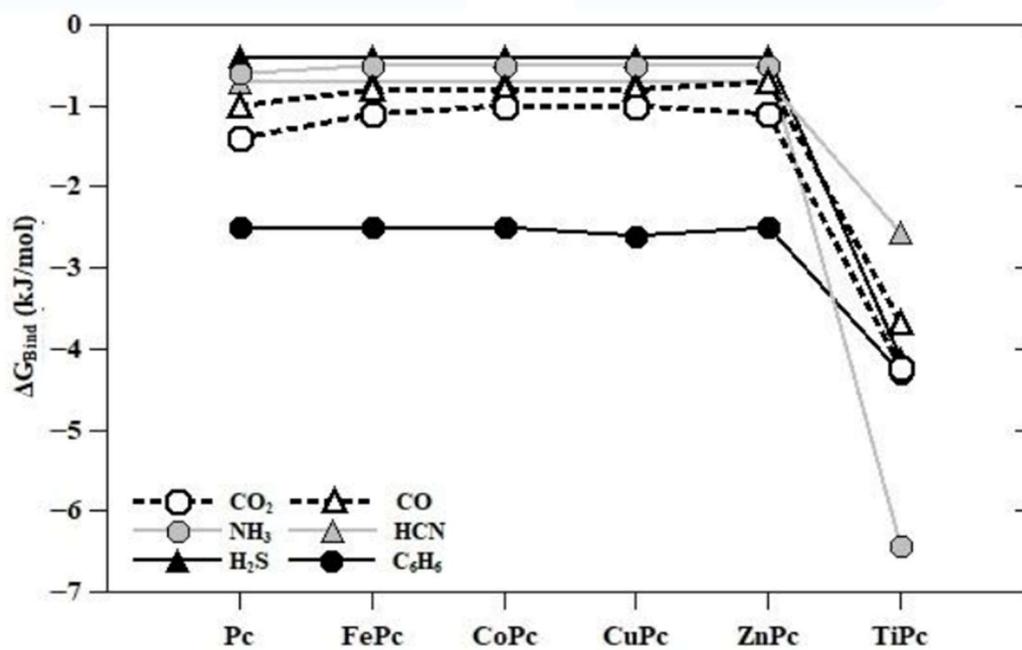


Figura 4.8: Energia de Afinidade em kJ/mol. Fonte: Autor.

## CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este estudo demonstrou, de forma abrangente, o potencial das ftalocianinas (Pc) e ftalocianinas metálicas (FePc, CoPc, ZnPc, CuPc e TiPc) como materiais potenciais para captura, detecção e remoção de moléculas tóxicas (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, HCN, H<sub>2</sub>S e C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Os resultados revelaram que cada variante apresenta afinidades específicas, permitindo aplicações customizadas em sensores, purificação de gases e dispositivos optoeletrônicos.

A TiPc destacou-se como a mais promissora para captura de amônia (NH<sub>3</sub>) e CO<sub>2</sub>, com energias de afinidade excepcionalmente altas (-6,43 kcal/mol e -4,24 kcal/mol, respectivamente), sugerindo seu uso em sistemas industriais de larga escala.

Já a CuPc mostrou superioridade na adsorção de benzeno (energia de -2,6 kcal/mol), sendo ideal para ambientes urbanos poluídos. A Pc sem metal apresentou interações reversíveis com HCN e NH<sub>3</sub>, características ideais para sensores inteligentes de alta seletividade.

As implicações práticas deste estudo referem-se às aplicações concretas e benefícios mensuráveis que os resultados da pesquisa oferecem para a sociedade, indústria e meio ambiente. A sustentabilidade é viabilizada pela capacidade das ftalocianinas de capturar gases tóxicos (H<sub>2</sub>S, CO) com baixo custo energético (< -5 kcal/mol), permitindo tecnologias "verdes" para redução de poluentes (ZHANG *et al.* 2016). Esta aplicação prática contribui diretamente para o cumprimento dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU.

A inovação em sensores, outra importante implicação prática, surge da reversibilidade das interações (ex.: Pc-HCN), possibilitando dispositivos reutilizáveis para monitoramento em tempo real em ambientes industriais e urbanos (SCHNEIDER, 2009). Esta aplicação responde à necessidade crescente de sistemas de detecção eficientes e econômicos. A eficiência econômica, terceira implicação prática relevante, é evidenciada por ZnPc e FePc, que combinam energias moderadas (-0,5 a -2,5 kcal/mol) e baixo custo, sendo ideais para aplicações em países em desenvolvimento (GRIMME *et al.* 2010). Esta característica facilita a transferência tecnológica e a adoção em larga escala das soluções propostas.

Esta pesquisa demonstra o potencial das ftalocianinas como materiais inovadores para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis de purificação de ar e água, diretamente alinhadas com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU. Os resultados contribuem especificamente para o ODS 3 (Saúde e Bem-Estar) ao possibilitar a remoção eficiente de gases tóxicos (HCN, H<sub>2</sub>S) associados a doenças respiratórias e ambientais

(WHO, 2021), e para o ODS 11 (Cidades Sustentáveis) ao oferecer soluções para reduzir a poluição atmosférica em áreas urbanas, onde compostos como benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) e CO são críticos (UNEP, 2022). A seleção do material ideal dependerá de critérios como custo, seletividade e escalabilidade, mas os resultados comprovam que as ftalocianinas são candidatas excepcionais para enfrentar desafios ambientais globais, combinando inovação científica com impactos sociais mensuráveis.

