



PAULO RICARDO FERREIRA DA SILVA

**INVESTIGAÇÃO COMPUTACIONAL PARA OTIMIZAÇÃO
DA RESITÊNCIA DAS FIBRAS DE CELULOSE**

**LAVRAS-MG
2023**

PAULO RICARDO FERREIRA DA SILVA

**Investigação computacional para otimização da resistência das
fibras de celulose**

Monografia apresentada a Universidade
Federal de Lavras, como parte das exigências
do Curso de Química para obtenção do título de
Bacharel.

Prof. Dr. Teodorico, de Castro Ramalho
Orientador

Dr. Mateus Aquino Gonçalves
Coorientador

**LAVRAS
2023**

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado forças e saúde, para ter chegado até aqui.

Aos meus pais, Paulo Cesar e Andreia Cristina, por terem me apoiado por meio do incentivo e financeiramente.

Aos demais familiares que me incentivaram durante essa jornada.

Aos meus amigos que fiz na graduação, com os quais sofremos e nos divertimos muito.

Ao meu orientador Teodorico, por ter me dado a oportunidade de executar esse projeto com ele e aos ensinamentos.

Ao meu Coorientador Mateus Aquino, por ter me ajudado na execução desse trabalho.

À Universidade Federal de Lavras pela grande estrutura e oportunidade de me desenvolver não apenas com o curso e sim com outras vivências.

RESUMO

O desenvolvimento de novos produtos a partir da celulose visa contribuir com a preservação ambiental minimizando o uso de produtos que demoram longos anos para degradar no meio ambiente. O presente trabalho tem como objetivo propor modificações da celulose com a finalidade de melhorar sua resistência. Para isso acontecer foi preciso realizar uma busca na literatura para a escolha das melhores modificações para a fibra de celulose considerando um processo industrial, desta forma, foi realizado a validação da metodologia com a fibra de celulose para em sequência otimizar sua estrutura e seguir com cálculos de energia livre de Gibbs, a fim de analisar a estabilidade da reação. Posteriormente foram realizados cálculos de QTAIM (*Quantum theory of atoms in molecules*) no intuito de analisar as forças das interações entre as fibras de celulose e as fibras modificadas de celulose. Os valores das propostas indicam uma notável distância, evidenciando melhor estabilidade para certos tipos de modificações. Os resultados demonstram que as propostas possuem boa estabilidade, podendo assim, substituir as fibras de celulose convencionais.

Palavras-Chave: Celulose, Ureia, Acetato de Celulose, Ciclo Termodinâmico, QTAIM.

ABSTRACT

The development of new products from cellulose serves the important objective of contributing to environmental preservation by minimizing the use of products that take years to degrade in the environment. The present work aims to propose modifications to cellulose with the goal of enhancing its resistance and consequently increasing its mechanical strength. To achieve this, a literature search was conducted to identify the most suitable modifications for cellulose fiber, considering an industrial process. Subsequently, the methodology was validated with cellulose fiber to improve its structure, followed by calculations of cellulose Gibbs free energy. This was done to analyze the stability of the occurrence, and further calculations using Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) were performed to analyze the forces of interactions between common cellulose fiber and the modified cellulose fibers. The results demonstrated that the proposals have a good stability and can therefore replace conventional cellulose fibers.

Key Words: Cellulose, Urea, Cellulose Acetate, Thermodynamic Cycle, QTAIM.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Validação da estrutura da celulose pelo comprimento e ângulo de ligação.....	38
Tabela 2 – Validação da estrutura da celulose pelo ângulo diedro e distância entre fibras	39
Tabela 3 – Validação da estrutura do acetato de celulose pelo comprimento e ângulo de ligação	45
Tabela 4 – Validação da estrutura do acetato de celulose pelo ângulo diedro e distância entre fibras.....	46
Tabela 5 – Validação da estrutura da ureia e celulose pelo comprimento e ângulo de ligação	53
Tabela 6 – Validação da estrutura da ureia e celulose pelo ângulo diedro e distância entre fibras	53
Tabela 7 – Interações da fibra de celulose	57
Tabela 8 – Interações do acetato de celulose.....	59
Tabela 9 – Interações Ureia	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Unidade da Celulose (Celobiose).....	13
Figura 2 – Modelo Unitário da Celulose $I\alpha$	14
Figura 3 – Modelo de Célula unitária da celulose $I\beta$	15
Figura 4 – triacetina	17
Figura 5 – Acetato de Celulose.....	18
Figura 6 – Celobiose Unidade repetitiva de glicose.	18
Figura 7 – Ureia	19
Figura 8 – Mecanismo de Bromoacetilação	20
Figura 9 – Modelo de Solvatação Explícito	25
Figura 10 – Modelo de Solvatação Implícito	26
Figura 11 – Representação do XTB.....	27
Figura 12 – Comparação da Energia de associação de diferentes métodos.....	28
Figura 13 – Estruturas de 30 Complexos Calculados	29
Figura 14 – Fluxograma	33
Figura 15 – Estrutura de Celulose	34
Figura 16 – Estrutura da Celulose obtida pelo programa Celullose-Builder	37
Figura 17 – Átomos selecionado para validação do ângulo e comprimento de ligação	38
Figura 18 – Átomos selecionados para validar o ângulo diedro	39
Figura 19 – Distância entre as fibras de celulose	40
Figura 20 – Distância entre as fibras de celulose, a) modelo no vácuo/solvente implícito b) modelo com o solvente explícito.	40
Figura 21 – Mecanismo de Reação da Triacetina.....	41
Figura 22 – Acetato de Celulose Otimizado a) vácuo, b) solvente implícito e c) solvente híbrido	44
Figura 23 – Mecanismo Reação Ureia.....	46
Figura 24 – Ureia otimizada a) vácuo, b) solvente implícito e c) solvente híbrido.....	52
Figura 25 – Interações dos átomos da fibra de celulose	57
Figura 26 – Interações dos átomos da fibra de acetato	59
Figura 27 – Interação dos átomos com a fibra modificada com ureia	60

SUMÁRIO

1. Introdução	11
2. Referencial Teórico	13
2.1. 2.1. Celulose.....	13
2.1.1. TRIACETINA.....	16
2.1.1.1. Acetato de Celulose.....	17
2.1.2. Ureia	19
2.1.2.1. Celulose Bromo acetilada	20
2.2. Química Computacional: aspectos gerais	20
2.2.2. Métodos Semi-Empiricos.....	22
2.2.3. Modelos de Solvatação.....	23
2.2.3.1. Modelo de Solvatação Explícita	24
2.2.3.2. Modelo de solvatação Implícita.....	25
2.2.4 Software XTB.....	26
2.2.5 Teoria Quântica dos Átomos em Moléculas.....	29
3. Objetivos	32
3.1 Objetivo Geral.....	32
3.2 Objetivos Específicos.....	32
4. Metodologia.....	33
4.1. Pesquisa bibliográfica	33
4.2. Construção das Estruturas	34
4.3 Otimização das Estruturas.....	34
4.4 Ciclo Termodinâmico.....	35
4.5. Cálculos Complementares.....	36
5. Resultados e Discussões	37
5.1. Construção da Celulose.....	37
5.2. Validação da Metodologia.....	37
5.3. Triacetina	41
5.4. Ureia	46
5.5. Espontaneidade do Processo	54
5.6 QTAIM	56
5.6.1. QTAIM- Celulose	57

5.6.2 QTAIM- Acetato de Celulose.....	58
5.6.3. QTAIM- Ureia.....	60
6. Conclusão	62
7. Referências Bibliográficas	63

1. INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos, notou-se um aumento significativo na adoção de práticas ambientalmente sustentáveis pela população mundial, evidenciando-se a crescente busca do descarte correto do lixo, para que possa ser aproveitado na produção de novos materiais (CRUZ, 2002). Esse tipo de mentalidade reflete a crescente preocupação da sociedade com a preservação do meio ambiente (CRUZ, 2002). Entretanto, priorizar apenas a reciclagem não resolveria todos os problemas relacionados ao meio ambiente, havendo a necessidade de criar produtos capazes de se degradarem no ambiente. Uma forma de resolver esse tipo de problema tem sido a utilização de recursos oriundos de fontes renováveis na produção (CRUZ, 2002).

Diante desse desafio, uma alternativa que vem sendo explorada para substituir produtos não degradáveis no meio ambiente são os biopolímeros com cadeias grandes de polissacarídeos (SEDDIQI et al., 2021). Dentre os biopolímeros mais utilizados se destaca a celulose, no qual, é considerada o polímero natural mais abundante da biosfera, com produção e decomposição de $\sim 1,5 \times 10^{12}$ toneladas por ano (IBÁ, 2016). Além disso, o interesse científico na celulose remonta a longo temp. Seu uso como matéria prima renovável e biodegradável em diversas aplicações propõe uma solução para o desafio industrial recente. Essa abordagem demonstra eficácia ao enfrentar com sucesso os problemas ambientais e de reciclagem (IBÁ, 2016). A celulose, pode ser encontrada em diferentes fontes da natureza, das paredes celulares das madeiras e plantas, tecidos de algas e membranas de células epidérmicas de tunicado (SEDDIQI et al., 2021).

A celulose da madeira de eucalipto vem se destacando muito nos últimos anos, por ser uma excelente fonte de materiais lignocelulosicos por ser uma arvore com adaptação rápida ao ambiente e crescimento rápido em comparação aos outros tipos de arvores. Desse modo, o Brasil ocupa posição de destaque entre os maiores produtores de polpa celulósica do mundo, estando em 4º lugar (IBÁ, 2016). A relevante participação do país no mercado internacional está atrelada à alta produtividade de suas florestas plantadas, resultado dos programas de melhoramento genético, das técnicas silviculturais e de manejo florestal.

Entretanto, para a celulose substituir certas matérias primas oriundas de fontes renováveis na produção de produtos biodegradáveis, como por exemplo: canudos, copos plásticos, embalagens e etc..., precisa-se fazer a adição de alguns aditivos ou modificações em sua estrutura. Com isso, para se escolher qual a melhor modificação ou melhor aditivo a se

utilizar, dentro de infinidade de possibilidades, um caminho estratégico para esse tipo de situação é a utilização de métodos computacionais, afim de viabilizar a escolha assertiva de suas modificações ou a escolha do melhor aditivo (VERLI, 2014).

A vantagem da aplicação dos métodos computacionais se justifica pela possibilidade de realização de cálculos termodinâmicos complexos, devido ao tamanho do sistema, a fim de obter a energia livre da reação, para que seja possível saber se o seu produto irá ser formado de forma espontânea ou não espontânea (SILVA, 2019). Além disso, a aplicação de métodos computacionais possibilita o cálculo da QTAIM (*Quantum theory of atoms in molecules*) em sistemas, visando determinar as forças de interação no estudo, permitindo a avaliação da intensidade das interações entre a fibra de celulose com aditivo ou entre as fibras de celulose modificadas e ter um direcionamento para tomada de decisão na hora de utilizar a fibra de celulose como substituinte de materiais não renováveis (GONÇALVES, 2008).

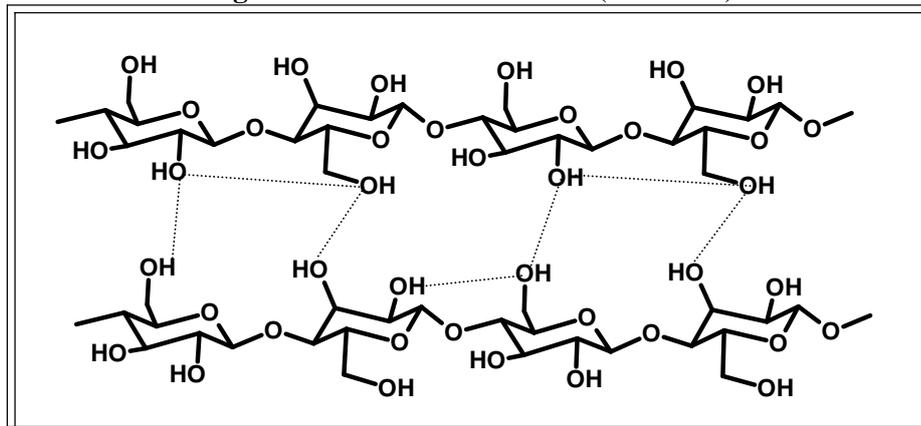
2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. 2.1. Celulose

A celulose é o biopolímero mais abundante do planeta, que pode ser encontrada em várias partes do meio ambiente, como em algas, fungos bactérias e principalmente nas plantas. Por vir de fontes renováveis cresce o interesse industrial em sua utilização para a produção de produtos renováveis (NETO, 2022) A celulose pode ter sua estrutura em 3 (três) níveis, molecular, supramolecular e morfológico.

Na estrutura da celulose, quando descrita a nível molecular, é um polímero linear composto de unidades de β -D-anidroglicopiranoze unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4), tomando o dímero celobiose como a unidade básica Figura 1 (BOSCHETTI, 2017).

Figura 1 – Unidade da Celulose (Celobiose)

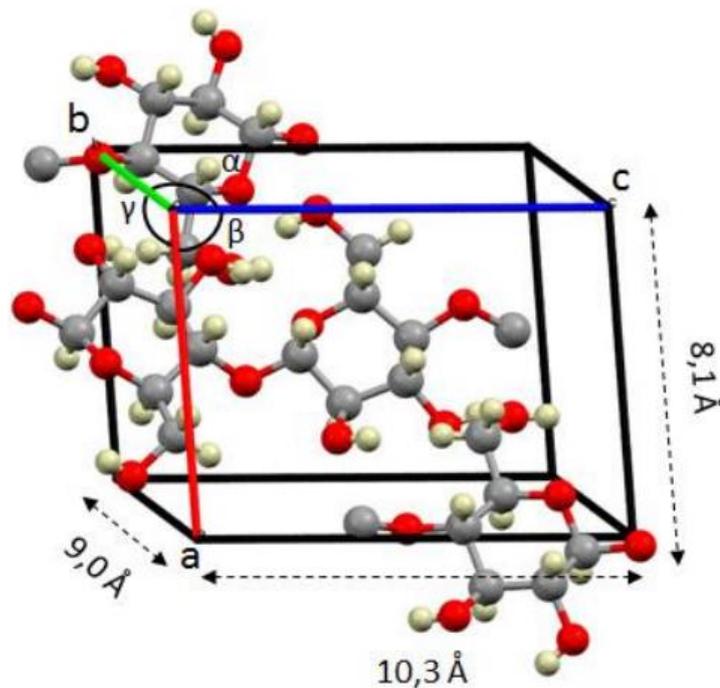


Fonte: Autor (2023).

Em nível supramolecular, a sequência das cadeias de celulose exibe uma forte propensão para se incorporarem em estruturas altamente ordenadas, isso pode ser explicado por causa da composição química e sua conformação espacial da celulose. As macromoléculas de celulose não possuem uma organização totalmente uniforme, podendo apresentar regiões de baixa e alta ordem. Quando as macromoléculas possuem baixa organização, chamamos essas regiões amorfas, enquanto as regiões de alta organização são denominadas cristalinas. (BOSCHETTI, 2017).

Existem diversos tipos de estruturas cristalinas da celulose (I, II, III e IV), sendo a celulose I a forma cristalina mais encontrada na natureza e apresentando melhores propriedades mecânicas. A celulose I pode ser encontrada em duas formas alomorfás: $I\alpha$ e $I\beta$. A estrutura $I\alpha$ é o polimorfo dominante na celulose bacteriana e algas, enquanto $I\beta$ é predominante em plantas como o algodão e a madeira, assim, para a realização do atual projeto consideramos a estrutura $I\beta$, devido a indústria de celulose utilizar celulose fonte madeireira. As diferenças no arranjo das cadeias de celulose dentro dos polimorfos e I irá afetar a ligação de hidrogênio (EICHORN; DAVIES, 2006). Portanto, a estrutura cristalina da celulose afeta as propriedades físicas e mecânicas das fibras de celulose. A celulose $I\alpha$ possui dimensões de 7,8 Å em a, 8,2 Å em b e 10,4 Å em c, sendo o ângulo γ igual a 96,5, a Figura 2 retirada de (DIAS, 2017), mostra a célula unitária da celulose $I\alpha$

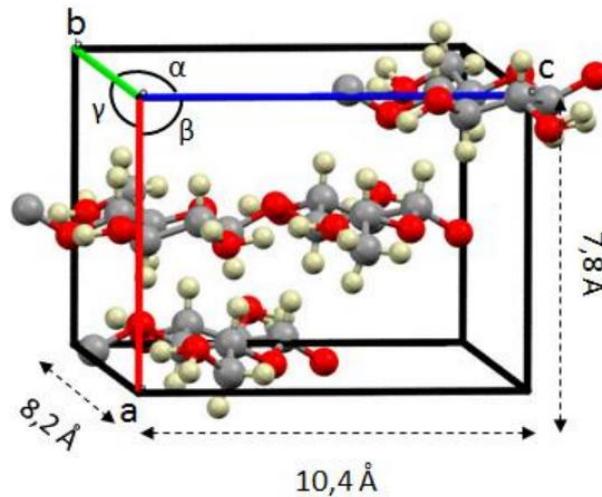
Figura 2 – Modelo Unitário da Celulose $I\alpha$



Fonte: Dias (2017)

A celulose $I\beta$ possui dimensões de 7,8 Å em a, 8,2 Å em b e 10,4 Å em c sendo o ângulo γ igual a 96,5° figura 3 (EVA-LENA HULT, 2002).

Figura 3 – Modelo de Célula unitária da celulose I β



Fonte: Dias (2017).

O nível supramolecular define o comprimento das fibras de celulose pela média do grau de sua polimerização. Esse valor pode variar, sendo dependente da origem e do pré-tratamento do material. Processos como o cozimento e etapas de branqueamento tendem a degradar e diminuir o grau de polimerização das fibras (BOSCHETTI, 2017).

A celulose é considerada o polímero natural mais abundante da biosfera, com produção (e decomposição) de $\sim 1,5 \times 10^{12}$ toneladas por ano. Além disso, o interesse científico da celulose vem de longa data, seu uso como matéria prima renovável e biodegradável em diversas aplicações é uma proposta de solução para o recente desafio industrial que é capaz de enfrentar com sucesso os problemas ambientais e de reciclagem (IBÀ, 2016).

