



JOSÉ EVANDRO DE RESENDE

**ESPECIAÇÃO QUÍMICA E
TERMODINÂMICA DA COMPLEXAÇÃO DO
CROMO HEXAVALENTE COM LIGANTES
POLIDENTADOS**

LAVRAS - MG

2014

JOSÉ EVANDRO DE RESENDE

**ESPECIAÇÃO QUÍMICA E TERMODINÂMICA DA
COMPLEXAÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE COM LIGANTES
POLIDENTADOS**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Lavras, como
parte das exigências do Programa de
Pós-graduação em Agroquímica, área
de concentração em Agroquímica, para
a obtenção do título de mestre.

Orientador

Dr. Teodorico de Castro Ramalho

Coorientador

Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira

LAVRAS - MG

2014

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Resende, José Evandro de.

Especiação química e termodinâmica da complexação do cromo hexavalente com ligantes polidentados / José Evandro de Resende. – Lavras : UFLA, 2013.

91 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Teodorico de Castro Ramalho.

Bibliografia.

1. Couro. 2. Complexo metálico. 3. DFT. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 541.369

JOSÉ EVANDRO DE RESENDE

**ESPECIAÇÃO QUÍMICA E TERMODINÂMICA DA
COMPLEXAÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE COM LIGANTES
POLIDENTADOS**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Lavras, como
parte das exigências do Programa de
Pós-graduação em Agroquímica, área
de concentração em Agroquímica, para
a obtenção do título de mestre.

APROVADA em 26 de dezembro de 2013.

Dr. Ruy Carvalho UFLA

Dr. Antônio Carlos Fraga UFLA

Dr. Teodorico de Castro Ramalho
Orientador

Dr. Luiz Carlos Alves Oliveira
Coorientador

**LAVRAS - MG
2013**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, pois sem Ele nada aconteceria. Dedico também aos meus pais, Raul Belarmino de Resende e Dionízia Alves Moreira Resende, onde o meu pai tem um grande destaque. Ele não está mais presente entre nós, mas acredito que de onde estiver estará muito feliz por essa conquista. Pai! Saudade eterna.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me dar forças nos momentos mais difíceis no decorrer dessa jornada.

A minha esposa, Wanderleia; minhas filhas, Tainara e Elisa, pela compreensão, apoio e carinho.

Aos meus irmãos, Orlando e Valdo, os quais sempre posso contar.

Aos meus sobrinhos, Ítalo, Iara e Eduardo, pelo carinho.

A todos que fazem parte da família, pela amizade e confiança.

Agradeço muito ao professor Teodorico de Castro Ramalho, pela orientação, oportunidade, confiança, amizade e ensinamentos.

Aos amigos do Grupo de Química Computacional, em especial ao Mateus Aquino, Daiana, Juliana Oliveira, Letícia Assis, Carol, Letícia Santos, Josué, Regis e Willian, pela amizade, suporte e apoio nos vários momentos de dúvidas e dificuldades.

A Laís pelo auxílio nas aulas práticas de Físico-química.

Ao professor Matheus Puggina pela atenção, quando solicitado.

Ao professor Ronaldo Ferreira Cunha (in memoriam), pela amizade e companheirismo enquanto Deus permitiu.

A todos os colegas de trabalho (E. E. Padre Alberto Fuger e E. E. Prof. José Monteiro), em especial às amigas, professoras Juliana Camilo e Andréia Amaro, pela preciosa ajuda logo no início do curso; à profa. Lílian (SRE), pelo apoio e amizade.

Não poderia deixar de lembrar e agradecer de todas as pessoas que também deram sua parcela de colaboração, não especificamente neste período, mas que foram grandemente importantes em algum momento de minha vida.

À Universidade Federal de Lavras, pela oportunidade concedida para a realização do curso.

RESUMO

O cromo é um metal pesado que apesar de estudado ao longo dos anos, tem deixado sempre muitas dúvidas ao mundo científico. O estado de oxidação, que pode variar de -2 a +6, confere-lhe diferentes efeitos químicos e biológicos, sendo as formas mais estáveis a trivalente (Cr(III)) e a hexavalente (Cr(VI)), além da forma metálica (Cr(0)). Compostos de cromo são usados em vários processos industriais tais como: fabricação de corantes e tintas, galvanoplastia, indústria metalúrgica, curtimento de couro, etc. O cromo trivalente é um oligomineral essencial ao homem e aos animais, sendo a forma naturalmente encontrada nos alimentos. Por outro lado, o cromo hexavalente é um poderoso agente oxidante que provém essencialmente de fontes industriais. É altamente tóxico provocando grande preocupação nos pesquisadores devido aos possíveis riscos mutagênicos e cancerígenos dessa espécie. Frente a essa questão, foi proposto neste trabalho, a investigação teórica dos aspectos energéticos envolvidos na reação de complexação do cromo hexavalente através de ligantes polidentados selecionados, a fim de identificar a estrutura do ligante que forma o complexo mais estável. Em um segundo momento, pretende-se avaliar o complexo mais estável com o complexo cromo-colágeno (proteína do couro), no intuito de avaliar energeticamente a seletividade entre ligantes polidentados e o colágeno. Estruturas isoméricas [Cr(ligante)] foram desenvolvidas e estudadas por meio de cálculos teóricos, utilizando-se os métodos computacionais semiempírico, DFT e análises NBO e QTAIM. Das estruturas dos complexos que foram propostas a partir dos ligantes, ácido nitriloacético (NTA), ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), ácido trans-1,2-diaminociclohexanotetracético (DCTA), ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) e ácido oxálico, o DTPA foi o ligante que proporcionou o maior número de isômeros, dezesseis no total, sendo que foi identificada nesse grupo a estrutura do complexo de menor energia.

Palavras chave: Cromo hexavalente. Couro. Complexos metálicos. DFT.

ABSTRACT

Chromium is a heavy metal, that despite studied over the years, has always left many questions for the scientific world. The oxidation state, which can range from -2 to +6, gives it different chemical and biological effects, the most stable being the trivalent (Cr(III)) and hexavalent (Cr(VI)) forms besides metallic form (Cr(0)). Chromium compounds are used in various industrial processes such as: manufacture of dyes and paints, electroplating, metallurgy industry, leather tanning, etc. Trivalent chromium is an essential oligomineral for humans and animals, that form being found naturally in foods. On the other hand, hexavalent chromium is a powerful oxidizing agent which is derived mainly from industrial sources. It is highly toxic causing great concern among researchers due to possible mutagenic and carcinogenic risks of this species. Faced with this issue, in this paper we propose the theoretical investigation of the energy aspects involved in the complexation reaction of hexavalent chromium through selected polydentate ligands in order to identify the structure of the ligand which forms the most stable complex. We also intend to evaluate the complex most stable with the chromium-collagen complex (leather protein) in order to energetically evaluate the selectivity between polydentate ligands and the collagen. Isomeric structures [Cr(ligand)] have been developed and studied via theoretical calculations using the semiempirical computational methods, DFT and NBO and QTAIM analysis. From the structures of the complexes which were proposed based on the ligands, nitrilotriacetic acid (NTA), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), trans-1,2-diamino cyclohexane tetraacetic acid (DCTA), diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) and oxalic acid, DTPA was the ligand that provided the greatest number of isomers, sixteen in total. The structure of the complex of lowest energy was identified in this group.

Keywords: Hexavalent chromium. Leather. Metal complexes. DFT.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Distribuição da densidade eletrônica da molécula de H_2O_2 , linhas de contorno (a) e mapa de relevo (b).....	30
Figura 2	Representação dos BCPs (pontos verdes) da molécula de peróxido de hidrogênio.....	30
Figura 3	Estrutura tridimensional do colágeno.....	33
Figura 4	Estrutura do complexo de Cr com fragmento do colágeno.....	34
Figura 5	Ciclo termodinâmico.....	36
Figura 6	Estruturas otimizadas dos ligantes utilizados e suas respectivas cargas relativa.....	39
Figura 7	Estruturas otimizadas dos complexos [Cr(DCTA)] na proporção metal:ligante (1:1).....	42
Figura 8	Estruturas otimizadas dos complexos 1 e 3 de [Cr(DCTA)] na proporção 1:1 (par de enântiômeros).....	43
Figura 9	Estruturas otimizadas dos complexos 3 e 4 de [Cr(DCTA)] na proporção 1:1.....	44
Figura 10	Estruturas otimizadas dos complexos [Cr(DTPA)] na proporção metal: ligante (1:1).....	45
Figura 11	Estruturas otimizadas dos modelos 6 , 8 e 10 dos complexos de [Cr(DTPA)].....	47
Figura 12	Estruturas otimizadas dos modelos 5 e 6 dos complexos de [Cr(DTPA)]	48
Figura 13	Estruturas otimizadas dos complexos [Cr(DTPA)] com NC 8 (a) e NC 7 (b e c).....	48
Figura 14	Estruturas otimizadas dos modelos 1 , 2 e 3 dos complexos de [Cr(EDTA)] na proporção 1:1.....	50
Figura 15	Estruturas 1 , 2 e 3 de [Cr(EDTA)] na proporção 1:1, 1 e 2 são o mesmo composto, 2 e 3 enantiômeros.....	50

Figura 16	Estruturas otimizadas dos modelos dos complexos de [Cr(NTA)(H ₂ O) ₂] na proporção 1:1 metal-ligante.....	51
Figura 17	Estruturas otimizadas dos modelos dos complexos de [Cr(NTA) ₂] na proporção 1:2 metal-ligante.....	53
Figura 18	Estrutura otimizada do modelos 1 do complexo de [Cr(C ₂ O ₄) ₃] na proporção 1:3 metal-ligante.....	55
Figura 19	Estrutura otimizada do isômero 16 do complexo [Cr(DTPA)].....	65
Figura 20	Influência do pH na especiação de Cr ⁺³ em EDTA 100µM a 25°C.....	67
Figura 21	Especiação de DTPA em solução aquosa 0,1 M a 25°C.....	67
Figura 22	(a) Isômero 3 do complexo [Cr(EDTA)] e (b) respectivo mapa de relevo da densidade eletrônica.....	69
Figura 23	(a) Isômero 2 do complexo [Cr(DCTA)] e (b) respectivo mapa de relevo da densidade eletrônica.....	70
Figura 24	(a) Isômero 16 do complexo [Cr-DTPA] e (b) respectivo mapa de relevo da densidade eletrônica.....	72
Figura 25	(a) Isômero 1 do complexo [Cr(NTA)(H ₂ O) ₂] e (b) respectivo mapa de relevo da densidade eletrônica.....	73
Figura 26	(a) Isômero 2 do complexo [Cr(NTA) ₂] e (b) respectivo mapa de relevo da densidade eletrônica.....	75
Figura 27	(a) Estrutura do complexo [Cr(C ₂ O ₄) ₃] e (b) respectivo mapa de relevo da densidade eletrônica.....	76
Figura 28	Estruturas dos complexos mais estáveis dos respectivos ligantes.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Valores estimados de risco de câncer e concentração de cromo (VI).....	20
Tabela 2	Ligantes utilizados no trabalho.....	32
Tabela 3	Proporção da reação metal : ligante e o nº de complexos de cromo (VI) modelados.....	34
Tabela 4	Resultados após a minimização de energia das estruturas dos ligantes.....	40
Tabela 5	Resultados e dados após a minimização de energia das estruturas de [Cr(DCTA)].....	44
Tabela 6	Resultados após a minimização de energia das estruturas dos complexos de [Cr(DTPA)].....	46
Tabela 7	Resultados após a minimização de energia das estruturas dos complexos de [Cr(DTPA)] com NC 8 e 7.....	49
Tabela 8	Resultados após a minimização de energia das estruturas dos complexos de [Cr(EDTA)].....	51
Tabela 9	Resultados após a minimização de energia das estruturas dos complexos de [Cr(NTA)(H ₂ O) ₂].....	52
Tabela 10	Resultados após a minimização de energia das estruturas dos complexos de [Cr(NTA) ₂].....	54
Tabela 11	Resultados após a minimização de energia da estrutura do complexo de [Cr(C ₂ O ₄) ₃].....	55
Tabela 12	Propriedades termodinâmicas dos reagentes da reação em kcal.mol ⁻¹	56
Tabela 13	Propriedades termodinâmicas dos produtos da reação em kcal.mol ⁻¹	58
Tabela 14	Valores da energia livre da reação de complexação em solução ($\Delta G_{(aq)}$) e ($\Delta\Delta G_{(aq)}$) em kcal.mol ⁻¹	62
Tabela 15	Isômeros mais estáveis de cada grupo de ligante e a	

	respectiva variação da energia livre de Gibbs relativa para a reação de complexação em solução ($\Delta\Delta G_{(aq)}$).....	64
Tabela 16	Comprimentos das ligações mais relevantes entre átomos do isômero 16 do complexo [Cr(DTPA)].....	66
Tabela 17	Parâmetros QTAIM obtidos pelas principais interações de átomos no isômero 3 do complexo [Cr(EDTA)].....	70
Tabela 18	Parâmetros QTAIM obtidos pelas principais interações de átomos no complexo [Cr(DCTA)].....	71
Tabela 19	Parâmetros QTAIM obtidos pelas principais interações de átomos do isômero 16 do complexo [Cr-DTPA].....	73
Tabela 20	Parâmetros QTAIM obtidos pelas principais interações de átomos no isômero 1 do complexo [Cr(NTA)(H ₂ O) ₂].....	74
Tabela 21	Parâmetros QTAIM obtidos pelas principais interações de átomos do isômero 2 do complexo [Cr(NTA) ₂].....	76
Tabela 22	Parâmetros QTAIM obtidos pelas principais interações de átomos no complexo [Cr(C ₂ O ₄) ₃].....	77
Tabela 23	Densidade eletrônica média dos BCPs da esfera de coordenação	78
Tabela 24	Energias de interações não ligantes entre NBOs para os isômeros dos complexos mais estáveis em kcal.mol ⁻¹ ...	80

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

PM3	Do inglês <i>parametric method 3</i>
DFT	Do inglês <i>Density Functional Theory</i>
NBO	Do inglês <i>natural bond orbital</i>
QTAIM	Do inglês <i>quantum theory of atoms in molecules</i>
BCP	Do inglês <i>Bond Critical Point</i>
HOMO	Do inglês <i>highest occupied molecular orbital</i>
LUMO	Do inglês <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
NC	Número de coordenação
ρ	Densidade eletrônica
$\nabla^2\rho$	Laplaciano da densidade eletrônica
V_c	Energia potencial
G_c	Energia cinética
H_c	Energia eletrônica total

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	Cromo – Breve histórico e uso industrial.....	17
2.2	A toxicidade do cromo.....	19
2.3	Curtimento de couro ao cromo	20
2.4	A estabilidade química dos quelatos.....	21
2.5	A química computacional como solução para problemas ambientais	23
2.5.1	Teoria Funcional de Densidade (DFT)	25
2.5.2	Métodos semiempíricos	27
2.5.3	Solvatação	28
2.5.4	Análise dos orbitais naturais de ligação (NBO)	28
2.5.5	Teoria quântica de átomos em moléculas	29
3	OBJETIVOS	30
4	METODOLOGIA.....	32
4.2	Construção das estruturas.....	33
4.3	Cálculos de frequência vibracional.....	35
4.4	Solvatação	35
4.5	Ciclo termodinâmico	35
4.6	Cálculos teóricos complementares	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1	Otimização e minimização de energia das estruturas	38
5.1.1	Modelagem dos ligantes	38
5.1.2	Complexos de cromo (VI) formados com DCTA	42
5.1.3	Complexos de cromo (VI) formados com DTPA.....	44
5.1.3.1	Complexos Cr-DTPA com número de coordenação 7 e 8.....	48
5.1.4	Complexos de cromo (VI) formados com EDTA.....	50
5.1.5	Complexos de cromo (VI) formados com NTA (1x1).....	51
5.1.6	Complexos de cromo (VI) formados com NTA (2x1).....	52
5.1.7	Complexo de cromo (VI) formado com oxalato (C ₂ O ₄) ⁻² (1:3).....	54

5.2	Cálculos de energia livre.....	55
5.2.1	Influência do pH na formação do complexo	66
5.3	Análise dos cálculos de QTAIM	68
5.3.1	Isômero 3 do complexo [Cr(EDTA)].....	69
5.3.2	Isômero 2 do complexo [Cr(DCTA)]	70
5.3.3	Isômero 16 do complexo [Cr-DTPA].....	72
5.3.4	Isômero 1 do complexo [Cr(NTA)(H ₂ O) ₂]	73
5.3.5	Isômero 2 do complexo [Cr(NTA) ₂].....	75
5.3.6	Complexo [Cr(C ₂ O ₄) ₃]	76
5.4	Análise dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO)	79
6	CONCLUSÃO	81
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	82
	APÊNDICE.....	88

1 INTRODUÇÃO

Questões relacionadas ao meio ambiente e a qualidade de vida são cada vez mais discutidas atualmente. Isto pode ser evidenciado pela constante busca por novas tecnologias para o tratamento e processamento de dejetos e resíduos industriais, bem como o desenvolvimento de projetos que têm por objetivo a conscientização da importância de reciclar, evitar, diminuir ou eliminar espécies químicas que são potencialmente causadoras de efeitos tóxicos sobre o homem e ao meio ambiente.

O processo de beneficiamento do couro, que ocorre dentro do curtume, é um dos processos produtivos mais antigos que se tem conhecimento. De maneira semelhante a outros processos fabris, ele é causador de impactos ambientais relevantes. Em particular, os processos gerais de curtimento do couro podem ser caracterizados por um alto consumo de água, energia e agentes químicos, muitos dos quais são encontrados na água residual final.

Neste contexto, o couro é um produto industrial importante, obtido através do curtimento de pele de animais, principalmente de bovinos (Zeiner et al., 2011). O curtimento é o principal processo que protege o couro contra alguns efeitos ambientais como a degradação por micro-organismos, calor, umidade, etc. A estabilização ocorre por meio de um curtimento material, como alguns minerais e substâncias à base de vegetais e aldeído. Devido à baixa eficiência nas operações químicas, enquanto a pele é estabilizada no processo, são geradas quantidades muito maiores de subproduto e resíduos do que propriamente o couro acabado. Uma tonelada de pele molhada produz apenas 200 kg de couro e mais de 600 kg de resíduos sólidos ou subproduto. Este material é classificado pelo Instituto Brasileiro de Meio Ambiente (CONAMA) como um resíduo de categoria I, um dos resíduos mais perigosos e nocivos, se descartado no meio ambiente sem qualquer tratamento adicional (Oliveira^{*} et al., 2008).