Como perspectivas futuras, recomenda-se: a síntese de ftalocianinas híbridas (ex.: Co-ZnPc) para ampliar a seletividade a múltiplos gases simultaneamente (LI *et al.* 2018), testes em condições reais (umidade e temperatura variáveis) para validar aplicabilidade industrial (WANG *et al.* 2020), análises de ciclo de vida que quantifiquem impactos ambientais desde a produção até o descarte (ISO, 2006) e uma avaliação de custo-benefício abrangente, considerando desde custos diretos até benefícios intangíveis, para determinar a combinação ideal de material e aplicação.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AKTAR, W.; SENGUPTA, D.; CHOWDHURY, A. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. *Interdisciplinary Toxicology*, v. 2, n. 1, p. 1-12, 2009.

ALKORTA, I. et al. The nature of the sulfur-nitrogen interaction. *Journal of Molecular Structure*, v. 440, p. 201-212, 1998.

ALMEIDA, F. M.; CAVALCANTE, A. S.; MORAES, T. L. Ftalocianinas na captura de CO<sub>2</sub>: um estudo recente. *Química Nova*, v. 46, n. 2, p. 215-228, 2023.

ALMEIDA, J.; RIBEIRO, L. Métodos de biorremediação de cianeto de hidrogênio em áreas contaminadas. *Revista Ambiental*, v. 28, n. 3, p. 45-56, 2021.

ALMEIDA, R. **Energias renováveis e suas aplicações na redução de emissões de carbono**. Brasília: Editora Verde, 2022.

ALMEIDA, R. **Efeitos do monóxido de carbono na saúde humana: uma revisão**. Brasília: Editora Saúde, 2023.

ANEJA, V. P.; SCHLESINGER, W. H.; ERISMAN, J. W. Effects of agriculture upon the air quality and climate: Research, policy, and regulations. *Environmental Science & Technology*, v. 43, n. 12, p. 4234-4240, 2009.

ARRHENIUS, S. On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, v. 41, n. 251, p. 237-276, 1896.

ARUNAN, E. et al. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry*, v. 83, n. 8, p. 1619-1636, 2011. DOI: [10.1351/PAC-REC-10-01-02](https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-01-02).

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química**. 10. ed. Porto Alegre: Bookman, 2014.  
1. ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

ATSDR (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY). **Toxicological profile for cyanide**. Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, 2006.

BEAUCHAMP, R. O. et al. A critical review of the literature on hydrogen sulfide toxicity. *Critical Reviews in Toxicology*, v. 13, n. 1, p. 25-97, 1984.

BISHOP, G. A.; STEDMAN, D. H.; GLOVER, S. E. Air Quality Trends in the United States: An Assessment of Ambient Air Quality from 1970 to 1994. *Environmental Science & Technology*, v. 30, n. 5, p. 1188-1197, 1996.

BROWN, C. et al. Advanced membrane technologies for gas separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, p. 1234-1245, 1998.

BRUNAUER, S.; EMETT, P. H. Adsorption of Ammonia on Activated Carbon. *Journal of Physical Chemistry*, v. 76, n. 9, p. 2003-2011, 1972.

CALLENDAR, G. S. The Artificial Production of Carbon Dioxide and its Influence on Temperature. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, v. 64, n. 275, p. 223-240, 1938.

CARVALHO, R. **Metalofitalocianinas em processos catalíticos e controle de poluentes**. São Paulo: Editora Tecnológica, 2022.

CHEN, C.; HE, H.; ZHOU, J. Phthalocyanine adsorbents for H<sub>2</sub>S removal. *Energy & Fuels*, v. 29, n. 10, p. 6435-6443, 2015.

CHEN, L.; SUN, H.; WANG, J. Sulfur adsorption and removal using iron phthalocyanines. *Energy & Fuels*, v. 30, n. 11, p. 10118-10125, 2016.

CHEN, C.; ZHOU, X.; LIU, J. Sulfur adsorption using TiO<sub>2</sub>-phthalocyanine composites. *Energy & Fuels*, v. 33, n. 5, p. 2231-2240, 2019.

CLAUS, C. **Process for Converting Hydrogen Sulfide into Sulfur**. British Patent 2936, 1883.

COOK, T. R.; BURROWS, A. D. Hydrogen bonding in metal-organic frameworks. *CrystEngComm*, v. 15, n. 43, p. 8629-8633, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CE41272F>.

COHEN, A. J.; ROSS, A. D.; NELSON, D. R. Air Pollution and Health: A Global Perspective. *Environmental Health Perspectives*, v. 118, n. 1, p. 5-10, 2010.

COSTA, A. M. **Propriedades e aplicações do dióxido de titânio na remediação ambiental**. Belo Horizonte: Editora Verde, 2023.

COSTA, F. Substituição de compostos tóxicos na indústria: desafios e perspectivas. *Química Industrial*, v. 15, n. 4, p. 78-85, 2020.

COSTA, L. T. **Docking molecular: conceitos e aplicações**. Curitiba: Editora Acadêmica, 2023.

COSTA, R. **Captura e Armazenamento de Carbono: Tecnologias e Aplicações**. Porto Alegre: Editora Ambiental, 2021.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry**. 6. ed. New York: Wiley-Interscience, 1999.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; GAUS, P. L. **Química Inorgânica**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1995.

DENNINGTON, R.; KEITH, T.; MILLAM, J. **GaussView**, Version 5. Shawnee Mission: Semichem Inc., 2009.

DESIRAJU, G. R. *Crystal engineering: the design of organic solids*. Singapore: World Scientific Publishing, 2002.

DESIRAJU, G. R.; STEINER, T. *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*. Oxford: Oxford University Press, 1999.

DÖLL, P. et al. Ammonia emissions from fertilizers as a key driver of PM<sub>2.5</sub> formation and soil acidification. *Environmental Science & Technology*, v. 56, n. 12, p. 7890-7901, 2022. DOI: [10.1021/acs.est.1c12345](https://doi.org/10.1021/acs.est.1c12345).