No Brasil, a madeira de eucalipto é um exemplo típico dessa tendência. Desse modo, o Brasil ocupa posição de destaque entre os maiores produtores de polpa celulósica do mundo, estando em 4º lugar (IBÁ, 2016). A relevante participação do país no mercado internacional está atrelada à alta produtividade de suas florestas plantadas, resultado dos programas de melhoramento genético, das técnicas silviculturais e de manejo florestal. Assim, o setor de celulose e papel começou a ganhar destaque na economia brasileira a partir da década de 50 (IBÁ, 2016).

O principal uso da celulose está atrelado a produção de diversos tipos de papel, o mais conhecido é o papel sulfite usado para imprimir e escrever. Além do papel de imprimir e escrever a celulose é utilizada para produzir, papel revestido e não revestido, papel cartão e papeis especiais. Entretanto, o papel que vem crescendo com o passar dos anos é o papel tissue,

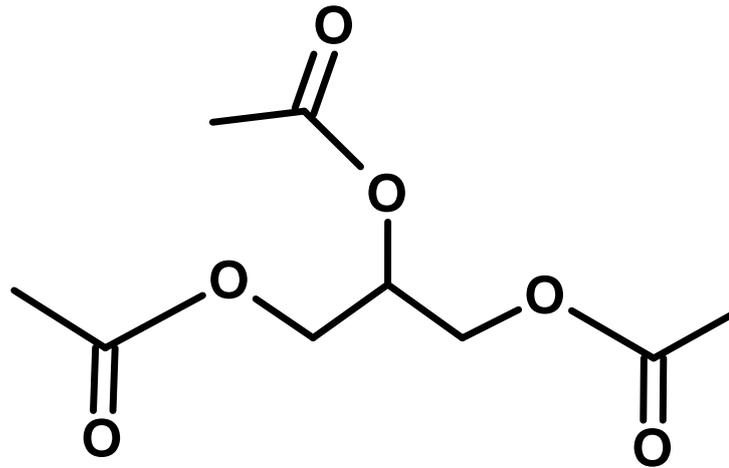
utilizado para produzir papeis higiênicos, papeis toalhas, guardanapos, lenços umedecidos e etc... (SUZANO, 2023). A celulose também é utilizada no setor têxtil, com o intuito de produzir tecidos, nos quais, serão utilizados para diferentes tipos de roupas e peças para a casa. Dentre essas aplicações, a celulose pode ser processada para dar origem a celulose microcristalina e a em pó. Ambas as celuloses são usadas como cargas em medicamentos e como espessantes, emulsificantes e estabilizadores de alimentos (CROPLIFE, 2020). Outra forma de aplicação da celulose, está atrelada a celulose fluff, que vem sendo utilizada para produzir fraldas, absorventes femininos e produtos de higiene pessoal (NANKO, HIRKO; BOTÃO, ALLAN; HILLMAN, 2005).

Diante desse cenário, é notável que a indústria de celulose produz diversos produtos utilizados no dia a dia das pessoas. Nesse contexto, é imperativo o investimento em pesquisas para o aprimoramento das fibras de celulose, visando potencializar sua aplicação nos produtos finais.

2.1.1. TRIACETINA

A triacetina é um tri-éster orgânico que é derivado do glicerol, no qual é obtido por meio da acetilação das hidroxilas do glicerol Figura 4. A triacetina é utilizada por diferentes setores industriais durante o processo produtivo na conversão de um produto final, por exemplo: empresas do ramo alimentício fazem o uso da triacetina como umectante, no ramo de cosméticos atua como veículo sendo considerado como “geralmente reconhecido como seguro” pela FDA (Food and Drug Administration-EUA). Outras aplicações da triacetina são como aditivo antidetonante em gasolina, presente em polímeros como plastificante, comumente usados nos filtros de cigarro e podendo ser aplicado no biodiesel em forma de aditivo (MORAIS, 2017).

Figura 4 – Triacetina

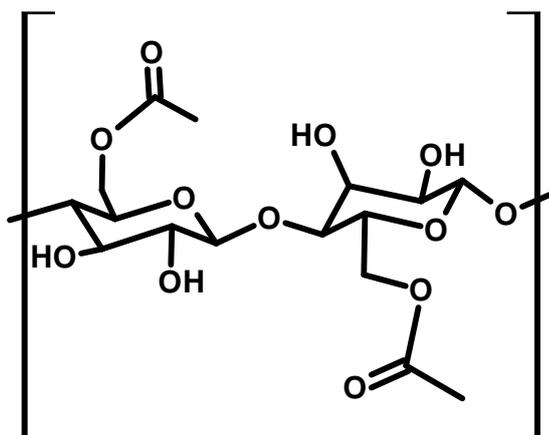


Fonte: Do Autor (2023).

A triacetina é um composto que em temperatura ambiente se apresenta como um líquido, com densidade de $1,16\text{g/cm}^3$ a $20\text{ }^\circ\text{C}$, solubilidade de $7,17\text{ g/100 ml}$ em água, com ponto de ebulição de 258°C , massa molar de $218,21\text{ g/mol}$, ponto de fusão de 3°C e é solúvel em éter, benzeno e clorofórmio, podendo reduzir o “ponto de nevoa” dos motores a diesel, ponto no qual ocorre a formação de cristais de cera que podem entupir os bicos de injeção. Conforme a triacetina é obtida por meio da acetilação do glicerol, pode se obter até 5 produtos contando com a triacetina, sendo eles: a 1-monoacetina, 2-monoacetina, 1,3-diacetina, 1,2-diacetina e a triacetina. O processo convencional utilizado para a síntese da triacetina é a catalise ácida pelo mecanismo de esterificação de Fisher (ZUCOLOTTO, 2021).

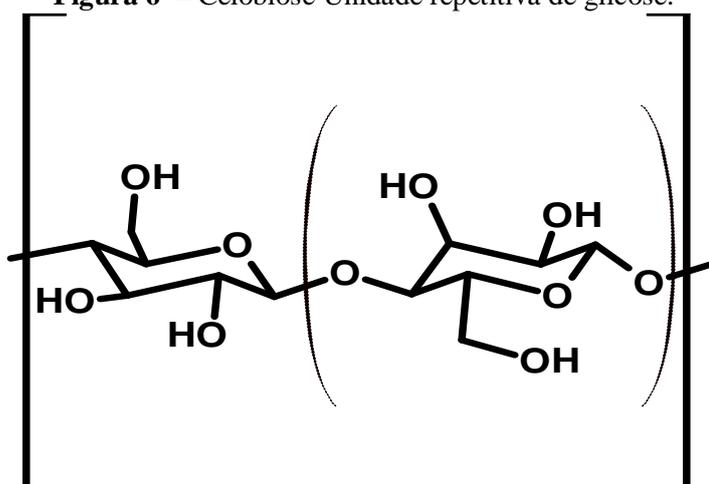
2.1.1.1. Acetato de Celulose

O acetato de celulose Figura 5, é um derivado insolúvel da celulose considerado um material não tóxico, não irritante e biodegradável. É resistente ao calor e menos higroscópico. É um dos mais importantes derivados da celulose e tem como principais aplicações a utilização em membranas, filmes, fibras, plásticos, filtros etc. São produzidos a partir de fontes de celulose como: algodão, bagaço de cana-de-açúcar, madeira e outras (MEIRELES, 2007).

Figura 5 – Acetato de Celulose

Fonte: Do Autor (2023).

A síntese do acetato de celulose pode ser feita pela reação de esterificação dos grupos hidroxila das unidades de anidroglicose, com grupos acetila. Cada unidade de anidroglicose contém três grupos hidroxilas livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, portanto, materiais com diferentes graus de substituição (GS) podem ser obtidos. O GS é definido como sendo o número médio de grupos hidroxilas, esterificadas com grupos acetilas, por unidade de anidro glicose da celulose; pode variar de zero, para a celulose, até três, no caso de um triacetato (MEIRELES, 2007).

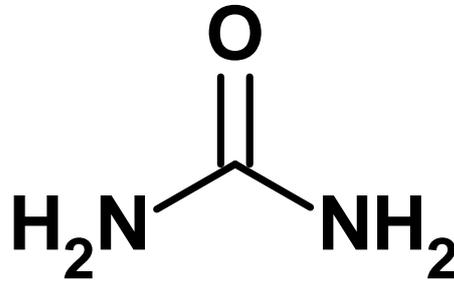
Figura 6 – Celobiose Unidade repetitiva de glicose.

Fonte: Autor (2023).

2.1.2. UREIA

A ureia está presente na urina dos mamíferos, é um composto nitrogenado, da classe orgânica das amidas, sua estrutura pode ser vista na figura 5, constituída por nitrogênio, oxigênio carbono e hidrogênio. A ureia tem como características físicas a cor branca, apresenta como cristal, possui um sabor amargo, é solúvel em álcool e água. Apesar da ureia, ser um composto nitrogenado ela não se classificada como uma proteína, pois não apresenta em sua estrutura aminoácidos reunidos por ligações peptídicas (GUIMARAES JUNIOR et al., 2016).

Figura 7 – Ureia



Fonte: Autor (2023).

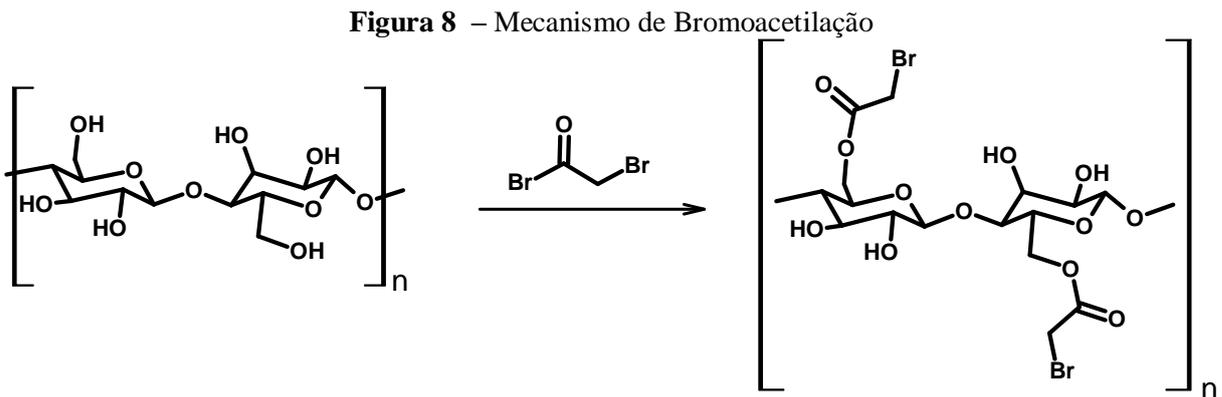
Hilaire Roulle em 1773 descobriu a ureia, mas foi só em 1828 que ela foi sintetizada pelo químico Alemão Friedrich Woehler, quando estava tentando sintetizar uma substância inorgânica, o cianeto de amônio por meio de duas substâncias inorgânicas cianeto de potássio e sulfato de amônio que quando aquecidas formaram a ureia composto orgânico ao invés do cianeto de amônio composto inorgânico. Tal descoberta corroborou com tese que compostos orgânicos só poderiam ser obtidos por meio de organismos vivos classificada como a teoria da força vital (VIDAL; PORTO, 2011).

A ureia é a forma pelo qual os seres vivos excretam o nitrogênio dos seus organismos, em seres humanos sua síntese acontece no fígado a partir da amônia proveniente do catabolismo proteico e da absorção intestinal (DOS et al., 2004). Além disso, a ureia vem sendo utilizada na agricultura como forma de fertilizante de liberação controlada para minimizar os riscos ambientes. Além do mais, alguns estudos mostram que a ureia tem sido utilizada como agente de reticulação para vários compostos, como quitosana e celulose (MOHAMMADI-KHOO et al., 2016). Uma das formas da ureia atuar como agente de reticulação é pela reação de

substituição nucleofílica, uma alternativa para favorecer esse tipo de reação é por meio da celulose bromo acetilada.

2.1.2.1. Celulose Bromo acetilada

Uma vez que a ureia possui dois grupos funcionais amidas em sua estrutura verificou-se que se houve um bom grupo abandonador na estrutura da celulose acontecerá um ataque por parte do nitrogênio, desta forma, com seus dois grupos funcionais amida, a ureia poderia atuar como uma “ponte” entre duas fibras de celulose para formar a ligação cruzada nas fibras de celulose (Mohammadi-Khoo et al., 2016). Tendo em vista esse insight, decidiu-se utilizar a acetilação da celulose por meio de uma reação de bromoacetilação como representado na figura 6.



Fonte: Autor (2023).

2.2. Química Computacional: aspectos gerais

A química computacional refere-se, de um modo geral, o domínio dos métodos computacionais aplicados a química. É sabido que existe um grande número procedimentos computacionais, com isso, a química computacional pode-se apresentar como um domínio interdisciplinar, no qual, ramifica-se pelas diferentes áreas em que, costumasse dividir a Química (Químico-física, Química Orgânica, Química Farmacêutica, Bioquímica, Química Inorgânica, Química Analítica, Química Tecnológica, etc...), também pela ciência dos computadores (FEVEREIRO, 2001).

Com o passar dos anos as áreas de aplicação da Química Computacional tiveram um desenvolvimento significativo devido ao aparecimento de novos computadores e de softwares sofisticados capazes de realizar a compreensão dos princípios básicos (FEVEREIRO, 2001). A criação de instrumentos controlados por computadores tornou-se possível um aumento na aquisição de dados que mesmo os indivíduos mais capacitados não teriam as condições de extrair desses dados, pelos métodos convencionais, as informações essenciais. Dessa forma os químicos teóricos, utilizam a como base os princípios unificadores da Mecânica Clássica, Quântica e Estática e conseguem produzir uma quantidade enorme de resultados a partir de modelos cada vez mais sofisticados, em complexos industriais, milhares de procedimentos são manipulados, monitorados e alterados de modo a encontrarem-se os melhores requisitos de controle tendo a conta dos aspectos ecológicos e econômicos. A formação científica dos químicos atuais não ficará completa sem uma atenção seria em técnicas de computação científica (FEVEREIRO, 2001).

Em 1926, o físico austríaco Schrödinger, inspirado na tese de De Broglie e na teoria de Hamilton-Jacobi (uma versão da mecânica clássica), desenvolveu a equação de onda da mecânica ondulatória. Ao aplicar sua equação ao modelo do átomo de Bohr demonstrou que os valores das energias assim quantizadas estavam de acordo com os resultados experimentais e eram exatamente iguais aos que tinham sido obtidos por um método mais abstrato e desenvolvido um ano antes por Heisenberg. Essa equação, hoje chamada de equação de Schrodinger, é a base dos cálculos das energias de átomo e moléculas (ALCÁCER, 2007).

A equação de Schrödinger pode ser generalizada às três dimensões do espaço:

Equação 1 – Equação de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x,y,z) \right] \psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

O laplaciano de forma geral é representado por ∇^2 , com isso é possível escrever a equação de Schrödinger da seguinte maneira:

Equação 2 – Equação de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2) + V(x, y, z) \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

Nota-se que todo a “chave” representa um operador matemático, denominado de Hamiltoniano, que é simbolizado pela letra H. As letras (x,y,z) representam as três coordenadas no espaço que podemos substituir por “r”, dessa forma podemos reescrever a equação acima, da seguinte forma:

$$\text{Equação 3 – Equação de Schrödinger}$$

$$H\psi(r) = E\psi(r)$$

A equação 3, é fundamental para estudar entender a Teoria Funcional da Densidade.

2.2.1. MÉTODOS SEMI-EMPIRICOS

O aumento no interesse por pesquisa por meio de métodos computacionais acabou acarretando uma limitação para sistemas de algumas centenas de átomos, uma vez que quando você expande a equação de Schrödinger para sistemas de moléculas com grande número de átomos de uma forma geral, é possível obter grandes resultados, acarretando um custo computacional elevado uma vez que será necessário resolver um elevado número de integrais, tornando-se praticamente inviável o estudo. Os métodos semi-empíricos surgem como alternativa para contornar esse tipo de problema para sistemas de centenas e milhares de átomos (MORAIS, 2020).

Os métodos semi-empíricos, por sua vez alteram o método de HFR (Hartree-Fock-Roothaan HFR), no qual começa a aplicar um Hamiltoniano mais simples em relação aos métodos HFR exato e passa a atribuir parâmetros empíricos ou previamente calculados para determinadas integrais, sendo possível negligenciar algumas outras, permitindo a realização de cálculos em sistemas moleculares de centenas e milhares de átomos de forma muito mais rápida do que outros métodos computacionais (MORAIS, 2020). Esse ganho na velocidade dos cálculos acaba resultando em uma desvantagem. Isso ocorre uma vez que os métodos semi-empíricos estão nos números das propriedades nas quais podem ser determinadas com segurança e na qualidade dos dados adquiridos. Isso acontece porque os resultados gerados para diversos tipos de moléculas introduzidas na base de dados utilizada para a parametrização dos modelos podem ser incertas. Uma das utilizações da parametrização dos métodos semi-

empíricos é a replicação de resultados, podendo ser geometria e a energia do calor de formação (COSTA, 2019).

Atualmente, a principal aproximação utilizada para reduzir o tempo computacional nos principais métodos semiempíricos utilizados atualmente é a chamada aproximação NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap). Nesta aproximação considera-se que orbitais atômicos que residem em átomos diferentes não se relacionam e as integrais envolvendo estes dois centros diferentes são iguais a zero (MORGON; CUSTODIO, 1994).