Pesquisas realizadas afirmam que cerca de 600.000 toneladas de resíduos sólidos são produzidas a cada ano no mundo pela indústria do couro e cerca de 40-50% de todo couro obtido são perdidos em lascas e aparas (Erdem e Özverdi, 2008). Esses resíduos se tornam altamente poluidores à medida que concentram elevada carga orgânica e inorgânica, como fenóis, sulfetos, sódio e cromo (Martines, 2006).

No Brasil, e de um modo geral em todos os países produtores de couro, o método utilizado para curtir o referido produto em aproximadamente 90% dos curtumes é o tratamento com sais de cromo, especificamente o sulfato básico de cromo III, gerando resíduos com esse elemento. No processo de curtimento, apenas 60% do cromo total reage com o couro e cerca de 40% permanece no resíduo sólido (lascas, aparas, pó de lixamento, etc.) (Erdem e Özverdi, 2008). Esses resíduos, conforme a classificação, devem ser convenientemente tratados ou depositados adequadamente. No entanto, a grande parte desses resíduos com cromo é depositada em aterros clandestinos a céu aberto, contaminando o solo, água superficiais e subterrâneas, tornando-as impróprias para o consumo humano e para animais, ou ainda, são incinerados lançando no ar atmosférico gases tóxicos e solúveis que são precipitados pelas chuvas gerando os mesmos problemas.

O cromo (III) é um sistema $3d^3$, já estável porque possui três elétrons nos orbitais t_{2g} ou $(t_{2g})^3$. O cromo (VI) também é muito estável, talvez até mais do que o cromo (III) porque nessa condição se torna muito semelhante a um elemento representativo, $3s^2 3p^6$ (Lee, 1999). O cromo hexavalente é um íon de metal tóxico incluído na lista de substâncias regulamentadas. Esta espécie não é utilizada para curtimento de couro, entretanto pode ocorrer como produto da oxidação do cromo trivalente utilizado. Presença de luz, calor, pH acima de 5, reação com a gordura oxidada, são algumas das situações que parecem provocar a oxidação de Cr (III) para Cr (VI) (Thyssen et al., 2012).

Esforços estão sendo feitos para entender as razões da presença de cromo hexavalente no couro e de conceber estratégias para eliminar o mesmo no respectivo processamento (Babu et al., 2005).

Este trabalho é fundamentado no estudo teórico da reação de complexação do cromo (VI) com ligantes orgânicos polidentados e seus isômeros, a fim de obter a estrutura do ligante que forma o composto mais estável, para que o mesmo possa ser utilizado como possível extrator de cromo (VI) do couro.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Cromo – Breve histórico e uso industrial

Através da análise térmica de um material (crocoíta) oriundo da Sibéria, o cromo foi descoberto em 1797 pelo químico e farmacêutico francês Louis Nicolas Valquelin. A denominação cromo, do grego chroma (cor), é devido a variedade de cores de seus complexos. É encontrado na natureza na forma combinada, basicamente em dois minerais: A *crocoíta* (cromato de chumbo II) e principalmente a *cromita* (um óxido duplo de ferro e cromo), de onde é reduzido por um processo denominado *aluminotermia*. É um metal de transição que se encontra no quarto período e sexto grupo da tabela periódica. Na forma metálica possui densidade $7,14\text{g/cm}^3$, cor prateada, grande resistência a impactos e a oxidação.

O cromo (III), como é encontrado nos alimentos, é considerado um mineral essencial ao homem e aos animais atuando como cofator que potencializa a função da insulina no metabolismo carboidratos, lipídeos e proteínas. A deficiência de cromo no organismo tem mostrado aumentar os fatores de risco associados à síndrome metabólica tais como, níveis elevados de glicose no sangue, insulina circulante, colesterol e triglicérides, e diminuição da massa corporal magra. Não há correlação entre o cromo total contido na alimentação e o cromo absorvido, apesar de que, em qualquer nível de admissão, a quantidade absorvida será entre 0,5 e 2% (Vincent, 2000; Lau et al., 2008). A suplementação de cromo pode auxiliar no controle da glicemia de indivíduos diabéticos engajados em atividade física. Durante o exercício físico o cromo é mobilizado de seus estoques orgânicos para aumentar a captação de glicose pela célula muscular, mas sua secreção é muito mais acentuada em presença de insulina. O aumento da concentração de glicose sanguínea induzida pela dieta estimula a secreção de insulina que, por sua vez, provoca maior liberação de cromo. O cromo em excesso no sangue não pode ser reabsorvido pelos rins, sendo, conseqüentemente,

excretado na urina. É comum observar concentração aumentada de cromo na urina após grande ingestão de carboidratos, principalmente na forma de açúcares. O objetivo de se sugerir o cromo como suplemento alimentar, voltado para esportistas, não decorre apenas da preocupação da ocorrência de deficiência orgânica, mas principalmente porque o cromo pode favorecer a via anabólica por meio do aumento da sensibilidade à insulina, que, por sua vez, estimula a captação de aminoácidos e, conseqüentemente, a síntese proteica, aumentando a resposta metabólica adaptativa decorrente do próprio treinamento (Gomes, 2005).

Compostos de cromo são usados em vários processos industriais, tais como: fabricação de corantes e tintas, cromagem, curtimento de couro, etc. Embora a grande maioria dos efluentes provenientes de tais processos contenha Cr (III), encontra-se na literatura certa preocupação sobre os possíveis riscos mutagênicos e cancerígenos relacionados ao Cr (VI) também presente nos efluentes e resíduos sólidos dessas indústrias. Conduzido por essa preocupação, há uma tendência geral para a redução da utilização de Cr, em processos industriais e /ou de limitar sua descarga no meio ambiente para níveis muito baixos. Por exemplo, a mais recente Diretiva da Comissão Europeia sobre o cromo requer que as emissões do metal em rios e esgotos sejam reduzidas progressivamente para zero até 2020. Contudo, o emprego do Cr em alguns setores da indústria, incluindo couro e indústria de tingimento, por falta de novos processos capazes de competir com aqueles baseados na química do Cr, dificilmente será abandonado, tanto em termos de custos quanto na qualidade do produto final (Durante et al., 2011).

2.2 A toxicidade do cromo

O cromo é um dos metais pesados tóxicos que mais são lançados no meio ambiente através de vários efluentes industriais, e tornou-se um grave problema de saúde. Processos de revestimento de metal, curtumes e indústria de catalisadores em todo o mundo descarregam grandes quantidades de cromo a cada ano. Os efluentes dessas indústrias contêm Cr (VI) e Cr (III), em concentrações que variam de décimos a centenas de miligramas / litro (Dermou et al., 2005).

As pessoas podem ser expostas ao cromo, seja através da respiração, no ato de comer ou beber, ou ainda pelo contato da pele com os diferentes objetos têxteis feitos de couro. A maioria dos efeitos tóxicos induzidos pelo cromo ocorre no trato respiratório, quando a via de introdução é a pulmonar. Alguns efeitos sistêmicos são relatados em concentrações bastante elevadas, mas geralmente, de menor prevalência. Os efeitos tóxicos de indivíduos expostos ocupacionalmente a elevadas concentrações de cromo, particularmente cromo VI, incluem ulceração e perfuração do septo nasal, irritação do trato respiratório, possíveis efeitos cardiovasculares, gastrintestinais, hematológicos, hepáticos e renais, além do risco elevado de câncer pulmonar (Silva, 2001). Diversos estudos epidemiológicos apresentados encontraram uma associação entre trabalhadores submetidos a uma exposição ocupacional ao cromo e o desenvolvimento de câncer no pulmão. Ainda que esses trabalhadores, em algumas circunstâncias, estejam expostos tanto ao cromo trivalente como hexavalente, estudos realizados com animais permitem concluir que apenas a segunda forma é carcinogênica ao homem. Os valores estimados que relacionam o risco de desenvolvimento de câncer e a concentração de cromo hexavalente no ar encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores estimados de risco de câncer e concentração de cromo (VI).

Nível de risco	Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
E-4 (1 em 10.000)	0,00800
E-5 (1 em 100.000)	0,00080
E-6 (1 em 1.000.000)	0,00008

Fonte: BERTELLI, C. (2007)

A água contendo mais de 0,05mg/l de cromo (VI) já está contaminada e imprópria para o uso do homem e animais. O cromo (III) é menos tóxico e é encontrado no solo e em meios aquáticos. Em relação às plantas, a presença de algumas dessas formas em quantidades prejudiciais pode resultar em danos como clorose, redução de crescimento foliar e radicular (Castilhos, 2001).

2.3 Curtimento de couro ao cromo

Nos curtumes, a pele animal passa por etapas de tratamento preparando-a para o processo de curtimento. Inicialmente, na fase denominada *ribeira*, tem-se o pré-remolho que é um processo que visa à lavagem da pele para remoção do sal, como preparação ao *descarne*. O *descarne* é uma operação mecânica, realizada em máquina, que tem por finalidade cortar a parte inferior da pele (carnal), resíduos de gordura, restos de carnes ou fibras não aproveitáveis deixados pelo frigorífico na esfolagem do animal. Nesta fase ocorre a geração de resíduos sólidos.

Na sequência do processo, é feito o *remolho* da pele, que tem por finalidade repor o teor de água apresentado pelas peles quando estas recobriam o animal, limpá-las eliminando impurezas aderidas aos pelos, bem como extrair proteínas e materiais interfibrilares. Agentes auxiliares são usados nesse processo tais como: sais, álcalis, ácidos, tensoativos e enzimas.

A *depilação* e *caleiro* são fases do processo que têm como principal função remover os pelos e o sistema epidérmico, bem como preparar as peles para as operações posteriores. Este processo utiliza cal e sulfeto de sódio, sendo considerado altamente poluidor, em especial quando são usados sistemas de depilação com destruição dos pelos, que são responsáveis por até 85% da carga poluidora dos efluentes.

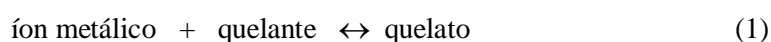
Em seguida, a pele é separada em duas camadas: a camada superficial, denominada *flor*, e a camada inferior, denominada *crosta* ou *raspa*. É efetuada em máquina de dividir. A raspa será recortada, originando recortes denominados aparas caleadas e a camada referente à flor será a matéria prima que continuará passando pelas demais fases do processo para se transformar em couro (Câmara & Filho, 2007).

Convencionalmente, o curtimento ao cromo envolve pré-tratamento do couro (flor) com ácido sulfúrico e cloreto de sódio para atingir um pH de equilíbrio de 2,8-3,0. Essa operação é denominada como decapagem. As peles decapadas são tratadas com sulfato básico de cromo 6-8% (em peso de couro ou pele) usando 100-150% de água. Depois de determinar a penetração do cromo examinando a seção transversal, o pH do banho de curtimento é aumentado para 3,8-4,0 usando 10% de solução alcalina. A duração do curtimento ao cromo varia de 5-6 h (Sundar, 2002). O couro “wet blue”, como é denominado o couro curtido ao cromo, apresenta um teor de cromo de 20 g.L⁻¹ e sua função é de atuar como ponte, interligando os grupos protéicos do couro, proporcionando maior estabilidade química e mecânica ao produto final (Dallago, 2005).

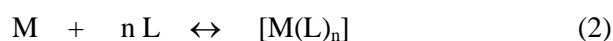
2.4 A estabilidade química dos quelatos

A estabilidade dos complexos metálicos depende entre outras coisas do tipo de ligante utilizado. Quelato é uma classe especial dos complexos metálicos que se caracterizam por possuir grande estabilidade química. Em geral, são formados por um íon metálico ligado por várias ligações

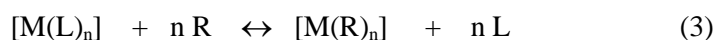
covalentes à estruturas de compostos orgânicos como aminoácidos, peptídeos ou polissacarídeos. Tais estruturas são denominadas “agentes quelante” ou “sequestrantes”, ou simplesmente “ligantes”. Esses ligantes coordenam ao metal como uma pinça por pelo menos dois pontos de ligação formando uma estrutura heterocíclica estável. A formação de um quelato pode ser genericamente representada pela Equação 1.



A formação do quelato é mais estável do que à coordenação com ligantes monodentados, pois a dissociação do complexo envolve a ruptura de mais de uma ligação, ao invés de uma. São conhecidos agentes quelantes com dois, três, quatro, seis e oito átomos doadores de elétrons; estes agentes quelantes são chamados respectivamente de: ligantes bi-, tri-, tetra-, hexa- e octadentados. Em tese, qualquer íon metálico pode formar quelato, embora os metais de transição sejam os mais propensos. (Atkins & Jones, 2001). Metal (M) e ligante (L) estabelecem um equilíbrio químico de complexação conforme representado pela Equação 2.



Havendo grande afinidade entre metal e ligante, a formação do complexo é favorecida e o equilíbrio estará bastante deslocado em direção aos produtos. Nesse caso, a concentração da forma iônica livre do metal em solução será muito baixa, ou mesmo não detectável. Um metal complexado posto em contato com um novo ligante **R** poderá formar outro complexo (se houver maior afinidade pelo novo ligante). Assim, um novo complexo mais estável que o anterior será formado (Equação 3).



logo, a relação de estabilidade entre os dois complexos será:

$$[M(L)_n] < [M(R)_n] \quad (4)$$

Os quelatos orgânicos dão bons resultados como agentes de descontaminação. Para a recuperação de metais do solo poluído, o agente quelante tem um papel importante por ter a capacidade de extrair íons de metal pesado a partir da fase sólida do solo, formando complexos estáveis e solúveis em água, evitando assim, a precipitação e/ou adsorção do respectivo metal. A eficiência da extração de metal é dependente do quelante orgânico utilizado. O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é um exemplo de agente quelante mais utilizado para esta finalidade (Chen, Liu e Ma, 2010).

Frente a esses conceitos, e sendo os curtumes responsáveis por grande parte da geração de resíduos sólidos contendo cromo, o mesmo processo pode ser usado para fazer a extração desse metal.

2.5 A química computacional como solução para problemas ambientais

Experimentos computacionais são ferramentas valiosas e ocupam uma posição única entre os regimes tradicionais da teoria e dos experimentos em laboratório. As simulações em computador podem (virtualmente) dispor de acessos a condições extremas que não seriam facilmente reproduzidas num laboratório convencional.

A química computacional, como área de pesquisa, vem sendo desenvolvida no seio das universidades como alternativa para resolver os problemas químicos. Os químicos teóricos Martin Karplus (austríaco), Michael Levitt (sul-africano) e Arieh Warshe (israelense), ambos ligados à universidades americanas, ganharam recentemente o Prêmio Nobel de Química 2013. Eles foram laureados por elaborarem simulações de computador que são utilizadas para entender e prever processos químicos

complexos como fotossíntese e combustão. O trabalho premiado ajudou a desenvolver modelos informáticos que espelham a vida real, "que se tornaram cruciais para a maioria dos avanços feitos na química hoje". Como resultado, potentes programas de computador podem ser utilizados para prever processos químicos complexos, fornecendo a engenheiros farmacêuticos e a químicos industriais um caminho mais rápido para resolver problemas.

A abordagem computacional trata-se de uma área interdisciplinar para o estabelecimento de modelos, com adoção de formulações matemáticas na solução de problemas científicos em estreita aliança e integração com as linhas de pesquisa que definem as áreas de conhecimento associadas aos problemas complexos. Os resultados projetados oferecem uma metodologia para a determinação do impacto de intervenções humanas (por exemplo, a implantação de indústrias), com base no conhecimento do fluxo das substâncias ou materiais envolvidos nas emissões industriais e no transporte destas no ambiente, das taxas de acumulação e a projeção dos efeitos sobre as populações afetadas.

Neste contexto, existem dois grupos de métodos que podem ser definidos para os diversos tipos de simulação de sistemas químicos: aqueles que utilizam técnicas clássicas (Mecânica Clássica), onde nenhuma inclusão explícita de funções de onda é feita, como, Mecânica Molecular (MM), Dinâmica Molecular (MD) e Monte Carlo (MC), e os métodos quânticos que buscam resolver a equação de Schrödinger, direta ou indiretamente, como a Teoria Funcional de Densidade (DFT), os métodos *ab initio* (Hartree-Fock, etc.), e os métodos semiempíricos tais como: AM1 (Austin Model 1), PM3 (Parametric Method 3), PM6 (Parametric Method 6) e RM1 (Recife Model 1), etc. (Xavier, 2009).

2.5.1 Teoria Funcional de Densidade (DFT)

Num artigo publicado em 1964, Walter Kohn e o seu aluno Pierre Hohenberg apresentaram uma reformulação da mecânica quântica que não utilizava funções de onda. Kohn e Hohenberg propuseram a grandeza básica densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, uma simples função tridimensional, mas que contém toda a informação do sistema (Marques, 2006). O trabalho se resume em dois teoremas da Teoria do funcional da Densidade (*Density Functional Theory* –DFT), a qual se torna uma valiosa ferramenta para o cálculo de estruturas eletrônicas, tendo como base a densidade eletrônica do sistema (Hohenberg e Kohn, 1964). Tais teoremas são:

- o potencial externo é univocamente determinado, aliados da constante aditiva irrelevante, pela densidade eletrônica (ρ);
- a densidade eletrônica verdadeira é aquela que minimiza o funcional da densidade.

Esses dois teoremas indicam que existe um funcional da densidade eletrônica exata que descreve toda energia do sistema eletrônico.

$$E_0[\rho] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) + F(\rho) \quad (5)$$

Onde:

E_0 representa a energia do estado fundamental do sistema;

$v(\mathbf{r})$ potencial externo;

$F(\rho)$ um funcional universal que inclui os termos da energia cinética, potencial de Coulomb e a energia de troca e correlação.

Foi em 1965 que Kohn e Sham (KS) resolveram o problema prático para obter E_0 a partir de ρ_0 . Esse método baseava na densidade eletrônica ao invés da função de onda, tendo como grande vantagem a redução dimensional do problema. Sendo que, a função de onda para n elétrons contém $3n$ variáveis (três variáveis para cada elétron), mais a parte do spin,

enquanto que a densidade eletrônica é definida como o quadrado da função de onda integrada sobre $(n-1)$ das coordenadas eletrônicas. Logo, a densidade eletrônica é dependente apenas de três coordenadas, independente do número de elétrons (Duarte, 2001).

O método Kohn e Sham (KS) para um sistema de n elétrons formado por um conjunto de orbitais é dado por:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \right) \varphi_i = \varepsilon\varphi_i \quad (6)$$

Onde os termos entre parênteses correspondem ao operador da energia cinética dos elétrons, ao potencial externo, a interação eletrostática e ao potencial de troca e correlação eletrônica, respectivamente. Dessa forma, o funcional de Kohn e Hohenberg pode ser reescrito por:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (7)$$

Onde:

$T_s[\rho]$ representa a energia cinética do sistema;

$J[\rho]$ a interação de Coulomb;

$E_{xc}[\rho]$ o funcional de troca e correlação, que contém a diferença entre a energia do estado fundamental e a energia cinética do sistema não interagente e também a parte não clássica do funcional $V_{ee}(\rho)$.