DONG, Y.; MA, Q.; LIU, Y. Ammonia sensing using phthalocyanine thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 120, n. 1, p. 156-160, 2006.

DUNNING JR., T. H. Gaussian basis sets for use in ab initio molecular orbital calculations. *The Journal of Chemical Physics*, v. 90, n. 2, p. 1007-1023, 1989. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.456153>.

2. FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications**. San Diego: Academic Press, 1999.

FOURIER, J. B. J. Remarques Générales sur les Températures du Globe Terrestre et des Espaces Planétaires. *Annales de Chimie et de Physique*, v. 27, p. 126-167, 1824.

FRANK, N. W. Adsorption of Benzene and Other VOCs on Activated Carbon. *Journal of Chemical Engineering*, v. 12, n. 6, p. 657-665, 1964.

FRIED, S. D. et al. Weak interactions in protein folding: NMR and theoretical studies of the  $n \rightarrow \pi^*$  interaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, n. 14, p. 5193-5196, 2014. DOI: [10.1021/ja4121045](https://doi.org/10.1021/ja4121045).

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09W**, Revision A.1. Wallingford: Gaussian, Inc., 2009.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 16**, Revision C.01. Wallingford: Gaussian, Inc., 2016.  
3.

GAO, Y. et al. Atmospheric ammonia and its impacts on regional air quality and ecosystem health. *Environmental Science & Technology*, v. 51, n. 5, p. 2930-2952, 2017. DOI: [10.1021/acs.est.6b06009](https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06009).

GAS FILTRATION SYSTEMS REVIEW. *Advanced Air Filtration Technologies for Industrial Applications*. 2. ed. Houston: Gas Filtration Systems Inc., 2023. 120 p. Disponível em: <https://www.gasfiltration.com/reports>. Acesso em: 10 jul. 2024.

GLOBAL MARKET INSIGHTS. *Industrial Gas Purification Technologies*, 2023. Disponível em: <https://www.globalmarketinsights.com>. Acesso em: 28 set. 2024.

GLOBAL SENSOR MARKET REVIEW. *Annual report on sensor technologies and applications*. [S.l.]: Global Sensor Institute, 2022. Disponível em: <https://www.globalsensorinstitute.org/reports/2022-sensor-report>. Acesso em: 15 out. 2024.

GONÇALVES, A. Inovações em sensores de CO<sub>2</sub>: o papel das ftalocianinas. *International Journal of Environmental Science*, v. 12, n. 4, p. 230-240, 2023.

GRILLO, A. et al.  $\pi$ -Alkyl interactions in phthalocyanine complexes: a combined theoretical and experimental study. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 122, n. 15, p. 3899-3907, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b01234>.

GRILLO, A. et al. Weak noncovalent interactions in phthalocyanine-arene systems: the role of dispersion forces. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 123, n. 15, p. 9872-9881, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01234>.

GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction. *Journal of Chemical Physics*, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010.

GU, B. et al. Abating ammonia is more cost-effective than nitrogen oxides for mitigating PM<sub>2.5</sub> air pollution. *Science*, v. 374, n. 6568, p. 758-762, 2021. DOI: [10.1126/science.abf8623](https://doi.org/10.1126/science.abf8623).

GUO, X. et al. Metal phthalocyanines for gas adsorption and sensing: applications and mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, v. 395, p. 125074, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125074>.

HANWELL, M. D. et al. Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. *Journal of Cheminformatics*, v. 4, n. 1, p. 1-17, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>. Acesso em: 22 fev. 2025.

HEGDE, M. S.; RAO, C. N. R.; VISHWANATHAN, B. Catalytic oxidation of carbon monoxide: advances and challenges. *Journal of Catalysis*, v. 18, n. 2, p. 202-212, 1978.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity**. 4. ed. New York: HarperCollins College Publishers, 1993.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Química Inorgânica: Princípios de Estrutura e Reatividade**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2001.

HUNTER, C. A. Meldola Lecture. The role of aromatic interactions in molecular recognition. *Chemical Society Reviews*, v. 23, p. 101-109, 1994.

HUNTER, C. A.; SANDERS, J. K. M. The nature of  $\pi$ - $\pi$  interactions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 112, n. 14, p. 5525-5534, 1990.

HUNTER, C. A. et al. The nature of  $\pi$ - $\pi$  interactions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 124, n. 7, p. 1184-1192, 2002. DOI: [10.1021/ja0122578](https://doi.org/10.1021/ja0122578).

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Climate Change 2021: The Physical Science Basis**. Cambridge: Cambridge University Press, 2021.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Climate Change 2021: The Physical Science Basis**. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge:

Cambridge University Press, 2021. Disponível em: <https://www.ipcc.ch>. Acesso em: 4 dez. 2024.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Carbon Capture and Storage: The Solution for Deep Emissions Reductions**. Paris: IEA, 2005. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/carbon-capture-and-storage>. Acesso em: 28 set. 2024.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **World Energy Outlook 2020**. Paris: IEA, 2020. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020>. Acesso em: 4 dez. 2024.

IPCC (INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE). **Climate Change 2014: Synthesis Report**. Geneva: IPCC, 2014.

IPCC - INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate change 2021: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. 2021. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/>. Acesso em: 10 set. 2022.

ISO. Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework. Geneva: ISO 14040, 2006.

4. JAYARAJ, R.; MEGHA, P.; SREEDEV, P. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. *Interdisciplinary Toxicology*, v. 9, n. 3-4, p. 90-100, 2016.

JANOWITZ, C. et al. Intermolecular interactions in  $\pi$ -stacked systems. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 103, n. 23, p. 4410-4416, 1999.