Aproximações adicionais são introduzidas para simplificar os cálculos e ainda prover uma estrutura adequada para a introdução de parâmetros empíricos. Com exceção dos modelos feitos para metais de transição, a parametrização dos métodos semiempíricos é feita reproduzindo-se dados experimentais, incluindo geometrias de equilíbrio, calores de formação, momentos de dipolo e potenciais de ionização. Parâmetros para o método PM3 para metais de transição são baseados apenas na reprodução de geometrias de equilíbrio. Os métodos AM1 e PM3 são os mais usados atualmente e apresentam essencialmente as mesmas aproximações, mas diferem entre si pela parametrização (MORGON; CUSTODIO, 1994). Métodos semiempíricos podem ser aplicados para moléculas com até cerca de 200 átomos com sucesso relativo para o cálculo das geometrias de equilíbrio, incluindo as geometrias de compostos orgânicos e inorgânicos contendo metais de transição e sucesso moderado para o cálculo de geometrias de estado de transição. No entanto, os métodos semi-empíricos não apresentam resultados satisfatório para cálculos cinéticos ou termoquímicos (LASCHUK; LIVOTTO, 2004).

Com a vantagem dos métodos semi-empíricos de se estudar sistemas com grandes moléculas, torna-se uma ferramenta essencial para verificar interações moleculares e reações moleculares em meio aquoso, uma vez que a solvatação permite-se considerar os efeitos do solvente nas moléculas e nas propriedades termodinâmicas.

2.2.2. MODELOS DE SOLVATAÇÃO

A fim de estudarmos a solvatação, é preciso primeiro fazer uma definição da mesma de uma maneira formal, sendo descrita como a interação do soluto com as moléculas do solvente por meio de forças intermoleculares (SILVA, 2019). Reichardt definiu em 1988 a solvatação como o processo no qual moléculas ou íons dissolvidos são rodeados por camadas de moléculas

ordenadas de solvente fracamente ligado ao soluto. As camadas formadas pelas moléculas de solvente é o que chamamos de camada de solvatação, que muitas vezes é referida como camadas de hidratação, quando o solvente da solução é água. Já o químico Bén naim propôs outra forma de descrever a solvatação, no qual descreve o processo em que uma partícula do soluto podendo ser átomo ou molécula é transferida de uma posição fixa em sua fase gasosa para uma posição imóvel na solução, desde que seja mantida a temperatura, pressão e a composição do solvente (SILVA, 2019).

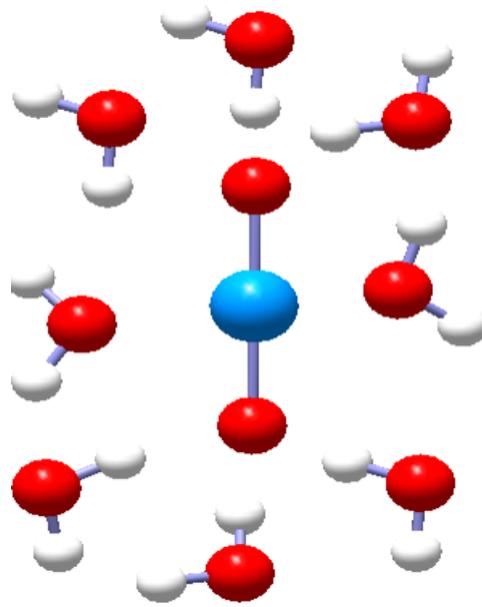
Uma vez explicada o que é a solvatação, podemos dizer que ela está inserida em todas as formas de transformações e reações que ocorrem em fase condensada, com isso as propriedades físicas, químicas e biológicas são afetadas pelo os efeitos do solvente (ARCELLA et al., 2014). Nos ensaios computacionais dois modelos de solvatação são utilizados, os modelos de solvatação implícita e explícita.

2.2.2.1. Modelo de Solvatação Explícita

Nos modelos de solvatação explícita para obter-se as propriedades termodinâmicas e estruturais de seu sistema de estudo são considerados as moléculas do soluto e solvente de forma explícita, ou seja, cada molécula do solvente utilizada em seu sistema é tratada explicitamente de forma no qual o total das moléculas do solvente sejam incluídas em seu sistema, de forma que consigam descrever os efeitos energéticos e cinéticos do sistemas proporcionando uma melhor aproximação entre os valores teóricos e experimentais (SILVA, 2019). Para isso, acontecer as equações de movimento da mecânica clássica e mecânica quântica são resolvidas para obter-se o posicionamento das moléculas ao redor do soluto.

A utilização de modelos de solvatação explícita nos trazem resultados de uma qualidade mais próximas do real, porém, mesmo que seu sistema de moléculas de um soluto seja pequeno, todas as moléculas do solvente precisam ser adicionadas, acarretando num aumento de átomos nos seus sistemas ocasionando em cálculos demorados e necessitando de um recurso computacional elevado, podendo tornar-se inviável a utilização desse método se seu sistema de soluto for moléculas grandes como macromoléculas biológicas (SILVA, 2019). A Figura 9 mostra um exemplo de sistema de solvatação explícito.

Figura 9 – Modelo de Solvatação Explícito



Fonte: Coutinho e Canuto (2003).

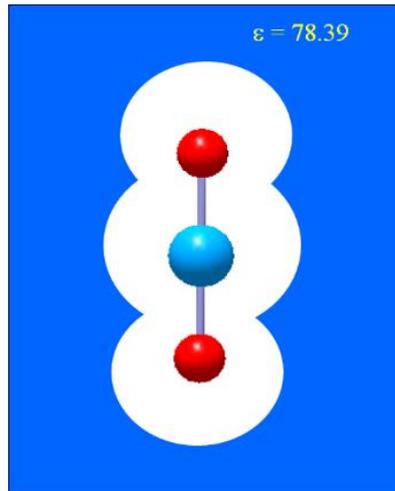
2.2.2.2. Modelo de solvatação Implícita

Os métodos de solvatação implícita, diferente do modelo explícito utiliza algumas maneiras diferentes para simular em seu sistema a influência do solvente sobre o seu soluto. A solvatação implícita envolve a descrição quântica do soluto e a substituição do solvente por um campo elétrico que reage com a densidade eletrônica do soluto, é daí que vem o termo ‘campo de reação’ utilizado por Lars Onsager para descrever a polarização do solvente induzida pelo soluto (ONSAGER, 1936). Nesses modelos, substitui-se a amostragem da configuração do solvente ao redor do soluto por uma descrição média na forma da constante dielétrica, ganhando-se tempo de cálculo nas energias de solvatação, mas perde-se o detalhamento molecular das interações de soluto-solvente, podendo ser um problema quando interações específicas, como as ligações de hidrogênio ocorrem, porém, algumas abordagens tentam compensar esse tipo de deficiência (CRAMER, 2004; CRAMER; TRUHLAR, 2009). A figura 10 descreve um modelo de solvatação implícito.

Apesar de sua limitação o modelo de solvatação implícito é muito importante para determinar diversas propriedades físico-químicas das substâncias, existindo várias formas de se calcular a solvatação implícita do seu sistema, diferenciando apenas a maneira na qual fazem os cálculos da energia de polarização, podendo ser classificados aqueles que utilizam a equação

de Poisson e os que usam a equação da Lei de Coulomb. Com isso, os métodos mais utilizados para os métodos computacionais são: PCM (Polarizable Continuum Model), D-PCM (Dielectric Polarizable Continuum Model), IEF-PCM (Integral Equation Formalism PCM), COSMO (Conductor-like Screening Model) e etc ⁷, neste trabalho os métodos de solvatação utilizados foram o ALBP, devido ser o cálculo utilizado pelo software XTB.

Figura 10 – Modelo de Solvatação Implícito



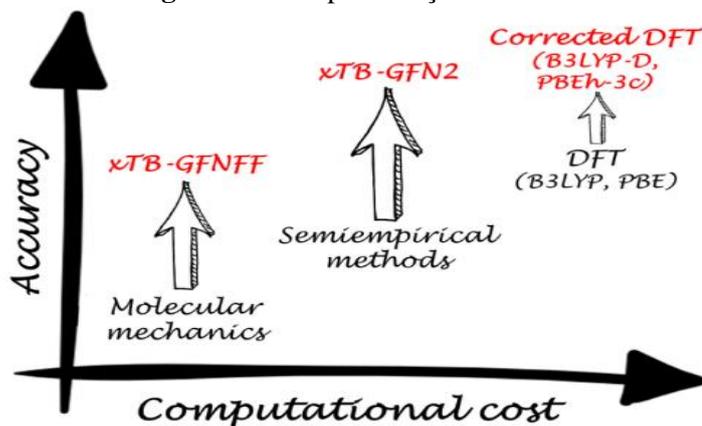
Fonte: Pliego (2006).

2.2.4 SOFTWARE XTB

O software XTB, tem como finalidade a utilização de métodos semi-empíricos para sistemas com grande número de átomos, com isso o programa utiliza o conjunto de bases GFN2-xTB. Esse conjunto de bases GFN2-xTB consiste em um conjunto de bases de valência mínima de funções gaussianas contraídas e centradas em átomos, que aproximam as funções de Slater (STO-nG) (BANNWARTH et al., 2019). Além disso, o Hamiltoniano GFN2-xTB se assemelha muito ao do DFTB3. No entanto, GFN2-xTB representa o primeiro método de ligação estreita amplamente parametrizado para incluir interações eletrostáticas e efeitos de correlação de troca até segunda ordem na expansão multipolar. A figura 11 (FERRERO et al., 2021) compara o método XTB-GFN2 com métodos de mecânica molecular e DFT. Dessa forma, é possível ver que o método XTB-GFN2 possui uma acurácia próxima do método DFT com um custo computacional relativamente menor (FERRERO et al., 2021).

De fato, o programa XTB tem se mostrado muito eficiente no tratamento de diferentes sistemas. Bannwarth e colaboradores (BANNWARTH et al., 2019), utilizaram o programa XTB para cálculos de estruturas e energias de interações não covalentes para sistemas moleculares com aproximadamente 1000 átomos. Os autores comparam a precisão dos resultados obtidos com os uma ampla variedade de sistemas e comparada com outros métodos semi-empíricos, os resultados relatados indicam a alta acurácia dos resultados, os autores ainda relatam que o foco principal do método (XTB-GFN2) são compostos orgânicos, organometálicos e bioquímicos e sistemas da ordem de alguns milhares de átomos.

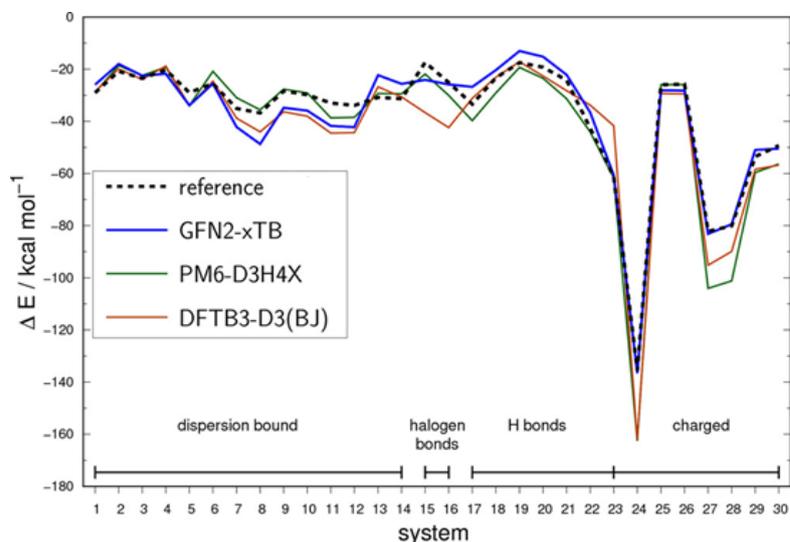
Figura 11 – Representação do XTB



Fonte: Ferrero et al. (2021).

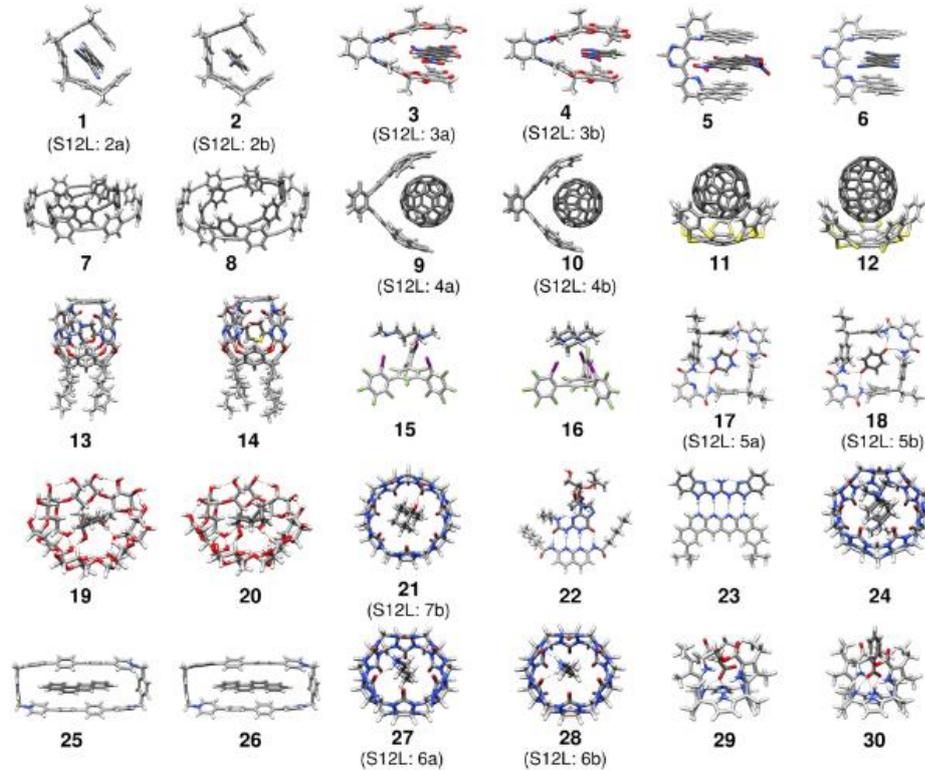
Com isso em mente, desafios intrigantes em química orgânica, bioquímica e ciência dos materiais exigem métodos capazes de lidar com centenas ou milhares de átomos. Assim, o programa XTB revela-se muito versátil para o tratamento de sistemas pequenos, contendo poucos átomos, tanto quanto para sistemas grandes, contendo centenas ou milhares de átomos. A Figura 12 (BANNWARTH et al., 2019), mostra uma comparação entre os valores experimentais com os valores utilizando diferentes métodos computacionais (GFN2-xTB, PM6-D3H4X e DFTB3-D3(BJ)) para 30 complexos (Figura 13) (SURE; GRIMME, 2015).

Figura 12 – Comparação da Energia de associação de diferentes métodos



Fonte: Ferrero et al. (2021).

Observa-se que o GFN2-xTB se assemelha muito aos valores de referência. Além disso, o desvio quase indetectável para os sistemas carregados é impressionante, e mesmo a maior energia de associação de cerca de $-135,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Figura 12) é reproduzida com desvio $<1\%$, enquanto os outros métodos semi-empíricos apresentam erros de cerca de 20% . Este é um resultado tranquilizador e reflete as interações eletrostáticas e de polarização bem descritas em GFN2-xTB (BANNWARTH et al., 2019).

Figura 13 – Estruturas de 30 Complexos Calculados

Fonte: Sure e Grimme (2015).

Dessa forma, o programa XTB pode ser utilizado de maneira eficaz para grandes sistemas, alguns estudos mostram que o programa já é utilizado com sucesso para vários tipos sistemas, como por exemplo nanofibras de carbono (PALEO et al., 2020) e ciclodextrinas (BANNWARTH et al., 2019).

2.2.5 TEORIA QUÂNTICA DOS ÁTOMOS EM MOLÉCULAS

Em química quando o núcleo de dois átomos se junta para formar uma molécula é o que chamamos de ligação química. Porém, a ligação química é um dos modelos que mais vem sendo investigado para otimizar o seu conceito. Segundo Pauling, quando dois átomos estiverem

interagindo e suas respectivas distâncias sejam menor do que a soma de seus raios atômicos de Van der Waals, é possível afirmar que este sistema seja uma ligação (CÂMARA, 2019).

Após alguns anos da definição de Pauling para ligações químicas, o grupo de pesquisa de J.A. Pople propôs conjuntos de base *ab initio*, que tem como finalidade descrever os orbitais moleculares diante de algoritmos matemáticos criados para pacotes computacionais. Essa forma de cálculo, é usada até os dias atuais por diferentes segmentos, desde a pesquisa acadêmica até aplicações industriais (CÂMARA, 2019).

Simultaneamente a Pople, Richard Bader e seu grupo de pesquisa da Universidade de McMaster, desenvolveram a teoria quântica dos átomos em moléculas (*Quantum theory of atoms in molecules-QTAIM*). No começo dos anos 60, Bader e seu grupo de pesquisa iniciaram o desenvolvimento da forma de como analisar a densidade do elétron, e posteriormente, na década de 1990, por meios de análises teóricas e experimentais da densidade de elétrons em cristais (GONÇALVES, 2015).

O QTAIM, além de explicar as ligações químicas de uma maneira quântica, é eficiente na caracterização das interações intra e/ou intermoleculares. De acordo com os conceitos, quanto-mecânicos da QTAIM, as propriedades observáveis de um sistema químico estão contidas em sua densidade eletrônica molecular ρ (GONÇALVES, 2015). Com isso, no QTAIM o vetor gradiente da densidade eletrônica $\Delta\rho$, é a condição para se determinar a topologia molecular, ou seja, por meio de uma sequência de $\Delta\rho$, é adquirida a as linhas de contorno da densidade eletrônica que formam as bacias atômicas (GONÇALVES, 2015). Bader, considerou que se os átomos estiverem em um sistema de cadeia aberta, com restrições no contorno da sua superfície de densidade eletrônica, o fluxo de densidade de carga vai ser nulo independente do ponto da superfície a ser traçado. Como consequência, o efeito deste argumento acaba se tornando um vetor unitário normal (n_r), ou seja, perpendicular a $\Delta\rho$ (GONÇALVES, 2008).

Equação 4 – vetor unitário

$$\Delta\rho \cdot n_r = 0$$

A densidade eletrônica se descreve por linhas em um sistema químico, nos quais não se originam do infinito, mas sim de um ponto localizado entre dois núcleos atômicos ou atratores, que são denominados pontos críticos de ligação (*bond critical point* ou BCP). Para se localizar

o BCP de uma ligação se dá pelo Laplaciano da densidade eletrônica $\Delta^2 \rho$ que é descrito na equação 4.

