



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus Experimental de Itapeva

ROSANGELA ALMEIDA MAIA

ESTUDO DA REATIVIDADE DE SUBESTRUTURAS DE LIGNINA VIA
CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

Itapeva - SP
2018

ROSANGELA ALMEIDA MAIA

**ESTUDO DA REATIVIDADE DE SUBESTRUTURAS DE LIGNINA VIA
CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus Experimental de Itapeva, como requisito para a conclusão do curso de Engenharia Industrial Madeira.

Orientador: Prof. Dr. Augusto Batagin Neto

Itapeva - SP
2018

M217e Maia, Rosangela Almeida
Estudo da reatividade de subestruturas de lignina via
cálculos de estrutura eletrônica / Rosangela Almeida Maia. --
Itapeva, 2018
56 f. : il., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia
Industrial Madeireira) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Câmpus Experimental de Itapeva, Itapeva
Orientador: Augusto Batagin Neto

1. Lignina. 2. Reatividade (Química). 3. Madeira - Química. I.
Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do
Câmpus Experimental de Itapeva. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ROSANGELA ALMEIDA MAIA

**ESTUDO DE REATIVIDADE DE DERIVADOS DE LIGNINA VIA
CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA**

Trabalho de Conclusão de Curso para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Industrial Madeireira, da Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.

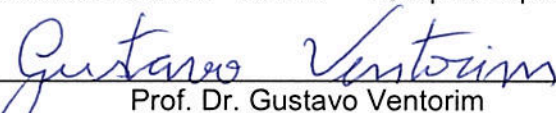
BANCA EXAMINADORA

Orientador: _____


Prof. Dr. Augusto Batagin Neto

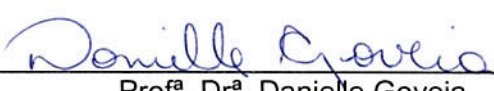
Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.

2º Examinador: _____


Prof. Dr. Gustavo Ventorim

Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.

3º Examinador: _____


Profª. Drª. Danielle Goveia

Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.

Itapeva, 15 de junho de 2018.

Ao Deus criador de todas as coisas, à minha família e ao meu namorado por estarem ao meu lado, me apoiando com todo amor e paciência para que eu conseguisse concluir essa etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me sustentado, capacitado e abençoado em todos os momentos da minha vida, e graças a Ele posso concluir mais essa importante etapa.

Aos meus pais, Andreia Cristina de Almeida e José Aparecido Maia, por todo o incentivo, apoio e amor, por nunca medirem esforços e proporcionarem todas as condições para que eu chegasse até aqui.

À minha avó, Maria Aparecida de Souza Almeida, que com toda sua simplicidade e sabedoria sempre esteve ao meu lado, sendo um exemplo de mulher guerreira e perseverante.

Ao meu irmão Jhonathan por todo carinho e apoio, e por ser meu orgulho e exemplo.

Ao meu namorado Neto pela paciência, ajuda e amor, por ser meu ponto de paz em meio a toda correria e estresse dos semestres.

Aos meus amigos por estarem presentes em minha vida e torcerem pela minha felicidade.

Ao meu orientador Prof. Dr. Augusto Batagin Neto, por ter acreditado em meu potencial, pela orientação durante todos os anos de projeto, pela amizade, e por contribuir para o meu crescimento profissional e pessoal.

Ao Prof. Dr. Gustavo Ventorim pelas dicas e orientações dadas sempre quando precisei.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para minha formação acadêmica e pessoal.

“Apesar dos nossos defeitos, precisamos enxergar que somos pérolas únicas no teatro da vida e entender que não existem pessoas de sucesso ou pessoas fracassadas. O que existe são pessoas que lutam pelos seus sonhos ou desistem deles”.

Augusto Cury

RESUMO

A lignina é um dos materiais naturais mais abundantes em todo o mundo, representando cerca de um quarto da composição do tecido lenhoso das plantas. Em geral, são macromoléculas aromáticas altamente ramificadas, formadas a partir da polimerização dos álcoois *p*-coumarílico, coniferílico e sinapílico, contudo, detalhes acerca das conexões existentes entre estas estruturas ainda não são completamente compreendidos. Neste trabalho, são empregados cálculos de estrutura eletrônica para investigar reatividades locais e detalhes sobre a conectividade entre as estruturas monoméricas e diméricas de estruturas precursoras da lignina. Índices de Fukui condensados sobre os átomos, grau de maciez química local e princípios de ácidos e bases duros e moles foram empregados nas análises. Os resultados obtidos permitem identificar regiões com maior reatividade sobre monômeros e dímeros de lignina que por sua vez permitem propor rotas de polimerização/degradação da lignina a partir destas estruturas reduzidas.

Palavras-chave: Lignina. Índice de Reatividade. Cálculo de estrutura eletrônica.

ABSTRACT

Lignin is one of the most abundant natural material around the world, accounting for about a quarter of the woody tissue composition of plants. In general it is well known that these highly branched aromatic biopolymers are formed from the polymerization of *p*-coumarol, coniferol and sinapol alcohols, however the structural connection between these structures is still not known in detail. In this work, we have employed electronic structure calculations to investigate local reactivities and details about the connectivity between the basic subunits of lignins. Condensed-to-atoms Fukui indexes, local softness and hard and soft acids and bases principle were employed in the analyses. The results allow to identify reactive regions on the monomer and dimer structures, that allows to propose routes of lignin polymerization/degradation from these reduced structures.

Keywords: Electronic structure calculations. Local reactivity. Lignin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura simplificada da parede celular: lamela média (ML), parede primária (S2), secundária (S2) e terciária (S3).....	18
Figura 2 – Estrutura química básica da lignina.....	19
Figura 3 - Álcoois precursores da lignina	20
Figura 4 - Ligações comuns entre unidades monoméricas de lignina	21
Figura 5 - Rota do ácido shiquímico	23
Figura 6 - Rota do ácido cinâmico	24
Figura 7 - Radicais de fenóxi produzidos pela oxidação enzimática do álcool coniferílico	24
Figura 8 - Estruturas básicas de lignina consideradas no estudo dos monômeros...	26
Figura 9 - Estruturas diméricas consideradas	27
Figura 10 - Identificação das estruturas de menor energia dos dímeros	31
Figura 11 - Vista lateral e frontal das diferentes estruturas do álcool <i>p</i> -coumarílico sobrepostas	33
Figura 12 - Índices de Fukui Condensados sobre os átomos (IFCA): F^+ Reações com agentes externos nucleofílicos, F^- Reações com agentes externos eletrofílicos e F^0 Reações com radicais livres.....	34
Figura 13 - Identificação das estruturas de menor energia dos dímeros.....	41
Figura 14 - Índices de Fukui Condensados sobre os átomos (IFCA): F^+ Reações com agentes externos nucleofílicos, F^- Reações com agentes externos eletrofílicos e F^0 Reações com radicais livres.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proporções de diferentes tipos de ligações conectando estruturas monoméricas.....	21
Tabela 2 - Análise de RMSD-AP para os confôrmeros do álcool <i>p</i> -coumarílico.....	32
Tabela 3 - Análise de similaridade do grau de maciez química local considerando os átomos do monômero B atuando como agentes externos eletrofílicos sobre os átomos de A (s^-_A / s^+_B).....	36
Tabela 4 - Análise de similaridade do grau de maciez químicas locais considerando os átomos do monômero B atuando como agentes externos nucleofílicos sobre os átomos de A (s^+_A / s^-_B).....	37
Tabela 5 - Análise de similaridade do grau de maciez químicas locais considerando os átomos do monômero B atuando como agentes externos radicalares sobre os átomos de A (s^0_A / s^0_B).....	38

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVO.....	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 Composição química da madeira.....	17
3.2 Lignina	18
3.2.1 Estrutura química	19
3.2.2 Biossíntese da lignina	22
3.2.3 Isolamento	24
4 MATERIAL E MÉTODO	26
4.1 Material.....	26
4.2 Método.....	27
4.2.1 Otimização de geometria	27
4.2.2 Índices de reatividade	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1 Estudo dos monômeros.....	31
5.2 Estudo dos dímeros.....	40
6 CONCLUSÕES	45
7 REFERÊNCIAS	46
APÊNDICE A.....	48
A1. Aspectos básicos sobre a equação de Schrödinger.....	48
A2. Breve descrição do método Hartree-Fock.....	51
A2.1. As Equações de Rothaan-Hall.....	52
A3. Breve descrição da Teoria do Funcional da Densidade	53
APÊNDICE B.....	55

1 INTRODUÇÃO

As ligninas configuram uma das classes de materiais naturais mais abundantes do planeta, sendo responsáveis por cerca um quarto da composição do tecido lenhoso de plantas. De modo geral tratam-se de macromoléculas aromáticas altamente ramificadas, compostas principalmente de álcoois coniferílicos e outras substâncias associadas, que desempenham uma importante função estrutural em plantas (BOERJAN; RALPH; BAUCHER, 2003).

De forma geral há um consenso na literatura de que as ligninas são formadas da polimerização de álcoois *p*-coumarílico, coniferílico e sinapílico, contudo os detalhes acerca da conexão entre estas estruturas não são completamente conhecidos, sendo ainda tema de discussão (FREUDENBERG, 1966).

De fato, apesar do grande volume de estudos, até o presente momento não há ainda uma completa compreensão dos mecanismos de formação das ligninas nem tampouco de sua estrutura macromolecular. Segundo Saliba et al. (2000), tal fato deve-se à grande diversidade estrutural das ligninas, as quais variam entre as espécies, e até mesmo dentro de uma mesma espécie, quando analisadas em partes diferentes do vegetal.

A lignina por se tratar de um de biopolímero de estrutura complexa e extremamente heterogênea, durante seu processo de isolamento sofre modificações estruturais, sendo muito difícil obtê-la em sua forma original (natural). Tal fato dificulta a análise estrutural do composto encontrado *in natura*. Assim, diversificadas estruturas macromoleculares são propostas para as ligninas.

Devido à complexidade do biopolímero, as dificuldades relacionadas com os estudos experimentais abriram o caminho para a modelagem molecular, sendo esta uma abordagem alternativa para fornecer uma melhor compreensão da química da lignina. A estrutura da lignina tem sido objeto de vários estudos computacionais usando métodos de campo de força da mecânica molecular e métodos químicos quânticos (ELDER et al., 1988; SIMON; ERIKSSON, 1996, 1998; DURBEEJ; ERIKSSON, 2003).

Neste contexto, a modelagem molecular empregando-se métodos de química quântica pode ser empregada no sentido de fornecer novas informações, pois enquanto os métodos tradicionais se limitam a análises conformacionais, tal

abordagem possibilita o estudo dos detalhes moleculares e eletrônicos associados à reatividade e polimerização da lignina, podendo ser usados no sentido de prever e avaliar a viabilidade de possíveis mecanismos (DURBEEJ; ERIKSSON, 2003).

Neste contexto, o presente trabalho visa avaliar detalhes acerca da conectividade entre as estruturas básicas de lignina (álcoois *p*-coumarílico, coniferílico e sinapílico) e deste modo acessar informações acerca de quais estruturas oligoméricas são mais prováveis. Para tanto são realizados cálculos de estrutura eletrônica envolvendo a análise de índices de reatividade dessas unidades básicas.

Um estudo similar já foi proposto e realizado por Martinez et al. (2008), entretanto, o autor não sugere em seu trabalho quais as prováveis estruturas oligoméricas da lignina, bem como as propriedades esperadas destas estruturas e possíveis mecanismos de síntese, extração e degradação. O presente trabalho visa não apenas identificar prováveis sítios de polimerização, mas também trazer novas informações relativas a estas questões, avaliando estruturas monoméricas e diméricas.

2 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é investigar informações acerca da reatividade de estruturas reduzidas de ligninas.

Tem-se como objetivos específicos avaliar possíveis reações associadas ao processo de polimerização, extração e degradação deste material, bem como identificar propriedades estruturais relevantes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Composição química da madeira

A composição química da madeira é de difícil definição, pois apresenta uma relevante variação entre espécies, e dentro de cada espécie no que tange os componentes da árvore (raiz, caule), o tipo de madeira (madeira normal, de compressão ou de tensão), a localização geográfica, o clima e as condições do solo (PETTERSEN, 1984). A análise química comum permite diferenciar as madeiras entre angiospermas e gimnospermas, porém, em geral não é possível identificar espécies de árvores individuais devido às variações existentes (PETTERSEN, 1984).