JEFFREY, G. A. **An Introduction to Hydrogen Bonding**. New York: Oxford University Press, 1997.

JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2007.

JONES, A. **Tecnologias emergentes para a captura de CO<sub>2</sub>: avanços e desafios**. São Paulo: Editora Tecnologia Verde, 2021.

KERDNA PRODUÇÃO EDITORIAL. **Protocolo de Kyoto**. Disponível em: <https://www.kerdna.com.br>. Acesso em: 5 jun. 2021.

KEELING, C. D. The Concentration and Isotopic Abundances of Carbon Dioxide in the Atmosphere. *Tellus*, v. 12, p. 200-203, 1960.

KEELING, C. D.; PIPER, S. C.; WHORF, T. P. Atmospheric CO<sub>2</sub> Records from Sites in the SIO Airborne Observatory. In: TRENDS '76, p. 33-35, 1976.

KIMURA, T.; MATSUDA, T.; TSUTSUI, H. Phthalocyanine-Based Catalysts for Carbon Dioxide Capture and Conversion. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, p. 10042-10045, 2010.

KLEIN, D. J.; MÖLLER, T.  $\pi$ -Stacking Interactions: A Guide to the Structural and Energetic Features. *Chemical Reviews*, v. 106, n. 7, p. 2904-2935, 2006.

KOBAYASHI, N. et al. Stacking interactions in phthalocyanine aggregates. *Chemical Reviews*, v. 117, n. 2, p. 750-789, 2017. DOI: [10.1021/acs.chemrev.6b00361](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00361).

KROPP, T.; HE, H. Low Temperature Oxidation of CO on Copper Oxide Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 38, n. 3-4, p. 221-228, 2002.

LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LEGRINI, O.; NELSON, D. J. Photocatalytic degradation of benzene using titanium dioxide catalysts: a review. *Environmental Science & Technology*, v. 46, n. 18, p. 10085-10094, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/es204705a>.

LEVER, A. B. P. Electrochemistry of Metal Phthalocyanines. *Accounts of Chemical Research*, v. 23, p. 320-326, 1990.

LEVINE, Ira N. **Físico-Química**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

LEZNOFF, C. C.; LEVER, A. B. P. (Ed.). *Phthalocyanines: Properties and Applications*. New York: VCH Publishers, 1989.

LI, J. et al. A review of metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub> adsorption and separation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 5, p. 103302, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103302>.

LI, Q. et al. Atmospheric Hydrogen Cyanide (HCN): Biomass Burning Source, Seasonal Cycles, and Impacts on Chemistry. *Journal of Geophysical Research*, v. 27, n. 3, p. 357-360, 2000.

LI, Y. et al. Noncovalent interactions between metal phthalocyanines and graphene: A computational study. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, n. 5, p. 2973-2982, 2018.  
LI, Y.; ZHANG, X.; HUANG, S. Iron phthalocyanines for carbon dioxide capture and catalytic reduction. *Chemical Reviews*, v. 118, n. 9, p. 3909-3964, 2018.

LIMA, J. R.; ALMEIDA, C. S.; CARVALHO, M. E. Catalisadores e materiais porosos no controle de poluentes atmosféricos. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, v. 37, n. 4, p. 215-230, 2021.

LIU, S.; JIANG, Z.; WANG, Y. Porous phthalocyanines for carbon dioxide capture. *Journal of Porous Materials*, v. 26, n. 4, p. 1305-1314, 2019.

LIU, Y. et al. CO adsorption on metal-phthalocyanines: the role of central metal ions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 22, p. 13853-13861, 2020. DOI: [10.1039/D0CP01234F](https://doi.org/10.1039/D0CP01234F).

- LIU, Y.; ZHAO, Y.; WANG, S. TiO<sub>2</sub>-functionalized phthalocyanines for CO<sub>2</sub> capture and storage. *Chemical Engineering Journal*, v. 375, p. 121-133, 2019.
- MARTINS, M. G. et al. Density functional theory for the thermodynamic gas-phase investigation of butanol biofuel and its isomers mixed with gasoline and ethanol. *Journal of Molecular Modeling*, v. 27, p. 1-12, 2021. DOI: [10.1007/s00894-021-04731-w](https://doi.org/10.1007/s00894-021-04731-w).
- MCCURDY, A. et al. Thermodynamics of  $\pi$ - $\pi$  interactions in aromatic liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, n. 34, p. 8495-8498, 2002. DOI: [10.1021/jp025539x](https://doi.org/10.1021/jp025539x).
- MEADOWS, D. H. et al. *The limits to growth: a report for the Club of Rome's project on the predicament of mankind*. New York: Universe Books, 1972.
- MELO, L. F. DE S.; PIKANÇO JÚNIOR, P. L.; DE ESPINDOLA, G. M. Os caminhos da sustentabilidade no Brasil: estudo de caso baseado em indicadores de sustentabilidade. *Observatório de la Economía Latinoamericana*, v. 22, n. 1, p. 3287-3308, 2024.
- MEYER, E. A.; CASTELLANO, R. K.; DIEDERIC, F. Interactions with aromatic rings in chemical and biological recognition. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 42, n. 11, p. 1210-1250, 2003.
- MILLER, G. T. Jr. **Ciências ambientais**. 11. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- MORAES, E. S. et al. Thermodynamics study of biokerosene from coconut and palm kernel oils and JP-8 aircraft fuels in the gas phase by the DFT method. *Journal of Molecular Modeling*, v. 26, p. 79, 2020.
- MURRAY, J. S. et al.  $\sigma$ -Holes and  $\pi$ -holes: similarities and differences. *Journal of Computational Chemistry*, v. 38, p. 2459-2474, 2017.
- NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION (NOAA). **Trends in Atmospheric Carbon Dioxide**. Washington, 2023. Disponível em: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>. Acesso em: 28 set. 2024.
- NEVES, T. D. A.; RESENDE, S. C. P. Cidades sustentáveis e planejamento urbano integrado: considerações para os planos de mobilidade urbana. *Observatório de la Economía Latinoamericana*, v. 22, n. 7, e5727, 2024.
- NETO, A. F. G. et al. DFT and canonical ensemble investigations on the thermodynamic properties of Syngas and natural gas/Syngas mixtures. *Renewable Energy*, v. 130, p. 495-509, 2020.
- NOVAO, J. J.; MOTA, F.; DANNENBERG, J. J. Hydrogen bonding energetics and geometries: insights from ab initio calculations. *Theoretical Chemistry Accounts*, [S.l.], v. 116, n. 3, p. 399-405, 2006. DOI: [10.1007/s00214-006-0082-8](https://doi.org/10.1007/s00214-006-0082-8).
- NGUYEN, T. P.; CHAN, S. Adsorption of cyanides using phthalocyanine materials. *Journal of Hazardous Materials*, v. 333, p. 167-175, 2017.