O problema em resolver as equações de Kohn e Sham está em encontrar boas aproximações para o termo de troca e correlação, embora a DFT seja exata, a forma do funcional $E_{xc}[\rho]$ não é conhecida exatamente. A aproximação mais simples formulada foi a *Local Density Approximation* (LDA), proposta por Kohn e Sham no mesmo artigo, que se baseia na representação do potencial de troca e correlação com caráter local, ou seja, a densidade eletrônica é um termo que tem pouca dependência com a posição. Após a LDA, foram propostas inúmeras outras aproximações para o

potencial de troca e correlação, sendo que as mais populares são chamadas aproximações generalizadas de gradientes (GGA, *Generalized Gradient Approximation*), que foram também aperfeiçoados dando origem aos funcionais híbridos, que de certa forma combinam com as aproximações GGA para a parte de correlação e termos de HF e DFT nos termos de troca (Marques, 2006; Barbosa, 2012.)

Com a ajuda de computadores, métodos DFT estão sendo cada vez mais aplicados aos estudos que envolvem interações entre metais e biomoléculas, visto que, inclui o efeito da correlação eletrônica, permitindo o cálculo para sistemas mais complexos (Ramalho, 2004), contribuindo assim, para a compreensão e previsão das propriedades desses sistemas.

2.5.2 Métodos semiempíricos

Os métodos semiempíricos correspondem a uma classe de métodos computacionais especialmente adaptados. São baseados no formalismo de Hartree-Fock, porém utilizam várias aproximações e parâmetros obtidos a partir de dados experimentais. Têm como suporte as teorias de Dewar, nas quais a parametrização é feita de modo a dar valores corretos para as entalpias de formação padrão (em fase gasosa). São muito importantes em química computacional por serem adequados ao tratamento de grandes moléculas, onde a aplicação dos métodos Hartree-Fock completos e sem aproximações exige uma alta demanda computacional.

As principais diferenças entre os diversos métodos semiempíricos se encontram nas integrais que são desprezadas na resolução das equações de Hartree-Fock-Rootamn, no conjunto de funções de base empregado e nos parâmetros utilizados. Os métodos AM1 (Austin Model 1) e PM3 (Parametric Method 3) são os mais utilizados atualmente, sendo que o método PM3 é uma reparametrização do AM1, em que os parâmetros utilizados foram obtidos de um número muito maior e representativo de dados experimentais (Santo, 2001).

2.5.3 Solvatação

Nas simulações de sistemas solvatados são utilizados dois modelos: o modelo de solvatação explícita e o modelo de solvatação implícita. O modelo da solvatação explícita pode ser aplicado a sistemas contendo centenas ou milhares de moléculas de solvente, onde as moléculas do solvente são incorporadas explicitamente ao sistema como um componente adicional. Entretanto, um tratamento por solvatação implícita é indicado para sistemas muito grandes, visto que, reduz o custo computacional das simulações. Neste modelo, há apenas uma consideração da influência média do solvente através da estimativa direta da energia livre de solvatação, definida como o trabalho reversível necessário para transferir o soluto em uma configuração fixa do vácuo para a solução. O método de solvatação implícita não considera os graus de liberdade do solvente explicitamente, mas o trata como um meio contínuo. O modelo de solvatação contínuo tem se destacado para descrever a solvatação eletrostática. Nesta abordagem o soluto é considerado como uma cavidade embebida em um meio dielétrico (Namba, 2088).

2.5.4 Análise dos orbitais naturais de ligação (NBO)

A análise dos orbitais naturais de ligação (do inglês “NBO Natural Bond Orbitals”) podem fornecer dados importantes em relação aos efeitos eletrônicos envolvidos num sistema. Diferentemente dos orbitais moleculares, os orbitais naturais são localizados na estrutura molecular, mais especificamente se encontram entre determinadas ligações. A análise dos dados dos resultados do cálculo de NBO está centrada no caráter doador-receptor existente nos variados tipos de orbitais: sigma ligante (σ), sigma anti-ligante (σ^*), pi ligante (π), pi anti-ligante (π^*), pares de elétrons livres

(PL), e outros de menor importância tais como os orbitais de Rydberg (RY) e os orbitais que envolvem elétrons mais internos (CR).

Uma interação entre um orbital ocupado com um desocupado fornece uma energia de perturbação de segunda ordem, $E_{i,j}^2$. Para cada NBO doador (i) e receptor (j), a energia de estabilização $E_{i,j}^2$ associada com a deslocalização $i \rightarrow j$ é estimada pela expressão:

$$E_{i,j}^2 = q_i \frac{F(i,j)^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (8)$$

Onde q_i é a ocupação do orbital doador, ϵ_i e ϵ_j são as energias dos orbitais i e j e $F(i,j)$ é o elemento fora da diagonal da matriz de Fock (Viana, 2013).

Esse método permite investigar as interações existentes entre os orbitais, levando a resultados que possam ser usados como parâmetros para prever a maior ou menor estabilidade de estruturas químicas (Figueroa-Villar, 2003; Ramalho, 2004).

2.5.5 Teoria quântica de átomos em moléculas

A teoria quântica de átomos em moléculas (*Quantum Theory of atoms in molecules*, QTAIM) é baseada na mecânica quântica e fundamentada na análise topológica da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, através do cálculo da integral de sobreposição da função de onda ψ e seu complexo conjugado ψ^* nas coordenadas espaciais (Santos, 2012). A QTAIM particiona a molécula em seus fragmentos atômicos a partir da densidade eletrônica (ρ), construindo sua topologia através de vetores de gradiente desta função ($\nabla\rho$). A densidade eletrônica, que descreve o modo como a carga eletrônica está distribuída ao redor do núcleo, sendo assim, a probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons no espaço molecular, pode ser medida por difração de raio-X.

A densidade eletrônica pode ser medida por linhas de contorno ou mapa de relevo, Figura 1 (a e b), onde podemos observar a distribuição da densidade eletrônica para a molécula de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A densidade é máxima na região mais próxima do núcleo e decai rapidamente à medida que se afasta dele.



Figura 1. Distribuição da densidade eletrônica para a molécula peróxido de hidrogênio, linhas de contorno (a) e mapa de relevo (b) - *Fonte: Autor, 2013.*

Sendo a densidade eletrônica uma grandeza escalar, não é possível analisá-la no espaço tridimensional, assim utiliza-se o vetor gradiente, $\nabla\rho(\vec{r})$, que é a derivada da densidade eletrônica, e é mais apropriado, pois está associado a um valor e uma direção. Quando $\nabla\rho(\vec{r}) = 0$, teremos a descrição dos núcleos atômicos, também chamado de atratores. Um ponto localizado entre dois atratores, chamado de Ponto Crítico de Ligação (BCP – Bond Critical Point), caracteriza uma ligação química entre os dois núcleos (Figura 2) e sua localização é feita através do laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho$), onde não há variação na densidade eletrônica. Quando $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$, teremos uma interação compartilhada, ou seja, ligação covalente e quando $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, teremos uma interação de camada fechada caracterizando uma ligação eletrostática (Viana, 2013; Cortes-Guzman e Bader, 2005).

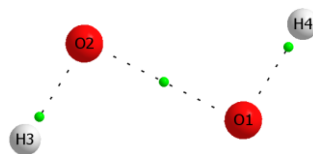


Figura 2. Representação dos BCPs (pontos verdes) da molécula de peróxido de hidrogênio – *Fonte: Autor, 2013.*

3 OBJETIVOS

Este trabalho teve dois objetivos específicos:

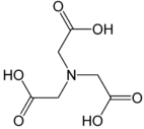
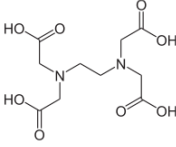
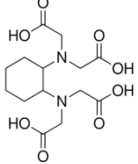
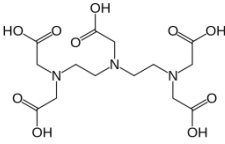
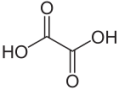
- Estudar, através de cálculos computacionais, os aspectos energéticos envolvidos na reação de complexação do cromo hexavalente com diferentes ligantes polidentados e seus respectivos isômeros, identificando a estrutura do ligante que, energeticamente, seja mais favorável para a formação do complexo mais estável.
- Avaliar os complexos mais estáveis em relação ao complexo cromo-colágeno (proteína do couro), no intuito de comparar, energeticamente, a seletividade entre ligantes polidentados e o colágeno.

4 METODOLOGIA

4.1 Ligantes utilizados

Os ligantes utilizados para o trabalho, mostrados na Tabela 2, são solúveis em água, polidentados e, conforme literatura, escolhidos com base na sua boa capacidade de formar complexos estáveis com metais.

Tabela 2. Ligantes utilizados no trabalho.

Ligante	Estrutura	Sítios de coordenação
Ácido nitriloacético (NTA)		tetradentado
Ácido etilendiaminotetracético (EDTA)		hexadentado
Ácido trans-1,2-diaminocicloexanotetracético (DCTA)		hexadentado
Ácido dietilentriaminopentacético (DTPA)		octadentado
Ácido oxálico		bidentado

Para simular a interação entre o cromo e a proteína do couro, a estrutura tridimensional do colágeno foi obtida a partir do Protein Data Bank (PDB) (<http://www.rcsb.org/pdb>) (código: 1A3I), conforme pode ser observado na Figura 3. A escolha se baseou no fato de ser uma estrutura modelo para estudos com o colágeno (Fontaine-Vive et al., 2009), a proteína mais abundante nos mamíferos e responsável pela complexação do cromo no couro (Oliveira et al., 2008).

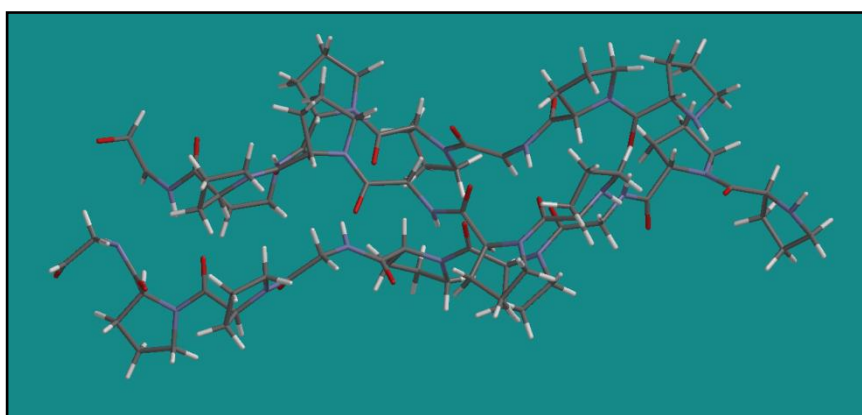


Figura 3. Estrutura tridimensional do colágeno.

4.2 Construção das estruturas

A proporção metal : ligante (1:1, 1:2 e 1:3), a alternância de posições dos átomos dos ligantes responsáveis por coordenar com o cromo (VI), tanto na posição axial quanto na equatorial, foram os critérios adotados que possibilitaram a construção dos arranjos tridimensionais que resultaram nas estruturas dos complexos [Cr(ligante)] (isômeros estruturais, geométricos ou ópticos) estudadas no trabalho. A Tabela 3 relaciona a proporção dos ligantes com o cromo e o número de estruturas modeladas. Nas estruturas de proporção 1:1 com NTA, houve a necessidade de utilizar água como ligante para completar as seis valências do cromo. Para efeito de identificação e conforme a sequência da modelagem, as estruturas dos complexos de um mesmo ligante foram numeradas ordinalmente. O programa utilizado para

construção das estruturas foi o Pc Spartan Pro (Hehre, 1997). Os modelos foram submetidos à pré-otimização, e em seguida, ao cálculo de minimização da energia pelo método semiempírico/PM3, método parametrizado e extremamente rápido computacionalmente, o que permite a investigação de sistemas contendo um número grande de átomos.

Tabela 3. Proporção da reação metal : ligante e o nº de complexos de cromo (VI) modelados.

Ligante	Proporção metal : ligante	Nº de complexos modelados
DCTA	1:1	4
EDTA	1:1	3
DTPA	1:1	16
NTA	1:1	6
NTA	1:2	9
OXALATO	1:3	1
COLÁGENO	1:1	1

Quanto à estrutura do complexo [Cr-Colágeno], por conta da alta demanda computacional, apenas uma parte foi considerada para a execução dos cálculos (Figura 4). Este fragmento do complexo foi construído com um raio em torno de 6,5 Å a partir do átomo de cromo.

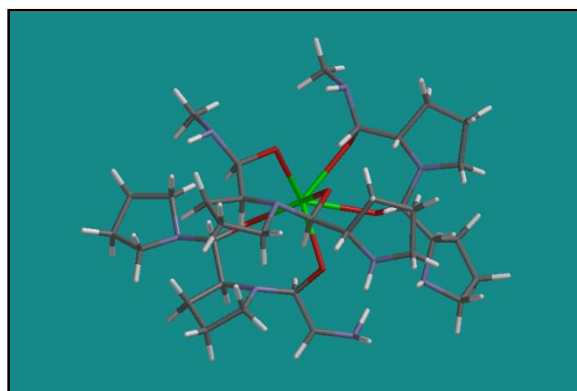


Figura 4. Estrutura do complexo de Cr com fragmento do colágeno.

4.3 Cálculos de frequência vibracional

Para investigar as propriedades termodinâmicas da complexação do Cr (VI) pelos agentes quelantes usados, cálculos de estrutura eletrônica foram realizados em outro nível. Para isso, todas as estruturas foram exportadas para o programa GAUSSIAN 09 (FRISCH et al., 2009) no formato PDB, onde realizou-se os cálculos de frequência vibracional, utilizando o método da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) combinado com o funcional de troca e correlação (XC) BP86 - expressão Becke de troca e Perdew para correlação (Ghosh et al., 2008) - e o conjunto de bases 6-31G (Ditchfield; Hehre; Pople, 1971) para os átomos de C, H, O, N e LANL2DZ (Ishikawa e Kawakami, 2007) para o átomo de Cr. Esta última, indicada para átomos que se localizam a partir do quarto período da tabela periódica e que inclui um pseudopotencial obtido de Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 02/02/06 (Silva, 2007).

4.4 Solvatação

A complexação de um íon metálico com um agente quelante geralmente ocorre em meio aquoso, como os cálculos realizados foram para o estado gasoso, e o interesse é que se obtenha a energia livre da reação em solução, foi necessário realizar uma nova série de cálculos no Gaussian 09, no intuito de avaliar a energia de solvatação das espécies envolvidas. O modelo de solvatação contínuo escolhido foi o PCM (Polarizable Continuum Model) desenvolvido por Tomasi e colaboradores (Shimizu *et al.*, 2005)

4.5 Ciclo termodinâmico

A variação da Energia livre de uma reação ($\Delta G_{\text{reação}}$) pode ser calculada conhecendo-se as energias livre de formação de seus reagentes e

produtos. O valor da energia da reação é obtido pela diferença entre a soma das energias livre dos produtos com a soma das energias livre dos reagentes, ou seja,

$$\Delta G_{(\text{reação})} = \Sigma G_{(\text{produtos})} - \Sigma G_{(\text{reagentes})} \quad (9)$$

Entretanto, como o interesse é encontrar a energia livre de complexação em solução ($\Delta G_{(\text{aq})}$), o ciclo termodinâmico mostrado na Figura a seguir foi utilizado (Ramalho, 2004; Ramalho et al., 2007).

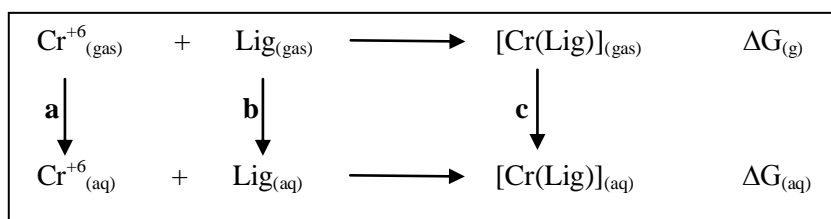


Figura 5. Ciclo termodinâmico

Sendo:

$$a = \Delta G_{\text{solv}} (\text{Cr}^{+6})$$

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

$$c = \Delta G_{\text{solv}} ([\text{Cr}(\text{lig})])$$

O $\Delta G_{(\text{aq})}$ de um complexo no ciclo termodinâmico foi calculado pela Equação abaixo:

$$\Delta G_{(\text{aq})} = \Delta G_{(\text{g})} + [c - (a + b)] \quad (10)$$

Após o cálculo da energia em solução, foi feita uma comparação dos valores obtidos, identificando o isômero mais estável de cada ligante, e por fim, foi calculado o ΔG relativo ($\Delta \Delta G$) para encontrar o complexo de menor energia livre em solução.

4.6 Cálculos teóricos complementares

No intuito de caracterizar as ligações químicas da estrutura do complexo mais estável de cada ligante, através da distribuição dos elétrons nos orbitais atômicos a partir da densidade eletrônica entre os átomos, o cálculo de NBO (*natural Bond orbital*) foi realizado, utilizando o programa NBO (Glendening et al., 2009) implementado no GAUSSIAN 09. O funcional de densidade BP86 em conjunto com as funções de base 6-31g para os átomos de C, H, O e N, e SDD (Dunning & Hay, 1976) para o átomo de cromo foram empregados. Também para as mesmas estruturas, foram realizados cálculos *Quantum theory of atoms in molecules* (QTAIM), usando o programa AIMQB, para avaliar o caráter covalente e eletrostático das interações intramolecular, o estudo atômico elementar de como os átomos se comportam quando ocorre a formação de ligações químicas, bem como, a topologia eletrônica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Otimização e minimização de energia das estruturas

Após a modelagem de cada estrutura no programa Pc Spartan Pro, a geometria foi otimizada. Algumas estruturas que, inicialmente diferentes quanto à disposição dos átomos, após a otimização da geometria, verificou-se que, em alguns casos, elas convergiram para uma mesma estrutura com um rearranjo mais estável. Os resultados dos cálculos de propriedades eletrônicas forneceram as energias dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO (do inglês, orbital molecular ocupado mais alto e orbital molecular não ocupado mais baixo, respectivamente), por meio das quais, fez-se uma análise relativa quanto à reatividade química das espécies.

5.1.1 Modelagem dos ligantes

Assim como nas estruturas dos complexos (apresentados a partir do item 5.1.2), todos os ligantes livres na forma aniônica (Figura 6), foram modelados, otimizados e submetidos aos cálculos de minimização de energia.