Segundo Rowell et al. (2005), genericamente, a madeira seca tem uma composição elementar de aproximadamente 50% de carbono, 6% de hidrogênio e 44% de oxigênio, desconsiderando os elementos inorgânicos. Ainda segundo este autor, a madeira em termos químicos é definida como um biopolímero tridimensional formada principalmente de celulose, hemicelulose, lignina, e ínfimas quantidades de extrativos e inorgânicos. A proporção aproximada de celulose, hemicelulose e lignina é respectivamente de 50:20:30% (SANTOS, 2008).

Segundo Pettersen (1984), os principais constituintes da parede celular da madeira são os carboidratos (65 a 75%) e a lignina (18 a 35%), sendo tais compostos complexos. Os demais compostos (em geral extrativos e cinzas) compõem aproximadamente de 4 a 10%, valores estes tomados em relação ao peso seco da madeira.

De forma genérica, quando comparadas, as espécies de coníferas (*softwoods*) possuem maior teor de celulose (de 40 a 45%) e lignina (de 26 a 34%), e menor teor de pentose (de 7 a 14%) em relação às espécies de folhosas (*hardwoods*) (ROWELL et al., 2005).

É importante ressaltar que a extração dos componentes químicos presentes na madeira geralmente não é uma tarefa simples, pois comumente os reagentes utilizados para isolamento de cada composto não são especificamente seletivos, levando a alterações nas estruturas moleculares dos compostos extraídos (SANTOS, 2008).

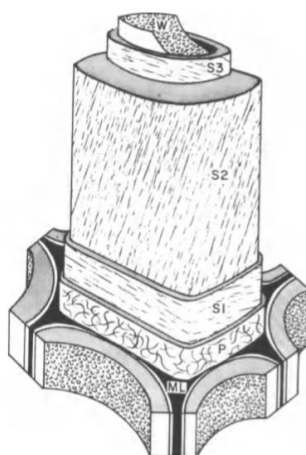
3.2 Lignina

A lignina é o segundo biopolímero terrestre mais abundante no planeta, o qual representa cerca de 30% do carbono orgânico na biosfera (BOERJAN; RALPH; BAUCHER, 2003). É um dos componentes fundamentais na madeira, sendo que seu peso seco varia entre 15 a 36% em massa nas espécies angiospermas e gimnospermas (HIGUCHI, 1985).

A lignina é importante para o suporte mecânico das plantas devido a rigidez e resistência que confere à parede celular. Possibilita também o transporte de água e solutos através do sistema vascular, além de atuar na defesa contra agentes patógenos em plantas (CHABANNES et al., 2001; BOERJAN; RALPH; BAUCHER, 2003).

Segundo Higuchi (1985) as paredes celulares são constituídas de três camadas (Figura 1): a primária (S1), a secundária (S2), terciária (S3) e lamelas médias, sendo que a lignina se encontra distribuída entre elas. Geralmente, a concentração de lignina é maior na lamela média do que na parede secundária, no entanto, por ocupar uma maior porção espacial, a parede secundária possui maior teor deste composto (BOERJAN; RALPH; BAUCHER, 2003).

Figura 1- Estrutura simplificada da parede celular: lamela média (ML), parede primária (S2), secundária (S2) e terciária (S3).



Fonte: SJÖSTRÖM, 1993.

Segundo Sjöström (1993) as ligninas podem ser divididas em várias classes, de acordo com seus elementos estruturais. A lignina guaiacil, está presente

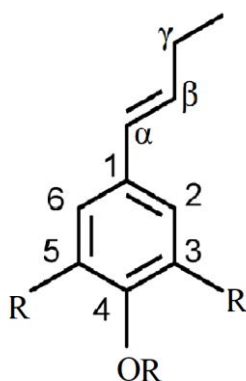
em quase todas as coníferas (*softwoods*), sendo formada a partir da polimerização do álcool coniferílico. Nas folhosas (*hardwoods*) está presente a lignina guaiacil e siringil, formadas pela polimerização do álcool coniferílico e sinapílico.

Nos processos industriais, a lignina afeta negativamente no processo de polpação e positivamente na produção de carvão vegetal. Segundo Mezzomo et al. (1997), no processo de polpação, quanto maior o teor de lignina na madeira, maior o efeito negativo na deslignificação do cozimento *Kraft*, pois, menor é o rendimento, a alvura e resistência. Por outro lado, de acordo com Oliveira et al. (2010) quanto maior o teor de lignina, para determinadas condições de carbonização do carvão, melhores são as propriedades químicas do produto obtido.

3.2.1 Estrutura química

Segundo Saliba et al. (2000), a terminologia mais usual para lignina na química se baseia nas unidades básicas de fenilpropanóide (C_6C_3), sendo os carbonos da cadeia alifática (C_3), nomeados como α , β e γ . A numeração do anel aromático em geral é definida a partir do carbono ligado à cadeia alifática (Figura 2).

Figura 2- Estrutura química básica da lignina.



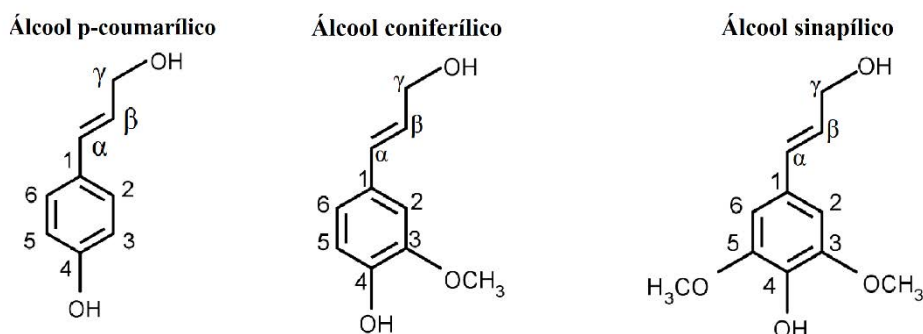
Onde: R=H; OCH₃; OH ou C₆H₁₁O₅

Fonte: SALIBA et al., 2000.

Segundo Pettersen (1984), a lignina é uma substância fenólica que consiste em um arranjo irregular de unidades de fenilpropano, hidróxi e metóxi (Figura 3), as quais são substituídas nas posições α , β ou γ , formando várias combinações entre si.

Os principais precursores da lignina são os álcoois *p*-coumarílico, coniferílico e sinapílico. É proposto que esses álcoois estejam conectados via ligações éter (C-O-C) e ligações carbono-carbono (C-C), sendo a ligação éter a mais abundante na lignina (ROWELL et al., 2005).

Figura 3- Álcoois precursores da lignina.



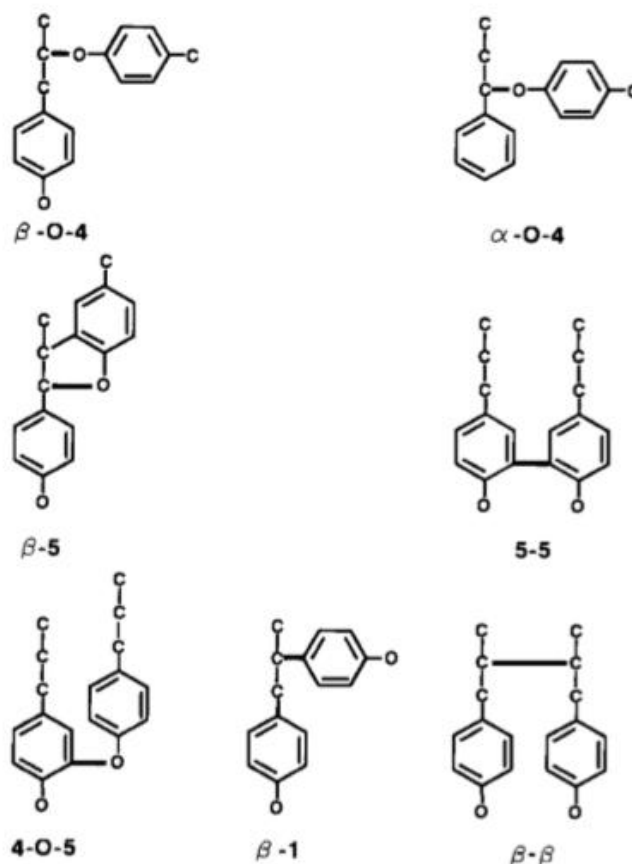
Fonte: ROWELL et al., 2005.

Segundo Sjöström (1993), o conhecimento detalhado sobre essas ligações é importante para se obter uma visão completa acerca das reações de degradação da lignina em processos como polpação e branqueamento. Os tipos de ligação mais comuns entre os monômeros encontrados em subunidades de lignina são apresentados na Figura 4, e suas proporções aproximadas são detalhadas na Tabela 1.

Segundo Boerjan, Ralph e Baucher (2003), os monômeros baseados nos álcoois *p*-coumarílico, coniferílico e sinapílico, também são denominados, respectivamente como, unidades de *p*-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S). As ligninas das folhosas (angiospermas) são formadas principalmente de unidades de guaiacil e siringil, além de algumas unidades de *p*-hidroxifenil, enquanto que as ligninas das coníferas (gimnospermas) consistem principalmente de unidades guaiacil, com baixos níveis de unidades *p*-hidroxifenil.

Segundo Piló-Veloso, Nascimento e Moraes (1993), as estruturas de lignina se diferem de acordo com a localização no vegetal, havendo a contribuição de fatores topoquímicos que influenciam em sua formação. Devido à complexidade da formação deste biopolímero, na literatura são encontradas diversas estruturas (PETTERSEN, 1984).

Figura 4 - Ligações comuns entre unidades monoméricas de lignina.



Fonte: SJÖSTRÖM, 1993.

Tabela 1 - Proporções de diferentes tipos de ligações conectando estruturas monoméricas.

Tipo de ligação	Estrutura dos dímeros	% da ligação	
		Conífera (<i>Softwood</i>)	Folhosa (<i>Hardwood</i>)
β -O-4	éter arilglicerol- β -arila	50	60
α -O-4	éter benzil-arila cíclico	2-8	7
β -5	Fenilcoumarano	9-12	6
5-5	Bifenila	10-11	5
4-O-5	éter diarila	4	7
β -1	1,2 diaril propano	7	7
β - β	Ligadas por cadeia laterais	2	3

Fonte: Adaptado de SJÖSTRÖM, 1993.

De forma geral a posição β é considerada a região mais reativa dos monômeros, sendo a ligação β -O-4 a mais frequente nas ligninas de coníferas e folhosas no processo de lignificação. Por outro lado, tal ligação química é considerada a mais fácil de ser quebrada nos processos de degradação da lignina. Outras ligações como β -5, β - β , 5-5, 5-O-4, β -1, e α -O-4 (Figura 4), também observadas, são mais resistentes à degradação química (BOERJAN, RALPH; BAUCHER, 2003).