Equação 5 – Equação Densidade Eletrônica

$$\Delta\rho = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2}$$

Em que:

$$\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} = \lambda_1$$

$$\frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} = \lambda_2$$

$$\frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} = \lambda_3$$

Então a equação 5, fica da seguinte forma:

$$\Delta\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$$

Os valores da equação x, são obtidos por meio da diagonalização de uma matriz hessiana simétrica (3x 3). Os valores obtidos dessa matriz fornecem as coordenadas do sistema molecular por meio da sobreposição com os eixos do BCP, para calcular o laplaciano é utiliza-lo como parâmetro na modelagem topológica da ligação química. Quando de $\nabla^2\rho < 0$, teremos uma interação compartilhada, ou seja, uma ligação covalente e quando $\nabla^2\rho > 0$, teremos uma interação de camada fechada caracterizada como uma interação eletrostática (RESENDE, 2014).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho é propor modificações da celulose com a finalidade de melhorar sua resistência e conseqüentemente aumentar sua resistência mecânica.

3.2 Objetivos Específicos

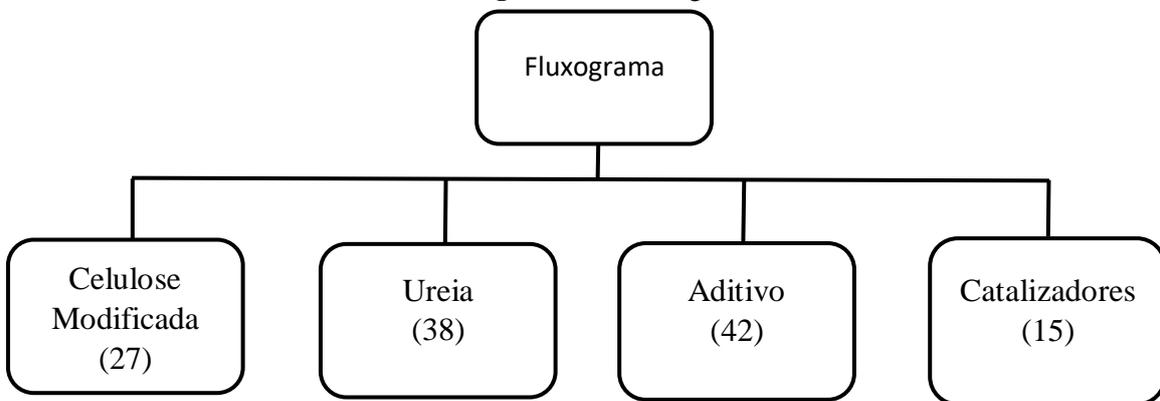
- Realizar um mapeamento tecnológico;
- Sugerir, a partir do mapeamento tecnológico, 2 propostas tecnológicas inéditas no intuito de aumentar a resistência da celulose;
- Construir e validar as propostas tecnológicas;
- Realizar cálculos de frequência das propostas, no intuito de obter a energia livre de Gibbs e verificar qual proposta é mais favorável termodinamicamente.
- Realizar cálculos de interações intermoleculares, QTAIM.

4. METODOLOGIA

4.1. Pesquisa bibliográfica

Para a execução desse trabalho a primeira etapa tem como finalidade realizar um mapeamento tecnológico por meio de uma pesquisa bibliográfica a fim de se obter insights para a execução do projeto. Desta forma conseguiu-se analisar um total de 122 artigos e patentes para a realização do trabalho, separando-se em 4 grupos sendo eles: 27 relacionados a celulose modificada, 42 sobre ligantes (crosslinking), 38 falando sobre ureia e 15 relacionados a catalizadores.

Figura 14 – Fluxograma



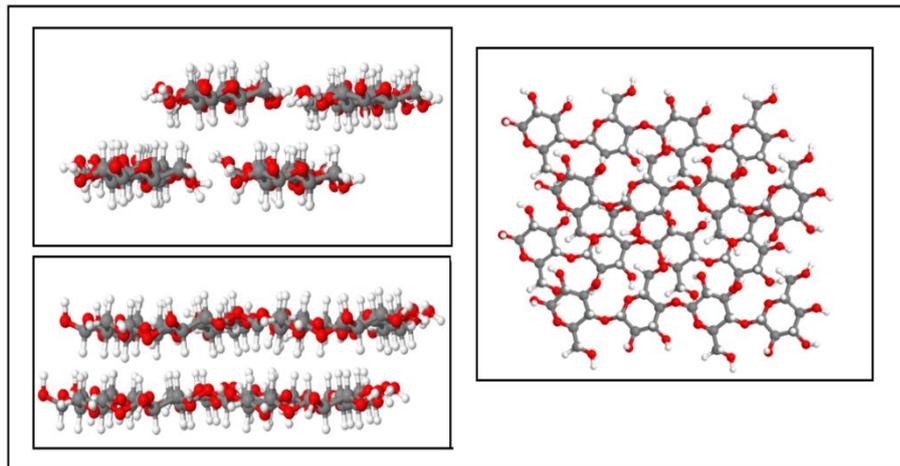
Fonte: Autor (2023).

Visando, replicar esse estudo em uma escala industrial, optou-se por escolher as opções que possuem rotas plausíveis para se aplicar durante o processo produtivo. Triacetina como aditivo crosslinking para modificar a superfície da fibra e a ureia atuando como um crosslinking a partir de uma modificação na superfície da fibra de celulose. Após o mapeamento tecnológico e escolhido as propostas para o trabalho deram-se início a segunda etapa, no qual o foco é realizar estudos de química computacional com o intuito de otimizar a criação de um novo produto. Para dar início a segunda parte do projeto foi necessário realizar a construção do modelo como base.

4.2. Construção das Estruturas

A construção do modelo da celulose foi realizada utilizando o Kit de ferramentas para construção de estruturas cristalinas de celulose, denominado Cellulose-Builder (Figura 15) (<http://cces-sw.iqm.unicamp.br/cces/admin/cellulose/view;jsessionid=>)(GOMES; SKAF, 2012). As fibras de celulose utilizadas nesse trabalho possuem 4 unidades de monômeros de celulose, ou seja, um tetrâmero. A quantidade total utilizada nesse projeto baseou-se na simulação de um modelo próximo do real, buscando reduzir o custo computacional. Desta forma, o trabalho consiste em 8 fibras de celulose sendo, 4 fibras construídas de forma paralela e 2 duas fibras de forma perpendiculares nas extremidades, resultando em 8 fibras de celulose, a Figura 15 mostra a estrutura construída com o Cellulose-Builder para celulose em três visualizações diferentes.

Figura 15 – Estrutura de Celulose



Fonte: Do Autor (2023).

4.3 Otimização das Estruturas

Após a construção do modelo da celulose, a otimização das estruturas foi realizada pelo programa XTB. A otimização consiste em obter a estrutura de menor energia, é um passo importante para se adquirir as propriedades termodinâmicas e barreiras energéticas do sistema, nos cálculos posteriores (PRACT et al., 2020). O programa XTB é um pacote gratuito desenvolvido pelo grupo Grimme group in Bonn, (BANNWARTH et al., 2021; LIN et al., 2022) o pacote está disponível para download no GitHub (<https://github.com/grimme-lab/xtb>),

o programa permite cálculos mecânicos quânticos semi-empíricos rápidos e de fácil execução de vários tipos de sistemas.

4.4 Ciclo Termodinâmico

Em química quando queremos estudar sistemas de uma reação buscamos entender se ela vai acontecer de forma espontânea ou não espontânea. Para a reação acontecer de forma espontânea o $\Delta G < 0$, em casos não espontâneos o $\Delta G > 0$, é maior que zero nos casos que o delta $\Delta G = 0$ o sistema está em equilíbrio. Para se obter essas informações existe uma importante equação da termodinâmica no qual descreve esse tipo de processos no qual chamamos da energia livre de Gibbs (RESENDE, 2014).

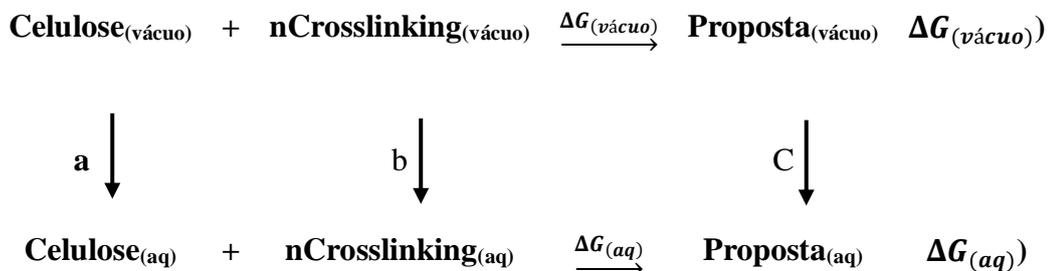
Para se ter a energia livre de formação de uma reação é preciso primeiro conhecer os valores das energias de formação de seus reagentes e produtos. A partir disso, você consegue calcular a energia livre de reação por meio de da diferença entra a soma das energias livres dos produtos com a soma das energias livre de seus reagentes, como descreve a equação 6.

Equação 6 – Eq Energia Livre de Gibbs

$$\Delta G_{(reação)} = \Sigma G_{(produtos)} - \Sigma G_{(reagentes)}$$

Dessa forma, a partir da equação 6, é possível encontrar a energia livre em solução ($\Delta G_{(aq)}$) para se obter esse valor é preciso criar o que chamamos de ciclo termodinâmico, que descreve a diferença entre a energia de reação da fase gasosa pela energia de reação na solução. Um exemplo de ciclo termodinâmico é mostrado na equação 7 baixo: (RESENDE, 2014).

Equação 7 – Ciclo Termodinâmico



Fonte: Autor (2023).

Em que $\Delta G_{(aq)}$ são os valores de Energia Livre de Gibbs de solvatação.

$$a = \Delta G_{(solv)}(\text{Celulose})$$

$$b = \Delta G_{(solv)}(\text{Crosslinking})$$

$$c = \Delta G_{(solv)}(\text{Celulose+Crosslinking})$$

Dessa forma é a equação 8 do ciclo termodinâmico fica da seguinte forma:

Equação 8 – ciclo termodinâmico

$$\Delta G_{(aq)} = \Delta G_{(v\u00e1cuo)} + [c - (a+b)]$$

Uma alternativa para interpretar os resultados é calcular o ciclo termodinâmico para determinar o valor do produto mais estável. Para obter um valor de menor energia em solução, é necessário considerar o $\Delta\Delta G$ relativo relação ao ΔG .

4.5. Cálculos Complementares

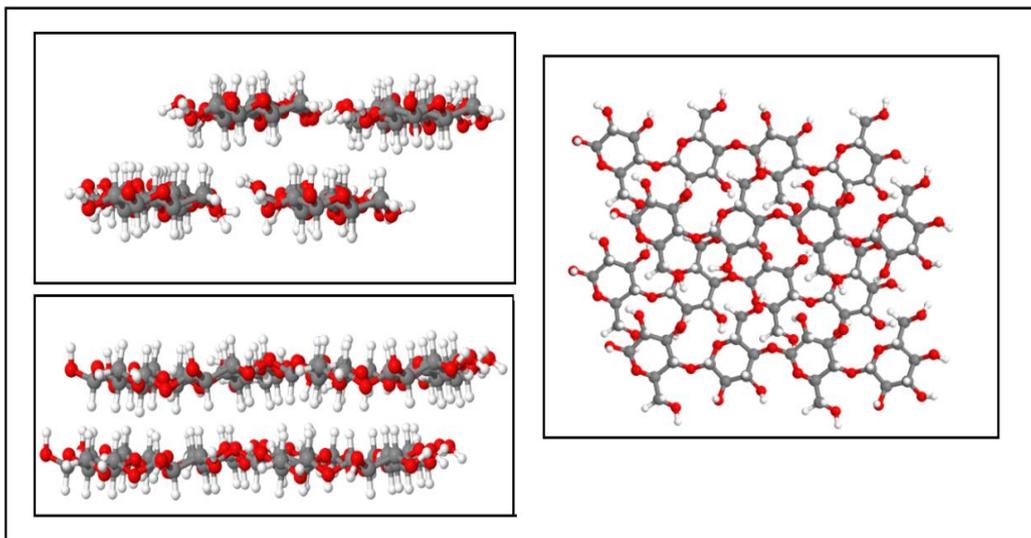
Com o objetivo de caracterizar as ligações químicas na estrutura da celulose modificada com o aditivo e analisar o caráter covalente e eletrostático das interações inter/intramoleculares, foram realizados cálculos de QTAIM (Quantum Theory Atoms in Molecules). Pelo software multiwfn (LU; CHEN, 2012).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Construção da Celulose

A construção da celulose utilizando o programa celulose-builder, resultou em uma estrutura com 4 fibras de forma paralela e duas fibras de forma perpendiculares, resultando em 8 fibras de celulose, a figura 16, mostra a estrutura construída com o kit de ferramentas em três visualizações diferentes.

Figura 16 – Estrutura da Celulose obtida pelo programa Celulose-Builder

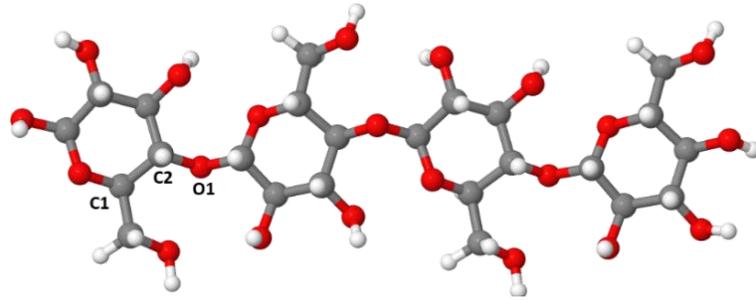


Fonte: Do Autor (2023).

5.2. Validação da Metodologia

A validação da metodologia foi realizada pelo modelo construído no aplicativo celulose-builder, como primeira etapa foi comparar o comprimento de ligação e o ângulo de celulose com valores obtidos na literatura. (AKMAN,2017). A figura 17 mostra os átomos analisados e a tabela 1 apresenta os resultados obtidos, para uma melhor visualização dos átomos analisados com apenas uma fibra de celulose.

Figura 17 – Átomos selecionado para validação do ângulo e comprimento de ligação



Fonte: Autor (2023).

A validação da metodologia começou comparando as distâncias de ligação dos átomos C1-C2 e comparando os resultados relatados na literatura. Assim, para essa distância encontramos no vácuo o valor 1.54Å, considerando os efeitos de solvente implícito e híbrido temos 1.54Å e 1.53Å, respectivamente. Os valores relatados na literatura para essa ligação é 1.42Å¹⁶. Dessa forma, é possível observar que os valores de ligação encontrados para os átomos C1-C2 são próximos com os valores da literatura. Para o comprimento de ligação C2-O1, encontramos os valores de ligação no vácuo de 1.40Å, considerando os efeitos de solvente implícito e híbrido temos 1.42 Å e 1.42Å, respectivamente. Na literatura, os valores para essa ligação é 1.40Å. Observa-se uma diferença de apenas 0.02Å entre os valores teóricos e experimentais, mostrando novamente que os valores teóricos são muito próximos da literatura. Depois da validação das distâncias de ligação entre os átomos, foi analisado o ângulo de ligação de os átomos C1-C2-O1. De fato, a validação dos ângulos de ligação é um importante passo para verificar se o modelo teórico utilizado é apropriado para nosso sistema. Assim, o ângulo de ligação para esses átomos foram 109.22° no vácuo, e considerando os efeitos de solvente implícito e híbrido temos 109.29° e 107.68°, respectivamente, os valores relatados na literatura para o ângulo de dessa ligação foi de 108.56°. Dessa forma, os valores da literatura e os encontrados são próximos mostrando que a metodologia está correta para a análise do sistema em questão.

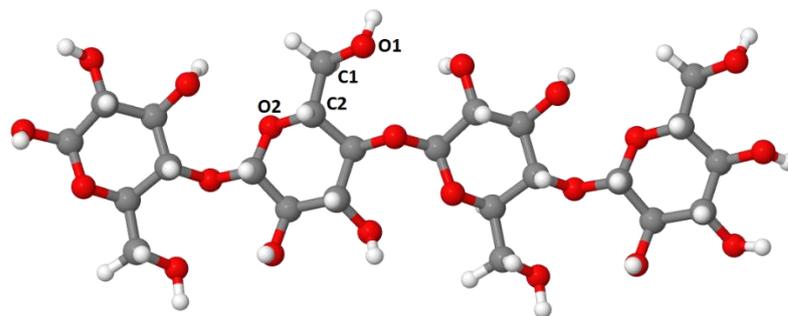
Tabela 1 – Validação da estrutura da celulose pelo comprimento e ângulo de ligação

Tipo	Refêrencia	XTB (vácuo)	XTB (implícito)	XTB (híbrido)
C1-C2	1.42Å	1.54Å	1.54Å	1.53Å
C2-O1	1.40Å	1.42Å	1.42Å	1.42Å
C1-C2-O1	108.56°	109.22°	109.29°	107.68°

Fonte: Autor (2023).

Na segunda parte da validação da metodologia foi feita a análise do ângulo diedro mostrado na Figura 18 (O1-C1-C2-O2), um ângulo diedro é formado considerando 4 átomos e 3 ligações entre eles. Assim, o valor de referência para o ângulo diedro é de 162° (ZHANG; GENG; YU, 2015), os valores encontrados foram 159.75° (vácuo), 159.77° (solvente implícito) e 155.59° (solvente híbrido), os valores encontrados na literatura são muito próximos dos valores encontrado na literatura.

Figura 18 – Átomos selecionados para validar o ângulo diedro



Fonte: Autor (2023).