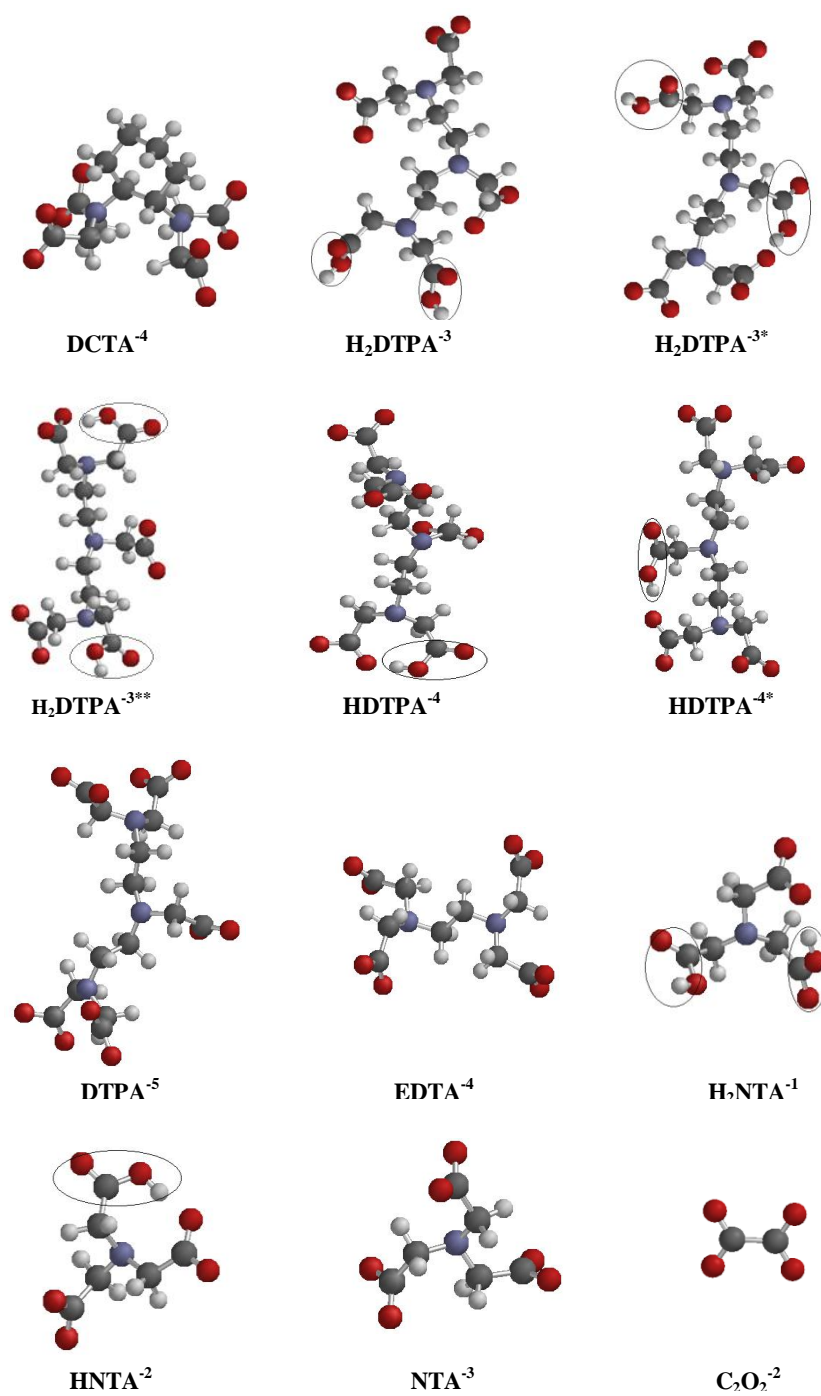



Figura 6. Estruturas otimizadas dos ligantes utilizados e suas respectivas cargas relativas,  = grupos carboxílicos não ionizados

Como mostrado na Figura 6, para os ligantes DTPA e NTA, ao considerar o mínimo e o máximo de ionização e as posições diferentes dos grupos carboxílicos (no DTPA), foi possível propor mais de uma forma de ânion com um mesmo ligante. O DTPA possui cinco grupos carboxílicos e três grupamentos amina que podem sofrer protonação, assim, são oito formas iônicas possíveis (Brown, 2012). Neste trabalho, não houve interesse em considerar as três formas protonadas, entretanto, considerou-se três formas distintas de $\text{H}_2\text{DTPA}^{-3}$ (-3, -3* e -3**) e duas de HDTPA^{-4} (-4 e -4*). Na Figura 6, a estrutura da água está omitida, mas vale ressaltar, que esta também foi usada como ligante e submetida aos mesmos cálculos das outras estruturas.

Tabela 4. Resultados após a minimização de energia das estruturas dos ligantes

LIGANTE	ΔH_f^0 (Kcal.mol ⁻¹)	E _{HOMO} (ev)	E _{LUMO} (ev)	ΔE (ev)
DCTA ⁻⁴	-166,87	3,17	13,25	10,08
H ₂ DTPA ⁻³	-401,18	0,32	6,75	6,43
H ₂ DTPA ^{-3*}	-433,27	-0,56	7,44	8,00
H ₂ DTPA ^{-3**}	-390,13	2,41	7,13	4,72
HDTPA ⁻⁴	-321,15	2,06	9,75	7,69
HDTPA ^{-4*}	-319,97	1,66	10,18	8,52
DTPA ⁻⁵	-151,03	3,89	14,39	10,50
EDTA ⁻⁴	-167,57	2,82	13,58	10,73
H ₂ NTA ⁻¹	-312,10	-5,45	3,33	8,78
HNTA ⁻²	-286,11	-1,71	7,63	9,34
NTA ⁻³	-165,01	1,71	12,72	11,01
C ₂ O ₂ ⁻²	-133,60	1,18	11,87	10,69
H ₂ O	-53,42	-12,31	4,06	16,37

Os ânions de DTPA merecem atenção especial, já que, são seis estruturas propostas. A fração de uma forma iônica de um poliacido em água varia conforme o pH. Para um pH levemente ácido (próximo de 7), a espécie de maior quantidade numa solução de DTPA 0,1M é o ânion $\mathbf{H_2DTPA}^{-3}$ (Xie e Tremaine, 1999). Analisando o calor de formação (ΔH_f^0) da Tabela 4, verifica-se que, de fato, as três espécies de $\mathbf{H_2DTPA}^{-3}$ propostas, são, energeticamente, mais fáceis de se formarem. Ressaltando que, o modelo representado pela estrutura $\mathbf{H_2DTPA}^{-3*}$, onde, as três carboxilas ionizadas estão nas extremidades da cadeia principal (duas numa extremidade e uma na outra), possui o menor valor do ΔH_f^0 ($-433,27 \text{ Kcal.mol}^{-1}$), portanto, é a estrutura da espécie com formação mais favorável.

Quanto ao NTA, a espécie menos ionizada ($\mathbf{H_2NTA}^{-1}$) possui o menor valor de energia para o orbital HOMO ($-5,45 \text{ eV}$), enquanto que a mais ionizada (\mathbf{NTA}^{-3}), possui o maior valor para o orbital LUMO ($12,72 \text{ eV}$), indicando que a primeira tem menor capacidade para doar elétrons e a segunda, menor tendência em recebê-los. Além disso, através dos valores do calor de formação (ΔH_f^0), observa-se que, da primeira para a terceira ionização, energeticamente, torna-se menos favorável a formação do íon. Essas observações estão de acordo com os valores das energias de ionização do NTA (Tunay, 1994).

Quanto a reatividade química das espécies, fazendo uma analogia através dos valores de ΔE ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), sendo esta grandeza um importante índice relacionado a reatividade (quanto maior o ΔE , menor a reatividade da molécula (Camargo, 2009), verifica-se que todas espécies são relativamente bem mais reativas do que a água.

5.1.2 Complexos de cromo (VI) formados com DCTA

Com o ligante ácido 1,2 trans diaminocicloexanotetracético (DCTA) foram desenvolvidas quatro estruturas para o estudo. A Figura 7 mostra as mesmas já otimizadas.

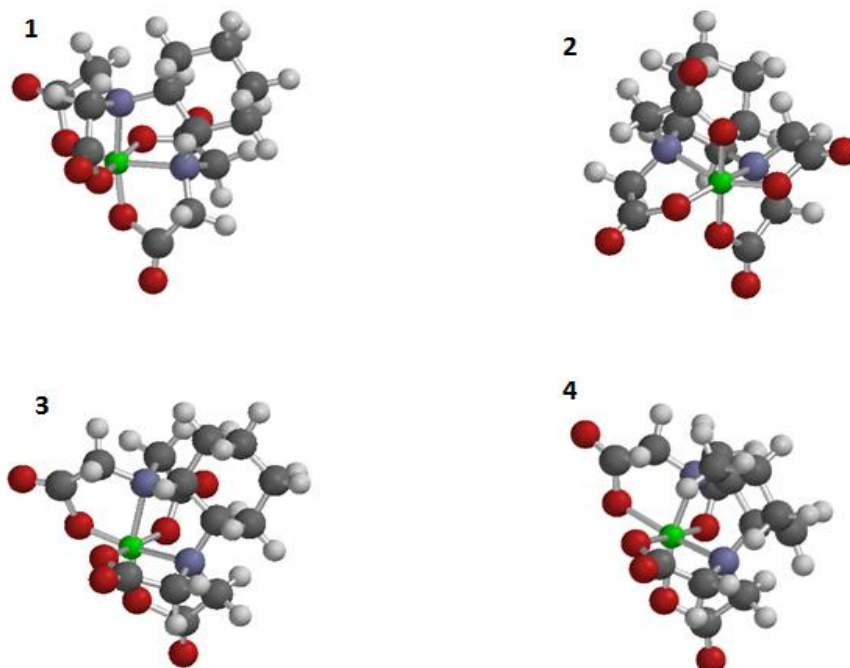


Figura 7. Estruturas otimizadas dos complexos $[\text{Cr}(\text{DCTA})]$ na proporção metal:ligante (1:1), ● cromo, ● carbono, ● oxigênio, ● nitrogênio, ● hidrogênio

Foi observado que os complexos **1**, **3** e **4**, embora, tenham sido modelados com formas diferentes quanto à disposição espacial dos quatro átomos de oxigênio e os dois de nitrogênio ligados ao cromo (o modelo **1** apresentava os dois nitrogênios na posição cis axial /equatorial; no modelo **3**, esses átomos se encontravam na posição trans axial; e o **4** na posição trans equatorial), após a otimização da geometria, notou-se que as três estruturas se tornaram bem semelhantes (Figura 7). Destaca-se a analogia entre os modelos **1** e **3** (Figura 8), ambos possuem a mesma disposição atômica,

porém, não são sobreponíveis, sendo um a imagem especular do outro, constituindo assim, um par de enantiômeros. Essa possibilidade também pode ser verificada quanto ao aspecto energético dos orbitais HOMO e LUMO (Tabela 5).

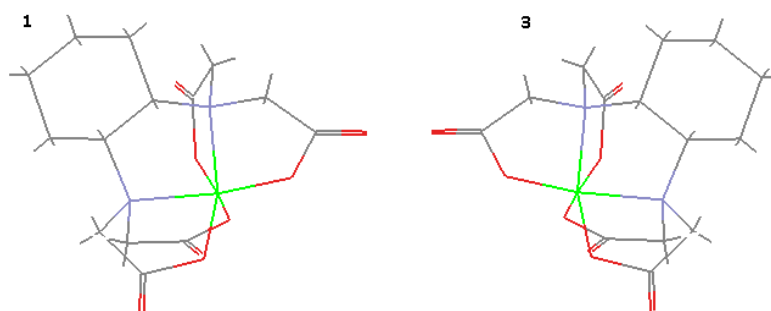


Figura 8. Estruturas otimizadas dos complexos **1** e **3** de [Cr(DCTA)] na proporção 1:1 (metal:ligante) – par de enantiômeros

O modelo **4** por sua vez, tem sua estrutura muito semelhante ao **3**, a diferença está na orientação do anel de ciclohexano (Figura 9).

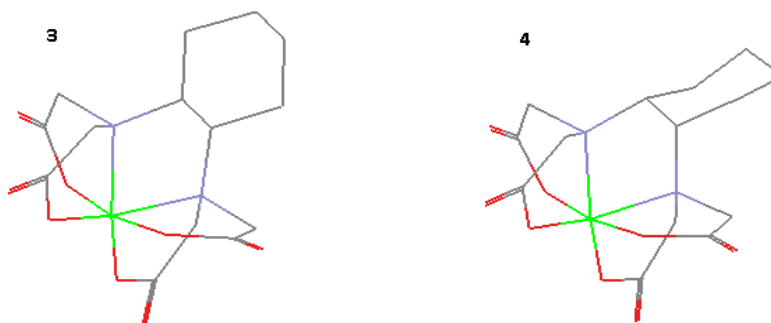


Figura 9. Estruturas otimizadas dos complexos **3** e **4** de [Cr(DCTA)] na proporção 1:1 (metal:ligante)

Outra observação que chama atenção, são os valores das energias dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO e a diferença entre eles (ΔE), Tabela 5. O complexo **2** apresenta o menor valor para energia do HOMO (-18,58 eV) e o maior valor de ΔE (7,98 eV), mostrando ser o de menor tendência quanto a

doação de elétrons e o de menor reatividade química, portanto, possivelmente o mais estável do grupo.

Tabela 5. Resultados e dados após a minimização de energia das estruturas de [Cr(DCTA)]

Complexo [Cr(DCTA)]	E_{HOMO} (ev)	E_{LUMO} (ev)	ΔE (ev)	Carga
1	-18,415	-10,579	7,836	+2
2	-18,584	-10,608	7,976	+2
3	-18,411	-10,578	7,833	+2
4	-18,250	-10,566	7,684	+2

(ev) eletrônvolt

5.1.3 Complexos de cromo (VI) formados com DTPA

O ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) foi o ligante que proporcionou o maior número de estruturas quando modelado sua complexação com o cromo (VI). Devido ao número de sítios de coordenação, três grupamentos amina e cinco carboxílicos, foram desenvolvidas dezesseis estruturas diferentes. Ressaltando que, como foi considerado apenas o número de coordenação 6, sempre dois dos átomos ligantes ficaram fora da esfera de coordenação, e ainda, em algumas estruturas, a carga total do complexo sofreu variação (Tabela 6). Abaixo, Figura 10, estão representadas as estruturas já otimizadas.

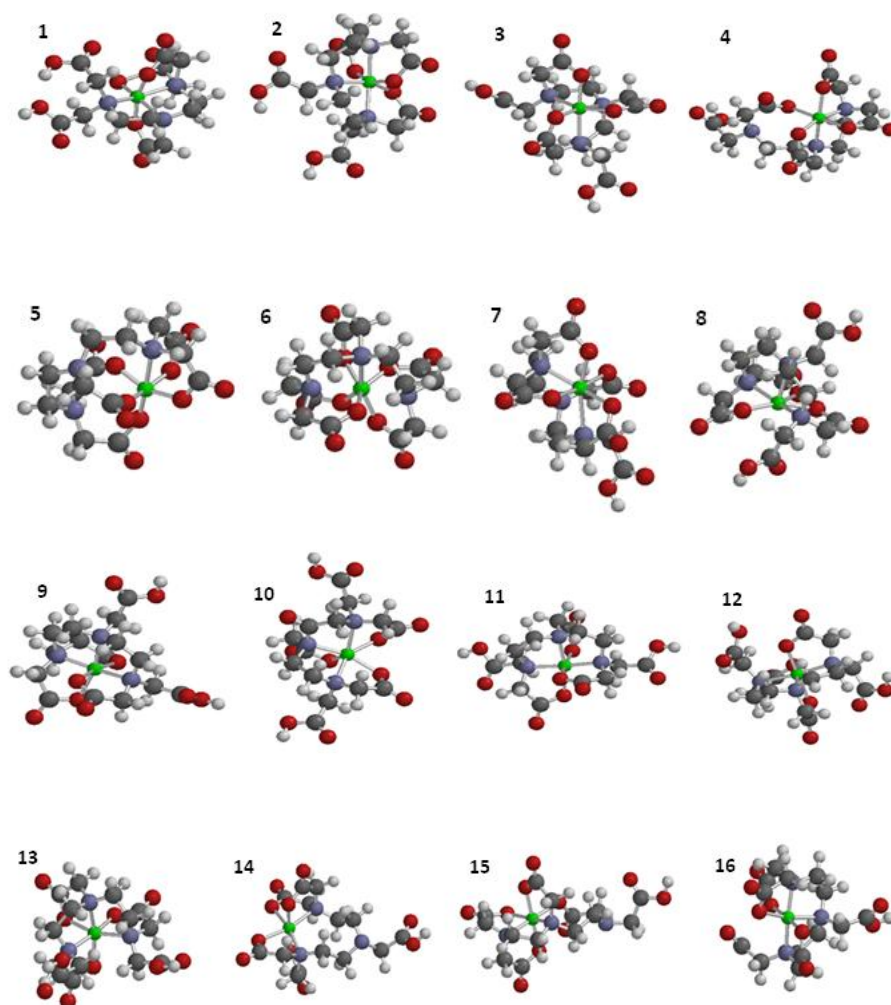


Figura 10. Estruturas otimizadas dos complexos [Cr(DTPA)] na proporção metal: ligante (1:1), ● cromo, ● carbono, ● oxigênio, ● nitrogênio, ● hidrogênio

Na Tabela 6 estão apresentados dados e resultados obtidos após a otimização da geometria dos complexos de [Cr(DTPA)].

Tabela 6. Resultados após a minimização de energia das estruturas dos complexos de [Cr(DTPA)]

Complexo [Cr(DTPA)]	E_{HOMO} (ev)	E_{LUMO} (ev)	ΔE (ev)	Carga
1	-19,54	-13,02	6,52	+3
2	-17,80	-9,67	8,13	+3*
3	-19,47	-11,89	6,58	+3**
4	-16,70	-8,30	8,40	+2
5	-13,10	-5,79	7,31	+1
6	-14,17	-5,38	8,79	+1
7	-16,37	-8,30	8,07	+2
8	-19,49	-12,20	7,29	+3*
9	-18,87	-10,85	8,02	+3*
10	-20,15	-12,68	7,47	+3**
11	-19,52	-11,42	8,10	+3**
12	-19,53	-11,39	8,14	+3**
13	-20,26	-13,19	7,07	+3**
14	-15,60	-8,38	7,22	+2*
15	-17,13	-8,54	8,59	+2
16	-20,21	-13,23	6,98	+3*

(ev) eletrovolt

A geometria para os complexos com número de coordenação 6 é, em geral, octaédrica, podendo sofrer distorções em função de forças nas vizinhanças (efeitos estéricos) ou por efeitos eletrônicos no íon metálico.