3.2.2 Biossíntese da lignina

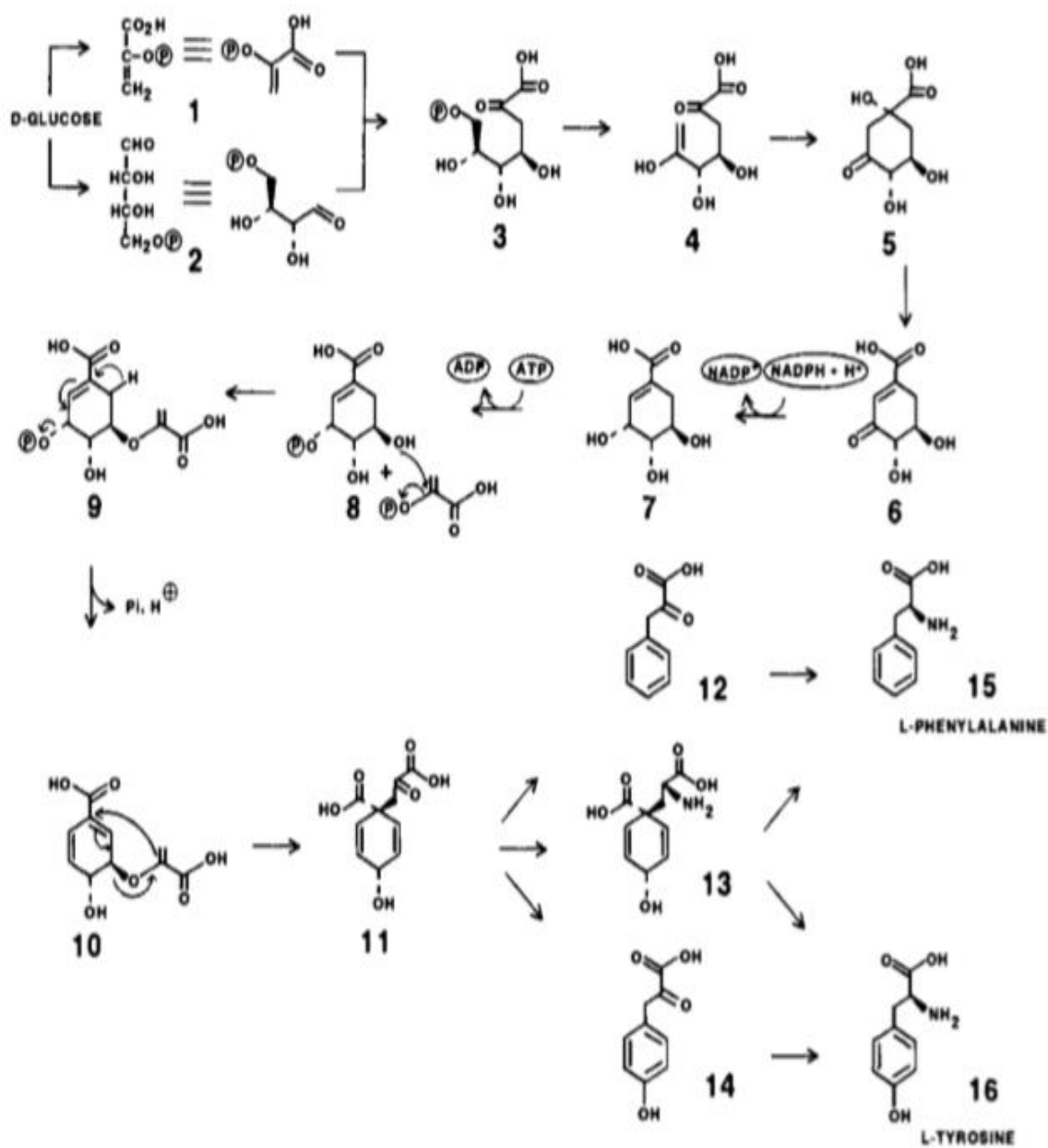
A biossíntese da lignina se divide em três estágios: i) formação dos precursores através da rota do ácido shiquímico e ácido prefênico; ii) transformação destes álcoois e seus glicosídeos e iii) a desidrogenação dos álcoois (FREUDENBERG, 1966).

Os precursores da lignina são formados a partir da D-glicose, através de reações complexas catalisadas por enzimas. A primeira rota é a do ácido shiquímico (Figura 5), seguido da rota do ácido cinâmico (Figura 6). A fenilalanina amônialase (PAL), é uma enzima chave, a qual converte o aminoácido L-fenilalanina em ácido trans-cinâmico, que, por sua vez, é posteriormente hidroxilado para ácido *p*-coumárico (HIGUCHI, 2006). Segundo Sjöström (1993), a rota é completada com a redução dos derivados de ácido cinâmico para os precursores de lignina, ou seja, os álcoois *p*-coumarílico, coniferílico e sinapílico.

Após sua síntese, os precursores são transportados para a parede celular, onde a lignina é formada através da polimerização. Tal processo é iniciado pela desidrogenação enzimática dos monolignóis (FREUDENBERG, 1966; HIGUCHI, 1985), resultando na formação de radicais fenóxi, os quais possuem cinco estruturas de ressonância diferentes (Figura 7) (SJÖSTRÖM, 1993).

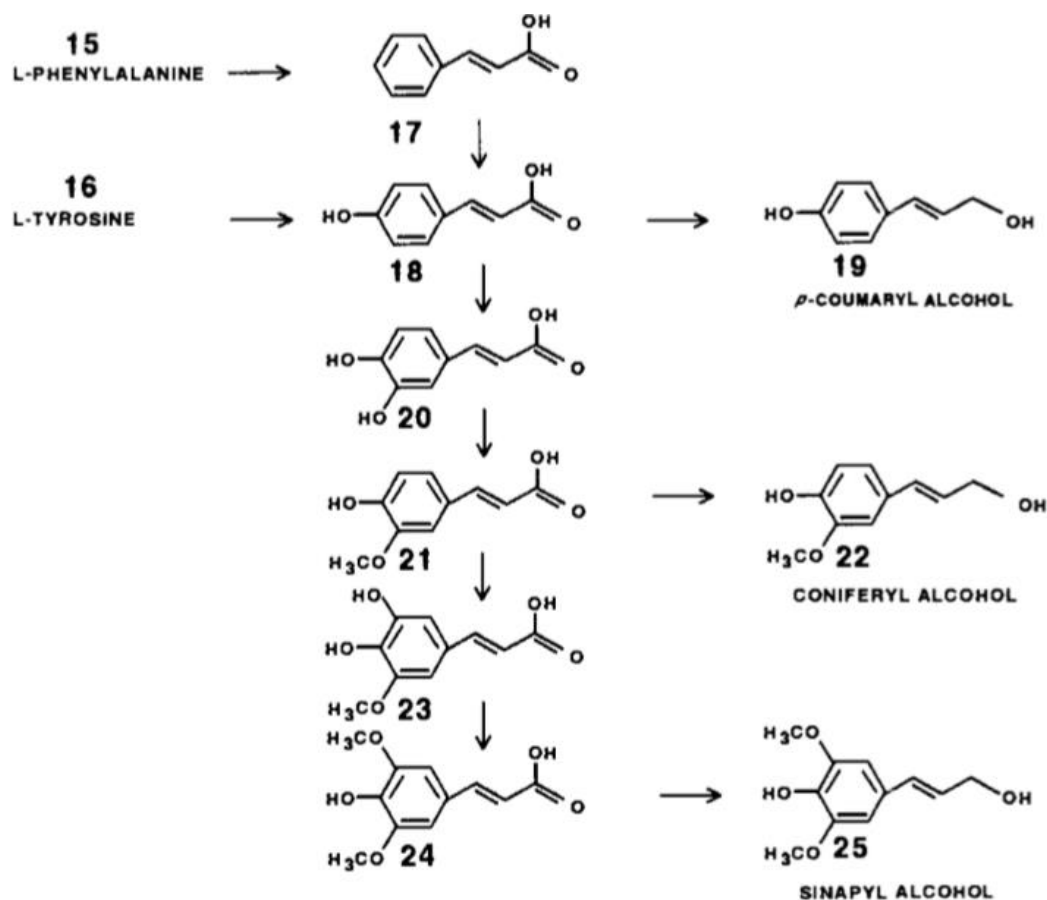
A combinação desses monômeros, resulta em uma variedade de dímeros e oligômeros. A partir dos estudos da biossíntese da lignina, diversas estruturas macromoleculares têm sido propostas para as ligninas de folhosas e coníferas, contudo, devido à complexidade da formação desse biopolímero, os modelos são de tamanhos limitados, não podendo ser estritamente quantitativos (SJÖSTRÖM, 1993).

Figura 5- Rota do ácido shiquímico.



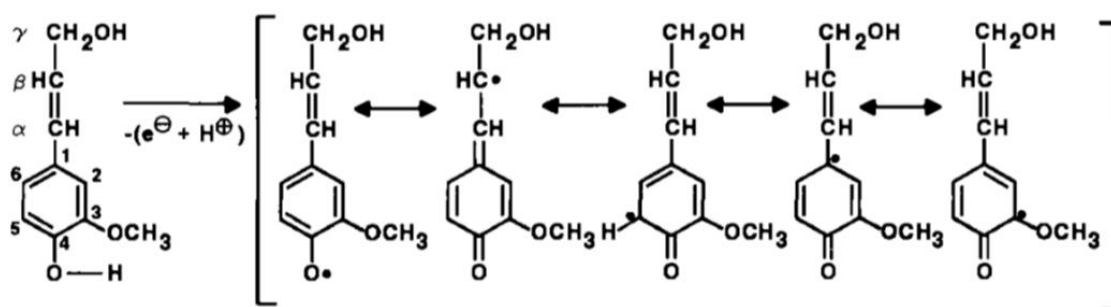
Fonte: SJÖSTRÖM, 1993.

Figura 6- Rota do ácido cinâmico.



Fonte: SJÖSTRÖM, 1993.

Figura 7 - Radicais de fenóxi produzidos pela oxidação enzimática do álcool coniferílico.



Fonte: SJÖSTRÖM, 1993.

3.2.3 Isolamento

Segundo Rowell et al. (2005), as ligninas podem ser isoladas de diversas maneiras, porém, em nenhuma delas é possível obter o biopolímero em sua

estrutura original, ou seja, como se encontra no vegetal. De fato, o isolamento químico da lignina em geral leva inevitavelmente a certo grau de degradação, com a alteração de algumas propriedades do composto (SJÖSTRÖM, 1993).

De acordo com Piló-Veloso, Nascimento e Moraes (1993), existem três procedimentos básicos para isolá-las: i) isolamento como resíduos, ii) como derivados e iii) por extração.

A extração de lignina como resíduo, geralmente é realizada pelo o método de Klason, o qual envolve a hidrólise ácida dos polissacarídeos com ácido sulfúrico. Neste método a lignina é severamente degradada, não podendo ser utilizada em estudos estruturais (ROWELL et al., 2005).

A extração de lignina como derivado pode ser realizada por três processos: i) organossolve, ii) ácido tioglicólico e iii) industrial. No processo organossolve ocorre a reação entre um álcool (metanol, isobutanol, ciclo hexanol ou álcool benzílico) e ácido acético. Nesse processo é formada a lignina alcoólica solúvel. No processo do ácido tioglicólico, tal ácido, juntamente com a lignina, reagem na presença do ácido clorídrico diluído, produzindo o ácido ligno-tioglicólico sódio (PILÓ-VELOSO; NASCIMENTO; MORAIS, 1993).

O último processo de obtenção de lignina como derivado, é o realizado na indústria de papel e celulose, onde são obtidos dois tipos de lignina: a lignina sulfito e a *Kraft* (sulfato). A lignina sulfito é resultante do tratamento da madeira com sulfito de sódio, e a sulfato resultante da reação da madeira com sulfeto de sódio e hidróxido de sódio (PILÓ-VELOSO; NASCIMENTO; MORAIS, 1993).

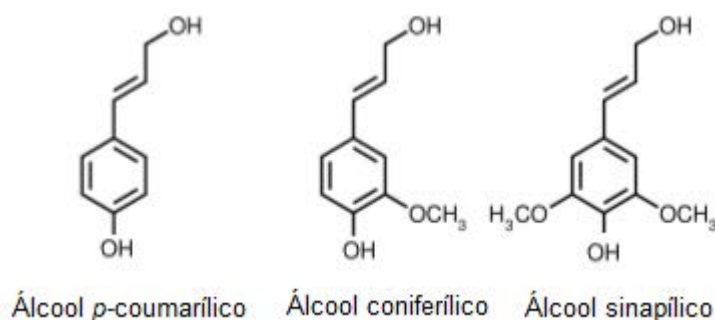
O isolamento por extração é realizado com solventes orgânicos a partir do vegetal finamente moído. As ligninas obtidas por esse método são as que mais se aproximam da protolignina, ou seja, da lignina nativa. As ligninas obtidas pela extração são: as ligninas de Brauns, as ligninas liberadas enzimaticamente e as ligninas de Björkman ou ligninas de madeira moída (ROWELL et al., 2005). A lignina de Björkman é uma das mais empregadas em análises estruturais, pois, em geral, não sofre grandes transformações químicas. Ela pode ser isolada usando-se um moinho de bolas vibratórios em madeira fina, seguida da extração com solventes orgânicos adequados (BJÖRKMAN, 1956, 1957).

4 MATERIAL E MÉTODO

4.1 Material

Os materiais utilizados no estudo dos monômeros foram as estruturas básicas da lignina: os álcoois *p*-coumarílico, coniferílico e sinapílico, apresentadas na Figura 8.