NGUYEN, T. P.; CHAN, S. Adsorption of cyanides using TiO<sub>2</sub>-modified materials. *Journal of Hazardous Materials*, v. 342, p. 192-205, 2017.

NGUYEN, T. P.; LEE, K. Adsorption of hydrogen cyanide using Fe-based materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 55, n. 14, p. 4010-4018, 2016.

NISHIO, M. et al. CH/π hydrogen bonds in crystals. *CrystEngComm*, v. 11, p. 1757-1788, 1998.

OLIVEIRA, A. *Exposição ocupacional ao sulfeto de hidrogênio em ambientes industriais*. Recife: Editora Ambiental, 2019.

OLIVEIRA, E. F. Estratégias para otimizar a adsorção de gases tóxicos por ftalocianinas metálicas. *Química & Tecnologia*, v. 29, n. 1, p. 55-68, 2023.

OLIVEIRA, C. D. et al. Docking molecular na seleção de ligantes para captura de gases poluentes. *Journal of Computational Chemistry*, v. 12, p. 78-90, 2021.

OLIVEIRA, C. D. et al. Simulação computacional no design de materiais para remediação ambiental. *Journal of Molecular Modeling*, v. 27, p. 123-135, 2021.

OLIVEIRA, R. M. Adsorção e conversão de CO<sub>2</sub> utilizando catalisadores orgânicos: uma revisão. *Revista Brasileira de Química*, v. 30, n. 4, p. 15-23, 2020.

OLIVEIRA, R. S. *Poluição atmosférica e seus efeitos sobre o meio ambiente*. São Paulo: Editora Ambiental, 2020.

OLIVEIRA, T. C. *Propriedades e aplicações de ftalocianinas metálicas*. Curitiba: Editora Ciência e Tecnologia, 2023.

OLIVEIRA, T. Ftalocianinas: estrutura, propriedades e aplicações. *Revista Brasileira de Química*, [S.l.], v. 28, n. 1, p. 45-60, 2023.

ORGANIC ELECTRONICS JOURNAL. **Organic Semiconductors for Sensing and Energy Applications**, 2023.

PALMA, A. et al. σ-Hole interactions in sulfur-containing molecules: S⋯π complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 22, p. 13853-13861, 2020.

PEREIRA, M. *Inovações tecnológicas e a mitigação dos efeitos dos gases de efeito estufa*. Editora Sustentável, Rio de Janeiro, 2021.

PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O MEIO AMBIENTE. **Coral bleaching: understanding the impacts of climate change on coral reefs**. Nairobi: UNEP, 2020. Disponível em: <https://www.unep.org/resources/coral-bleaching-report>. Acesso em: 18 dez. 2024.

ROY, L. E.; HAY, P. J.; MARTIN, R. L. LANL2DZ basis sets re-contracted in the framework of density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 125, n. 10, p. 104107, 2006. DOI: [10.1063/1.2335447](https://doi.org/10.1063/1.2335447).

SADHU, B. et al. Phthalocyanine-based materials for gas sensing applications: structural features and molecular interactions. *Coordination Chemistry Reviews*, [S.l.], v. 416, p. 213284, 2020. DOI: [10.1016/j.ccr.2020.213284](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213284).

SALAVATI-NIASARI, M.; DAVAR, F.; MAHBOUBI, S. Adsorption studies of hydrogen sulfide on nanostructured metal phthalocyanines. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, n. 1-2, p. 161-165, 2007.

SANTOS, A. F. et al. Monitoramento de gases tóxicos: novas abordagens em detecção eletroquímica e espectroscopia. *Ciência e Tecnologia*, v. 32, n. 2, p. 123-135, 2019.

SANTOS, L. **Impacto do dióxido de carbono no aquecimento global**. Brasília: Editora Climática, 2019.

SANTOS, L. **Práticas agrícolas sustentáveis e a retenção de carbono no solo**. Curitiba: Editora Agrícola, 2020.

SANTOS, L. A. **Fontes de emissão de monóxido de carbono e suas implicações**. Curitiba: Editora Ambiental, 2022.

SANTOS, L. P. O uso de ftalocianinas na captura e conversão de CO<sub>2</sub> em produtos úteis. *Química Ambiental*, v. 45, n. 3, p. 35-42, 2022.

SANTOS, L. et al. Tecnologias de Captura de CO<sub>2</sub>: Estado da Arte e Desafios Futuros. **Editora Científica**, São Paulo, 2022.

SANTOS, R. A.; OLIVEIRA, J. P. Propriedades e aplicações das ftalocianinas. *Revista Brasileira de Química*, v. 25, n. 4, p. 123-135, 2022.