Tabela 2 – Validação da estrutura da celulose pelo ângulo diedro e distância entre fibras

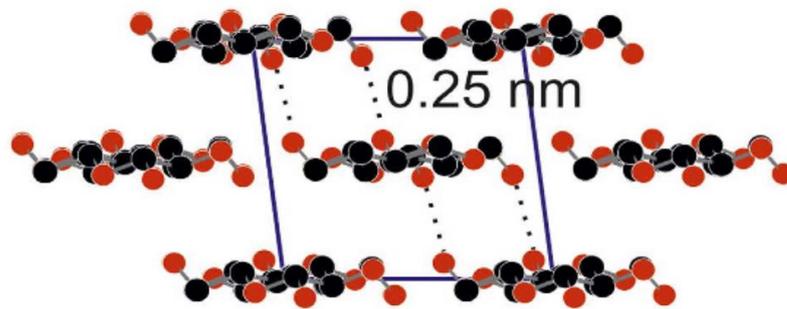
Tipo	Referência	XTB (Vácuo)	XTB (implícito)	XTB (híbrido)
O1-C1-C2-O2	162°	159.75°	159.77°	155.59°
Distância entre fibras	2.5 \AA	3.48 \AA	3.48 \AA	3.18

Fonte: Autor (2023).

Schennach et al estudaram experimentalmente fibra de celulose no intuito de verificar ligações químicas das fibras na aplicação em papel (SCHENNACH et al., 2015). Dessa forma, os autores relatam que uma grande fração da ligação fibra-fibra no papel é mediada por contatos moleculares, além disso, mediram experimentalmente (utilizando a técnica de difração de raio x) a distância intercamada das fibras de celulose encontrando uma distância de 0.25 nm (2.5 \AA) entre as camadas Figura 19. A tabela 2 mostra os valores obtidos através dos cálculos teóricos mostram uma distância de 3.48 \AA (vácuo), 3.48 \AA (solvente implícito) e 3.18 \AA (solvente híbrido), Figura 19. Observamos que a presença do solvente os valores teóricos são mais próximos dos valores de referência, assim, o solvente é de fato muito importante e representativo para nosso modelo. A distância aproximada entre fibras, está dentro da faixa do

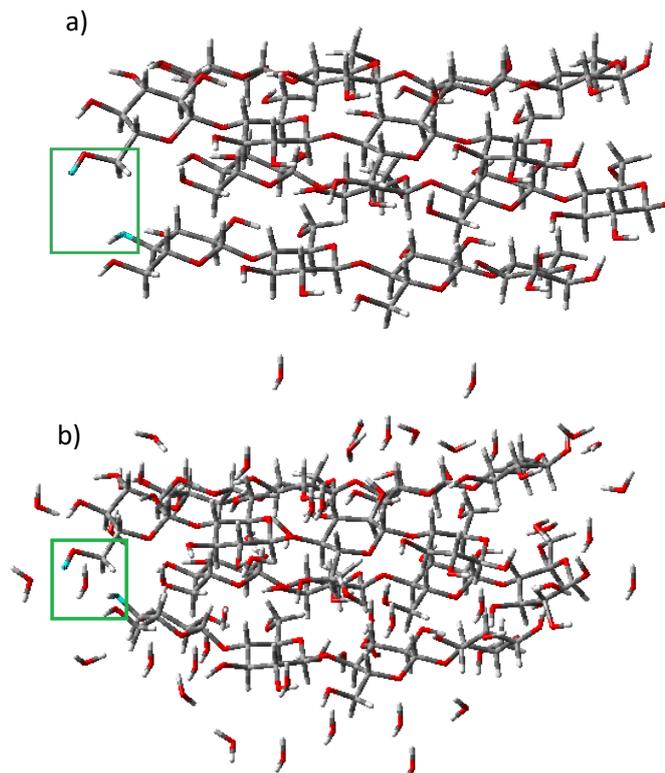
comprimento da ligação de hidrogênio, considerando que os átomos de hidrogênios correspondentes não são mostrados na Figura 19. Assim, as ligações de hidrogênio (ligações H) são um tipo específico de interação eletrostática entre um próton ligado a um átomo eletronegativo (como N ou O) e um par solitário de elétrons em um átomo eletronegativo, como N, O ou F. Tendo isso em mente, para ligações de hidrogênio, a distância entre os átomos doadores e aceptores varia de 2,7 a 3,3 Å¹⁹, dessa forma, nosso modelo utilizando o solvente híbrido está dentro dessa margem e mostra, mais uma vez, a importância de se considerar a solvatação para simular o sistema.

Figura 19 – Distância entre as fibras de celulose



Fonte: Hirn e Schennach (2015).

Figura 20 – Distância entre as fibras de celulose, a) modelo no vácuo/solvente implícito b) modelo com o solvente explícito.



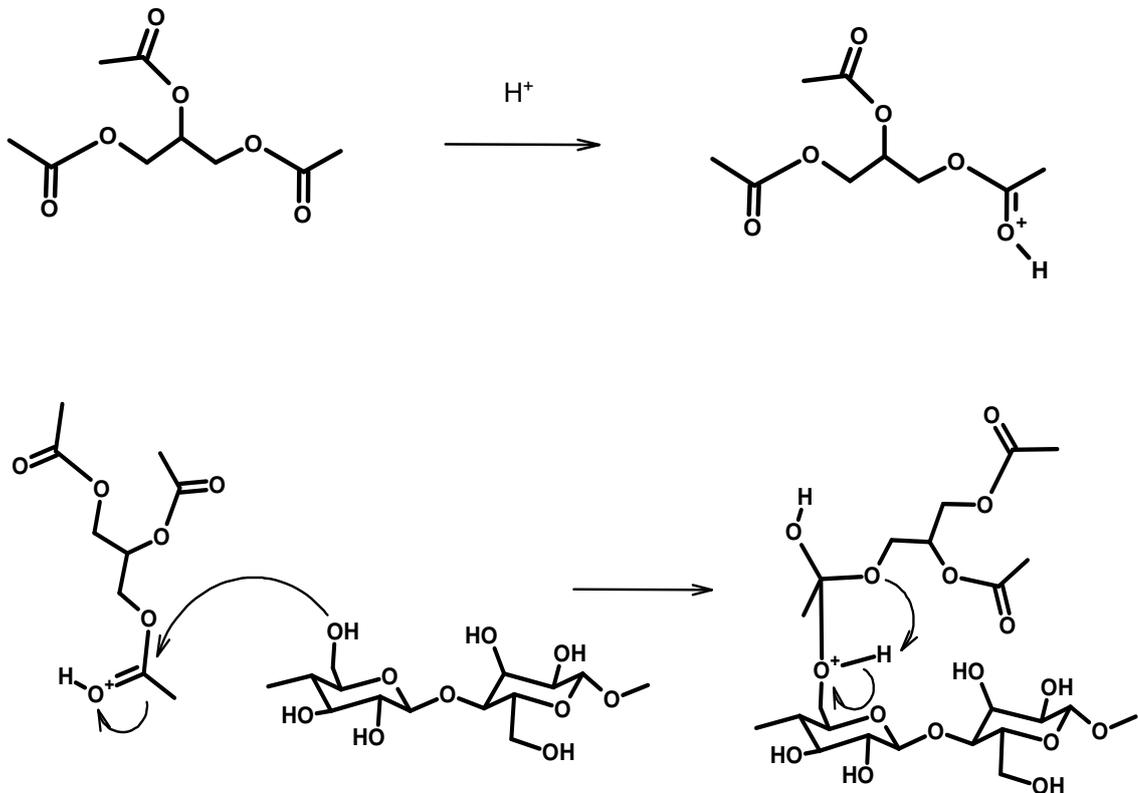
Fonte: Autor (2023).

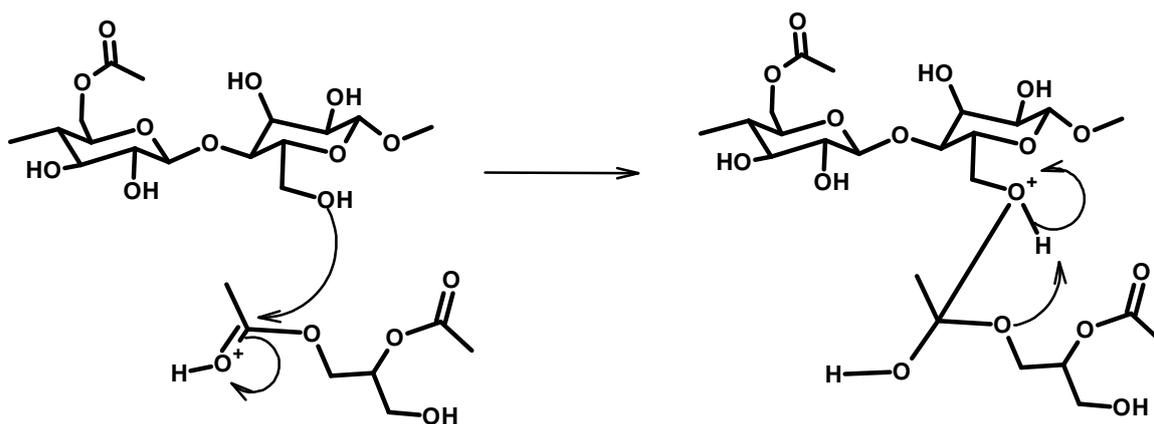
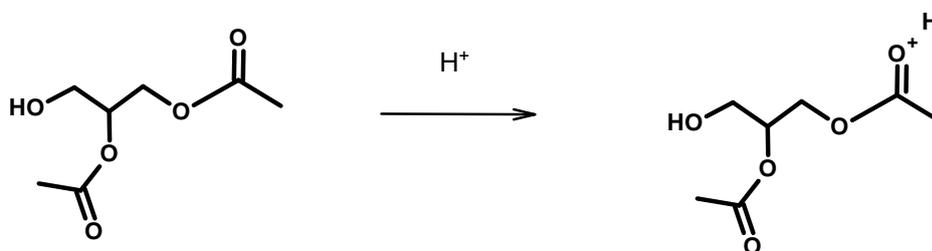
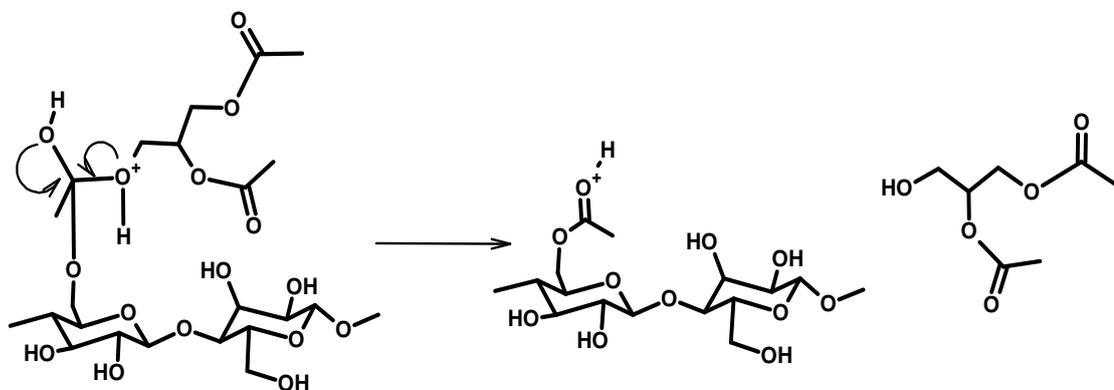
Na validação da metodologia, podemos concluir, os valores relatados da literatura são bastante próximos dos valores encontrados nos cálculos teóricos. Assim, a metodologia utilizada para a realização do trabalho está correta. Desta forma, os resultados obtidos para as estruturas propostas serão descritos abaixo.

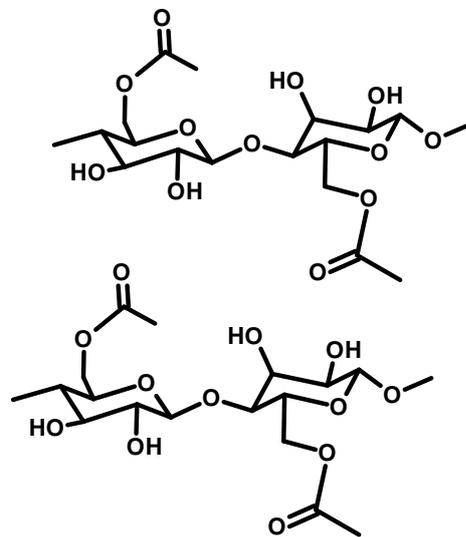
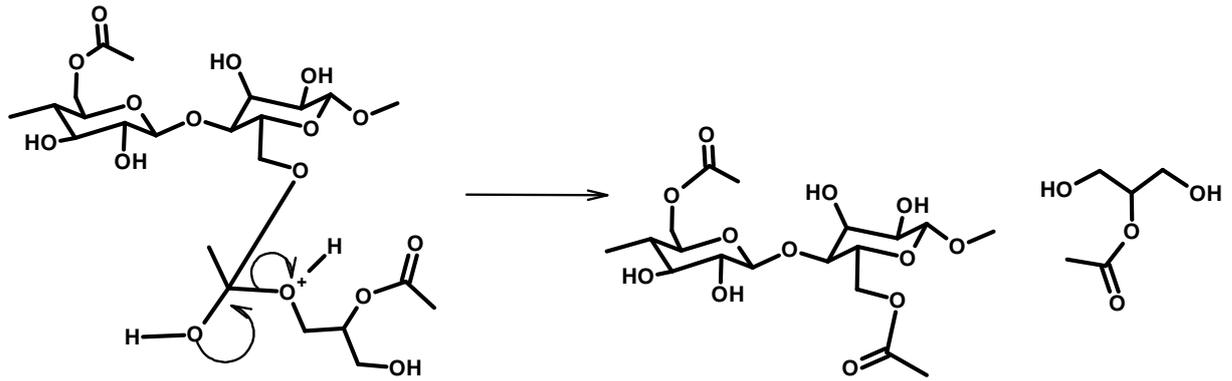
5.3. Triacetina

O mecanismo de reação é importante pois ele descreve a sequência de reações elementares que devem ocorrer para que reagentes se tornem produtos. Além disso, o mecanismo de reação nos dá a informação se o produto pode ou não ser viável de forma cinética e termodinâmica. Assim, a seguir mostramos o mecanismo completo da produção do acetato de celulose utilizando celulose e triacetina figura 21.

Figura 21 – Mecanismo de Reação da Triacetina







Fonte: Autor (2023).

O acetato de celulose pode ser obtido a partir de uma reação de acetilação da celulose, pelo método homogêneo ou heterogêneo. A principal diferença entre os dois métodos é que na acetilação heterogênea, utiliza-se um agente não-inchante, como o tolueno, que mantém a estrutura fibrosa da celulose. Na acetilação homogênea não se utiliza, este agente e, então a celulose é solubilizada no meio reacional (SASSI; CHANZY, 1995). Ambos os métodos se caracterizam pela reação da celulose com a triacetina, na presença de ácido sulfúrico ou perclórico como catalisador. Assim, o mecanismo de reação começa com o oxigênio da triacetina atacando o H^+ do catalisador, formando a triacetina protonada. Logo após o OH que está ligado ao grupo metil (OH mais reativo) da celulose ataca a carbonila da triacetina

formando um intermediário, nessa etapa, ocorre um rearranjo no mecanismo produzindo o acetato de celulose.

A segunda parte do mecanismo, consiste do grupo OH (OH menos reativo) do segundo monômero da celulose atacar outra molécula de triacetina protonada, formando outro monômero do acetato de celulose, a reação continua acontecendo até total consumo da triacetina disponível no meio.

Com esse mecanismo foi possível construir e otimizar a estrutura da acetado de celulose, assim, a estrutura foi otimizada no vácuo, com o solvente implícito e com o solvente híbrido Figura 22.

Figura 22 – Acetato de Celulose Otimizado a) vácuo, b) solvente implícito e c) solvente híbrido

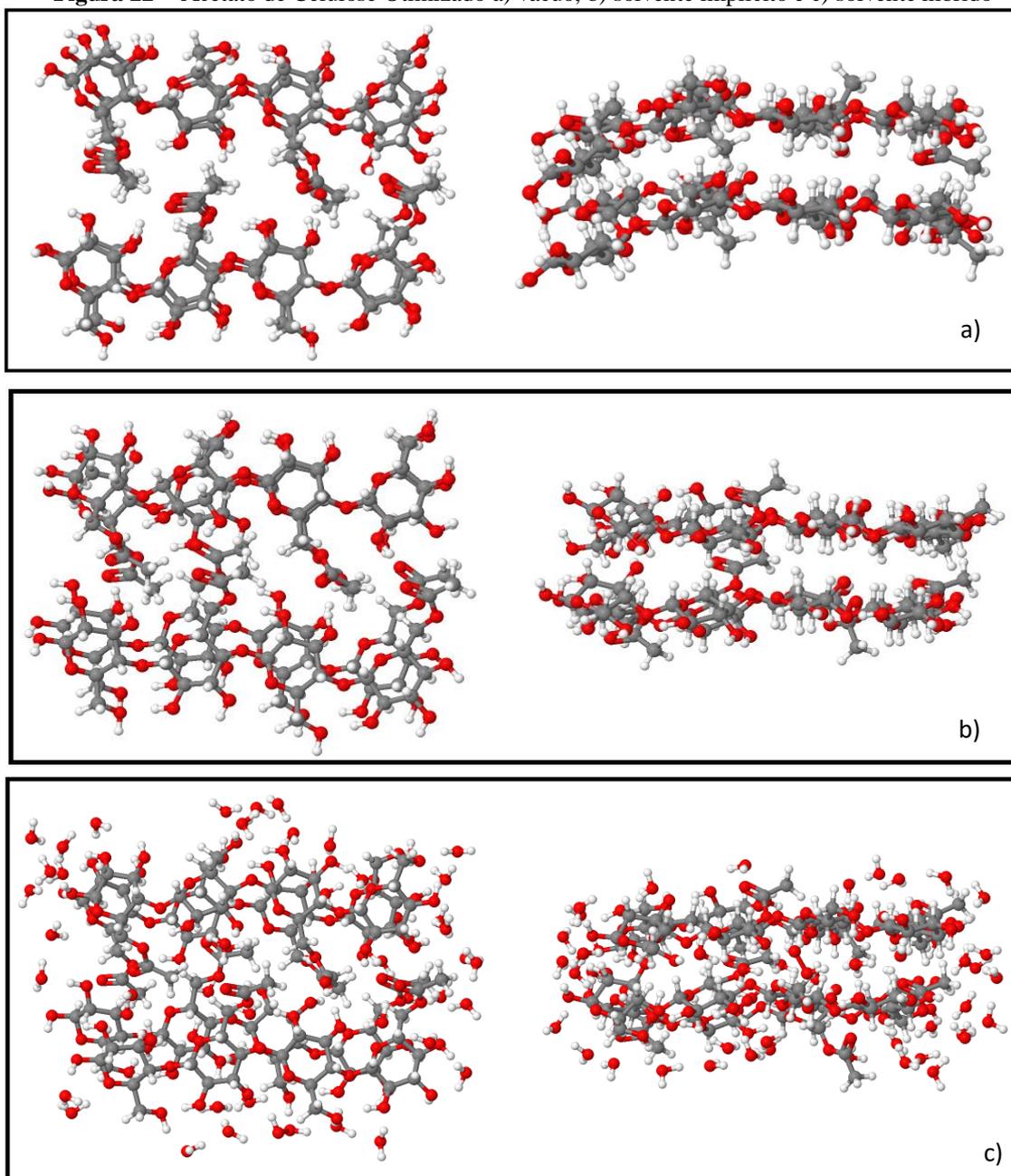


Tabela 3 – Validação da estrutura do acetato de celulose pelo comprimento e ângulo de ligação

Tipo	XTB (vácuo)	XTB (implícito)	XTB (híbrido)
C1-C2	1.54�	1.53�	1.53�
C2-O1	1.42�	1.39�	1.39�
C1-C2-O1	111.25�	111.06�	110.68�

Fonte: Autor (2023).