Analisando a geometria dos complexos **6**, **8** e **10**, verificou-se que, houve uma distorção espacial bem destoante dos demais (Figura 11), fugindo

da característica de um octaedro, mesmo um distorcido. Entretanto, analisando os resultados da Tabela 6, não foi percebida nenhuma relação energética ou de reatividade química entre essas três estruturas. Porém, entre todas os modelos analisados, o complexo **6** destaca-se como o que possui maior valor de energia para o orbital LUMO e maior valor de ΔE (LUMO-HOMO), mostrando ser aquele que tem menor capacidade para receber elétrons e, possivelmente, o de menor reatividade química.

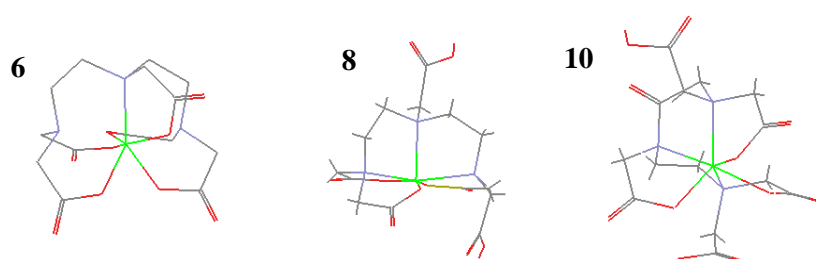


Figura 11. Estruturas otimizadas dos modelos **6**, **8** e **10** dos complexos de [Cr(DTPA)]

Outra observação, foi em relação aos dois complexos de carga relativa +1, modelos **5** e **6**. São os únicos que possuem cinco átomos de oxigênio coordenados com o cromo. A diferença entre eles é que, enquanto o primeiro foi modelado com o átomo de nitrogênio central do DTPA na posição axial (para cima) do complexo, no segundo, esse mesmo átomo não participa da coordenação com o cromo, como mostra a Figura 12. Nesse caso, os resultados dos cálculos mostram que há uma relação energética e de reatividade química. São essas estruturas que possuem os maiores valores para a energia do orbital LUMO (-5,79 e -5,38 kcal.mol⁻¹ respectivamente), logo, menor capacidade para receber elétrons. Possivelmente, essas estruturas têm uma boa estabilidade e maior capacidade para se formarem. Uma justificativa pertinente para esse fato seria a preferência em que o cromo tem em coordenar-se primeiramente com os átomos de oxigênio, pois, este é mais eletronegativo do que o nitrogênio. Outra característica favorável, está no arranjo geométrico, principalmente quanto ao composto **6**,

que apresenta um total de seis ciclos de oito átomos, resultando numa estrutura com menor tensão angular nas ligações, menor área ($351,41 \text{ \AA}^2$) e consequentemente maior facilidade para o DTPA complexar o cromo.

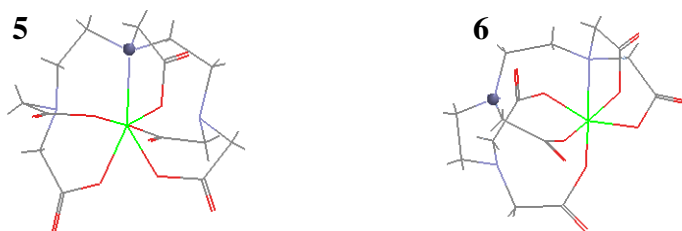


Figura 12. Estruturas otimizadas dos modelos **5** e **6** dos complexos de $[\text{Cr}(\text{DTPA})]$ ● = átomo de nitrogênio central do ligante DTPA.

5.1.3.1 Complexos Cr-DTPA com número de coordenação 7 e 8

Embora o DTPA seja um ligante octadentado, não foi encontrado na literatura trabalhos relatando a ocorrência de complexo Cr-DTPA com número de coordenação (NC) acima de 6. Entretanto, o complexo Gd-DTPA com NC igual a 8 é estudado com frequência (Palinkas et al., 2011). Diante disso, considerando que quanto maior o número de átomos doadores do agente quelante, mais estável será o complexo (Atkins & Jones, 2001), e pensando na possível formação, foi também investigada uma estrutura Cr-DTPA com NC igual a 8, além de duas com NC igual a 7 (Figura 13).

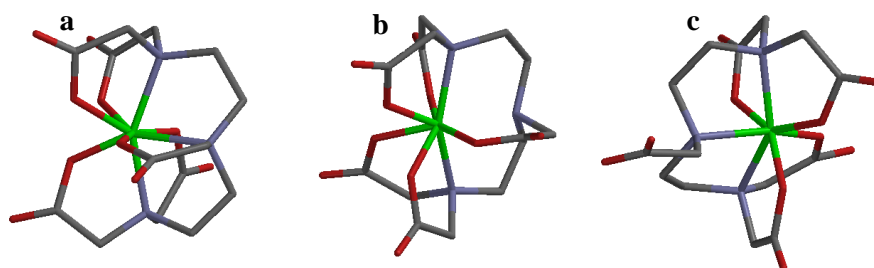


Figura 13. Estruturas otimizadas dos complexos $[\text{Cr}(\text{DTPA})]$ com NC 8 (**a**) e NC 7 (**b** e **c**)

As estruturas dos complexos de NC 7 (**b** e **c**) diferem em uma ligação. Enquanto que na estrutura **b** o átomo de nitrogênio central do ligante DTPA não foi coordenado, na **c** este mesmo átomo substitui um oxigênio e passa a estabelecer a respectiva ligação com o cromo. A tabela 7 mostra os resultados obtidos após a minimização de energia das estruturas.

Tabela 7. Resultados após a minimização de energia das estruturas dos complexos de [Cr(DTPA)] com NC 8 e 7

Complexo [Cr(DTPA)]	E_{HOMO} (ev)	E_{LUMO} (ev)	ΔE (ev)	Carga
a	-13,86	-5,89	4,97	+1
b	-13,86	-5,89	4,97	+1
c	-17,89	-9,82	8,07	+2

(ev) eletrovolt

Conforme Tabela 7, os complexos **a** e **b** apresentam iguais valores de energia para os orbitais de fronteira. Possivelmente esse fato se deve a igualdade do número de átomos de oxigênio coordenados (5) com a mesma disposição. Assim como no grupo dos isômeros do [Cr(DTPA)] com NC 6 e o grupo de [Cr(NTA)₂] (Tabelas 6 e 10), as estruturas que possuem cinco átomos de oxigênio coordenados apresentam um maior valor de energia para o orbital LUMO (menor tendência em receber elétrons). Dentro deste contexto, observa-se que a energia do orbital LUMO aumenta consideravelmente quando aumenta uma coordenação com o oxigênio. Deduz-se então que, a maior ou menor capacidade para doar elétrons está relacionada com o número dessas ligações.

5.1.4 Complexos de cromo (VI) formados com EDTA

O ligante EDTA é hexadentado e os átomos responsáveis por coordenar com o cromo são quatro oxigênios dos grupamentos carboxílicos e dois nitrogênios dos grupamentos amina, com isso foi possível modelar três estruturas diferentes como mostra a Figura 14.

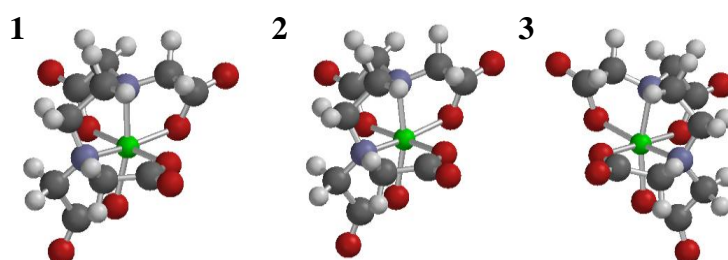


Figura 14. Estruturas otimizadas dos modelos 1, 2 e 3 dos complexos de [Cr(EDTA)] na proporção 1:1, ● cromo, ● carbono, ● oxigênio, ● nitrogênio, ● hidrogênio

As três estruturas do complexo [Cr(EDTA)] foram modeladas de maneira que a posição relativa dos dois átomos de nitrogênios caracterizava a diferença entre elas. Após a otimização da geometria verificou-se que a estrutura do modelo 1 converteu-se numa estrutura semelhante ao modelo 2, e a estrutura 3 converteu-se numa forma semelhante à imagem especular da estrutura do modelo 2. Em outras palavras, dos três modelos propostos, possivelmente só existem dois, que constituem um par de enantiômeros como mostra a Figura 15. Essa conclusão também é respaldada pela análise dos resultados da Tabela 8.

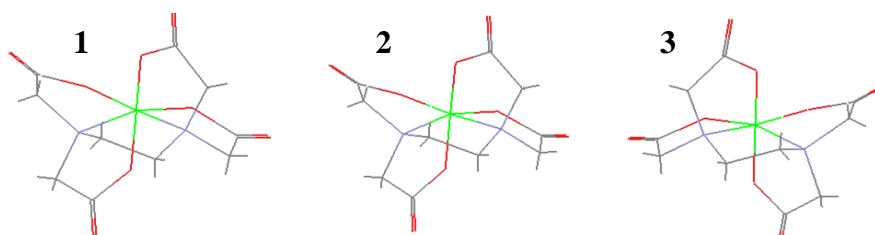


Figura 15. Estruturas otimizadas dos modelos 1, 2 e 3 dos complexos de [Cr(EDTA)] na proporção 1:1.

Tabela 8. Resultados após a minimização de energia das estruturas dos complexos de [Cr(EDTA)]

Complexo [Cr(EDTA)]	E_{HOMO} (ev)	E_{LUMO} (ev)	ΔE (ev)	Carga
1	-19,13	-10,77	8,36	+2
2	-19,13	-10,77	8,36	+2
3	-19,13	-10,77	8,36	+2

(ev) eletrovolt

5.1.5 Complexos de cromo (VI) formados com NTA (1x1)

O ligante Ácido nitriloacético (NTA) é tetradentado, apresentando três átomos de oxigênio dos grupos carboxílicos e um nitrogênio amínico como átomos responsáveis pela coordenação com o cromo. Usando água para completar as seis valências, e alternando suas posições de ligação, bem como, a posição do nitrogênio, foi possível modelar seis estruturas diferentes. Entretanto, a otimização da geometria revelou, aparentemente, apenas três modelos distintos (Figura 16).

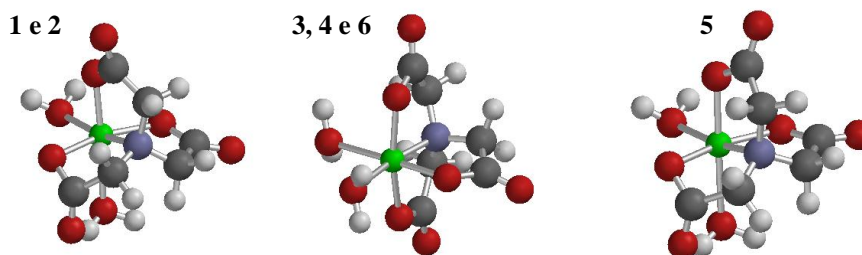


Figura 16. Estruturas otimizadas dos modelos dos complexos de [Cr(NTA)(H₂O)₂] na proporção 1:1 metal-ligante, ● cromo, ● carbono, ● oxigênio, ● nitrogênio, ● hidrogênio

A semelhança geométrica das estruturas 1 e 2, e 3, 4 e 5, também foi confirmada pelos resultados da minimização de energia mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados após a minimização de energia das estruturas dos complexos de $[\text{Cr}(\text{NTA})(\text{H}_2\text{O})_2]$

Complexo $[\text{Cr}(\text{NTA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	E_{HOMO} (ev)	E_{LUMO} (ev)	ΔE (ev)	Carga
1	-21,74	-13,86	7,88	+3
2	-21,74	-13,86	7,88	+3
3	-19,78	-12,93	6,85	+3
4	-19,79	-12,93	6,86	+3
5	-21,56	-12,01	9,55	+3
6	-19,79	-12,93	6,86	+3

(ev) eletrovolt

Comparando os resultados da tabela 9, observa-se que o complexo **1** (e **2**) apresenta os menores valores para os orbitais HOMO e LUMO, -21,74 e -13,86 kcal.mol⁻¹ respectivamente. Isso significa a menor capacidade para doar elétrons e, em contrapartida, a maior capacidade para recebê-los.

5.1.6 Complexos de cromo (VI) formados com NTA (2x1)

Na modelagem das estruturas com proporção metal-ligante 1:2, foi possível desenvolver um número maior de estruturas investigadas (9), como mostra a Figura 17.

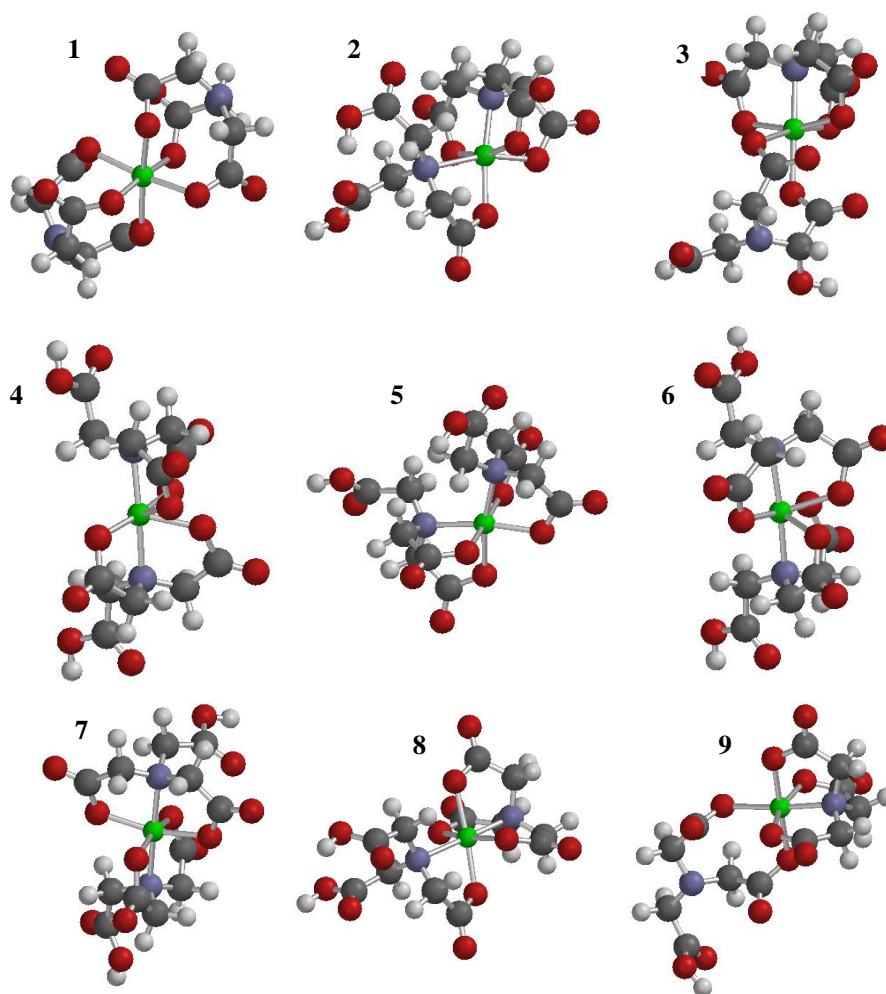


Figura 17. Estruturas otimizadas dos modelos dos complexos de $[\text{Cr}(\text{NTA})_2]$ na proporção 1:2 metal-ligante, ● cromo, ● carbono, ● oxigênio, ● nitrogênio, ● hidrogênio

Tabela 10. Resultados após a minimização de energia das estruturas dos complexos de $[\text{Cr}(\text{NTA})_2]$.

Complexo [Cr(NTA)₂]	E_{HOMO} (ev)	E_{LUMO} (ev)	ΔE (ev)	Carga
1	-10,18	-2,20	7,98	0
2	-17,08	-9,42	7,66	+2
3	-14,10	-5,80	8,30	+1
4	-18,00	-10,71	7,29	+2
5	-16,90	-8,25	8,65	+2
6	-17,48	-9,66	7,82	+2
7	-16,73	-8,26	8,47	+2
8	-17,62	-10,11	7,51	+2
9	-13,79	-5,52	8,27	+1

(ev) eletrônvolt

Conforme resultados da Tabela 10, a estrutura **1** destaca-se por apresentar o maior valor de energia para o orbital LUMO (-2,2 ev), mostrando ser aquele complexo com menor capacidade para receber elétrons. Novamente, a justificativa de que é o único que as seis coordenações ocorrem apenas com átomos de oxigênio, logo, sua carga é a menor (zero).

5.1.7 Complexo de cromo (VI) formado com oxalato $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ (1:3)

Foi possível modelar apenas uma estrutura na relação 1:3 cromo-oxalato (Figura 18).

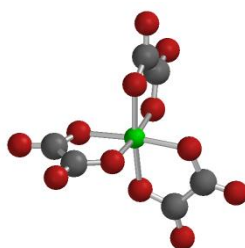


Figura 18. Estrutura otimizada do modelos 1 do complexo de $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ na proporção 1:3 metal-ligante, ● cromo, ● carbono, ● oxigênio

Tabela 11. Resultados após a minimização de energia da estrutura do complexo de $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$

Complexo $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	E_{HOMO} (ev)	E_{LUMO} (ev)	ΔE (ev)	Carga
1	-12,08	-3,45	8,63	0

(ev) eletrovolt

Conforme Tabela 11, o valor relativamente alto para a variação de energia dos orbitais de fronteira ($\Delta E = -3,45$ ev) revela que o arranjo proposto possui baixa reatividade química, sendo favorável para formação do complexo. Da mesma forma, o valor alto de energia do orbital LUMO ($-3,45$ ev), indica baixa capacidade de receber elétrons, o que era de se esperar, pois possui um total de doze átomos de oxigênio e as seis coordenações feitas com esse elemento.