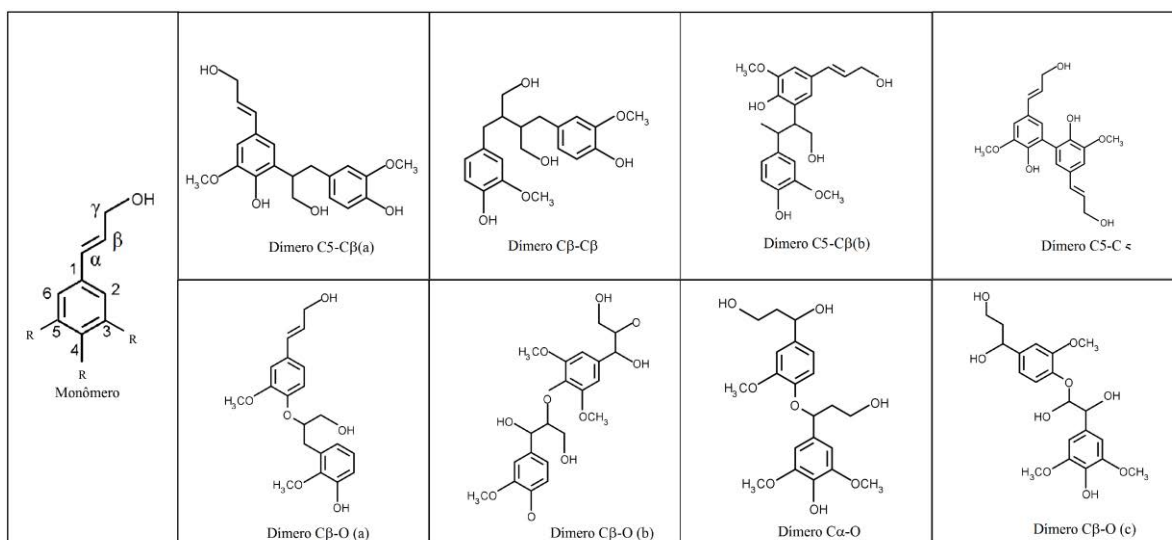
Figura 8 - Estruturas básicas de lignina consideradas no estudo dos monômeros.



Fonte: Própria.

No estudo dos dímeros foram consideradas estruturas indicadas como relevantes na literatura (SJÖSTRÖM,1993) e condizentes com os resultados encontrados na análise prévia de reatividade dos monômeros. As estruturas selecionadas e confeccionadas se encontram ilustradas na Figura 9, bem como a numeração adotada nas análises. A nomenclatura empregada foi baseada na numeração dos átomos das estruturas monoméricas que foram conectadas para a formação do dímero. Tanto as estruturas dos monômeros quanto as dos dímeros foram confeccionadas com o auxílio do pacote computacional Molden (SCHAFTENAAR; NOORDIK, 2000).

Figura 9. Estruturas diméricas consideradas.



Fonte: Própria.

4.2 Método

Dada a complexidade dos conceitos envolvidos nos cálculos de estrutura eletrônica realizados, optou-se no presente trabalho por se apresentar as características principais de cada método nos Apêndices. Tal opção, visa facilitar a leitura do presente documento, e, ao mesmo tempo, disponibilizar ao leitor alguns aspectos básicos relacionados à teoria empregada.

4.2.1 Otimização de geometria

Um dos maiores cuidados a serem tomados em cálculos de estrutura eletrônica diz respeito a obtenção de estruturas de qualidade do sistema em estudo. Para tanto, uma análise apropriada da conformação estrutural é vital, a qual, no presente trabalho foi realizada de forma amostral através de cálculos de dinâmica molecular. Segundo Batagin-Neto et al. (2013) tal abordagem tem sido empregada com sucesso no estudo de materiais orgânicos.

Após as estruturas serem confeccionadas, essas foram postas em contato com um reservatório térmico, permitindo-se que as mesmas mudassem a sua conformação de acordo com a evolução temporal por meio de cálculos de dinâmica molecular. Altas temperaturas foram empregadas visando acessar distintas configurações (1000 K) e as simulações foram realizadas por cerca de 1000 ps. A

cada 10 ps as estruturas (pseudo) aleatórias obtidas eram salvas para posterior otimização. Dessa maneira foram gerados 100 confômeros para cada estrutura monomérica (totalizando 300 estruturas); e 10 conformêros para cada estrutura dimérica (totalizando 80 estruturas). Tal procedimento foi realizado com auxílio do pacote computacional Gabedit (ALLOUCHE, 2011).

Após a obtenção das estruturas iniciais, foram realizadas as pré-otimizações de todos os confômeros numa abordagem Hartree-Fock (HF) com aproximação semiempírica PM6 (*Parametric Method 6*), implementada no pacote computacional MOPAC2016 (STEWART, 1990, 2007). Em seguida, analisou-se a energia total (E_T) e calor de formação (H_F) de cada confômero, visando identificar as estruturas mais estáveis de cada monômero e dímero.

Estruturas que apresentavam energias próximas foram reavaliadas via análises de similaridade conformacional. Tais análises foram realizadas por meio do desvio quadrático médio das posições atômicas (RMSD-AP) com o auxílio do pacote computacional QMOL (GANS; SHALLOWAY, 2001) e foram realizadas apenas para os monômeros.

Após a análise de RMSD-AP, foram selecionadas apenas uma estrutura monomérica para cada álcool. Tais estruturas foram então totalmente otimizadas, empregando-se cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*). Para tanto foi utilizado um funcional de correlação e troca híbrido B3LYP com funções de base 6-31G (d,p). Detalhes acerca desta aproximação são apresentados no Apêndice A. Tal abordagem foi também empregada na otimização estrutural das geometrias de menor energia obtidas para os dímeros. Neste caso, não foi realizada a análise de similaridade estrutural, sendo obtido apenas um confômero de menor energia para cada dímero.

4.2.2 Índices de reatividade

O estudo de reatividade dos monômeros e dímeros foi realizado através da análise dos Índices de Fukui Condensados sobre os átomos (IFCA) (YANG; MORTIER, 1986). Tais índices descrevem como os orbitais de fronteira (orbital molecular ocupado de mais alta energia, HOMO e orbital molecular desocupado de menor energia, LUMO) são modificados quando o número total de elétrons do

sistema é alterado, permitindo avaliar quais regiões da molécula são mais propensas à entrada ou retirada de elétrons. De forma geral os IFCA são definidos de acordo com o tipo de reação a ser observada, sendo expressos por:

$$\begin{aligned} f^+_k &= q_k(N+1) - q_k(N) \\ f^-_k &= q_k(N) - q_k(N-1) \\ f^0_k &= \frac{1}{2}[q_k(N+1) - q_k(N-1)] \end{aligned} \quad (1)$$

sendo M o sistema em estudo, $q_k(N+1)$, $q_k(N)$ e $q_k(N-1)$ representam as populações eletrônicas sobre o átomo k das espécies M^- , M e M^+ , respectivamente. Os índices f^+ , f^- e f^0 são usados, respectivamente, para a análise de reações envolvendo agentes externos nucleofílicos, eletrofílicos ou radicais livres sobre o k -ésimo átomo de M (YANG; MORTIER, 1986; LEWARS, 2010).

Os cálculos de reatividade foram realizados em vácuo e em água para as estruturas monoméricas e apenas em vácuo para estruturas diméricas. A simulação dos solventes foi implementada por meio da abordagem COSMO (*Conductor-Like Screening Model*), no qual a presença do solvente é descrita considerando-se de sua capacidade de blindar a carga do sistema (KLAMT; SCHÜÜRMAN, 1993), e PCM (Polarization Continuum Model) (LEWARS, 2010).

A fim de tornar a análise de IFCA mais quantitativa e limitar o número de possíveis reações a serem propostas/avaliadas, foram calculados índices de dureza e maciez locais para cada estrutura. Tais índices (s_k^I) correlacionam a informação acerca da reatividade local, promovida pelos IFCA, com a maciez global (S) da molécula (ou seja, sua polarizabilidade). Deste modo, considerando-se os reagentes envolvidos, é possível estimar quais átomos de cada molécula são mais propensos a reagirem entre si, baseando-se no princípio HSAB (do acrônimo em inglês *hard and soft acids and bases*) (LEWARS, 2010). A Equação (2) ilustra a forma como os parâmetros são estimados:

$$s^T_k = f^T_k \cdot S, \quad \text{para } T=+, - \text{ ou } 0, \quad (2)$$

sendo $S=1/(I-A)$, onde I e A representam, respectivamente, o potencial de ionização e a afinidade eletrônica da molécula em estudo, os quais podem ser estimados da seguinte forma:

$$I = E(N - 1) - E(N), \quad (3)$$

$$A = E(N) - E(N + 1), \quad (4)$$

onde $E(M)$ representa a energia total do composto considerado contendo M elétrons.

De acordo com o princípio HSAB, interações eletrófilo/nucleófilo e radical/radical são favorecidas entre átomos com graus de maciez semelhantes. Neste sentido, através da comparação dos valores de s^T_k , é possível propor reações específicas que podem ocorrer durante o processo de síntese/degradação do material, permitindo identificar suas estruturas estendidas mais plausíveis, bem como reações envolvidas em sua extração.

Neste trabalho foram consideradas como reações mais prováveis entre as estruturas A e B aquelas envolvendo os átomos mais reativos de A (obtidos do estudo dos IFCAs) e os átomos de B, cuja diferença nos valores de $s^{T1}_{i,A}$ (i -ésimo átomo de A) e $s^{T2}_{j,B}$ (j -ésimo átomo de B) não excedesse 5, 10 e 15% de $s^{T1}_{i,A}$. Onde:

- $T1 = (+)$ e $T2 = (-)$, no caso de reações envolvendo agentes nucleofílicos e o i -ésimo átomo de A;
- $T1 = (-)$ e $T2 = (+)$, no caso de reações envolvendo agentes eletrofílicos e o i -ésimo átomo de A;
- $T1 = T2 = (0)$ no caso de reações radicalares.

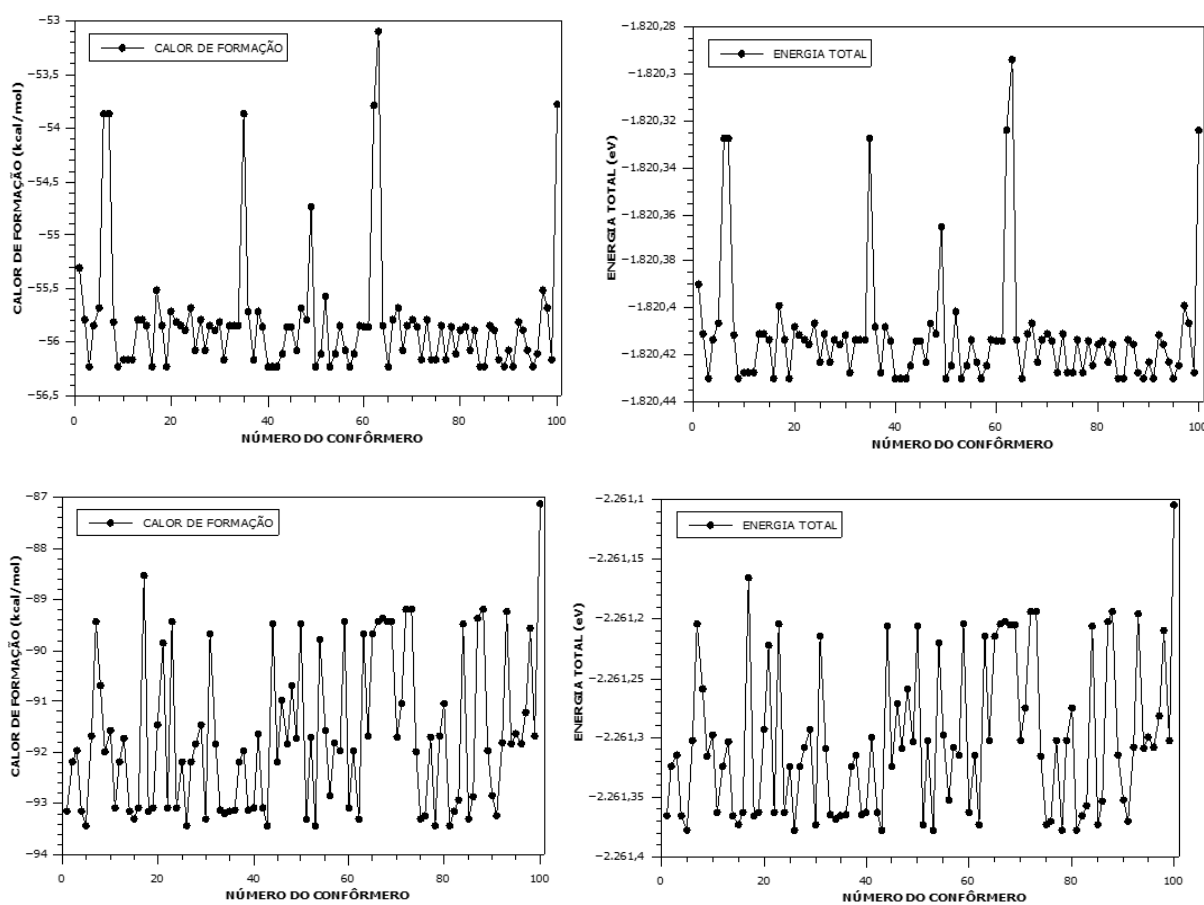
Todos os cálculos nessa etapa foram realizados com o auxílio do pacote computacional Gaussian 09, numa abordagem DFT com funcional de correlação e troca B3LYP e funções de base 6-31G (d,p). As comparações de similaridade entre os graus de maciez local foram realizadas por meio de um programa especificamente desenvolvido em Fortran 90.