A partir da valida o da fibra de celulose, foram realizados c culos para comparar as distâncias de liga o dos átomos C1-C2. A tabela 3, descreve os resultados obtidos na valida o, verificamos que, no vácuo, a distância   de 1,54  . Considerando os efeitos de solvente implícito e híbrido, obtivemos valores de 1,53   em ambos os casos. Os valores calculados para essa liga o são de 1,54  . Assim, observa-se que os valores de liga o para os átomos C1-C2 são próximos aos valores da celulose validada neste estudo.

Para o comprimento de liga o C2-O1, as distâncias no vácuo, considerando solvente implícito e híbrido, foram 1,42  , 1,39   e 1,39  , respectivamente. Os valores obtidos para a celulose validada foram de 1,40  . A diferença entre os valores teóricos   de apenas 0,01  , indicando que os valores teóricos das propostas são muito próximos aos da celulose otimizada para este estudo. Após validar as distâncias de liga o entre os átomos, procedemos   análise do ângulo de liga o entre os átomos C1-C2-O1. O  ngulo de liga o para esses átomos foi de 111,25  no vácuo, e considerando os efeitos de solvente implícito e híbrido, obtivemos 111,06  e 111,68 , respectivamente. O valor calculado para o ângulo dessa liga o foi de 109,22 . Os valores da celulose validada e os encontrados para as propostas são próximos, o que confirma a análise da nossa metodologia do sistema em questão está correta.

Após a valida o dos comprimentos dos ângulos de liga o, foram feitos a análise do ângulo diedro para as propostas, assim como foi feito para a fibra de celulose, os valores obtidos pelo acetado de celulose foram 169.12  (vácuo), 1689.38  (solvente implícito) e 165.90  (solvente híbrido), os valores encontrados na literatura são muito próximos dos valores encontrado na literatura e podem ser vistos na tabela 4.

Tabela 4 – Validação da estrutura do acetato de celulose pelo ângulo diedro e distância entre fibras

Tipo	XTB (Vácuo)	XTB (implícito)	XTB (híbrido)
O1-C1-C2-O2	169,12°	168,38°	165,90°
Distância entre fibras	3,05 Å	3,05Å	3.18

Fonte: Autor (2023).

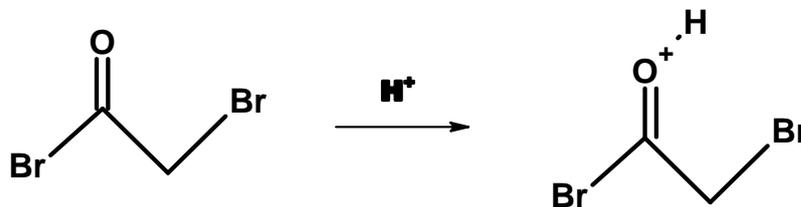
Os valores encontrados para a distância entre as fibras de acetato de celulose foram os seguintes 3,05 Å (vácuo), 3,05 Å (implícito) e 3,18 Å (híbrido). Analisando o efeito do solvente, observa-se que os valores teóricos se aproximam mais dos valores das fibras de celulose otimizada. Isso destaca a importância significativa e representativa do solvente para o nosso modelo.

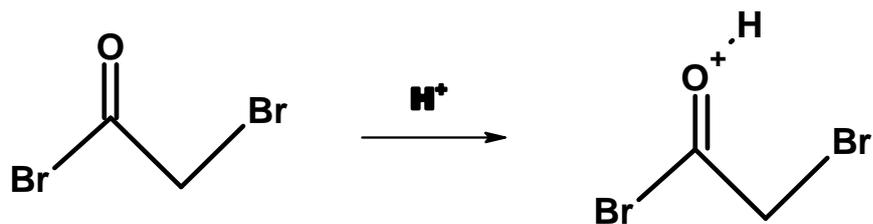
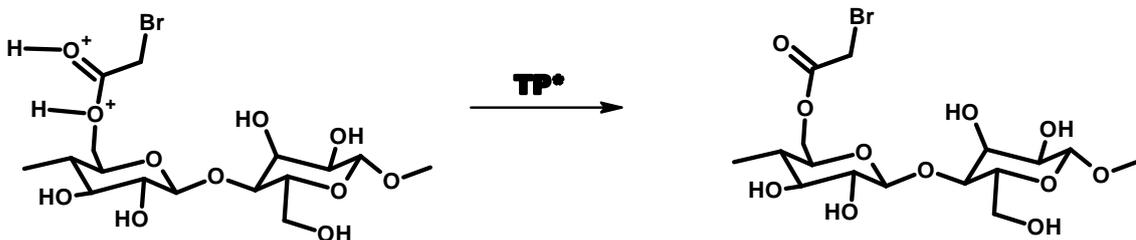
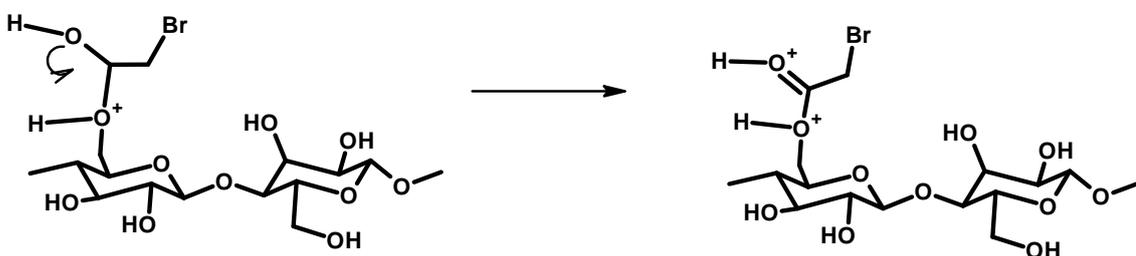
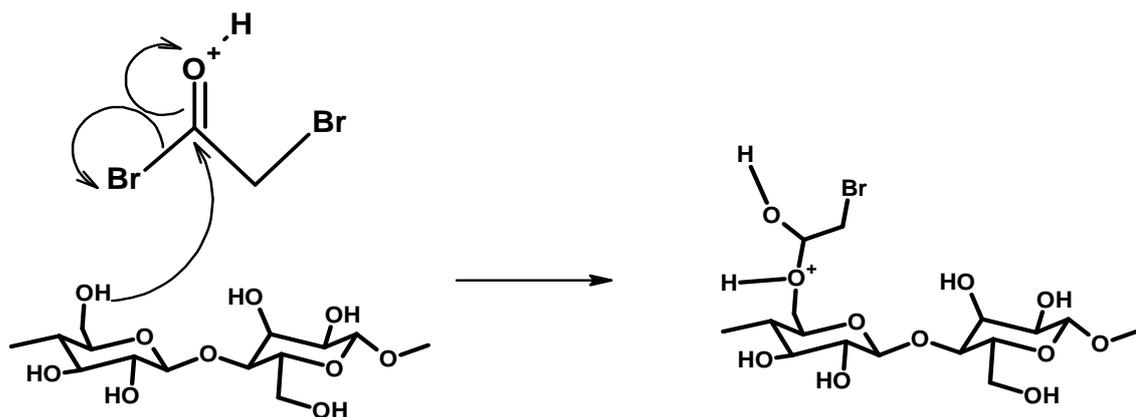
Esta distância aproximada está dentro da faixa do comprimento da ligação de hidrogênio, considerando que os átomos de hidrogênios correspondentes não são mostrados na Figura 22. Desta forma, nota-se que os valores obtidos de solvente híbrido do acetato de celulose é o mesmo calculado para fibra de celulose, com isso o modelo utilizado o solvente híbrido está dentro dessa margem.

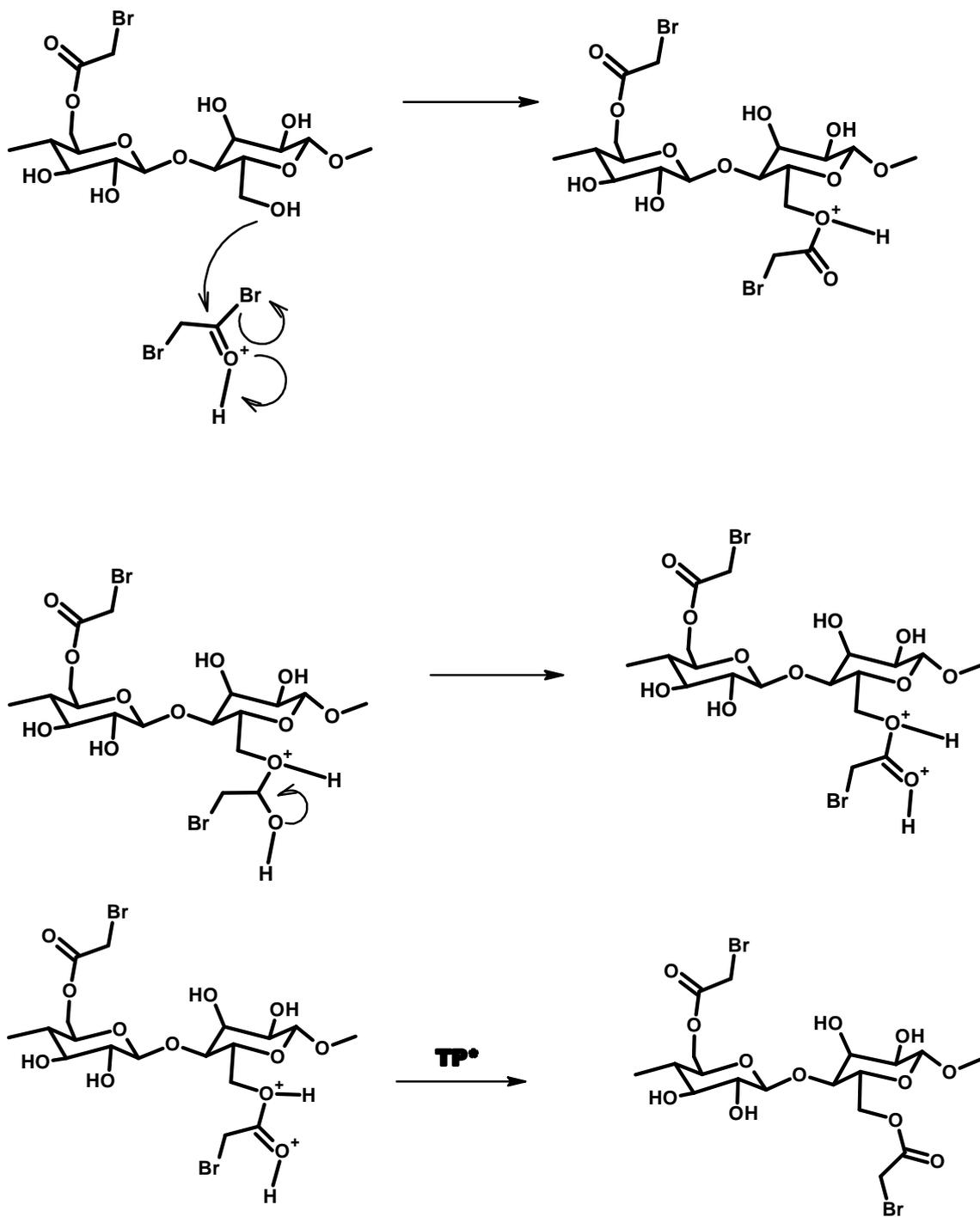
Em sequência serão discutidos os resultados obtidos para a Ureia.

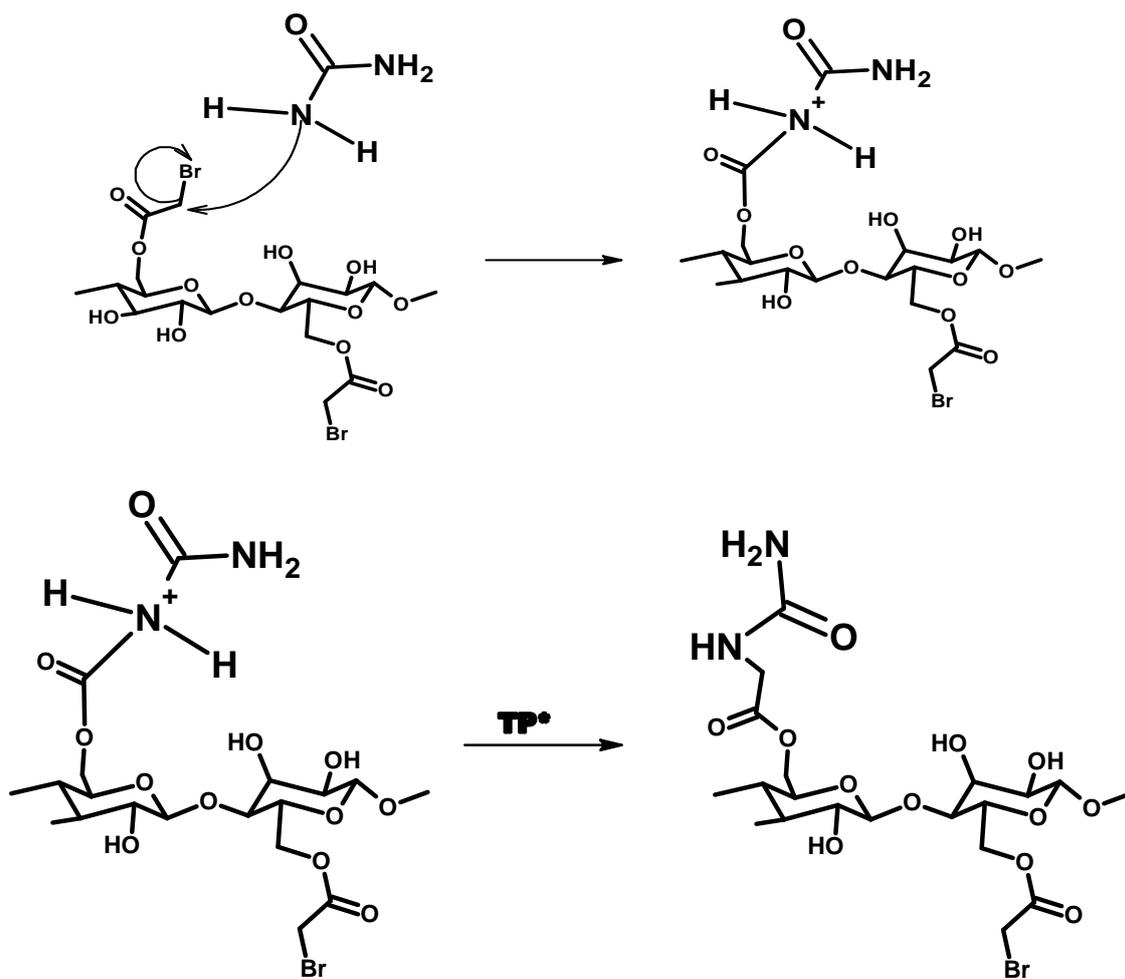
5.4. Ureia

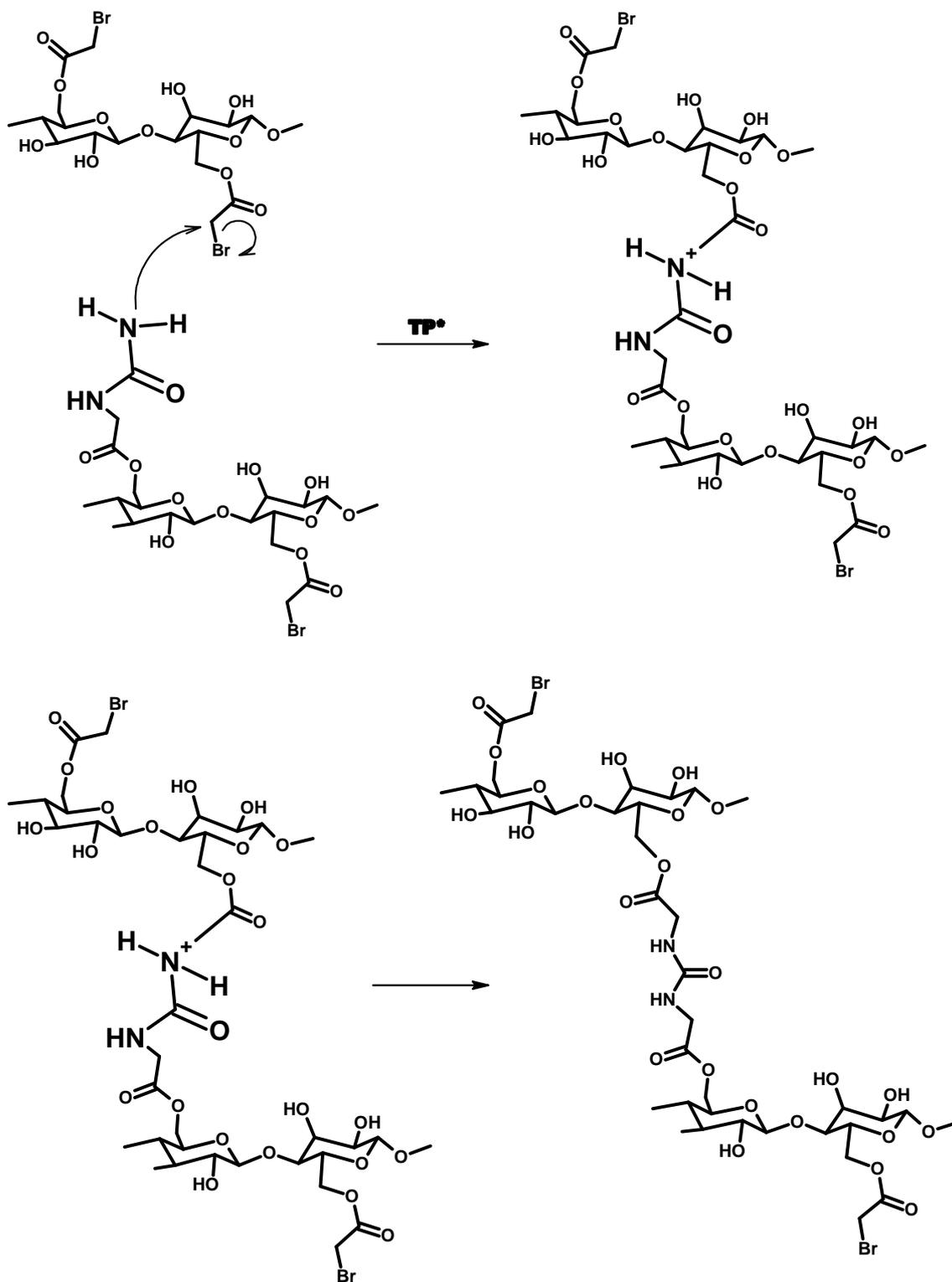
O mecanismo da ureia adicionada a fibra de celulose modificada está representado na figura 23 a seguir.