5.2 Cálculos de energia livre

Após o processo de exportação de todos os arquivos das estruturas para o programa GAUSSIAN 09, conforme mencionado na seção metodologia, os cálculos de frequência vibracionais de todas as espécies (no estado gasoso e com solvente implícito) foram realizados. Desta forma, foi

possível obter a energia livre de Gibbs total de cada espécie conforme Equação 11 e mostrado nas Tabelas 12 e 13.

$$G_{\text{tot}} = \sum_{E,T,G} + E_{\text{corr}(G)} + E_{\text{ZPE}} \quad (11)$$

Em que:

G_{tot} = Energia livre de Gibbs total

$\sum_{E,T,G}$ = Soma das energias eletrônica, térmica e livre de Gibbs

$E_{\text{corr}(G)}$ = Correção para a energia livre de Gibbs

E_{ZPE} = correção para o ponto-zero

Tabela 12. Propriedades termodinâmicas dos reagentes da reação em kcal.mol⁻¹

(continua)

Espécie	$\sum_{E,T,G}$	$E_{\text{corr}(G)}$	E_{ZPE}	G_{tot}
EDTA⁻⁴/gas	-689,45	0,11	0,14	-689,20
EDTA⁻⁴/aq	-689,93	0,11	0,14	-689,68
DCTA⁻⁴/gas	-786,26	0,13	0,16	-785,97
DCTA⁻⁴/aq	-787,47	0,11	0,16	-787,20
H₂DTPA⁻³/gas	-916,65	0,07	0,10	-916,47
H₂DTPA⁻³/aq	-916,95	0,19	0,22	-916,55
H₂DTPA^{-3*}/gas	-916,92	0,19	0,22	-916,51
H₂DTPA^{-3*}/aq	-917,10	0,18	0,22	-916,70
H₂DTPA^{-3**}/gas	-916,74	0,09	0,11	-916,54
H₂DTPA^{-3**}/aq	-916,91	0,14	0,17	-916,59
HDTPA⁻⁴/gas	-916,43	0,18	0,21	-916,04
HDTPA⁻⁴/aq	-916,82	0,17	0,21	-916,44

Tabela 12. Propriedades termodinâmicas dos reagentes da reação em kcal.mol⁻¹ (continuação)

Espécie	$\Sigma_{E,T,G}$	$E_{\text{corr}(G)}$	E_{ZPE}	G_{tot}
HDTPA^{-4*}/gas	-916,43	0,18	0,21	-916,04
HDTPA^{-4*}/aq	-916,69	0,18	0,21	-916,30
HDTPA⁻⁵/gas	-915,89	0,17	0,20	-915,51
HDTPA⁻⁵/aq	-916,54	0,17	0,20	-916,17
NTA⁻³/gas	-462,99	0,06	0,08	-462,86
NTA⁻³/aq	-463,31	0,05	0,08	-463,19
NTA⁻²/gas	-463,51	0,06	0,09	-463,36
NTA⁻²/aq	-463,61	0,06	0,08	-463,46
NTA⁻¹/gas	-463,90	0,07	0,09	-463,74
NTA⁻¹/aq	-463,89	0,07	0,09	-463,73
C₂O₂⁻²/gas	-236,51	0,00	0,01	-236,50
C₂O₂⁻²/aq	-236,69	0,00	0,01	-236,68
Colágeno/gas	-872,98	0,10	0,13	-872,75
Colágeno/aq	-873,27	0,17	0,20	-872,90
H₂O/gas	-47,93	0,00	0,01	-47,91
H₂O/aq	-47,93	0,00	0,01	-47,91
Cr⁺⁶/gas	-47,66	-0,01	0,00	-47,67
Cr⁺⁶/aq	-51,22	-0,01	0,00	-51,22

Tabela 13. Propriedades termodinâmicas dos produtos da reação kcal.mol⁻¹.
(continua)

Complexo	$\sum_{E,T,G}$	$E_{\text{corr}(G)}$	E_{ZPE}	G_{tot}
[Cr(EDTA)]/gas (1)	-899,00	0,10	0,12	-898,77
[Cr(EDTA)]/aq (1)	-901,24	0,17	0,19	-900,88
[Cr(EDTA)]/gas (2)	-899,14	0,12	0,14	-898,88
[Cr(EDTA)]/aq (2)	-901,24	0,15	0,18	-900,91
[Cr(EDTA)]/gas (3)	-899,91	0,13	0,15	-899,64
[Cr(EDTA)]/aq (3)	-901,22	0,15	0,17	-900,89
[Cr(DCTA)]/gas (1)	-996,13	0,22	0,24	-995,68
[Cr(DCTA)]/aq (1)	-996,67	0,18	0,20	-996,29
[Cr(DCTA)]/gas (2)	-999,15	0,23	0,25	-998,67
[Cr(DCTA)]/aq (2)	-999,70	0,23	0,25	-999,21
[Cr(DCTA)]/gas (3)	-996,12	0,22	0,24	-995,67
[Cr(DCTA)]/aq (3)	-996,69	0,18	0,20	-996,31
[Cr(DCTA)]/gas (4)	-988,99	0,17	0,19	-988,64
[Cr(DCTA)]/aq (4)	-993,10	0,19	0,22	-992,68
[Cr(H ₂ DTPA)]/gas (1)	-1129,66	0,20	0,22	-1129,24
[Cr(H ₂ DTPA)]/aq (1)	-1130,47	0,30	0,32	-1129,84
[Cr(H ₂ DTPA*)]/gas (2)	-1116,40	0,02	0,04	-1116,35
[Cr(H ₂ DTPA*)]/aq (2)	-1120,92	0,20	0,22	-1120,50
[Cr(H ₂ DTPA**)]/gas (3)	-1118,43	0,22	0,24	-1117,98
[Cr(H ₂ DTPA**)]/aq (3)	-1124,80	0,04	0,06	-1124,70
[Cr(HDTPA)]/gas (4)	-1123,07	0,17	0,19	-1122,71
[Cr(HDTPA)]/aq (4)	-1123,69	0,18	0,20	-1123,31
[Cr(DTPA)]/gas (5)	-1127,90	0,16	0,18	-1127,56

Tabela 13. Propriedades termodinâmicas dos produtos da reação kcal.mol⁻¹.
(continuação)

Complexo	$\sum_{E,T,G}$	$E_{\text{corr}(G)}$	E_{ZPE}	G_{tot}
[Cr(DTPA)]/aq (5)	-1130,10	0,17	0,20	-1129,73
[Cr(DTPA)]/gas (6)	-1127,54	0,22	0,25	-1127,07
[Cr(DTPA)]/aq (6)	-1127,75	0,25	0,27	-1127,24
[Cr(HDTPA)]/gas (7)	-1116,31	0,11	0,13	-1116,07
[Cr(HDTPA)]/aq (7)	-1121,72	0,16	0,18	-1121,38
[Cr(H ₂ DTPA*)]/gas (8)	-1106,91	0,10	0,13	-1106,68
[Cr(H ₂ DTPA*)]/aq (8)	-1128,27	0,25	0,27	-1127,75
[Cr(H ₂ DTPA*)]/gas (9)	-1117,72	0,02	0,05	-1117,65
[Cr(H ₂ DTPA*)]/aq (9)	-1118,61	0,13	0,16	-1118,32
[Cr(H ₂ DTPA**)]/gas (10)	-1126,22	0,25	0,27	-1125,70
[Cr(H ₂ DTPA**)]/aq (10)	-1129,77	0,29	0,32	-1129,16
[Cr(H ₂ DTPA**)]/gas (11)	-1124,88	0,11	0,13	-1124,65
[Cr(H ₂ DTPA**)]/aq (11)	-1124,91	0,19	0,22	-1124,51
[Cr(H ₂ DTPA**)]/gas (12)	-1110,60	0,01	0,03	-1110,56
[Cr(H ₂ DTPA**)]/aq (12)	-1123,72	0,21	0,23	-1123,28
[Cr(H ₂ DTPA**)]/gas (13)	-1126,61	0,23	0,25	-1126,13
[Cr(H ₂ DTPA**)]/aq (13)	-1130,56	0,30	0,32	-1129,94
[Cr(HDTPA*)]/gas (14)	-1114,24	0,08	0,10	-1114,06
[Cr(HDTPA*)]/aq (14)	-1118,73	0,16	0,18	-1118,40
[Cr(HDTPA)]/gas (15)	-1088,70	0,07	0,09	-1088,55
[Cr(HDTPA)]/aq (15)	-1126,25	0,23	0,26	-1125,76
[Cr(H ₂ DTPA*)]/gas (16)	-1130,50	0,23	0,25	-1130,01
[Cr(H ₂ DTPA*)]/aq (16)	-1130,24	0,28	0,30	-1129,66

Tabela 13. Propriedades termodinâmicas dos produtos da reação kcal.mol⁻¹.
(continuação)

Complexo	$\sum_{E,T,G}$	$E_{\text{corr}(G)}$	E_{ZPE}	G_{tot}
[Cr(NTA)(H ₂ O) ₂]/gas (1)	-764,77	0,09	0,11	-764,57
[Cr(NTA)(H ₂ O) ₂]/aq (1)	-763,25	0,09	0,11	-763,04
[Cr(NTA)(H ₂ O) ₂]/gas (2)	-764,79	0,09	0,11	-764,59
[Cr(NTA)(H ₂ O) ₂]/aq (2)	-763,23	0,09	0,11	-763,03
[Cr(NTA)(H ₂ O) ₂]/gas (3)	-760,79	0,04	0,06	-760,70
[Cr(NTA)(H ₂ O) ₂]/aq (3)	-760,04	0,06	0,08	-759,90
[Cr(NTA)(H ₂ O) ₂]/gas (4)	-759,36	0,04	0,06	-759,27
[Cr(NTA)(H ₂ O) ₂]/aq (4)	-759,81	0,06	0,09	-759,66
[Cr(NTA)(H ₂ O) ₂]/gas (5)	-759,71	0,03	0,05	-759,63
[Cr(NTA)(H ₂ O) ₂]/aq (5)	-759,97	0,07	0,09	-759,81
[Cr(NTA)(H ₂ O) ₂]/gas (6)	-759,66	0,03	0,05	-759,57
[Cr(NTA)(H ₂ O) ₂]/aq (6)	-759,83	0,06	0,08	-759,68
[Cr(NTA) ₂]/gas (1)	-1130,03	0,08	0,11	-1129,84
[Cr(NTA) ₂]/aq (1)	-1133,73	0,12	0,14	-1133,47
[Cr(H ₂ NTA)(NTA)]/gas (2)	-1136,32	0,18	0,20	-1135,94
[Cr(H ₂ NTA)(NTA)]/aq (2)	-1136,30	0,15	0,18	-1135,97
[Cr(HNTA)(NTA)]/gas (3)	-1131,41	0,09	0,11	-1131,21
[Cr(HNTA)(NTA)]/aq (3)	-1134,60	0,15	0,17	-1134,28
[Cr(HNTA) ₂]/gas (4)	-1130,70	0,00	0,02	-1130,68
[Cr(HNTA) ₂]/aq (4)	-1135,20	0,10	0,12	-1134,98
[Cr(HNTA) ₂]/gas (5)	-1135,93	0,09	0,11	-1135,73
[Cr(HNTA) ₂]/aq (5)	-1133,06	0,17	0,19	-1132,70
[Cr(HNTA) ₂]/gas (6)	-1128,17	0,12	0,14	-1127,92

Tabela 13. Propriedades termodinâmicas dos produtos da reação kcal.mol⁻¹.
(conclusão)

Complexo	$\sum_{E,T,G}$	$E_{\text{corr}(G)}$	E_{ZPE}	G_{tot}
[Cr(HNTA) ₂]/aq (6)	-1132,46	0,12	0,14	-1132,19
[Cr(HNTA) ₂]/gas (7)	-1131,50	0,12	0,15	-1131,24
[Cr(HNTA) ₂]/aq (7)	-1131,17	0,08	0,10	-1130,99
[Cr(H ₂ NTA)(NTA)]/gas (8)	-1133,82	0,12	0,14	-1133,56
[Cr(H ₂ NTA)(NTA)]/aq (8)	-1131,67	0,14	0,17	-1131,37
[Cr(HNTA)(NTA)]/gas (9)	-1135,82	0,13	0,15	-1135,53
[Cr(HNTA)(NTA)]/aq (9)	-1135,87	0,14	0,17	-1135,56
[Cr(C ₂ O ₄) ₃]/gas	-915,79	0,03	0,05	-915,71
[Cr(C ₂ O ₄) ₃]/aq	-917,65	0,04	0,06	-917,56
[Cr(Colágeno)]/gas	-1163,82	0,04	0,07	-1163,70
[Cr(Colágeno)]/aq	-1162,51	0,15	0,17	-1162,19

A partir dos valores de energia livre total (E_{tot}) das espécies relacionadas nas Tabelas 12 e 13, foi possível realizar o cálculo do ciclo termodinâmico, encontrar a variação da energia livre para cada reação de complexação em solução ($\Delta G_{\text{(aq)}}$) e a respectiva variação de energia livre relativa no grupo ($\Delta \Delta G_{\text{(aq)}}$), como mostra a Tabela 14.

Tabela 14. Valores da energia livre da reação de complexação em solução ($\Delta G_{(aq)}$) e ($\Delta\Delta G_{(aq)}$) em kcal.mol^{-1} no grupo.

(continua)

Complexo	Isômero	$\Delta G_{(aq)}$ kcal.mol^{-1}	$\Delta\Delta G_{(aq)}$ kcal.mol^{-1}
[Cr(EDTA)]	1	-321,87	0,88
	2	-322,01	0,74
	3	-322,75	0,00
[Cr(DCTA)]	1	-319,90	5,91
	2	-325,81	0,00
	3	-319,91	5,90
	4	-309,26	16,56
[Cr(DTPA)]	1	-327,16	0,40
	2	-304,71	22,84
	3	-322,17	8,58
	4	-314,64	12,92
	5	-326,71	0,84
	6	-323,73	3,83
	7	-306,07	21,49
	8	-302,31	25,24
	9	-303,86	23,70
	10	-322,83	4,72
	11	-317,12	10,44
	12	-301,81	25,75
	13	-324,04	3,51
	14	-301,23	26,33
	15	-282,93	44,63
	16	-327,56	0,00
[Cr(NTA)(H ₂ O) ₂]	1	-311,02	0,00
	2	-311,01	0,01
	3	-304,00	7,02
	4	-302,33	8,69

Tabela 14. Valores da energia livre da reação de complexação em solução ($\Delta G_{(aq)}$) e ($\Delta\Delta G_{(aq)}$) em kcal.mol⁻¹ no grupo. (continuação)

Complexo	Isômero	$\Delta G_{(aq)}$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta\Delta G_{(aq)}$ kcal.mol ⁻¹
[Cr(NTA)(H ₂ O) ₂]	5	-302,84	8,18
	6	-302,66	8,36
[Cr(NTA) ₂]	1	-312,32	7,19
	2	-319,51	0,00
	3	-313,72	5,79
	4	-313,12	6,38
	5	-315,89	3,62
	6	-307,57	11,93
	7	-309,69	9,81
	8	-312,52	6,98
	9	-319,33	0,18
[Cr(C ₂ O ₄) ₃]	-	-314,84	-
[Cr(Proteína)]	-	-289,70	-

Os resultados dos complexos de número de coordenação (NC) 7 e 8 não foram mostrados nas tabelas 13 e 14, estes se encontram no Apêndice 1. A partir da Tabela 14, destacou-se o isômero mais estável de cada grupo de ligante, e em seguida, calculou-se a variação de energia livre de Gibbs relativa ($\Delta\Delta G$) entre eles, como mostra a Tabela 15.

O cálculo da variação de energia livre de Gibbs relativa ($\Delta\Delta G$) foi realizado tendo como referência o ΔG do isômero de menor energia (ΔG_1). Sendo assim, o $\Delta\Delta G$ é encontrado fazendo a diferença entre a variação de energia livre de Gibbs de um isômero qualquer (ΔG_2) e a variação de energia livre de Gibbs do isômero de menor energia (ΔG_1), conforme equação 12:

$$\Delta\Delta G = \Delta G_2 - \Delta G_1 \quad (12)$$

Desta forma, é possível verificar de maneira mais clara a diferença energética entre os complexos.

Tabela 15. Isômeros mais estáveis de cada grupo de ligante e a respectiva variação da energia livre de Gibbs relativa para a reação de complexação em solução ($\Delta\Delta G_{(aq)}$).

Complexo	Isômero	$\Delta G_{(aq)}$ (kcal.mol ⁻¹)	$\Delta\Delta G_{(aq)}$ (kcal.mol ⁻¹)
[Cr(EDTA)]	3	-322,75	4,81
[Cr(DCTA)]	2	-325,81	1,75
[CrH ₂ DTPA]	16	-327,56	0,00
[Cr(NTA)(H ₂ O) ₂]	1	-311,02	16,54
[Cr(NTA)(H ₂ NTA)]	2	-319,51	8,05
[Cr(C ₂ O ₄) ₃]	-	-314,83	12,73
[Cr(Colágeno)]	-	-289,70	37,86

Analisando a Tabela 15, verifica-se a seguinte ordem de estabilidade: [Cr(DTPA)] > [Cr(DCTA)] > [Cr(EDTA)] > [Cr(NTA)₂] > [Cr(C₂O₄)₃] > [Cr(NTA)(H₂O)₂] > [Cr(Colágeno)]. Assim, os ligantes de todos os modelos propostos possuem maior capacidade de formarem estruturas mais estáveis com o cromo (VI) em relação à estrutura do complexo Cr-colágeno.

Um destaque especial é dado à estrutura do isômero **16** do complexo [Cr(DTPA)], mostrado na Figura 19, pois apresenta a menor variação de energia livre de Gibbs para a reação de complexação em solução aquosa, portanto, é a forma mais estável entre todas as estruturas desenvolvidas.

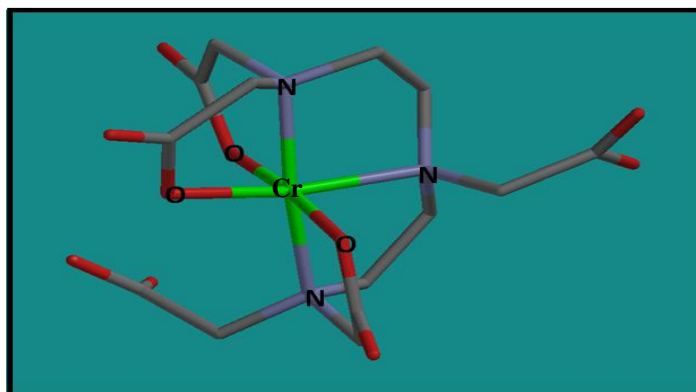


Figura 19. Estrutura otimizada do isômero **16** do complexo [Cr(DTPA)].

De acordo com a Figura 19, verifica-se que os seis átomos de coordenação caracterizam o isômero mer (meridional), já que, os três átomos ligantes de oxigênio estão dispostos como um meridiano, com dois trans um em relação ao outro e um trans em relação ao nitrogênio, por outro lado, os três átomos de nitrogênio estão num plano que corta longitudinalmente a forma octaédrica (Kanemaguire et al., 1995).