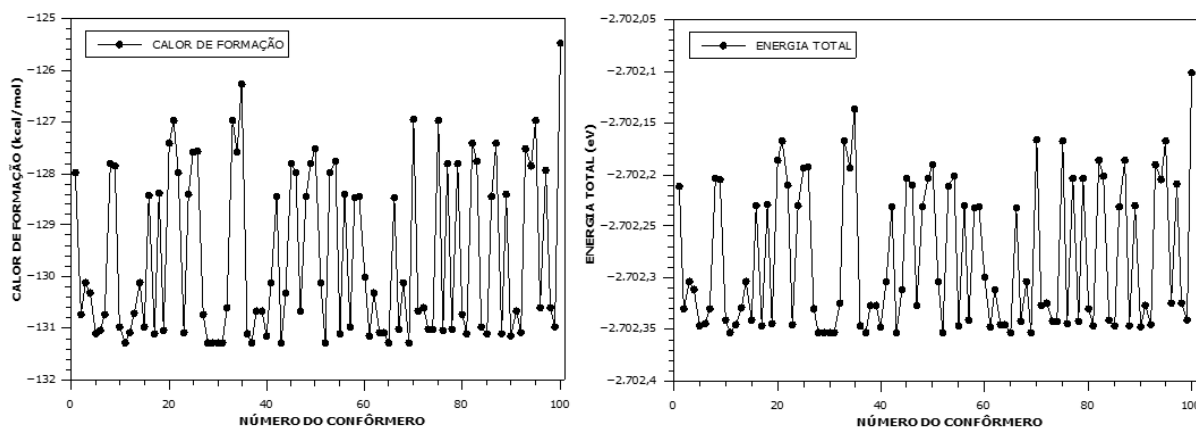
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Estudo dos monômeros

A Figura 10 apresenta os resultados da análise de energia total (E_T) e calor de formação (H_F) de cada estrutura monomérica para a identificação dos conformêros mais estáveis.

Figura 10. Identificação das estruturas de menor energia dos monômeros.





Fonte: Própria.

Como se pode notar, diferentes confôrmeros de uma mesma estrutura apresentam baixas energias (com diferenças menores que a energia térmica à temperatura ambiente, $kT=0,025$ eV). Tal fato motivou a realização de análises de similaridade estrutural para seleção de apenas uma estrutura de menor energia para cada monolignol. A Tabela 2 apresenta um exemplo da análise realizada para os confomêros do álcool *p*-coumarílico, resultados similares foram obtidos para os demais monômeros, os quais são apresentados no Apêndice B.

Tabela 2 - Análise de RMSD-AP para os confôrmeros do álcool *p*-coumarílico.

Molécula de menor energia	Molécula de baixa energia	RMSD (Å)
3	9	0.006
3	16	0.006
3	19	0.006
3	40	0.000
3	41	0.003
3	42	0.000
3	50	0.006
3	53	0.006
3	57	0.000
3	65	0.003
3	84	0.006

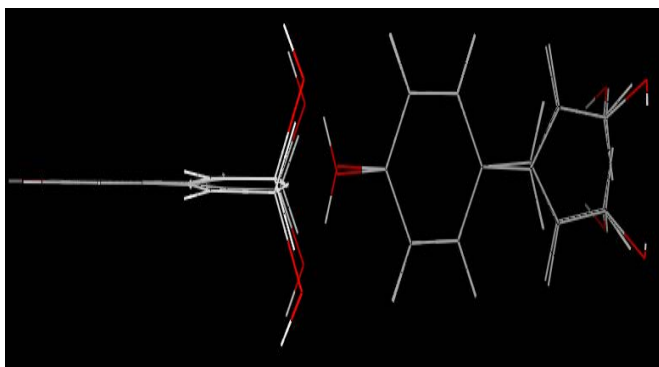
3	85	0.003
3	89	0.006
3	91	0.006
3	95	0.003

Fonte: Própria.

Como se pode notar, as alterações estruturais observadas de cada estrutura de baixa energia em relação ao confômero 3 (estrutura mais estável obtida) são pequenas, sendo desprezíveis em relação ao comprimento típico de ligações químicas (entre 1 e 2 Å). Portanto, pode-se considerar que o confômero 3, é capaz de representar de forma apropriada a estrutura de menor energia do composto, e que todas as demais estruturas de menor energia são compatíveis a ele. Resultados similares foram obtidos para os demais álcoois (vide Apêndice B).

Para melhor visualização dos desvios descritos na Tabela 2, foi realizada a sobreposição das estruturas de cada monômero. A Figura 11 apresenta um exemplo da sobreposição obtida para o álcool *p*-coumarílico (vide Apêndice B para as demais estruturas).

Figura 11- Vista lateral e frontal das diferentes estruturas do álcool *p*-coumarílico sobrepostas.



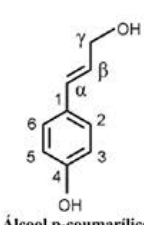
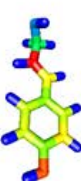
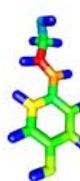
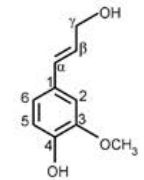
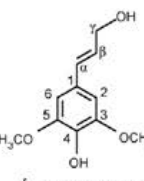
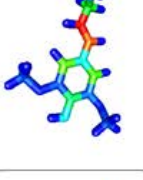
Fonte: Própria.

Desta forma, definiu-se para cada monômero apenas um confômero, o qual foi otimizado numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G. Com base nestas estruturas, foram calculados os IFCA.

Os resultados obtidos para as estruturas monoméricas após os cálculos de IFCA *in vacuo* (na ausência de solventes) e em água, são apresentados na

Figura 12. Os sítios em vermelho e azul indicam, respectivamente, regiões de alta e baixa reatividade para cada tipo de reação. As demais cores representam sítios com reatividade intermediária, obedecendo a seguinte ordem crescente: azul, verde, amarelo, laranja e vermelho.

Figura 12 – Índices de Fukui Condensados sobre os átomos (IFCA): F^+ - Reações com agentes externos nucleofílicos, F^- - Reações com agentes externos eletrofílicos e F^0 - Reações com radicais livres.

Monômeros	Solvente	F^+	F^-	F^0
 Álcool p-coumarílico	Água			
	Vácuo			
 Álcool coniférico	Água			
	Vácuo			
 Álcool sinápico	Água			
	Vácuo			

Fonte: Própria.

Como se pode notar, as regiões mais reativas do álcool *p*-coumarílico são: i) sítios $C\alpha$ e $C\beta$ com relação à agentes externos nucleofílicos; ii) sítios $C\beta$ e oxigênio do grupo fenólico com relação à agentes eletrofílicos; iii) sítios $C\alpha$ e $C\beta$ com relação à radicais livres. As regiões mais reativas do álcool coniferílico são: i) sítios $C\alpha$ e $C\beta$ com relação à agentes externos nucleofílicos; ii) sítios $C\beta$, oxigênio do grupo fenólico e C6 com relação à agentes eletrofílicos; iii) $C\beta$ com relação à radicais livres. Por fim, as regiões mais reativas do álcool sinapílico são: i) sítios $C\alpha$ e $C\beta$ com relação à agentes externos nucleofílicos; ii) sítios C2, C4, $C\beta$ e oxigênio do grupo fenólico com relação à agentes eletrofílicos; iii) sítios $C\alpha$ e $C\beta$ com relação à radicais livres.

Analisando as estruturas, observa-se que os sítios de maior reatividade nas moléculas em vácuo se intensificam quando em água. De tal maneira, visando entender a reatividade das estruturas em sua forma original (natural), foram utilizadas apenas as estruturas simuladas em água.

Os resultados apresentados na Figura 12, são compatíveis com os reportados por Martinez et al. (2008). Tais pesquisadores verificaram por meio de cálculos de estrutura eletrônica que os locais mais reativos para as reações envolvendo radicais livres, são os carbonos na posição β nos álcoois *p*-coumarílico e sinapílico, enquanto que as regiões ao redor da ligação carbono-oxigênio do grupo fenólico são as mais reativas no álcool coniferílico. Tais resultados foram obtidos com metodologia diferente da utilizada no presente trabalho. Segundo Adler (1977) o modo de acoplamento β -O-4 foi também previsto por Erdtman em um estágio inicial, por meio de análises mecânicas de estruturas monoméricas.

De modo geral, observando os três álcoois é possível considerar relevantes mecanismos possivelmente associados ao processo de síntese e degradação de lignina e seus derivados, os quais, podem ser delineados da seguinte forma: as estruturas monoméricas tendem a apresentar alta reatividade em sítios laterais, principalmente na região $C\beta$ e O-4 (hidroxila fenólica), sendo tais regiões as mais propensas a interagir entre si e com C6 (ou C2) do anel do álcool coniferílico, levando a formação de estruturas estendidas de lignina baseadas em ligações C6-C6, $C\beta$ - $C\beta$, $C\beta$ -C6 e $C\beta$ -O-C4. Dentre estas conexões é interessante

notar a relativa escassez de relatos na literatura envolvendo os sítios C6, como ilustrado na Tabela 1.

A fim de identificar possíveis estruturas diméricas mais prováveis, estudos comparativos do grau de maciez química local foram realizados para os diferentes monômeros, considerando diferentes possibilidades de reação. As Tabelas 3, 4 e 5 apresentam os resultados desta análise. De forma geral, tais resultados indicam quais dos sítios associados ao monômero A (sendo considerados apenas os mais reativos do monômero como um todo, juntamente com os mais reativos do anel) são mais propensos a sofrerem reações químicas com os diferentes sítios do monômero B, considerando o átomo de B atuando como um agente externo eletrofílico (s^-_A / s^+_B), nucleofílico (s^+_A / s^-_B) ou radicalar (s^0_A / s^0_B).

Tabela 3 - Análise de similaridade do grau de maciez química local considerando os átomos do monômero B atuando como agentes externos eletrofílicos sobre os átomos de A (s^-_A / s^+_B).

Monômero A	Número do Átomo	Grau de similaridade percentual ($\Delta s(\%)$)	Monômero – B		
			Álcool p-coumarílico	Álcool Coniferílico	Álcool sinapílico
Álcool p-coumarílico	C5	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	-	-	C2, C6
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	-	C2, C6	-
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	-	C3, C4, C γ	C γ
	C α	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	-	C2	C2, C6
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	-	-	C γ
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	C5, C6, C γ	C3, C4, C6	-
	C β	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	C α	C α	C α
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	-	-	-
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	-	-	-
	O-C4	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	C2	-	-
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	-	-	-
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	-	C6	-
Álcool coniferílico	C2	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	C2	-	-
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	-	-	-
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	-	C6	-
	C β	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	-	-	-
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	C2	-	-
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	C α	C α	C α

Álcool sinapílico	O-C4	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	-	-	-
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	C2	-	-
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	C α	C α	-
	C2	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	-	-	C2, C6
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	-	C2, C6	-
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	-	C3, C4, C γ	C γ
	C4	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	-	-	C2, C6
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	-	C2, C6	-
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	-	C γ	C γ
	C β	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	-	-	-
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	C2	-	-
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	C α	-	-
	O-C4	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	-	-	-
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	C2	-	-
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	C α	C α	C α

Tabela 4 - Análise de similaridade do grau de maciez química local considerando os átomos do monômero B atuando como agentes externos nucleofílicos sobre os átomos de A (s_A^+ / s_B^-).