Figura 23 – Mecanismo Reação Ureia









Fonte: Autor (2023).

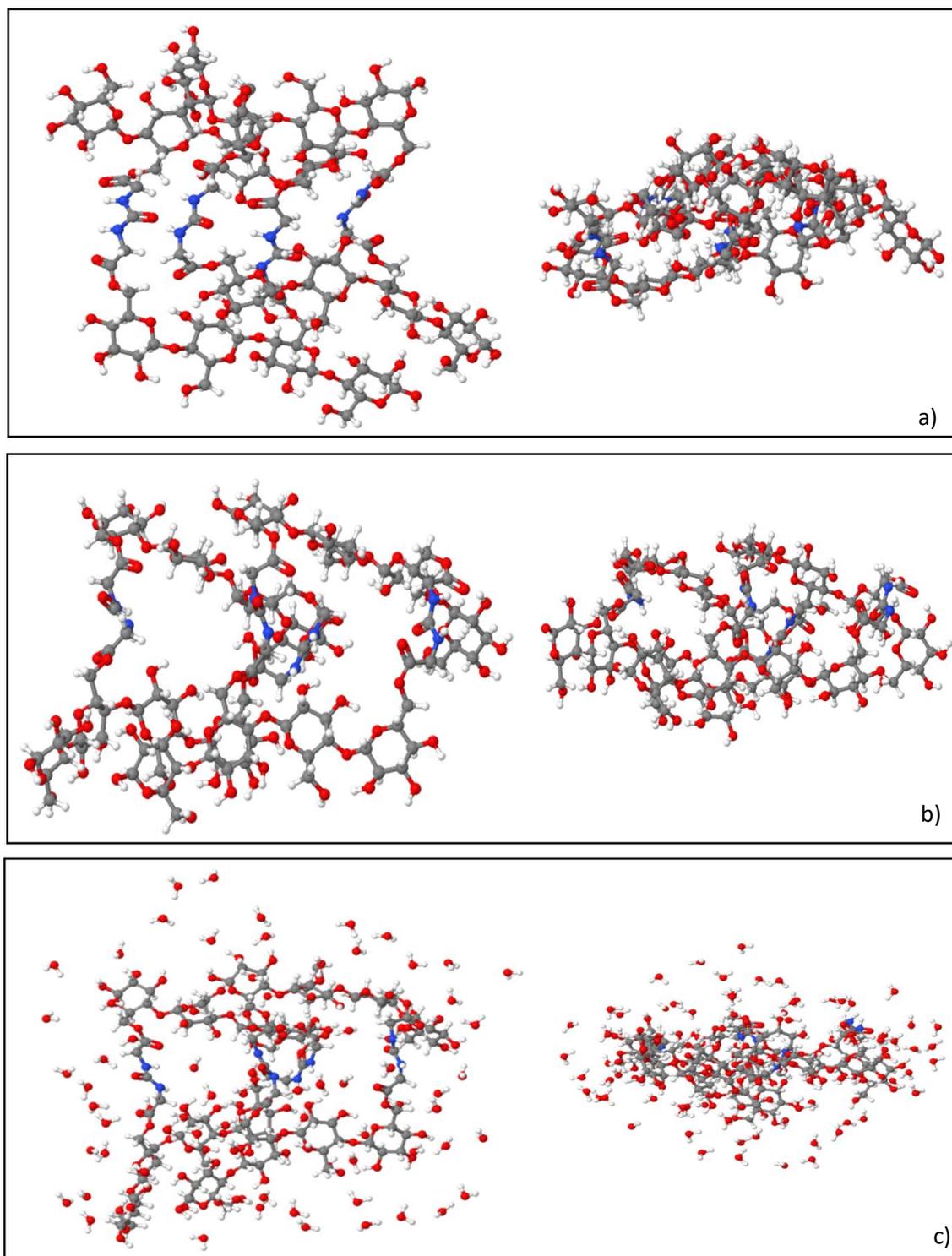
O mecanismo proposto inicia com um mecanismo de acetilação e ocorre em meio a uma catalise ácida (representado por HA, sendo o A um halogênio). Dessa forma, o oxigênio do

Brometo de bromoacetil é protonado pelo ácido, assim, o grupo OH da celulose ataca a carbonila do oxigênio protonado do Brometo de bromoacetil e a carga positiva resultante é retransmitida para o oxigênio do grupo OH da celulose formando um intermediário. Após isso, o hidrogênio é capturado pela A^- regenerando o ácido. A próxima etapa consiste em o átomo de H do ácido atacar o Br e protonando novamente a carbonila do oxigênio e o hidrogênio da carbonila é novamente capturado pelo A^- regenerando o ácido.

A segunda etapa do mecanismo se trata da adição da ureia na celulose com o bromoacetil. Para tal, o átomo de N da ureia ataca a carbonila do bromoacetil formando um intermediário, nesse ponto acontece um rearranjo e o átomo de bromo sai como grupo abandonador formando, assim, o composto da celulose modificada com acetil e ureia, após essa etapa, outra fibra de celulose se liga ao outro grupo N da ureia.

Construído o mecanismo, partimos para a construção da proposta e da sua otimização, novamente, a estrutura foi otimizada no vácuo, com o solvente implícito e com o solvente híbrido (Figura 24). É possível perceber que existe uma distorção nas estruturas otimizadas, essa distorção nos indica que existe uma interação muito forte entre o crosslinking e as fibras de celulose.

Figura 24 – Ureia otimizada a) vácuo, b) solvente implícito e c) solvente híbrido



Fonte: Autor (2023).

Tabela 5 – Validação da estrutura da ureia e celulose pelo comprimento e ângulo de ligação

Tipo	XTB (vácuo)	XTB (implícito)	XTB (híbrido)
C1-C2	1,54�	1,53�	1,53�
C2-O1	1,45�	1,43�	1,43�
C1-C2-O1	114,25�	112,06�	112,19�

Fonte: Autor (2023).

A partir da valida o da fibra de celulose, foram realizados c culos para comparar as distâncias de liga o dos átomos C1-C2. Ao analisar os resultados descritos na tabela 5, os valores obtidos, no vácuo, a distância   de 1,54  . Considerando os efeitos de solvente implícito e híbrido, obtivemos valores de 1,53   em ambos os casos. Os valores obtidos para liga o são de 1,54  . Assim, observa-se que os valores de liga o para os átomos C1-C2 são próximos aos valores da celulose validada neste estudo.

Para o comprimento de liga o C2-O1, as distâncias no vácuo, considerando solvente implícito e híbrido, foram 1,45  , 1,43   e 1,43  , respectivamente. Os valores obtidos para a celulose validada foram de 1,40  . A diferença entre os valores teóricos   de apenas 0,03  , indicando que os valores teóricos das propostas são muito próximos aos da celulose otimizada para este estudo. Após validar as distâncias de liga o entre os átomos, procedemos   análise do ângulo de liga o entre os átomos C1-C2-O1. O  ngulo de liga o para esses átomos foi de 114,25  no vácuo, e considerando os efeitos de solvente implícito e híbrido, obtivemos 112,06  e 111,19 , respectivamente. O valor calculado para o ângulo dessa liga o foi de 109,22 . Os valores da celulose validada e os encontrados para as propostas são próximos, o que confirma a análise da nossa metodologia do sistema em questão está correta.

Após a valida o dos comprimentos dos ângulos de liga o, foram feitos a análise do ângulo diedro para as propostas, assim como foi feito para a fibra de celulose, os valores obtidos pelo acetado de celulose foram 169,95  (vácuo), 1689,90  (solvente implícito) e 169,0  (solvente híbrido), os valores encontrados na literatura são muito próximos dos valores encontrado na literatura e podem ser vistos na tabela 6.

Tabela 6 – Valida o da estrutura da ureia e celulose pelo ângulo diedro e distância entre fibras

Tipo	XTB (Vácuo)	XTB (implícito)	XTB (híbrido)
O1-C1-C2-O2	169,95�	169,90�	169,60�
Distância entre fibras	3,55�	3,54�	3,48 �

Fonte: Autor (2023).

Os valores encontrados para a distância entre as fibras modificadas com ureia foram os seguintes: 3,55 Å (vácuo), 3,54 Å (implícito) e 3,48 Å (híbrido). Analisando o efeito do solvente, observa-se que os valores teóricos se aproximam mais dos valores das fibras de celulose otimizada. Isso destaca a importância significativa e representativa do solvente para o nosso modelo.

Esta distância aproximada está dentro da faixa do comprimento da ligação de hidrogênio, considerando que os átomos de hidrogênio correspondentes não são mostrados na Figura 24. Na validação da fibra de celulose, foi analisada que a distância entre os átomos doadores e aceptores varia de 2,7 a 3,3 Å. Dessa forma, observa-se que os valores obtidos para o solvente híbrido do acetato de celulose são os mesmos calculados para a fibra de celulose. Portanto, o modelo utilizado com o solvente híbrido está dentro dessa margem.

Após a validação das propostas, deu-se sequência com os cálculos termodinâmicos.

5.5. Espontaneidade do Processo

A partir dos cálculos de frequência realizados no Software XTB, obteve-se os resultados de energia livre de Gibbs das propostas. A energia livre de Gibbs é uma grandeza termodinâmica, no qual, possibilita a mensuração de características de uma reação química, ou seja, a partir da equação 9, é possível saber se a reação vai ser espontânea, não espontânea ou se está em equilíbrio.

Equação 9 – Energia Livre de Gibbs

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔG = Variação da Energia Livre de Gibbs

ΔH = Variação da Entalpia

T = Temperatura do Sistema

ΔS = Variação da Entropia

Segundo, Dos Santos, 2021 que para uma equação ser espontânea ou não, vai depender dos valores do ΔG , nos quais são representados da seguinte maneira: (SANTOS, 2021).

$\Delta G > 0$; processo não espontâneo;

$\Delta G < 0$; processo espontâneo;

$\Delta G = 0$ equilíbrio químico;

A partir da equação 7, realizou-se o cálculo do ciclo termodinâmico de cada tecnologia proposta para encontrar suas respectivas energias livre de Gibbs total em meio aquoso, os resultados calculados de cada ciclo termodinâmico se encontram a seguir:

$$\Delta G_{(aq)} = -44,50 \text{ kcal/mol Acetato- reação espontânea}$$

$$\Delta G_{(aq)} = -14,86 \text{ kcal/mol Crosslinking Ureia -reação espontânea}$$

Os valores obtidos de ΔG para ambas as propostas foram $0 <$, isso caracteriza que as duas propostas se apresentam como reação espontânea. Com o intuito de realizar o comparativo preciso entre as duas reações, foram realizados cálculos de energia livre de Gibbs relativa para cada uma das propostas em estudo, tendo como referência o ΔG da proposta de menor energia. Para obter o valor $\Delta\Delta G$, foi calculada a diferença entre ΔG_2 de uma proposta e ΔG_1 da proposta de menor energia, conforme demonstrado na Equação 10.

Equação 10 – Energia Livre de Gibbs relativa

$$\Delta\Delta G = \Delta G_2 - \Delta G_1$$

Desta forma, os resultados para o acetato de celulose e para a ureia ficaram da seguinte maneira:

$$\Delta\Delta G = \Delta G_2 - \Delta G_1 \quad (\text{acetato})$$

$$\Delta\Delta G = -44,50 - (-44,50)$$

$$\Delta\Delta G = 0$$

$$\Delta\Delta G = \Delta G_2 - \Delta G_1 \quad (\text{ureia})$$

$$\Delta\Delta G = -14,86 - (-44,50)$$

$$\Delta\Delta G = +29,64$$

A partir disso, foi possível verificar qual a diferença de energia entre as propostas do trabalho. A proposta sugerida para modificar a fibra de celulose a partir da triacetina para se formar acetato de celulose mostrou-se ser mais espontânea em relação a proposta da ureia. De acordo com os nossos resultados, a formação do acetato de celulose mostrou-se favorável termodinamicamente sugerindo que a reação de transesterificação seja mais propensa a acontecer nas condições propostas nesse ciclo.

A interpretação desse comportamento pode ser justificada pelo fato das reações de substituição nucleofílica, nas quais a ocorrência da reação depende da propensão do átomo (grupo abandonador) em sair da molécula.

O bromo é um átomo pertencente ao grupo 17 da tabela periódica e é considerado um halogênio, sendo uma base estável e um átomo relativamente "grande" em comparação aos outros. Isso o torna um bom grupo abandonador para reações S_N2 . No entanto, mesmo contribuindo para a reação com a ureia, é necessário analisar um detalhe das reações S_N2 . Nesse contexto, o ataque da ureia sofre um impedimento estérico causado pela estrutura da fibra de celulose resulta em uma maior energia necessária para a reação ocorrer.

No intuito de explicar melhor a estabilidade das propostas realizamos cálculos de QTAIM, no caso que serão discutidos no tópico a seguir:

5.6 QTAIM

A Teoria Quântica dos Átomos em Moléculas (QTAIM) foi desenvolvida por Richard F. W. Bader, visa, o estudo da estrutura eletrônica e de ligações químicas, sendo bastante eficaz na caracterização de ligações inter e/ou intramoleculares. Os conceitos quânticos da QTAIM sugerem que as propriedades observáveis de um sistema químico estão contidas em sua densidade eletrônica molecular, $\rho(r)$. (GONÇALVES, 2008).

Com isso, para conseguir analisar a propriedades dessas ligações foram calculados no Multiwfn valores de densidade eletrônica no BCP (ρ), o laplaciano de densidade eletrônica ($\nabla^2\rho$) e a energia eletrônica total (H_c). Dessa forma, para tal análise consideramos 3 tipos de interações:

1) Interações entre as moléculas de água;

Esse tipo de análise avalia as interações entre as moléculas de água enquanto solvente distribuído no sistema, proporcionando insights sobre a força dessas interações.

2) Interações entre as moléculas de água e a fibra;

Nesse caso, avaliou-se as forças de interações entre as moléculas de água como solvente e a fibra.

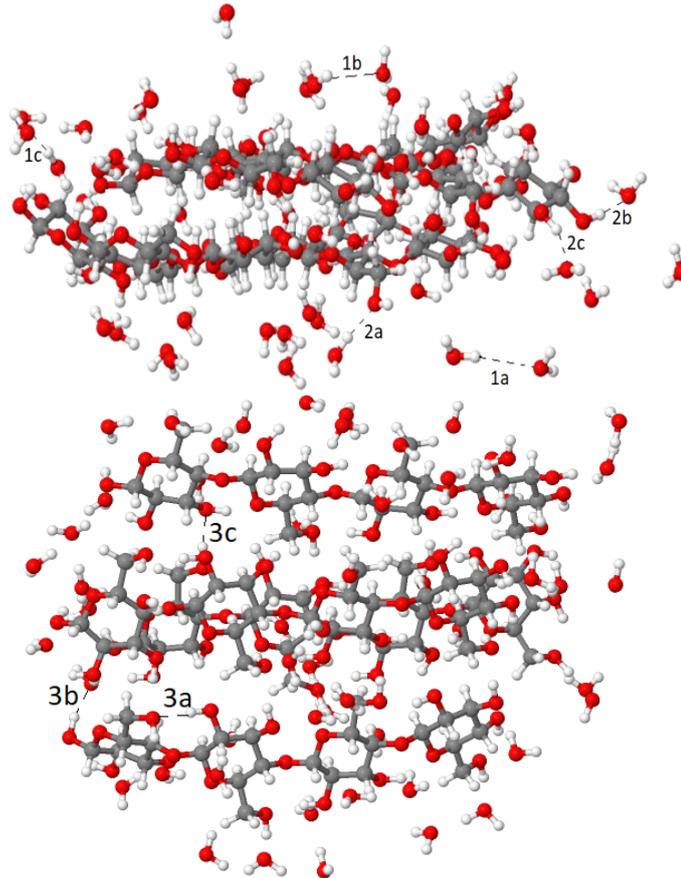
3) Interações entre as fibras.