Verifica-se também, que a estrutura mencionada não representa um octaedro simétrico e perfeito, fato este, está em acordo com as distâncias das ligações calculadas entre o cromo e os átomos da esfera de coordenação (O e N), já que as mesmas apresentam comprimentos diferentes (Tabela 16). Através da referida tabela, pode-se comparar alguns valores de comprimentos de ligação, obtidos pelo cálculo teórico, com valores médios experimentais (Allen et al., 1987; Lescouezec et al., 2003; Glazunova, Boltalin e Troyanov, 2005) e perceber que a aproximação foi muito satisfatória.

Tabela 16. Comprimentos das ligações mais relevantes entre átomos do isômero **16** do complexo [Cr(DTPA)].

Ligação	Comprimento	Experimental
Cr-O	2.007, 2.029 e 2.036	2.027
Cr-N	1.982, 2.052 e 2.082	2.066
C-C	1.523, 1.540 e 1.553	1.550
C-O	1.346, 1.344 e 1.350	1.307
N-C	1.446, 1.465 e 1.477	1.478

As unidades são expressas em Ångström (Å)

5.2.1 Influência do pH na formação do complexo

Reações de complexação envolvendo metais e ligantes de ácidos aminopolicarboxílicos são muito dependentes do pH, visto que, conforme a acidez do meio reacional haverá uma maior ou menor predominância de uma espécie do ligante no equilíbrio. Em pH muito baixo, predomina a espécie não ionizada do ligante, assim, para que ocorra a reação, os íons metálicos devem ser capazes de deslocar os hidrogênios ionizáveis da molécula. Por outro lado, em soluções fortemente básicas esses hidrogênios são removidos pela reação com os íons hidróxidos. Entretanto, mesmo o ligante na sua forma aniônica, este irá “competir” com a hidroxila na complexação com o metal, sendo que muitos íons metálicos tendem a hidrolisar e precipitar como hidróxidos.

Como exemplo, a Figura 20 mostra que para a faixa de pH entre 4,5 e 7, a formação do complexo [Cr⁺³(EDTA)] é favorecida, e conforme a basicidade aumenta, a espécie é gradativamente substituída por [Cr⁺³(EDTA)(OH)], tendendo a formar o hidróxido de Cr³⁺.

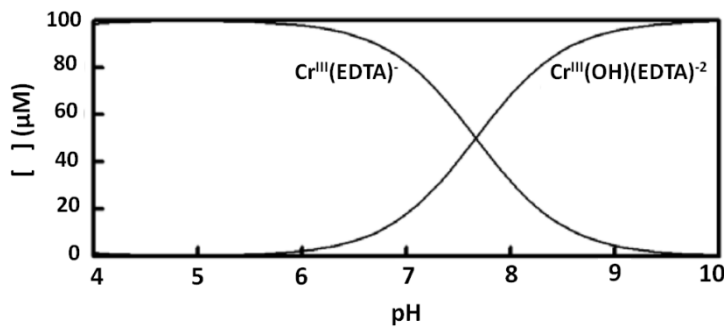


Figura 20. Influência do pH na especiação de Cr^{+3} em EDTA $100\mu\text{M}$ a 25°C
 Fonte: (Carbonaro et al.,2008).

Padaruskas e Schwedt, 1995, investigaram a cinética de formação do complexo $[\text{Cr}^{+3}(\text{DCTA})]$ obtendo resultados satisfatórios com pH ajustado em 6,5 a 60°C e excesso do agente complexante DCTA.

Quanto ao ligante DTPA, que é pentaprótico, são cinco formas aniônicas possíveis, além da neutra e das duas catiônicas (Figura 21). Teoricamente, todas podem reagir com o metal e levar ao complexo $[\text{M}-\text{H}_x\text{DTPA}]$ (com x variando de 0 a 7) e cada reação será representada por uma constante de equilíbrio diferente.

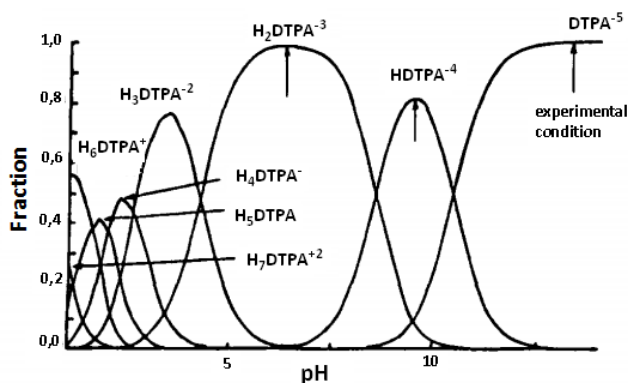


Figura 21. Especiação de DTPA em solução aquosa $0,1\text{ M}$ a 25°C .
 Fonte: Xie e Tremaine, 1999.

Das dezesseis estruturas de complexo $[\text{Cr}(\text{DTPA})]$ desenvolvidas neste trabalho, dez foram formadas utilizando a forma aniônica $\text{H}_2\text{DTPA}^{-3}$,

incluindo a estrutura de maior estabilidade (isômero **16**). Observando a Figura 21, verifica-se que, de todas as espécies possíveis do ligante DTPA, H_2DTPA^{-3} é aquela que fortemente predomina com pH em torno de 7. Considerando a proposta deste trabalho, esta ocorrência é muito interessante, já que, não seria necessária a adição de nenhuma outra substância para ajustar o pH do meio reacional (a água).

5.3 Análise dos cálculos de QTAIM

Para avaliar o caráter das ligações interatômicas, a ocorrência de ligações intramoleculares, bem como, a topologia eletrônica das estruturas dos complexos de menor energia livre de Gibbs de complexação, (Tabela 15), foram realizados cálculos *Quantum theory of atoms in molecules* (QTAIM), utilizando o programa AIMAll.

A análise topológica da densidade eletrônica pode dar informações valiosas sobre as propriedades do sistema em consideração. As propriedades de densidade eletrônica medidas no chamado ponto crítico de ligação (BCP), como a densidade eletrônica no BCP (ρ), o laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho$), a energia potencial (V_c), energia cinética (G_c) e a energia eletrônica total (H_c), são úteis para detectar e caracterizar as ligações químicas, como ligações covalentes, interações metal-ligante, ligações de hidrogênio, bem como outras interações intramolecular não-covalentes fracas (Bankiewicz, Matczak e Palusiak, 2012). Por exemplo, para ligação predominantemente covalente ρ é geralmente $> 0,20$ u.a., $\nabla^2\rho < 0$ e $H_c < 0$, enquanto que em ligações de natureza eletrostática (iônica) ρ é geralmente menor ($\sim 10^{-2}$ para ligação de hidrogênio e $\sim 10^{-3}$ para interação de Van der Walls) com $\nabla^2\rho > 0$ e H_c relativamente maior (Varadwaj et al., 2011; Cukrowski e Govender, 2010). A seguir, serão apresentadas, em tabelas, propriedades dos BCPs das interações mais relevantes que ocorrem entre átomos nos complexos mais estáveis.

5.3.1 Isômero 3 do complexo [Cr(EDTA)]

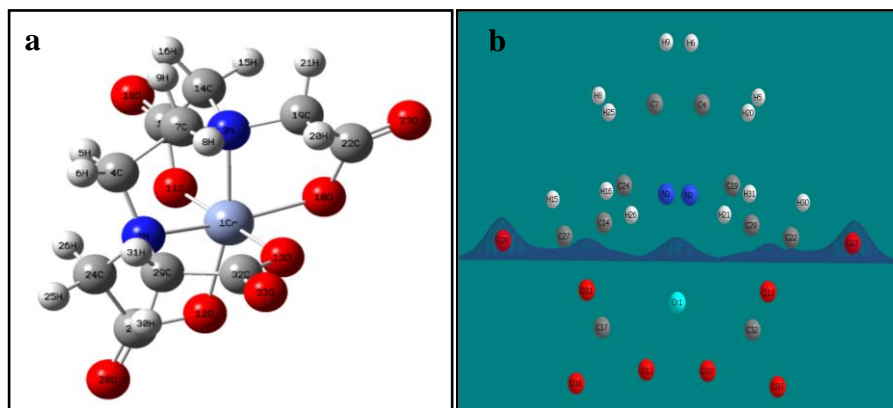


Figura 22. (a) Isômero 3 do complexo [Cr(EDTA)] e (b) respectivo mapa de relevo da densidade eletrônica.

Como mostra a Figura 22b, uma maior densidade eletrônica, representada pelo relevo topográfico, encontra-se em torno de dois núcleos dos átomos de oxigênio localizados em lados opostos da estrutura (O28 e O23). Observa-se também densidade eletrônica em torno do átomo de cromo e dos átomos de oxigênio coordenados na posição trans O11 e O13. Não foi percebida nenhuma interação intramolecular de relevância. A Tabela 17 mostra dados referentes aos BCPs das principais ligações. É possível perceber que todas as interações do cromo são de natureza eletrostática, onde os núcleos suportam toda a concentração da carga ($\nabla^2\rho > 0$ e H_c relativamente alto), em contraste, por exemplo, com os valores da ligação covalente O10 - C22.

Tabela 17. Parâmetros QTAIM obtidos pelas principais interações de átomos no isômero 3 do complexo [Cr(EDTA)].

BCP	ρ	$\nabla^2\rho$	V_c	G_c	H_c
Cr1 - N2	0.073	+0.535	-0.125	+0.129	+0.004
Cr1 - N3	0.072	+0.537	-0.124	+0.129	+0.005
Cr1 - O10	0.175	+0.649	-0.291	+0.227	-0.064
Cr1 - O11	0.122	+0.533	-0.168	+0.150	-0.018
Cr1 - O12	0.135	+0.777	-0.244	+0.219	-0.025
Cr1 - O13	0.170	+0.488	-0.245	+0.183	-0.062
O10 - C22	0.273	-0.449	-0.428	+0.158	-0.270

As propriedades são expressas em unidade atômica (u.a)

5.3.2 Isômero 2 do complexo [Cr(DCTA)]

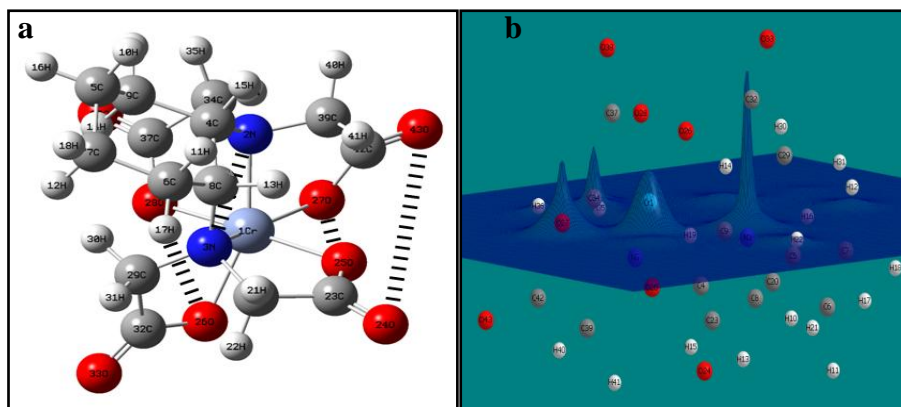


Figura 23. (a) Isômero 2 do complexo [Cr(DCTA)] e (b) respectivo mapa de relevo da densidade eletrônica.

Observando a Figura 23b verifica-se uma maior densidade eletrônica em torno dos núcleos dos átomos N3-Cr1-O27. Por conta da densidade

eletrônica elevada sobre o átomo de nitrogênio (N3), este, estabelece uma interação eletrostática com o outro nitrogênio menos denso eletronicamente (N3-N2). O átomo de oxigênio (O27) por sua vez, interage com o O25 (O27-O25). Além destas, destacam-se também as interações O26-O28 e O24-O43, ambas de natureza elétrica (Figura 23a).

A Tabela 18 mostra que, para o complexo [Cr(DCTA)], as seis interações feitas com o átomo de cromo tem forte caráter eletrostático, principalmente em relação ao oxigênio ($\nabla^2\rho > 0$ e $\rho > 0,10$). Mostra também, que nessa estrutura ocorreram interações intramolecular de caráter levemente covalente ($H_c < 0$ e $\nabla^2\rho < 0$) e de caráter eletrostático ($\rho < 0,10$ e $\nabla^2\rho > 0$). Possivelmente essas interações tornam a estrutura mais estável em relação aos outros isômeros do grupo.

Tabela 18. Parâmetros QTAIM obtidos pelas principais interações de átomos no complexo [Cr(DCTA)].

BCP	ρ	$\nabla^2\rho$	V_c	G_c	H_c
Cr1 - N2	0.096	+0.561	-0,208	+0,174	-0,034
Cr1 - N3	0.098	+0.585	-0,216	+0,181	-0,035
Cr1 - O25	0.143	+1.078	-0,380	+0,325	-0,055
Cr1 - O26	0.161	+1.156	-0,447	+0,368	-0,079
Cr1 - O28	0.146	+1.147	-0,399	+0,342	-0,057
Cr1 - O27	0.160	+1.196	-0,452	+0,375	-0,077
O24 - O43	0.001	-0.0008	-0,0007	0,0002	-0,0005
O26 - O28	0.055	+0.158	-0,077	+0,058	-0,019
N2 - N3	0.045	+0.004	-0,060	+0,030	-0,030
O25 - O27	0.055	+0.154	-0,075	+0,056	-0,019

As propriedades são expressas em unidade atômica (u.a)

5.3.3 Isômero 16 do complexo [Cr-DTPA]

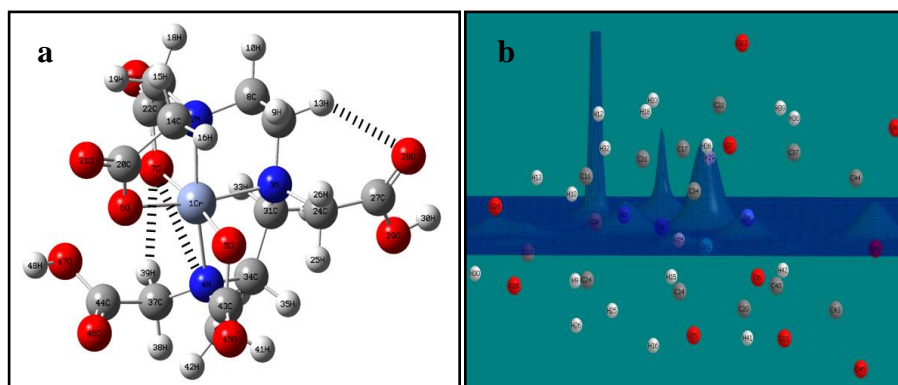


Figura 24. (a) Isômero 16 do complexo [Cr-DTPA] e (b) respectivo mapa de relevo da densidade eletrônica.

Analisando o mapa de relevo (Figura 24b), observa-se uma maior concentração de densidade eletrônica em torno do núcleo do átomo de cromo. Além dos três átomos de nitrogênio, verifica-se também, nas extremidades opostas, que os dois núcleos de átomos de oxigênios pertencentes aos grupos carboxílicos, possuem densidade eletrônica considerada.

Conforme dados da Tabela 19 e representadas na Figura 24a, além do caráter eletrostático das ligações entre cromo e os átomos coordenados de oxigênio e nitrogênio, foi constatado também a presença de duas ligações de hidrogênio intramolecular (O7-H39 e H13-O28) e ainda a interação com característica de ligação de hidrogênio (O7-N4), pois os BCPs possuem propriedades típicas de interações de camada fechada, onde o valor da densidade eletrônica (ρ) é relativamente baixo ($\sim 10^{-2}$) e o laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho > 0$, condição para a existência da ligação de hidrogênio (Varadwaj e Marques, 2010). Este fato justifica a maior estabilidade da estrutura em comparação com as demais.

Tabela 19. Parâmetros QTAIM obtidos pelas principais interações de átomos do isômero **16** do complexo [Cr(DTPA)].

BCP	ρ	$\nabla^2\rho$	V_c	G_c	H_c
Cr1 - N2	0.071	+0.605	-0,136	+0,144	0,008
Cr1 - N3	0.077	+0.649	-0,153	+0,157	0,004
Cr1 - N4	0.073	+0.615	-0,140	+0,147	0,007
Cr1 - O7	0.107	+0.637	-0,170	+0,164	-0,006
Cr1 - O5	0.187	+0.483	-0,293	+0,207	-0,086
Cr1 - O6	0.153	+1.313	-0,409	+0,369	-0,04
O7 - H39	0.039	+0.150	-0,034	+0,036	0,002
O28 - H13	0.041	+0.143	-0,036	+0,036	0,00
O7 - N4	0.026	+0.138	-0,023	+0,029	+0,006

As propriedades são expressas em unidade atômica (u.a).

5.3.4 Isômero 1 do complexo [Cr(NTA)(H₂O)₂]

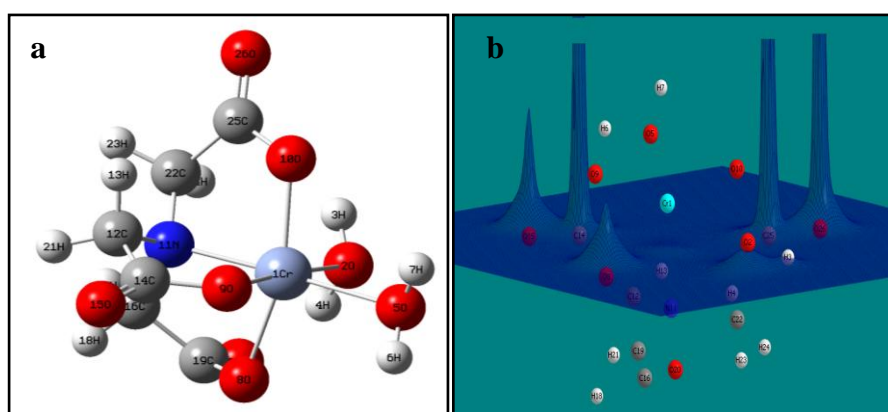


Figura 25. (a) Isômero **1** do complexo [Cr(NTA)(H₂O)₂] e (b) respectivo mapa de relevo da densidade eletrônica.

Conforme o mapa de relevo da Figura 25b, verifica-se uma alta densidade eletrônica concentrada nos pares dos núcleos dos átomos de oxigênio e carbono (O15-C14 e O26-C25). O cromo, ao contrário do que foi observado nos outros compostos, apresenta deficiência eletrônica. Uma possível evidência relacionada com a menor estabilidade da estrutura.

As propriedades dos BCPs das seis ligações da esfera de coordenação são mostradas na Tabela 20. Analisando-as, verifica-se que as mesmas possuem caráter eletrostático com características de ligação de hidrogênio ($\nabla^2\rho > 0$ e $\rho < 0,10$). Os baixos valores de densidade eletrônica (ρ) confirmam a deficiência de elétrons em torno do átomo de cromo.