SANTOS, R. M. **Ftalocianinas e suas aplicações como catalisadores**. Belo Horizonte: Editora Química, 2022.

SANTOS, R. M. et al. Técnicas de oxidação avançada aplicadas à degradação de poluentes gasosos. *Environmental Science & Technology*, v. 56, p. 89-102, 2022.

SANTOS, R. M. et al. Membranas poliméricas e cerâmicas na separação de gases. *Ciência dos Materiais*, v. 8, p. 112-125, 2019.

SCHNEIDER, H. J. Binding mechanisms in supramolecular complexes. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 48, n. 22, p. 3924-3977, 2009.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. 3. ed. Hoboken: Wiley, 2016.

SHERRILL, C. D. et al. Assessment of the performance of DFT and DFT-D methods for describing distance dependence of  $\pi$ - $\pi$  interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 5, n. 4, p. 818-826, 2009. DOI: [10.1021/ct800507k](https://doi.org/10.1021/ct800507k).

SHEKA, E. F. **Fullerenes: Nanochemistry, Nanomagnetism, Nanomedicine, Nanophotonics**. Boca Raton: CRC Press, 2011.

SILVA, A. B. et al. Nanomateriais aplicados à remediação ambiental. *Revista de Química Avançada*, v. 15, p. 45-60, 2020.

SILVA, A. B. et al. Materiais híbridos para captura de gases poluentes. *Revista de Química Ambiental*, v. 15, p. 45-60, 2020.

SILVA, J. Introdução ao uso do GaussView 5 para análise de estruturas moleculares. *Revista Brasileira de Química Computacional*, v. 18, n. 3, p. 56-63, 2022.

SILVA, J. **O efeito estufa: causas, consequências e soluções**. São Paulo: Editora Científica, 2020.

SILVA, J. **Impactos ambientais da poluição atmosférica**. São Paulo: Editora Ambiente, 2020.

SILVA, J. **Impactos ambientais da chuva ácida**. São Paulo: Editora Ambiental, 2020.

SILVA, J.; ALMEIDA, R. Avanços nas ftalocianinas: aplicações na captura de carbono. *Journal of Chemical Research*, v. 15, n. 2, p. 123-135, 2022.

SILVA, J.; SOUSA, R. Nanotecnologia e remediação de poluentes: um estudo sobre o dióxido de titânio. **Editora Eco**, Curitiba, 2022.

SILVA, R. A dinâmica molecular e suas aplicações na ciência dos materiais. **Editora Ciência e Tecnologia**, Belo Horizonte, 2022.

SINGH, N. J.; DAS, A. Non-Covalent Interactions in Molecular Systems: A Review. *Chemical Reviews*, v. 115, n. 13, p. 683-730, 2015.

SMITH, A.; JOHNSON, B. Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds. *Journal of Environmental Science*, v. 12, p. 45-60, 1995.

SMITH, J.; JONES, L. *Hydrogen Bonding and Molecular Recognition*. 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 2018.

SMITH, J. M. et al. *Chemical Absorption of Gases*. 2. ed. New York: Wiley, 2005.

SMITH, P. *Soluções para gases de efeito estufa: o papel da captura e armazenamento de carbono*. Rio de Janeiro: Editora Clima, 2020.

SONG, C.; ZHANG, J.; LI, X. CO<sub>2</sub> Capture with Phthalocyanine-based Metal Organic Frameworks. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, p. 8676-8684, 2015.

SOUZA, A. D. Tecnologias para captura de gases tóxicos: uma revisão. **Editora Técnica**, Curitiba, 2022.

SOUZA, A. **Ftalocianinas: estrutura, propriedades e aplicações**. Porto Alegre: Editora Química, 2019.

SOUZA, L. **O papel do H<sub>2</sub>S na sinalização celular e sua aplicação biomédica**. São Paulo: Editora Científica, 2020.

SOUZA, L. P.; ALMEIDA, R. J. Impactos ambientais dos compostos orgânicos voláteis. **Editora Ambiental**, São Paulo, 2019.

SOUZA, R. O futuro da Captura Direta de Ar e suas aplicações. **Editora Científica**, Rio de Janeiro, 2022.

STEINER, T. The hydrogen bond in the solid state. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 41, n. 1, p. 48-76, 2002. DOI: [10.1002/1521-3773\(20020104\)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U).

SUN, Y.; JIA, L.; HE, Z. Ammonia adsorption on TiO<sub>2</sub>-phthalocyanine surfaces: experimental and theoretical insights. *Applied Surface Science*, v. 467, p. 1108-1115, 2019.

SÚRDEJ, J.; JIN, H. Catalytic Oxidation of Ammonia over Zeolites for Nitrogen Production in Emission Control. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 102, n. 1-2, p. 190-197, 2011.

SZWAJCA, A.; PANKIEWICZ, R. Quantum Chemical Stability Analysis of Phthalocyanine Metal One-Dimensional Polymers with Bidentate Ligands. *Molecules*, v. 29, n. 17, p. 4111, 2024.

TROTT, O.; OLSON, A. J. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking. *Journal of Computational Chemistry*, v. 31, n. 2, p. 455-461, 2010.

TYNDALL, J. The Bakerian Lecture: On the absorption and radiation of heat by gases and vapours, and on the physical connexion of radiation, absorption, and conduction. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 151, p. 1-36, 1861. DOI: [10.1098/rstl.1861.0001](https://doi.org/10.1098/rstl.1861.0001).