Nessa ocasião, as forças das interações entre as fibras têm como finalidade nos mostrar se a proposta nos fornece uma força de interação maior do que a fibra comum de celulose.

5.6.1. QTAIM- CELULOSE

A figura 25, mostra as interações analisadas, e o resultados são reportados na tabela 7.

Figura 25 – Interações dos átomos da fibra de celulose



Fonte: Autor (2023).

Tabela 7 – Interações da fibra de celulose

Interação	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	Força da interação
1	0,3051	0,0482	fracas e médias
2	0,022	-0,039	fortes
3	0,0019	0,0661	fracas e médias

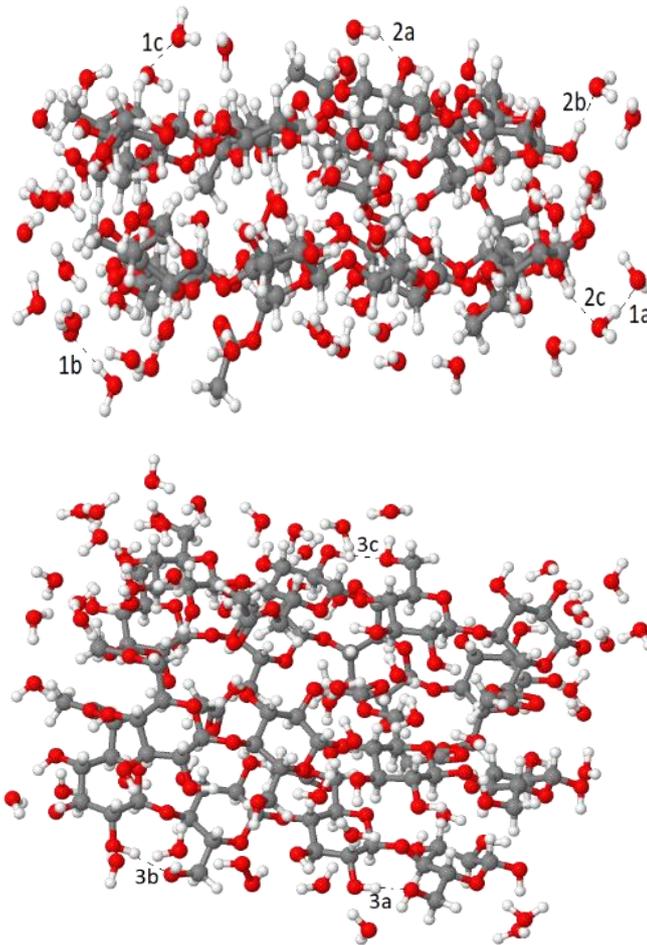
Fonte: Autor (2023).

Rozas e colaboradores, classificaram ligações de hidrogênio (LHs) com base nos valores de $\nabla^2\rho(r)$ e $H(r)$. De acordo com os autores, se o $\nabla^2\rho(r) > 0$ e o $Hr > 0$, as interações são caracterizadas como fracas e médias. Se $\nabla^2\rho(r) > 0$ e o $Hr < 0$, são caracterizadas como interações fortes. Se o laplaciano $\nabla^2\rho(r) < 0$ e o $Hr < 0$, são caracterizadas como interações muito fortes (ROZAS; ALKORTA; ELGUERO, 2000).

Analisando a tabela 7 para descrever o sistema com apenas fibras de celulose, as interações médias entre as moléculas de água são consideradas fracas e médias, pois possuem $\nabla^2\rho(r) > 0$ e o $Hr > 0$. Ao analisar a média das interações entre as moléculas de água e a fibra, nota-se que são consideradas interações fortes e médias por possuírem $\nabla^2\rho(r) > 0$ e o $Hr < 0$. Já quando comparadas as interações entre as fibras, estas são consideradas fracas e médias, apresentando valores de $\nabla^2\rho(r) > 0$ e o $Hr > 0$.

5.6.2 QTAIM- ACETATO DE CELULOSE

Os valores obtidos para as interações do acetato de celulose são mostrados na figura 26 e os resultados são reportados na tabela 8.

Figura 26 – Interações dos átomos da fibra de acetato

Fonte: Autor (2023).

Tabela 8 – Interações do acetato de celulose

Triacetina	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$\mathbf{H}(\mathbf{r})$	Força da interação
1 (média)	0,6285	0,2168	fracas e médias
2(média)	0,5784	-0,1936	Fortes
3(média)	0,2018	0,1573	fracas e médias

Fonte: Autor (2023).

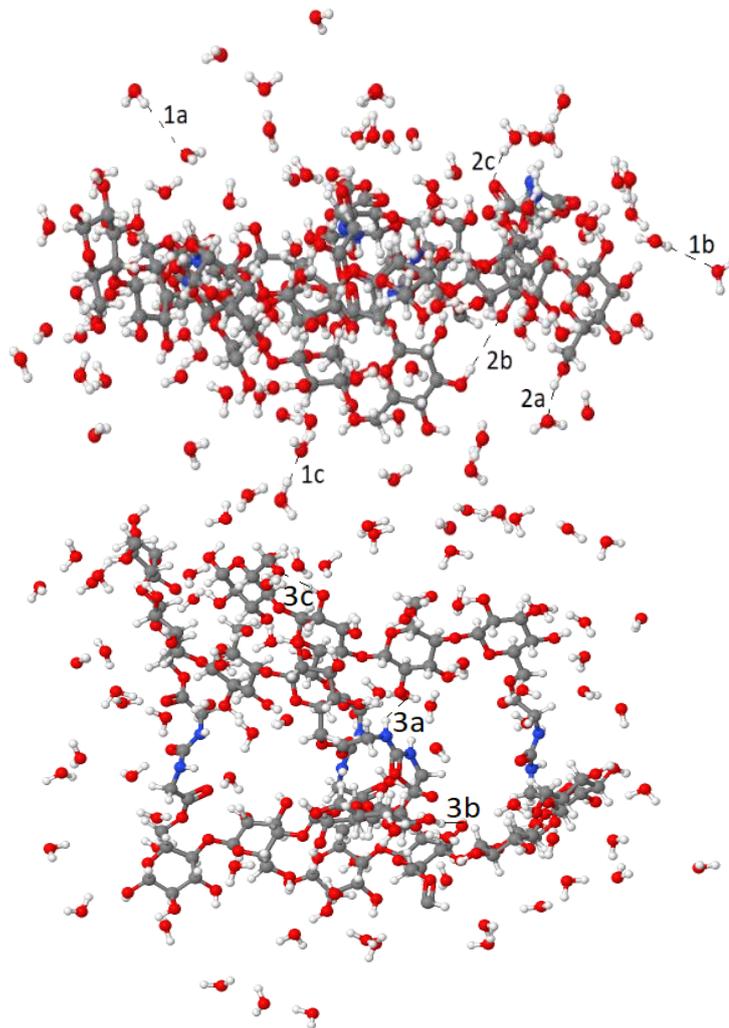
Analisando a tabela 8 para descrever o sistema com fibras de acetato de celulose, as interações médias entre as moléculas de água são consideradas fracas e médias, pois possuem $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ e o $\mathbf{Hr} > 0$. Ao analisar a média das interações entre as moléculas de água e a fibra, nota-se que são consideradas interações fortes e médias por possuírem $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ e o $\mathbf{Hr} < 0$.

Já quando comparadas as interações entre as fibras, estas são consideradas fracas e médias, apresentando valores de $\nabla^2\rho(r) > 0$ e o $Hr > 0$.

5.6.3. QTAIM- UREIA

A figura 27, mostra as interações analisadas, para a Ureia e os resultados são reportados na tabela 9.

Figura 27 – Interação dos átomos com a fibra modificada com ureia



Fonte: Autor (2023).

Tabela 9 – Interações Ureia

Ureia	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	Força da interação
1 (média)	0,1766	0,3016	fracas e médias
2(média)	0,3322	0,6731	fracas e médias
3(média)	0,3319	0,6647	fracas e médias

Fonte: Autor (2023).

Analisando a tabela 9 para descrever o sistema com fibras com crosslinking de ureia, as interações médias entre as moléculas de água são consideradas fracas e médias, pois possuem $\nabla^2\rho(r) > 0$ e o $Hr > 0$. Ao analisar a média das interações entre as moléculas de água e a fibra, nota-se que são consideradas interações fracas e médias por possuírem $\nabla^2\rho(r) > 0$ e o $Hr > 0$. Já quando comparadas as interações entre as fibras, estas são consideradas fracas e médias, apresentando valores de $\nabla^2\rho(r) > 0$ e o $Hr > 0$.

6. CONCLUSÃO

Como mencionamos, o aumento da resistência da celulose está relacionado a formação de ligações covalentes e de interações de hidrogênio entre as fibras de celulose. Após a validação da metodologia foi feito a realização das simulações de modelagem molecular, cálculos de energia livre de Gibbs (ΔG), para verificar qual das duas propostas é a mais viável de ser realizada. Dentre as duas propostas, a que apresentou a melhor estabilidade termodinâmica, foi a de acetato de celulose com um valor de $\Delta\Delta G$ relativo de $-44,50$ kcal/mol se mostrando mais viável de se replicar em escala industrial.

Depois dos cálculos termodinâmicos, foram realizados cálculos de QAIM para avaliar as forças de interações entre fibras e o solvente, foi realizado um comparativo entre as duas propostas e a fibra de celulose sem modificações, a proposta que demonstrou melhor estabilidade termodinâmica também exibiu forças de interação superiores em comparação com a fibra modificada com ureia. Em relação à fibra de celulose não modificação a fibra de acetado exibiu características de forças denominada “fortes”.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCÁCER, Luís. Introdução à química quântica computacional. **energia**, v. 265, n. 268, p. 273, 2007.

ARCELLA, Annalisa et al. Structure and properties of DNA in apolar solvents. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, n. 29, p. 8540-8548, 2014.

BANNWARTH, Christoph et al. Extended tight-binding quantum chemistry methods. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 11, n. 2, p. e1493, 2021.

BANNWARTH, Christoph; EHLERT, Sebastian; GRIMME, Stefan. GFN2-xTB—An accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions. **Journal of chemical theory and computation**, v. 15, n. 3, p. 1652-1671, 2019.

BOSCHETTI, Walter Terezani Neto. **Produção e caracterização de nanocristais e microcristais de celulose e sua aplicação em adesivos de ureia-formaldeído**. 2017.

CÂMARA, J. N. da S. **Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte Instituto De Química Programa De Pós-Graduação Em Química**. Dissertação de Mestrado, 66, 2019.

COSTA, Antônio Luiz Silveira Vilanova. **Docagem molecular utilizando métodos semiempíricos quânticos**. 2019.

COUTINHO, Kaline; CANUTO, Sylvio. The sequential Monte Carlo-quantum mechanics methodology. Application to the solvent effects in the Stokes shift of acetone in water. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 632, n. 1-3, p. 235-246, 2003.

CRAMER, Christopher J. et al. Essentials of computational chemistry. **ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION IN ENGLISH-**, v. 42, n. 4, p. 381-381, 2003.

CRAMER, Christopher J.; TRUHLAR, Donald G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 46, p. 10757-10816, 2009.

CROPLIFE. **O que é a celulose?** Disponível em: <<https://croplifebrasil.org/noticias/da-celulose-ao-papel-como-funciona-essa-cadeia-produtiva/#:~:text=As fibras de celulose%2C extraídas,ser processados para produzir rayon.>> Acessado em: 14 de Novembro de 2023.

CRUZ, Sebastião Francelino. **Universidade Federal De Uberlândia Programa De Pós-Graduação Em Química Instituto De Química**, 1–82, 2002.

DIAS, M. C. **Alkaline pre-treatments and different parameters as facilitators for obtaining cellulose nanofibrils**. Dissertação, 1–63, 2017.

DOS, I.; ETÁRIOS, F.; INFECÇÃO, S. E. D. A. **Valores De Referência Dos Teores Séricos**

Da Ureia E Creatinina Em Bovinos Da Raça Jersey Criados No Estado De São Paulo. Pelo Vírus Da Leucose Dos Bovinos, 2004.

EICHHORN, S. J.; DAVIES, G. R. Modelling the crystalline deformation of native and regenerated cellulose. **Cellulose**, v. 13, p. 291-307, 2006.

FERRERO, Riccardo et al. On the interactions of melatonin/ β -cyclodextrin inclusion complex: A novel approach combining efficient semiempirical extended tight-binding (xTB) results with ab initio methods. **Molecules**, v. 26, n. 19, p. 5881, 2021.

FEVEREIRO, M, P. et al. Cadernos didáticos de ciências. EECC, 2001.

GOMES, Thiago CF; SKAF, Munir S. Cellulose-Builder: A toolkit for building crystalline structures of cellulose. **Journal of computational chemistry**, v. 33, n. 14, p. 1338-1346, 2012.

GONÇALVES, Mateus Aquino. **Previsão teórica dos efeitos térmicos e do solvente nos parâmetros de RMN da água em agentes de contraste:** uma aplicação em diagnóstico por imagem. Universidade Federal de Lavras, 282, 2008.

GUIMARAES JUNIOR, R. et al. Informações gerais: o que é uréia. **Cadernos Técnicos de Veterinária e Zootecnia**, 9–25, 2016.

HIRN, Ulrich; SCHENNACH, Robert. Comprehensive analysis of individual pulp fiber bonds quantifies the mechanisms of fiber bonding in paper. **Scientific reports**, v. 5, n. 1, p. 10503, 2015.

IBÁ. Industria Brasileira de árvores. Relatório Anual, 2016.

IBÁ. Industria Brasileira de árvores, 2016.

LASCHUK, Eduardo Fischli; LIVOTTO, Paolo Roberto. Convergence of triples energy in CCSD (T) and CC3 calculations with correlation-consistent basis sets. **The Journal of chemical physics**, v. 121, n. 24, p. 12146-12150, 2004.

LIN, Sibó; ELANANY, Mohamed; KHAWAJI, Motaz. XTBDFT: Automated workflow for conformer searching of minima and transition states powered by extended tight binding and density functional theory. **SoftwareX**, v. 20, p. 101242, 2022.

LU, Tian; CHEN, Feiwu. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of computational chemistry**, v. 33, n. 5, p. 580-592, 2012.

MARTINS, Joao Paulo Ataide. Química computacional aplicada a QSAR. **Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho de São Paulo–CENAPAD-SP**, v. 52, 2010.

MEIRELES, Carla da Silva et al. **Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados.** 2007.

MOHAMMADI-KHOO, Shahin et al. Synthesis of a cellulose-based hydrogel network: Characterization and study of urea fertilizer slow release. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 5, 2016.

MORAIS, Eduardo Maurina. **Acetilação seletiva do glicerol utilizando sais de imidazólio como catalisadores ácidos**. 2017.

MORAIS, Rafaela Souza et al. Explorando o espaço de parâmetros do método semiempírico RM1 pela utilização de otimização não-linear. 2021.

MORGON, Nelson H.; CUSTODIO, Rogério. Teoria do funcional de densidade. **Química Nova**, v. 18, n. 1, p. 44-55, 1995.

NANKO, HIRKO; BOTÃO, ALLAN; HILLMAN, D. **The Word of Market Pulp**, 2005.

ONSAGER, Lars. Electric moments of molecules in liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 58, n. 8, p. 1486-1493, 1936.

PALEO, A. J. et al. Vapor grown carbon nanofiber based cotton fabrics with negative thermoelectric power. **Cellulose**, v. 27, p. 9091-9104, 2020.

PLIEGO JR, Josefredo R. Modelos contínuos do solvente: fundamentos. **Química Nova**, v. 29, p. 535-542, 2006.

PRACHT, Philipp; BOHLE, Fabian; GRIMME, Stefan. Automated exploration of the low-energy chemical space with fast quantum chemical methods. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 14, p. 7169-7192, 2020.

RESENDE, J. E. de. **Especiação Química e Termodinâmica da Complexação do Cromo Hexavalente com Ligantes Polidentados**, ed. 91, 2014.

SASSI, Jean-François; CHANZY, Henri. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. **Cellulose**, v. 2, p. 111-127, 1995.

SEDDIQUI, Hadi et al. Cellulose and its derivatives: Towards biomedical applications. **Cellulose**, v. 28, n. 4, p. 1893-1931, 2021.

SILVA, Diego José Raposo da. **Termodinâmica de solvatação: implicações, aplicações e generalizações**. 2019.

SOUSA NETO, Lourival Rodrigues de et al. **Utilização de métodos computacionais para descrever a interação da quitosana com contaminantes**. 2022.

SURE, Rebecca; GRIMME, Stefan. Comprehensive benchmark of association (free) energies of realistic host-guest complexes. **Journal of chemical theory and computation**, v. 11, n. 8, p. 3785-3801, 2015.

SANTOS, J.R.S. Dissertação de Mestrado Programa de Mestrado Profissional em Química em Rede Nacional - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife-PE, 2021.

Suzano. (2023). *Suzano*. 2023. Disponível em: <https://www.suzano.com.br/marcas-e-produtos/>. Acesso em: 05 de dezembro 2023.

VERLI, Hugo. **Bioinformática: da biologia à flexibilidade molecular**. 2014.

VIDAL, Paulo Henrique; PORTO, Paulo Alves. Algumas contribuições do episódio histórico da síntese artificial da ureia para o ensino de química. **História da Ciência e Ensino: construindo interfaces**, v. 4, p. 13-23, 2011.

ZHANG, Minhua; GENG, Zhongfeng; YU, Yingzhe. Density Functional Theory (DFT) study on the pyrolysis of cellulose: The pyran ring breaking mechanism. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1067, p. 13–23, set. 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2210271X15001899>

ZUCOLOTTO, Thaieny. **Síntese de líquidos iônicos para a esterificação do glicerol e estudo cinético da reação**. 2021. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.