Monômero A	Número do Átomo	Grau de similaridade percentual ($\Delta s(\%)$)	Monômero – B		
			Álcool p-coumarílico	Álcool coniferílico	Álcool sinapílico
Álcool p-coumarílico	C2	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	O-C4	C2	-
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	-	C β , O-C4	C β , O-C4
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	-	-	-
	C α	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	C β	-	-
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	-	C β	O-C4
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	O-C4	O-C4	C β
	C β	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	-	-	-
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	-	-	-
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	C β	-	-
Álcool coniferílico	C2	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	C2, C3, C6, C α	C3, C4	-
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	C4, C5, C1	C1	C2, C4, C1
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	-	-	-
	C6	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	-	-	-
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	C5	-	C2, C4

		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	2, 3, 6, C α	2, 3, 4	-
	C α	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	C β	-	-
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	-	-	-
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	-	C β , O-C4	C β , O-C4
	C β	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	-	-	-
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	-	-	-
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	-	-	-
Álcool sinapílico	C2	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	C3, C5, C α	C3, C4	C2, C4
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	C2, C6	-	-
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	C4, C1	C1	C1
	C6	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	C5, C α	C3, C4	C2, C4
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	C2, C3, C6	-	-
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	C4, C1	C1	-
	C α	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	C β	-	-
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	-	-	-
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	-	C β , O-C4	C β , O-C4
	C β	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	-	-	-
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	-	-	-
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	-	-	-

Tabela 5 - Análise de similaridade do grau de maciez química local considerando os átomos do monômero B atuando como agentes externos radicalares sobre os átomos de A (s^0A / s^0B).

Monômero A	Número do Átomo	Grau de similaridade percentual ($\Delta s(\%)$)	Monômero – B		
			Álcool p-coumarílico	Álcool coniferílico	Álcool Sinapílico
Álcool p-coumarílico	C2	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	C2	C2	-
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	O-C4	C α , O-C4	C2, C α , O-C4
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	C5, C α	-	-
	C α	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	C α	-	-
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	-	C α	C α
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	C2	C2	-
	C β	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	C β	C β	C β
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	-	-	-
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	-	-	-
Álcool	C2	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	C2	C2	-

Coniferílico		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	O-C4	C α , O-C4	2, C α , O-C4
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	C α	-	-
	C α	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	-	C α	C α
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	C2, C α	C2	-
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	O-C4	O-C4	C2, O-C4
	C β	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	C β	C β	C β
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	-	-	-
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	-	-	-
	Álcool sinapílico	C2	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	O-C4	O-C4
			$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	C2, C5	C2, C3, C4
			$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	C6	C6
		C α	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	-	C α
			$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	C2, C α	C2
			$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	O-C4	O-C4
		C β	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	C β	C β
			$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	-	-
			$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	-	-
	O-C4	$0 \leq \Delta s(\%) \leq 5$	O-C4	O-C4	C2, O-C4
		$5 < \Delta s(\%) \leq 10$	C2, C5	C2, C3, C4	C4
		$10 < \Delta s(\%) \leq 15$	C6	C6, C α	C α

De forma geral nota-se uma alta heterogeneidade de possíveis conexões, as quais em geral não são compatíveis com as comumente propostas na literatura. Em geral conexões envolvendo o C6 (ou C2) não são relatadas, o que sugere que o crescimento do sistema pi em ligninas não se dá simplesmente a partir das unidades monoméricas (tal característica será melhor discutida na seção 5.2).

Dentre as conexões já relatadas na literatura, pode-se salientar a identificação das ligações C β -C β altamente prováveis via espécies radicalares, e conexões do tipo C α -O-C4 identificadas em todos os tipos de reação com menor probabilidade.

Outras conexões menos plausíveis, porém relatadas na literatura, são as ligações C α -C β , C α -C6 e C β -C6, citadas por Piló-Veloso, Nascimento e Morais (1993). No entanto, tais estruturas não são esperadas em grande quantidade, como evidenciado em diversas outros trabalhos experimentais (SJÖSTRÖM, 1993).

A incongruência entre os dados reportados nas Tabelas 3, 4 e 5 com as estruturas mais plausíveis relatadas, sugere que processos adicionais de modificação estrutural podem preceder a formação de estruturas estendidas de lignina. O presente trabalho limitou-se a avaliar características de reatividade intrínsecas dos monolignóis, desconsiderando alterações induzidas nestas estruturas pelo meio reacional. De fato, como já discutido anteriormente, é esperada a formação de distintas estruturas ressonantes destes monômeros durante o processo de polimerização (vide Figura 7), o que modifica sua reatividade. Como exemplo de interesse, poder-se-ia considerar que a formação de estruturas com oxigênio “desprotegido” levaria a um significativo aumento dos IFCA sobre o sítio O-C4, tornando-o mais compatível com os índices de $C\beta$ e $C\alpha$, o que evidenciaria a plausibilidade da formação das ligações $C\beta$ -O-C4 e $C\alpha$ -O-C4. Tal estudo, no entanto, não está no escopo do presente trabalho, devendo ser abordado em na continuação do presente estudo.

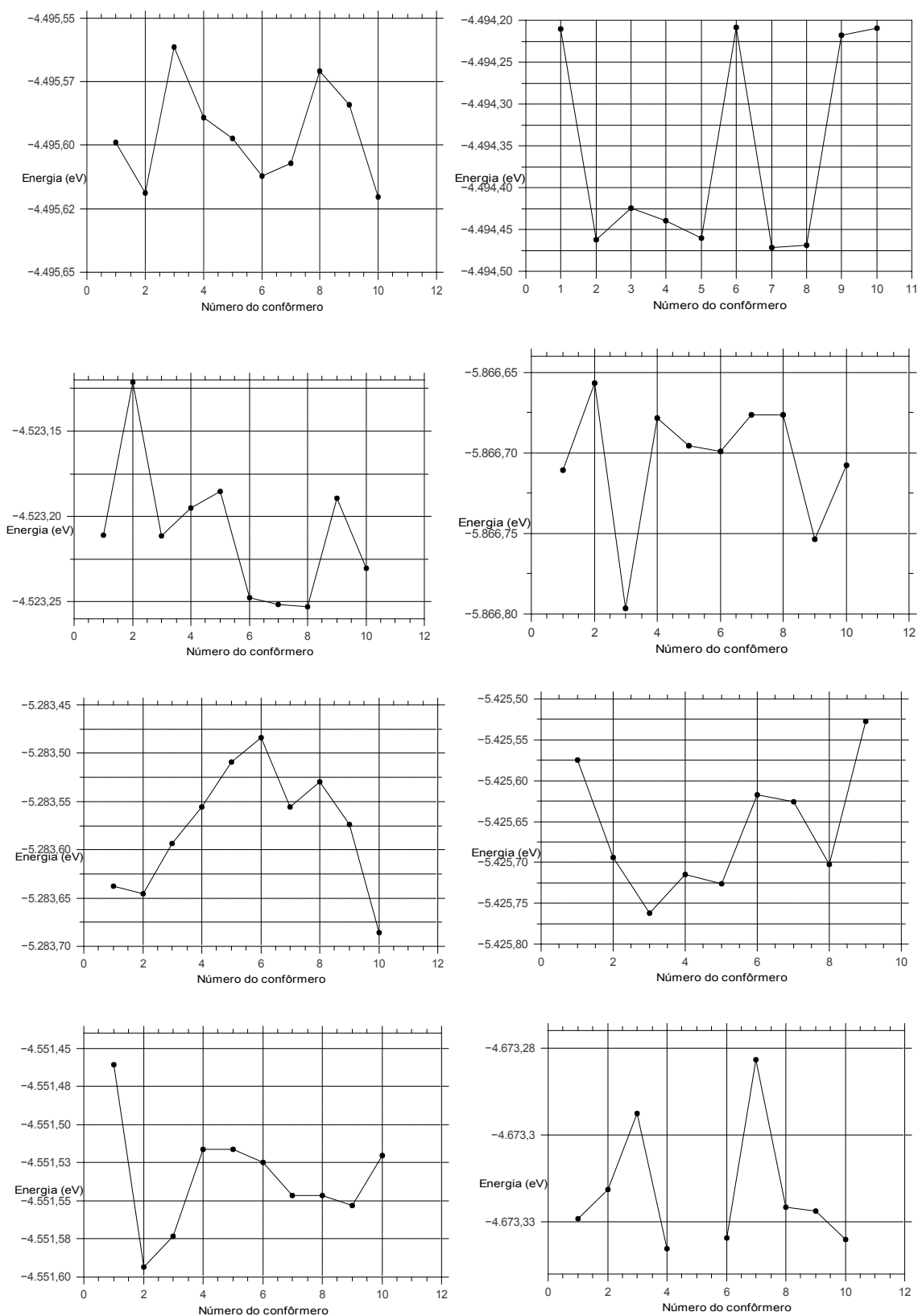
5.2 Estudo dos dímeros

Visando avaliar se as tendências associadas à reatividade local das unidades monoméricas são também válidas em estruturas mais estendidas, optou-se por se realizar o estudo dos dímeros.

Para tanto, foram confeccionadas as estruturas diméricas mais plausíveis reportadas na literatura ($C5$ - $C\beta$, $C5$ - $C5$, $C\alpha$ -O-C4, $C\beta$ -O-C4, $C\beta$ - $C\beta$) (SJÖSTRÖM, 1993). Tal estudo é relevante, uma vez que identificado um padrão de reatividade, poder-se-ia prever características associadas à degradação de ligninas simplesmente a partir das propriedades de suas estruturas reduzidas, ou ao menos, predizer quais propriedades são mais afetadas pelo aumento da estrutura.

De forma similar aos monômeros, as conformações diméricas de menor energia foram identificadas através dos gráficos de energia total (E_T) de cada estrutura, conforme ilustrado na Figura 13. Estruturas com energias próximas foram avaliadas visualmente, sendo identificadas como confôrmeros similares, de modo que somente uma estrutura de cada dímero foi considerada nas análises subsequentes.

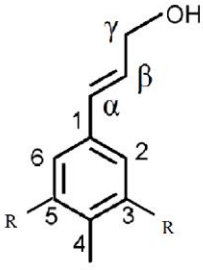
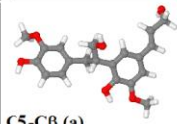
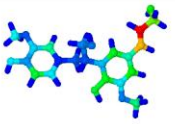
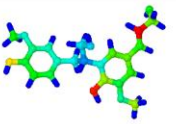
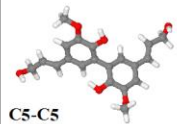
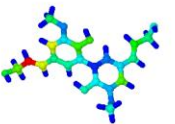
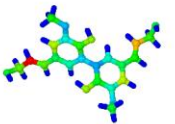
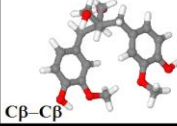
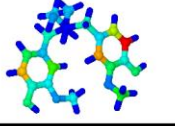
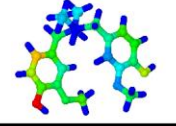
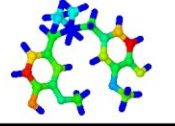
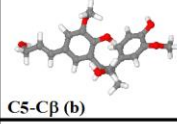
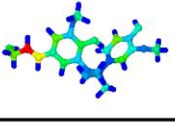
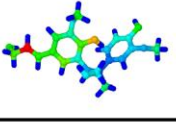
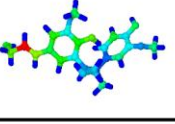
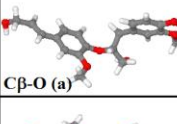
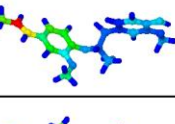
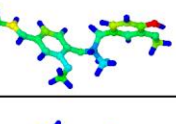
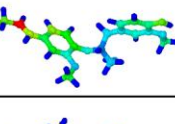
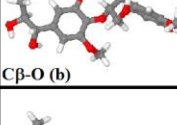
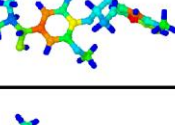
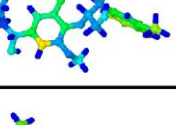
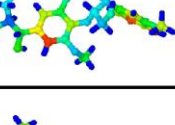
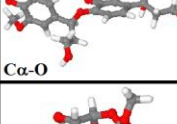
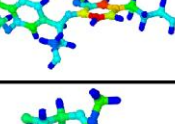
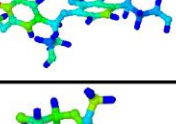
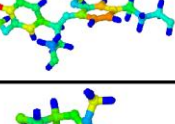
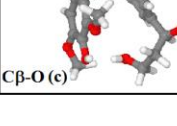
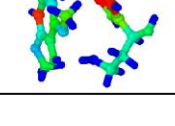
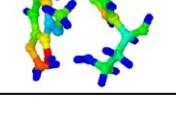
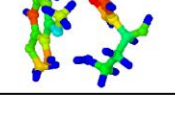
Figura 13. Identificação das estruturas de menor energia dos dímeros.