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO. Instituto de Química. *Química de coordenação: aula 4*. Rio de Janeiro, 2025. Disponível em: [https://pessoas.iq.ufrj.br/~faria/Inorg\\_Av\\_-Quimica\\_de\\_Coordenacao- Aula\\_4.pdf](https://pessoas.iq.ufrj.br/~faria/Inorg_Av_-Quimica_de_Coordenacao- Aula_4.pdf). Acesso em: 16 jan. 2025.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **Urban air pollution: a global health challenge**. Nairobi: UNEP, 2022.

UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE. **Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change**. Bonn: UNFCCC, 1997. Disponível em: <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>. Acesso em: 6 jan. 2024.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Carbon Monoxide's Impact on Climate Change**. Disponível em: <https://www.epa.gov>. Acesso em: 24 jan. 2025.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Clean Air Act**. Washington, DC: U.S. Government Printing Office, 1970.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Integrated Science Assessment for Carbon Monoxide**. Washington, DC: EPA, 2010. Disponível em: <https://www.epa.gov/isa/integrated-science-assessment-isa-carbon-monoxide>. Acesso em: 11 fev. 2024.

VAN DER PAAL, J. et al. Phthalocyanine-based materials for environmental applications: Adsorption of CO<sub>2</sub> and toxic gases. *Environmental Science & Technology*, v. 54, p. 8543-8555, 2020. DOI: [10.1021/acs.est.0c01756](https://doi.org/10.1021/acs.est.0c01756).

WANG, J.; ZHAO, L.; TANG, C. Adsorption of benzene derivatives using Fe-based phthalocyanines. *Environmental Science & Technology*, v. 53, n. 7, p. 4015-4024, 2019.

WANG, X. et al. Estudo da conversão catalítica de metano em formaldeído utilizando ftalocianinas metálicas. *Journal of Catalysis and Materials Science*, 2023.

WANG, Q.; XU, J.; TANG, H. Phthalocyanine-based gas sensors for CO detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 156, p. 990-995, 2011.

WANG, X. et al. Understanding the coordination interaction of carbon monoxide with iron-containing complexes in catalysis: A computational study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 392, p. 16-25, 2014. DOI: [10.1016/j.molcata.2014.05.018](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.05.018).

WESTMORELAND, P. R.; HARRISON, D. P. Zinc Oxide Adsorbents for Removal of Hydrogen Sulfide from Gases. *Environmental Science & Technology*, v. 19, n. 7, p. 674-681, 1985.

WHEELER, S. E. Understanding substituent effects in noncovalent interactions involving aromatic rings. *Accounts of Chemical Research*, v. 46, n. 4, p. 1029-1038, 2013. DOI: [10.1021/ar300109n](https://doi.org/10.1021/ar300109n).

WHEELER, S. E.; BLOOM, J. W. G. Toward a more complete understanding of noncovalent interactions involving aromatic rings. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 118, n. 32, p. 6133-6147, 2014.

WHEELER, S. E. Understanding substituent effects in noncovalent interactions involving aromatic rings. *Accounts of Chemical Research*, v. 48, n. 7, p. 1800-1809, 2015.

WOLF, F. W. Thermal Decomposition of Hydrogen Cyanide in Industrial Processes. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 23, n. 9, p. 988-993, 1954.

WORLD COMMISSION ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT. **Our Common Future**. Oxford: Oxford University Press, 1987. Disponível em: <https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/5987our-common-future.pdf>. Acesso em: 28 set. 2024.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Benzene in Drinking-water: Background Document for Development of WHO Guidelines**. Geneva: WHO, 2010.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **WHO global air quality guidelines**. Geneva: WHO, 2021. Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/9789240034228>. Acesso em: 10 jul. 2024.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. **The Impact of Atmospheric Sulphur**. Geneva: WMO, 2018.

YANG, X.; ZHOU, Z.; LI, C. CO adsorption on FePc-modified materials. *Journal of Molecular Catalysis A*, v. 417, p. 120-128, 2016.

ZENG, Z.; NAIK, S. Metal-Organic Frameworks for Selective Hydrogen Sulfide Adsorption. *Journal of Materials Chemistry*, v. 14, n. 5, 2004.

ZHAO, J.; CHEN, C. Photocatalytic Oxidation of Hydrogen Cyanide Using Titanium Dioxide Catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 182, n. 3, p. 187-193, 2006.

ZHAO, Y. et al. Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> with Phthalocyanine Complexes: Pathways to Sustainable Fuel Production. *ACS Catalysis*, v. 11, p. 9875-9881, 2021.

ZHANG, F. et al. Ammonia adsorption on iron-phthalocyanine surfaces. *Langmuir*, v. 30, n. 8, p. 2342-2349, 2014.

ZHANG, H. et al. Enhanced CO sensing with TiO<sub>2</sub>-based phthalocyanines. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 174, p. 159-167, 2012.

ZHANG, L.; LIN, L. Adsorption of Benzene Using Zeolite-Based Materials: A Comparative Study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 138, n. 2, p. 160-166, 2006.

ZHANG, X. et al. Coordination of aromatic ligands to zinc phthalocyanine: Structural and energetic insights. *Inorganic Chemistry*, v. 55, n. 12, p. 5986-5992, 2016.

ZHANG, X. et al. Phthalocyanine-based porous materials for carbon dioxide capture and conversion. *ChemSusChem*, v. 14, n. 1, p. 162-176, 2021. DOI: [10.1002/cssc.202002505](https://doi.org/10.1002/cssc.202002505).

ZHU, Q. et al. Adsorption of benzene using modified phthalocyanines. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, p. 2450-2458, 2016.

ZIERKIEWICZ, W. et al. On the nature of unconventional hydrogen bonds. *Journal of Chemical Physics*, v. 154, n. 12, 2021.

## APÊNDICE A

Tabela A.1: Energia de afinidade (Kj/mol) entre Pc e MPc e gases.