Fonte: Própria.

Com base nas estruturas selecionadas, foram calculados os IFCA's, os quais são apresentados na Figura 14. Como descrito anteriormente, os sítios em vermelho e azul indicam regiões de alta e baixa reatividade para cada tipo de reação, enquanto que as demais cores representam sítios com reatividade intermediária.

Figura 14- Índices de Fukui Condensados sobre os átomos (IFCA): F^+ - Reações com agentes externos nucleofílicos, F^- - Reações com agentes externos eletrofílicos e F^0 - Reações com radicais livres.

Monômero	Dímeros	F^+	F^-	F^0
 Monômero	 C5-Cβ (a)			
	 C5-C5			
	 Cβ-Cβ			
	 C5-Cβ (b)			
	 Cβ-O (a)			
	 Cβ-O (b)			
	 Cα-O			
	 Cβ-O (c)			

Fonte: Própria.

De forma geral, observa-se nas estruturas diméricas uma maior reatividade em três regiões específicas: i) sobre os carbonos $C\beta$, não envolvidos na formação do dímero, ii) sobre os oxigênios dos grupos hidroxila fenólica anexados ao carbono 4 do anel e iii) sobre os carbonos ($C3$ e $C2$) do anel. As altas reatividades sobre o $C\beta$, $O-C4$ e $C2$ (ou $C6$) são compatíveis com as características observadas nas estruturas monoméricas (Figura 12), estando também em consonância com os resultados reportados por Martinez et al. (2008). Contudo, a ativação da região $C5$ (ou $C3$) em estruturas do tipo $C\beta-C\beta$, $C\beta-O-C4$ e $C\alpha-O-C4$, inicialmente não observadas nos monômeros, sugere a relevância e o possível papel nucleador destas estruturas para a formação de sistemas de conjugação mais estendida.

Com base nos índices obtidos, é possível propor dois padrões distintos de polimerização/oligomerização das estruturas:

- em dímeros formados pelas ligações $C\beta-O-C4$ e $C\beta-C\beta$ (ou seja, os mais prováveis, dada a maior reatividade destes sítios nas estruturas monoméricas) nota-se a ativação do anel da cadeia principal. Tal efeito ocorre especificamente sobre o sítio $C5$ do anel, o que indica que estes dímeros teriam um papel nucleador na formação de cromóforos (compostos que absorvem no UV-Vis) associados às conexões $C5-C5$, amplamente discutida na literatura;
- em outras estruturas as regiões mais reativas continuam sendo as mesmas das estruturas monoméricas ($C\beta$ e $O-C4$), o que levaria a formação de estruturas baseadas em conexões $C\beta-C\beta$ e $C\beta-O-C4$, as quais devem apresentar uma menor conjugação e portanto não devem absorver na faixa do visível.

Em especial a alta reatividade observada sobre $C5$ nas estruturas diméricas, não foi identificada em estruturas menores. Tal fato, associado à ausência de trabalhos reportando a formação de conexões do tipo $C6-C6$ (ou $C2-C2$), (considerados como sítios reativos de unidades monoméricas) e a identificação das conexões $C5-C5$, $C\beta-C5$ e $C5-O-C4$ como plausíveis (SJÖSTRÖM, 1993), sugere que o processo de produção de cromóforos na lignina é mediado por reações entre estruturas estendidas em detrimento das monoméricas.

O papel nucleador da formação de estruturas $C\beta-O-C4$ também é observado pela ativação do $C1$ (Figura 14, estrutura $C\beta-O-C4$ (b) para f^+ que pode

explicar a formação de conexões do tipo C β -C1, também relatadas (SJÖSTRÖM, 1993).

A existência de sítios de reatividade sobre os anéis é de fato relevante e permite compreender a formação de estruturas que efetivamente absorvem radiação eletromagnética na região do UV próximo ou no visível (UV-Vis). Segundo Santos (2017), tais estruturas estendidas são as principais responsáveis pela coloração típica de polpas extraídas por diversificados métodos, como o *Kraft*, e portanto são alvos importantes no processo de branqueamento para produção de papel.

A baixa reatividade em regiões onde as estruturas monoméricas iniciais são conectadas (C5-C5, C β -C β , C β -C5 e C β -O-C4, C α -O-C4,) ressalta a dificuldade de degradação destes materiais em condições amenas. Tal resultado permite compreender a intensa formação de compostos organo-clorados durante tratamentos de branqueamento em polpas celulósicas, os quais envolvem a utilização de cloro ativo. De fato, segundo Santos (2017), a existência de sítios reativos em regiões terminais das estruturas indicam que a incorporação de radicais Cl sobre estas é mais efetiva que a separação das unidades, o que é observado em nossos resultados. Neste contexto a degradação de cromóforos deve ser baseada no ataque às regiões ativadas dos anéis advindos de dímeros do tipo C β -O-C4 e C β -C β , conforme anteriormente discutido.

No que tange a formação de estruturas mais estendidas, os resultados sugerem uma ampla gama de possíveis trímeros e tetrâmeros. Em especial, pode-se esperar que tais estruturas devam ser baseadas nas ligações C5-C5, C β -C β , C5-C β e C β -O-C4. Da análise dos monômeros, ligações do tipo C α -R podem também ser esperadas (com R= C β ou O-C4).

A fim de melhor compreender e testar as hipóteses acima apresentadas, cálculos de análise de similaridade do grau de maciez química local envolvendo as espécies estendidas (dímeros) e compostos tipicamente empregados na degradação de lignina podem ser sugeridos como uma perspectiva futura do presente trabalho.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho cálculos de estrutura eletrônica foram realizados em estruturas monoméricas e diméricas de lignina visando avaliar dados de reatividade local e identificar padrões em estruturas estendidas deste composto. Foram também avaliadas e discutidos aspectos relacionados a possíveis reações envolvidas no processo de síntese, extração e degradação do material.

Através do estudo dos monômeros pode-se avaliar a posição de sítios de maior reatividade sobre as unidades e, deste modo, identificar possíveis estruturas estendidas do material. De modo geral observa-se uma maior reatividade sobre o carbono β da ramificação lateral e o oxigênio anexado ao anel fenólico, o que é compatível com dados já reportados na literatura. Do estudo de estruturas diméricas pode-se notar uma maior reatividade sobre os carbonos β ($C\beta$) não envolvidos na formação do dímero; sobre os oxigênios dos grupos hidroxila fenólica anexados ao carbono 4 do anel, e sobre os carbonos 2 e 3.

Os resultados encontrados permitem propor possíveis rotas de síntese/degração do material. Além disso, tendo como base os padrões de reatividade observados em estruturas monoméricas e diméricas, pode-se propor as principais conexões esperadas em estruturas mais estendidas deste biopolímero.

Em particular, os resultados sugerem a relevância da formação de estruturas diméricas baseadas em conexões $C\beta$ - $C\beta$ e $C\beta$ -O- $C4$ na geração de cromóforos na lignina. Neste contexto, estruturas nucleadoras do tipo $C\beta$ - $C\beta$, $C\beta$ -O- $C4$ e $C\alpha$ -O- $C4$ seriam geradas a partir da interação entre unidades monoméricas. A formação destas estruturas leva à ativação de regiões específicas do anel, as quais, num segundo momento levam à formação de estruturas mais estendidas baseadas em conexões envolvendo $C5$ e $C1$, amplamente relatadas na literatura.

Os resultados ainda permitem especular características relevantes associadas a típicos processos de extração de lignina no que tange as estruturas obtidas e os mecanismos de ação de espécies alvejantes, os quais serão avaliados em maior profundidade numa continuação deste trabalho.

7 REFERÊNCIAS

- ALLOUCHE, A.-R. Gabedit-A graphical user interface for computational chemistry softwares. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 174–182, 15 jan. 2011.
- BJORKMAN, A. Studies on finely divided wood. Part 1. Extraction of lignin with neutral solvents. **Sven Papperstidn**, v. 59, p. 477–485, 1956.
- BJORKMAN, A. Studies on finely divided wood. Part 2. The properties of lignins extracted with neutral solvents from softwoods and hardwoods. **Sven Papperstidn**, v. 60, p. 158–169, 1957.
- BOERJAN, W.; RALPH, J.; BAUCHER, M. Lignin Biosynthesis. **Annual Review of Plant Biology**, v. 54, n. 1, p. 519–546, jun. 2003.
- CHABANNES, M. et al. In situ analysis of lignins in transgenic tobacco reveals a differential impact of individual transformations on the spatial patterns of lignin deposition at the cellular and subcellular levels: In situ analysis of lignin deposition. **The Plant Journal**, v. 28, n. 3, p. 271–282, 23 dez. 2001.
- FREUDENBERG, K. Analytical and Biochemical Background of a Constitutional Scheme of Lignin. In: **Lignin Structure and Reactions**. Advances in Chemistry. [s.l.] AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1966. v. 59p. 1–21.
- GANS, J. D.; SHALLOWAY, D. Qmol: a program for molecular visualization on Windows-based PCs. **Journal of molecular graphics & modelling**, v. 19, n. 6, p. 557–559, 609, 2001.
- HIGUCHI, T. Biosynthesis of Lignin. In: **Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components**. [s.l.] Elsevier, 1985. p. 141–160.
- HIGUCHI, T. Look back over the studies of lignin biochemistry. **Journal of Wood Science**, v. 52, n. 1, p. 2–8, fev. 2006.
- KLAMT, A.; SCHÜÜRMAN, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 5, p. 799–805, 1993.
- LEWARS, E. G. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. 2nd ed. ed. [s.l.] Springer, 2010.
- MARTINEZ, C. et al. Evaluation of the chemical reactivity in lignin precursors using the Fukui function. **Journal of Molecular Modeling**, v. 14, n. 2, p. 77–81, fev. 2008.
- MEZZOMO, L. X. et al. **Potencialidade de quatro espécies de Eucalyptus cultivados na Bahia, para produção de celulose solúvel branqueada**. Anais do

29º Congresso anual de Celulose e Papel da ASTCP. **Anais...** In: 29º CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ASTCP. São Paulo: 1997.

OLIVEIRA, A. C. et al. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Scientia Forestalis**, v. 38, n. 87, p. 431–439, 2010.

PETTERSEN, R. C. The Chemical Composition of Wood. In: ROWELL, R. (Ed.). . **The Chemistry of Solid Wood**. Washington, DC: American Chemical Society, 1984. v. 207p. 57–126.

PILO-VELOSO, D.; MORAIS, E. A. DO N. E S. A. L. DE. Isolamento e Análise Estrutural de Ligninas. **Química Nova**, v. 16, n. 5, p. 435–448, 1993.

ROWELL, R. M.; PETTERSEN, R.; TSHABALALA, M. A. Cell Wall Chemistry. In: ROWELL, R. (Ed.). . **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Second ed. Boca Raton: CRC Press, 2013. p. 33–72.

SALIBA, E. DE O. S. et al. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917–928, out. 2001.

SANTOS, I. D. **Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade e na contração da madeira e nos rendimentos e densidade no carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado**. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília. Brasília/DF, p. 57. 2008.

SANTOS, R. **Avaliação técnico-econômica do branqueamento segundo a sequência ADP**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Guaratinguetá/SP, p. 182. 2017.

SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, v. 14, n. 2, p. 123–134, fev. 2000.

STEWART, J. J. P. MOPAC: A semiempirical molecular orbital program. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, v. 4, n. 1, p. 1–103, mar. 1990.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. **Journal of Molecular Modeling**, v. 13, n. 12, p. 1173–1213, 9 set. 2007.

YANG, W.; MORTIER, W. J. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 19, p. 5708–5711, set. 1986.

APÊNDICE A

Dada a complexidade dos conceitos envolvidos nos cálculos de estrutura eletrônica realizados, no presente trabalho optou-se por se sintetizar alguns aspectos básicos associados a metodologia empregada apenas apontando as características principais destas abordagens. Para uma descrição mais aprofundada o leitor é direcionado a livros-texto da área.