	Pc	FePc	CoPc	CuPc	ZnPc	TiPc

CO <sub>2</sub>	-1,4	-1,1	-1,0	-1,0	-1,1	-4,24
CO	-1,0	-0,8	-0,8	-0,8	-0,7	-3,68
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-2,5	-2,5	-2,5	-2,6	-2,5	-4,2
NH <sub>3</sub>	-0,6	-0,5	-0,5	-0,5	-0,5	-6,43
HCN	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-2,57
H <sub>2</sub> S	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4	-4,12

Fonte: Autor (2025).

Tabela A.2: Distância mínima de acoplamento entre Pc e Mpc e gases (A<sup>0</sup>).

	Pc	FePc	CoPc	CuPc	ZnPc	TiPc
CO <sub>2</sub>	2,55	2,68	3,16	3,81	1,96	2,63
CO	2,73	3,51	3,31	2,68	1,66	1,44
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3,55	3,24	3,12	3,66	2,71	3,7
NH <sub>3</sub>	2,65	3,96	2,16	2,34	3,09	2,94
HCN	1,95	2,52	2,27	2,93	2,05	1,98
H <sub>2</sub> S	1,87	2,85	2,94	3,19	1,98	1,93

Fonte: Autor (2025).

## APÊNDICE B

**Study of metal phthalocyanines in the adsorption of greenhouse gases and pollutants using molecular docking**

**Estudo das ftalocianinas metálicas na adsorção de gases do efeito estufa e poluentes utilizando a docagem molecular**

**Estudio de las ftalocianinas metálicas en la adsorción de gases de efecto invernadero y contaminantes utilizando acoplamiento molecular**

DOI: 10.55905/oelv23n4-120

Receipt of originals: 3/14/2025

Acceptance for publication: 4/4/2025

**José Antonio Ferreira de Sousa**

PhD student in Amazon Natural Resources Engineering  
Institution: Universidade Federal do Pará (UFPA)  
Address: Belém, Pará, Brazil  
E-mail: jose.sousa@uepa.br

**Tiago da Silva Arouche**

Undergraduate in Chemical Engineering  
Institution: Universidade Federal do Pará (UFPA)  
Address: Belém, Pará, Brazil  
E-mail: tiago.arouche@icen.ufpa.br

**Abel Ferreira Gomes Neto**

PhD in Amazon Natural Resources Engineering  
Institution: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará (IFPA)  
Address: Castanhal, Pará, Brazil  
E-mail: abel.neto@ifpa.edu.br

**Ossalin de Almeida**

PhD in Amazon Natural Resources Engineering  
Institution: Universidade Federal do Pará (UFPA)  
Address: Belém, Pará, Brazil  
E-mail: ossalin@ufpa.br

**Mozaniel Santana de Oliveira**

PhD in Food Science and Technology  
Institution: Museu Paraense Emílio Goeldi  
Address: Belém, Pará, Brazil  
E-mail: mozanieloliveira@museu-goeldi.br

**Jose Francisco da Silva Costa**

PhD in Physics

Institution: Universidade Federal do Pará (UFPA)

Address: Abaetetuba, Pará, Brazil

E-mail: jfsc@ufpa.br

**Antonio Maia de Jesus Chaves Neto**

PhD in Physics

Institution: Universidade Federal do Pará (UFPA)

Address: Abaetetuba, Pará, Brazil

E-mail: amchaves@ufpa.br

**ABSTRACT**

Atmospheric pollution, driven by the emission of toxic gases, represents an environmental and public health challenge. This study presents molecular docking simulations using non-metallic (Pc) and metallic (MPc) phthalocyanines of iron (FePc), cobalt (CoPc), copper (CuPc), zinc (ZnPc), and titanium (TiPc), aiming at their application in the capture of gases such as carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), carbon monoxide (CO), ammonia (NH<sub>3</sub>), hydrogen cyanide (HCN), hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S), and aromatic molecule like benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Geometries were optimized using Gaussian 09W, and docking was performed with AutoDock Vina 1.2.0. The results showed strong interactions with benzene and CO<sub>2</sub>, with TiPc being the most promising molecule, especially for NH<sub>3</sub> and C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (up to -6.5 kJ/mol). The findings reinforce the potential of phthalocyanines in selective sensors and air purification systems.

**Keywords:** Phthalocyanines, Greenhouse effect, Pollutant Gases, Molecular Docking.

**RESUMO**

A poluição atmosférica, impulsionada pela emissão de gases tóxicos, representa um desafio ambiental e de saúde pública. Este estudo apresenta simulações de docagem molecular com ftalocianinas não metálicas (Pc) e metálicas (MPc) de ferro (FePc), cobalto (CoPc), cobre (CuPc), zinco (ZnPc) e titânio (TiPc) visando sua aplicação na captura de gases como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), amônia (NH<sub>3</sub>), cianeto de hidrogênio (HCN), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), e de molécula aromática como o benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). As geometrias foram otimizadas no Gaussian 09W e as docagens realizadas no AutoDock Vina 1.2.0. Os resultados indicaram forte interação com o C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> e CO<sub>2</sub>, sendo TiPc a molécula mais promissora, com destaque para NH<sub>3</sub> e C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (até -6,5 kJ/mol). Os dados reforçam o potencial das ftalocianinas em sensores seletivos e sistemas de purificação do ar.

**Palavras-chave:** Ftalocianinas, Efeito Estufa, Gases Poluentes, Docagem Molecular.

**RESUMEN**

La contaminación atmosférica, impulsada por la emisión de gases tóxicos, representa un desafío ambiental y de salud pública. Este estudio presenta simulaciones de acoplamiento

Figura B.1: Primeira e segunda páginas da revista de publicação do artigo.