Uma introdução básica aos métodos abaixo apresentados fez parte de uma etapa de treinamento do discente, através de reuniões e discussões como orientador.

A1. Aspectos básicos sobre a equação de Schrödinger

Diferentes dados experimentais mostram que a mecânica newtoniana não é capaz de conseguir descrever de maneira satisfatória o comportamento de partículas de um sistema de dimensões atômicas. Nestes sistemas aspectos ondulatórios são também observados, ou seja, a partícula tem seu comportamento descrito por funções de onda que dependem do tempo e da posição espacial do objeto em estudo. Uma maneira geral de se expressar tal comportamento, é através da Equação de Schrödinger (ES):

$$H\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}(\vec{r}, t) \quad (\text{A1})$$

Sendo que:

- i define a unidade imaginária que vale $\sqrt{-1}$;
- $\hbar$ é a Constante de Planck, reduzida igual a h (constante física associada somente à fenômenos quânticos) dividida por 2π , ou seja, $\hbar = h/2\pi$;
- Ψ é função onda que escreve o estado do sistema estudado, a qual depende do tempo e das posições dos objetos (partículas) que compõem o sistema;
- t é o tempo;
- H é operador da energia total para o sistema estudado.

O operador H , denominado como Hamiltoniano do sistema, representa a energia total deste, sendo composto pela soma dos operadores energia cinética T e energia potencial V :

$$H = T + V \quad (\text{A2})$$

Deste modo, em um sistema de N partículas têm-se:

$$H = \sum_{i=1}^N T_i + V(\vec{r}_i, t), \quad (\text{A3})$$

Sendo:

- V descrito do mesmo modo que a energia potencial elétrica na mecânica clássica;
- T_i descrito em coordenadas cartesianas, como:

$$T_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \quad (\text{A4})$$

Onde:

- m_i é a massa da partícula i .
- ∇_i^2 é o operador laplaciano, um análogo do momento linear $\vec{p} \cdot \vec{p} = |\vec{p}|^2$.

A partir, das Equações A3 e A4, e utilizando de manipulações matemáticas, é possível separar as variáveis espaciais e temporal envolvidas, de modo a se obter uma função que depende apenas do tempo e outra apenas da posição. Com essas manipulações obtém-se:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})\varphi(t) \quad (\text{A5})$$

O primeiro termo à direita é uma função dependente apenas da posição e o segundo somente do tempo. Tal separação de variáveis, só pode ser usada se o operador energia potencial, não apresenta uma dependência explícita com o tempo, de tal modo que possa ser expresso por $V(\vec{r})$, o que é o caso para a grande maioria dos sistemas.

Desta forma tem-se:

$$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (\text{A6})$$

e

$$\varphi(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (\text{A7})$$

Sendo: E a energia do sistema estudado.

Devido ao fato, da massa do núcleo ser muito maior que a massa do elétron, pode-se considerar que os primeiros se movimentam muito mais lentamente que os segundos. Assim sendo, é válido considerar os elétrons de uma molécula se movendo em meio a um campo de núcleos fixos.

Tal aproximação leva à Equação de Schrödinger Independente do Tempo (ESIT) Eletrônica:

$$H_e\Psi_e = E_e\Psi_e \quad (\text{A8})$$

Deste modo os movimentos eletrônico e nuclear são dissociados. A Equação A8 é conhecida como a Aproximação de Born-Oppenheimer, sendo quase sempre utilizada no tratamento de sistemas de muitos átomos. A verdadeira função de onda do sistema passa a ser aproximada por:

$$\Psi(R_A, r_i) = \Psi_{el}(r_i; R_A) \Psi_{nucl}(R_A), \quad (\text{A9})$$

Sendo que:

- Ψ_{nucl} depende das coordenadas dos núcleos;
- Ψ_{el} depende das coordenadas dos elétrons (contudo com uma dependência paramétrica com as coordenadas dos núcleos também, pois para cada configuração de núcleos temos funções de ondas eletrônicas diferentes).

O erro associado à aproximação de Born-Oppenheimer é, em geral, relativamente pequeno se comparado às demais aproximações necessárias para a resolução da ESIT.

A2. Breve descrição do método Hartree-Fock

Encontrar soluções para a ESIT Eletrônica se torna um problema de grande importância devido ao fato deste tipo de equação apresentar solução analítica apenas para casos bem simples, como de uma partícula interagindo com um campo, ou duas partículas interagentes. Deste modo, num problema de muitos corpos, métodos iterativos aproximados são empregados a fim de se obter uma solução da ESIT.

Uma das abordagens mais comuns é a aproximação *Hartree-Fock* (HF), que é um método consistente na obtenção de soluções aproximadas para a ESIT, o qual serve também de ponto de partida para outras aproximações mais acuradas.

No método HF, busca-se transformar um problema de N partículas interagentes em N problemas de uma partícula interagindo com o campo produzido pelas outras restantes.

Devido ao fato de se dividir o problema inicial de N elétrons em N problemas de um elétron, a função de onda ψ pode ser escrita como um produto de funções individuais para cada elétron. Visando preservar a anti-simetria necessária à função de onda dos elétrons, toma-se ψ como um determinante de Slater destas funções:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} X_1(1) & \cdots & X_N(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ X_1(N) & \cdots & X_N(N) \end{vmatrix}, \quad (\text{A10})$$

Sendo que:

- $\chi_n(i)$ representa o orbital j referente à partícula i . O conjunto destas funções é ortonormal. O fator $\sqrt{N!}$ visa à normalização de Ψ .

Utilizando-se de manipulações matemáticas e propriedades de operadores, partindo da ESIT Eletrônica, têm-se às denominadas Equações de Hartree-Fock (EHF).

$$f(1)\chi_i(1) = \varepsilon_i(1)\chi_i(1), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{A11})$$

onde:

- $\chi_i(1)$ representa a i-ésima função de onda, associada ao elétron 1;
- $f(1)$ é o operador de Fock operando sobre o elétron 1:

$$f(1) = h(1) + \sum_{j=1}^N \{J_j(1) - K_j(1)\} \quad (\text{A12})$$

onde:

- $h(1)$ é o hamiltoniano de um elétron:

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla(1)^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \quad (\text{A13})$$

➤ no qual o primeiro termo representa o operador energia cinética que está atuando nas coordenadas do elétron 1 e o segundo a somatória da energia potencial gerada pelos núcleos.

• J_j e K_j são, respectivamente, os operadores de Coulomb e de Troca. De modo que, quando aplicados sobre a função de onda χ_i resultam em:

$$J_j(1) \chi_i(1) = \left[\int \chi_j^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi_j(2) d\tau_2 \right] \chi_i(1) \quad (\text{A14})$$

$$K_j(1) \chi_i(1) = \left[\int \chi_j^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi_j(2) d\tau_2 \right] \chi_j(1) \quad (\text{A15})$$

- ε_i é um valor que representa a energia do i-ésimo orbital χ_i .

A2.1. As Equações de Rothaan-Hall

As equações obtidas pelas aproximações acima apresentadas formam um conjunto de equações de solução complexa. A partir disso, busca-se normalmente transformar tais equações em um problema algébrico de autovalores e autovetores. Para tal, considera-se as funções desconhecidas Ψ_i como uma combinação linear desconhecida de um conjunto de funções conhecidas θ_v . Tais funções são denominadas funções de base.

$$\Psi_i = \sum_{v=1}^k C_{vi} \theta_v \quad (\text{A16})$$

Sendo que:

- Normalmente $k \geq N/2$, de modo que, quanto maior o seu valor, melhor será a aproximação obtida;
- C_{vi} é o coeficiente que indica o quão grande é a contribuição de θ para a descrição de Ψ_i .

A3. Breve descrição da Teoria do Funcional da Densidade

O método que se baseia na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) é uma abordagem análoga à *Hartree-Fock*, podendo ser considerada um modelo de partícula independente no qual a interação eletrônica é representada por um funcional correspondente para cada situação.

O DFT baseia-se na concepção de que a energia de um sistema no estado fundamental (E_0) pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica deste sistema (ρ_0) neste estado, conforme ilustrado na Equação A17.

$$E_0 = E[\rho_0] \quad (A17)$$

O DFT, diferentemente de *Hartree-Fock*, não se baseia na função onda, mas na densidade eletrônica para se calcular as propriedades dos átomos e moléculas do sistema.

A expressão para a energia no DFT é dividida nos termos:

$$E_0 = T_e^{ref}[\rho_0] + V_{n-e}[\rho_0] + V_{e-e}^{clas}[\rho_0] + E_{xc}[\rho_0], \quad (A18)$$

Sendo que:

- $T_e^{ref}[\rho_0]$ é a energia cinética dos elétrons de um sistema de referência, no qual não há interação entre os elétrons;
- $V_{n-e}[\rho_0]$ representa a interação coloumbiana entre os elétrons e núcleos;

- $V_{e-e}^{\text{clas}}[\rho_0]$ é a representação da repulsão, descrita como o caso clássico, entre nuvens eletrônicas;
- $E_{xc}[\rho_0]$ é a representação do termo de energia gerado pela correlação eletrônica (não considerada em $T_e^{\text{ref}}[\rho_0]$ e $V_{e-e}^{\text{clas}}[\rho_0]$), assim como o termo de energia de troca devido à interação entre os elétrons.

Pode-se afirmar, que os termos relacionados as interações entre os elétrons estão associados à $E_{xc}[\rho_0]$. Expressões para os 3 primeiros termos da Equação A18 são conhecidas, contudo o termo de correlação e troca ($E_{xc}[\rho_0]$) deve ser escolhido de acordo com o tipo de cálculo a ser realizado. A forma funcional de $E_{xc}[\rho_0]$ é um dos maiores problemas no método DFT, sendo ainda alvo de muitas pesquisas.

A densidade eletrônica ρ é calculada a partir dos orbitais de Kohn-Sham (KS), ψ_i^{KS} , e, para um sistema de N elétrons, é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{\text{KS}}|^2 \quad (\text{A19})$$

Os orbitais KS são determinados a partir das equações de KS:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{12}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}(1) \right\} \psi_i^{\text{KS}}(1) = \epsilon_i^{\text{KS}} \psi_i^{\text{KS}} \quad (\text{A20})$$

Sendo:

- Z_A é o número atômico do átomo A;
- $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ representa a distância entre as partículas i e j;
- ϵ_i^{KS} são os níveis de energia de KS e $v_{xc}(1)$ é o potencial de correlação e troca, dado pela derivada funcional da energia E_{xc} :

As equações de KS são resolvidas de forma auto-consistente, de maneira semelhante ao HF.

APÊNDICE B

Tabelas das análises de similaridades dos álcoois coniferílicos e sinapílicos.

Tabela B1. Análise de RMSD-AP para os confôrmeros do álcool coniferílico.

Molécula de menor energia	Molécula de maior energia	RMSD
5	26	0.000
5	43	0.000
5	53	0.002
5	78	0.000
5	81	0.002

Tabela B2. Análise de RMSD-AP para os confôrmeros do álcool sinapílico.

Molécula de menor energia	Molécula de maior energia	RMSD
11	28	0.000
11	29	0.001
11	30	0.022
11	31	0.021
11	37	0.021
11	43	0.022
11	52	0.022
11	65	0.008
11	69	0.021

Figuras das sobre sobreposição dos álcoois coniferílicos e sinapílicos.

Figura B1. Vista lateral e frontal das diferentes estruturas do álcool coniferílico sobrepostas.

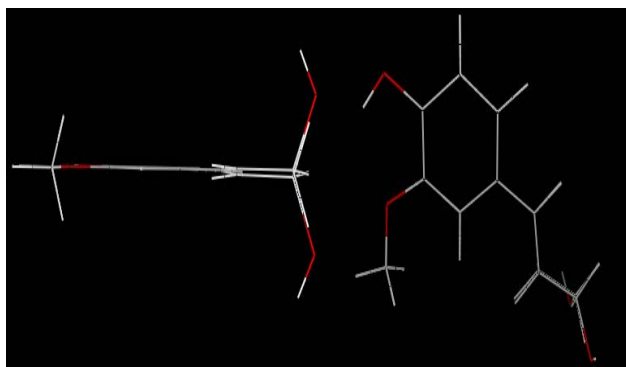


Figura B2. Vista lateral e frontal das diferentes estruturas do álcool sinapílico sobrepostas.