Tabela 20. Parâmetros QTAIM obtidos pelas principais interações de átomos no isômero 1 do complexo [Cr(NTA)(H₂O)₂].

BCP	ρ	$\nabla^2\rho$	V_c	G_c	H_c
Cr1 - O2	0.035	+0.100	-0,039	+0,032	-0,007
Cr1 - O5	0.052	+0.135	-0,067	+0,050	-0,017
Cr1 - O8	0.081	+0.198	-0,114	+0,081	-0,033
Cr1 - O9	0.086	+0.241	-0,127	+0,093	-0,034
Cr1 - O10	0.088	+0.207	-0,123	+0,087	-0,046
Cr1 - N11	0.099	+0.236	-0,137	+0,098	-0,039

As propriedades são expressas em unidade atômica (u.a)

5.3.5 Isômero 2 do complexo [Cr(NTA)₂]

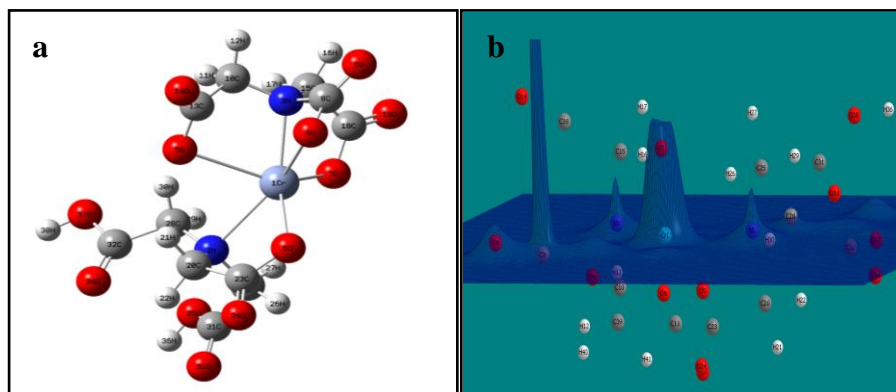


Figura 26. (a) Isômero 2 do complexo [Cr(NTA)₂] e (b) respectivo mapa de relevo da densidade eletrônica.

O mapa de relevo da Figura 26b revela uma alta concentração de densidade eletrônica em torno dos dois núcleos dos átomos de nitrogênio e principalmente em torno do átomo de cromo.

A Tabela 21 mostra que as ligações na esfera de coordenação são de natureza eletrostática ($\nabla^2\rho > 0$), entretanto, Cr1-O7 apresenta características de ligação covalente ($H_c < 0$ e $\rho > 0,20$).

Tabela 21. Parâmetros QTAIM obtidos pelas principais interações de átomos do isômero 2 do complexo $[\text{Cr}(\text{NTA})_2]$.

BCP	ρ	$\nabla^2\rho$	V_c	G_c	H_c
Cr1 - N2	0.080	+0.418	-0,158	+0,131	-0,027
Cr1 - N3	0.102	+0.562	-0,218	+0,179	-0,039
Cr1 - O5	0.141	+1.081	-0,378	+0,041	-0,337
Cr1 - O4	0.091	+0.721	0,217	+0,198	0,415
Cr1 - O6	0.143	+1.075	-0,076	0,329	0,253
Cr1 - O7	0.239	+1.553	-0,752	+0,570	-0,182

As propriedades são expressas em unidade atômica (u.a)

5.3.6 Complexo $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$

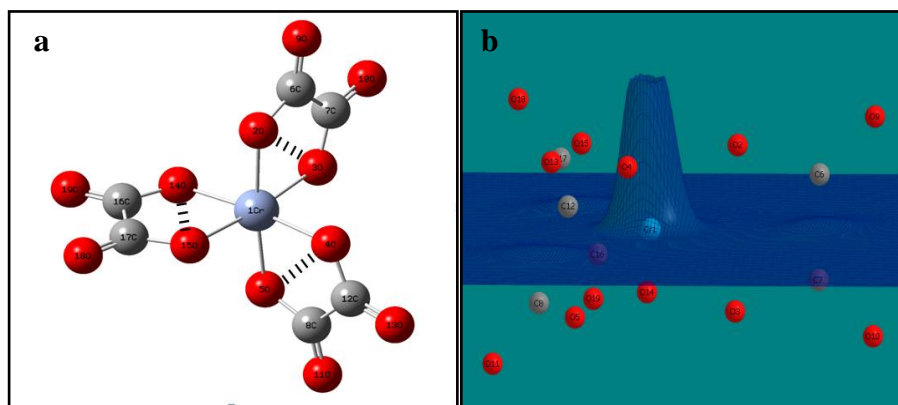


Figura 27. (a) Estrutura do complexo $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ e (b) respectivo mapa de relevo da densidade eletrônica.

A Figura 27b mostra que a densidade eletrônica está altamente concentrada em torno do núcleo do átomo de cromo e uma distribuição uniforme para o restante da estrutura.

Conforme representado na Figura 27a e de acordo com os valores da Tabela 22 os dois átomos de oxigênio coordenados de cada oxalato estabelecem entre si uma terceira interação de natureza eletrostática com características de ligação de hidrogênio ($\nabla^2\rho > 0$ e $\rho < 0,10$). Verifica-se também, que as propriedades dos BCPs das seis ligações da esfera de coordenação do cromo são bem semelhantes, indicando natureza eletrostática e justificando o fato da distribuição uniforme de densidade eletrônica através da estrutura.

Tabela 22. Parâmetros QTAIM obtidos pelas principais interações de átomos no complexo $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

BCP	ρ	$\nabla^2\rho$	V_c	G_c	H_c
Cr1 - O2	0.140	+1.083	-0.382	+0.326	-0.056
Cr1 - O3	0.140	+1.098	-0.384	+0.329	-0.055
Cr1 - O4	0.141	+1.022	-0.376	+0.316	-0.060
Cr1 - O5	0.130	+1.166	-0.374	+0.333	-0.041
Cr1 - O14	0.141	+1.075	-0.384	+0.326	-0.058
Cr1 - O15	0.140	+1.082	-0.383	+0.327	-0.056
O2 - O3	0.054	+0.093	-0.077	+0.050	-0.027
O4 - O5	0.055	+0.082	-0.076	+0.049	-0.027
O14 - O15	0.055	+0.095	-0.080	+0.052	-0.028

As propriedades são expressas em unidade atômica (u.a)

Como já era esperado, por conta da diferença de eletronegatividade entre os átomos, os valores dos laplacianos da densidade eletrônica para as seis ligações da esfera de coordenação indicam, de um modo geral, interações predominantemente eletrostáticas ($\nabla^2\rho > 0$) em todos os

complexos analisados. Quanto a densidade eletrônica nos BCPs (ρ), geralmente, há uma correlação entre a força da ligação química e o respectivo valor de densidade (Varadwaj et al., 2011). Esperávamos que, ao comparar os valores de densidade eletrônica nos BCPs das ligações químicas na esfera de coordenação, pudéssemos justificar a ordem de estabilidade dos seis complexos destacados. No entanto, como mostra a Tabela 23, apesar do complexo menos estável ($[\text{Cr}(\text{NTA})(\text{H}_2\text{O})_2]$) apresentar o menor valor médio de densidade de elétrons (ρ) nas seis ligações com o cromo, para os outros complexos os respectivos valores não estão coerentes com a linha de estabilidade obtida pelo ciclo termodinâmico. Isso significa que, neste caso, por conta da diferença estrutural entre os complexos (ligantes diferentes e com muitos átomos), os fatores que regem a estabilidade podem ser outros, por exemplo: interações eletrostáticas intramoleculares do tipo ligação de hidrogênio e de Van der Walls, tensão angular nos ciclos, etc.

Tabela 23. Densidade eletrônica média dos BCPs da esfera de coordenação.

Isômero	3 (EDTA)	2 (DCTA)	16 (DTPA)	1 (NTA _{1x1})	2 (NTA _{2x1})	1 (Oxalato)
Média da ρ_{bcp}	0,124	0,134	0,111	0,074	0,132	0,138

As propriedades são expressas em unidade atômica (u.a)

Para o $[\text{Cr}(\text{DTPA})]$, possivelmente o que caracteriza a sua maior estabilidade são as duas ligações de hidrogênio intramolecular mencionadas no item 5.3.3 não encontradas nos outros complexos. O $[\text{Cr}(\text{DCTA})]$, que possui $\Delta\Delta G=1,75 \text{ kcal.mol}^{-1}$, praticamente com a mesma estabilidade do $[\text{Cr}(\text{DTPA})]$ (considerando moléculas grandes, essa diferença é muito baixa), apresenta algumas interações intramoleculares não covalentes (O-O, N-N), que devem estar correlacionadas com sua estabilidade (item 5.3.2). No $[\text{Cr}(\text{NTA})(\text{H}_2\text{O})_2]$, além de não apresentar nenhuma interação intramolecular especial, a deficiência de densidade eletrônica na esfera de coordenação

($\rho_{\text{médio}}=0,074$) e conseqüentemente em torno do átomo de cromo (relatado no item 5.3.4), parece ser a principal evidência atribuída a estrutura que possa justificar a sua menor estabilidade em relação aos demais. Já no complexo $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, apesar das ligações da esfera de coordenação possuírem ligeiramente maior densidade eletrônica ($\rho_{\text{médio}}=0,138$), a estrutura possui relativamente baixa estabilidade ($\Delta\Delta G=12,73 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Possivelmente esta menor estabilidade está atribuída à tensão angular existente nos três ciclos. São seis ligações **Cr-O-C** com ângulo de $118^\circ 32'$, um pouco distante da referência de estabilidade para a hibridação sp^3 do oxigênio, que é próximo de 105° . Quanto ao complexo $[\text{Cr}(\text{EDTA})]$, ($\Delta\Delta G=4,81 \text{ kcal.mol}^{-1}$), embora os resultados não revelem interações intramolecular que possam contribuir para sua boa estabilidade, por outro lado nenhum fator adverso também foi encontrado.

5.4 Análise dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO)

A análise de NBO proporciona informações sobre a estrutura eletrônica de um complexo. Por exemplo, as interações entre os orbitais ocupados e vazios representam o desvio das moléculas a partir da estrutura de Lewis, sendo que as respectivas energias podem ser utilizadas como medida de estabilidade da estrutura (Figuroa-Villar et al. 2003; Ramalho, 2004). A Tabela 24 mostra as interações mais relevantes que envolvem transferência de elétrons entre os orbitais (doador \rightarrow aceitador) e suas respectivas energias, através das quais, é possível justificar a diferença de estabilidade entre as estruturas dos complexos de menor energia de cada ligante (Figura 28). Como pode ser verificado, as interações mencionadas decrescem do complexo $[\text{Cr}(\text{DTPA})]$ para o $[\text{Cr}(\text{NTA})(\text{H}_2\text{O})_2]$, estando em acordo com a ordem de estabilidade obtida através dos cálculos do ciclo termodinâmico.

Tabela 24. Energias de interações não ligantes entre NBOs para os isômeros dos complexos mais estáveis em kcal.mol⁻¹.

Interações	Cr-DTPA	Cr-DCTA	Cr-EDTA	Cr-NTA _(2x1)	Cr-C ₂ O ₂ _(3x1)	Cr-NTA _(1x1)
$n_{O7} \rightarrow d^*_{Cr}$	13,18	9,42	9,11	6,91	5,67	3,44
$n_{O6} \rightarrow d^*_{Cr}$	11,12	9,38	7,15	2,07	1,06	0,90
$n_{N3} \rightarrow d^*_{Cr}$	7,49	5,09	2,37	2,07	-	0,74
$\sigma_{O6-C8} \rightarrow d^*_{Cr}$	14,40	10,22	6,44	5,34	3,69	0,63

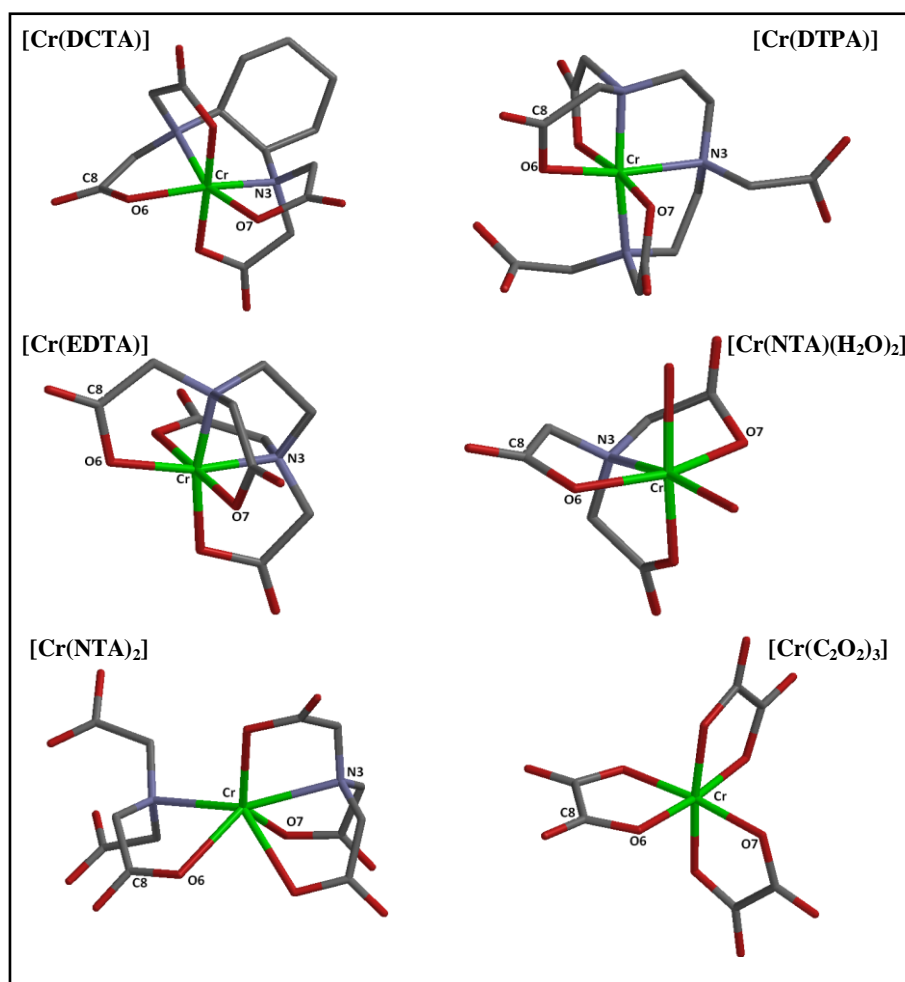


Figura 28. Estruturas dos complexos mais estáveis.

6 CONCLUSÃO

6.1 De todos os ligantes trabalhados o DTPA permitiu desenvolver desesseis complexos. Embora estruturas de complexos com os ligantes DCTA e EDTA tenham apresentado energia satisfatória, revelando boa estabilidade, foi a partir do DTPA que encontrou-se, entre todas estruturas desenvolvidas, a mais estável de todas. O pH de trabalho para o DTPA, próximo de 7, está em acordo com o pH biológico dos organismos animais, onde o cromo atua ligando-se à proteínas, que, na verdade são estruturas muito parecidas com o DTPA.

6.2 Observou-se que todos os ligantes trabalhados formam estruturas mais estáveis com o Cr(VI) quando comparadas com a estrutura do complexo [Cr-Colágeno] proposta para simular o cromo ligado ao couro. Assim, esses ligantes podem ser utilizados para “sequestrar” o Cr(VI) que potencialmente se encontra ligado aos resíduos da indústria do couro (lascas, aparas e pó de lixamento) antes que sejam descartados ou reaproveitados para outros fins.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, F. H. et al. Tables of bond lengths determined by x-ray and neutron-diffraction .1. bond lengths in organic-compounds. **Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2**, n. 12, p. S1-S19, Dec 1987. ISSN 0300-9580.

ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2001. 912p.
BABU, N. K. C. et al. Screening of leather auxiliaries for their role in toxic hexavalent chromium formation in leather - posing potential health hazards to the users. **Journal of Cleaner Production**, v. 13, n. 12, p. 1189-1195, 2005. ISSN 0959-6526.

BANKIEWICZ, B.; MATCZAK, P.; PALUSIAK, M. Electron Density Characteristics in Bond Critical Point (QTAIM) versus Interaction Energy Components (SAPT): The Case of Charge-Assisted Hydrogen Bonding. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 1, p. 452-459, Jan 2012. ISSN 1089-5639.

BARBOSA, W. P. **Estudo do efeito da solvatação aquosa sobre os parâmetros geométricos da carbamazepina usando a dinâmica molecular de car-parrinello**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) – Universidade Estadual de Goiás, Anápolis - GO.

CÂMARA, R. P. de B.; FILHO, E. V. G. **Análise dos custos ambientais da indústria de couro sob a ótica da ecoeficiência**. Custos e Agronegócio *online* - V. 3, n. 1, jan/jun 2007. ISSN 1808-2882. Disponível em: <<http://www.custoseagronegocioonline.com.br/numero1v3/custos%20ambientais.pdf>>. Acesso em: 5 mar. 2013.

CAMARGO, L. T. F. M.; CAMARGO, A. J.; NAPOLITANO, H. B. Estudo Químico Quântico da Atividade da Indolo [2,1b] Quinazolina e seus Derivados Análogos Contra o Câncer de Mama. **Revista Processos Químicos**. Vol. 3, n. 5, 2009. Disponível em: <<http://www.rpqsenai.org.br/>> Acesso em: 15 out. 2013.

CARBONARO, R. F. et al. Carboxylate-containing chelating agent interactions with amorphous chromium hydroxide: Adsorption and dissolution. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 13, p. 3241-3257, Jul 2008. ISSN 0016-7037.

CASTILHOS, D. D. **Adição de cromo hexavalente no crescimento, modulação e absorção de nutrientes em soja**. Cienc. Rural vol. 31 n. 6 Santa Maria Dec. 2001.

CHEN, L. T.; LIU, T.; MA, C. Metal Complexation and Biodegradation of EDTA and S,S-EDDS: A Density Functional Theory Study. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 1, p. 443-454, Jan 2010. ISSN 1089-5639.

CORTS-GUZMAN, F.; BADER, R. F. W. Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor-acceptor complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, n. 5-6, p. 633-662, Mar 2005. ISSN 0010-8545.

CUKROWSKI, I.; GOVENDER, K. K. A Density Functional Theory - and Atoms in Molecules-based Study of NiNTA and NiNTPA Complexes toward Physical Properties Controlling their Stability. A New Method of Computing a Formation Constant. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 15, p. 6931-6941, Aug 2010. ISSN 0020-1669.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; DE OLIVEIRA, L. C. A. **Solid waste from tanneries as adsorbent for the removal of dyes in aqueous medium**. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova*, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005. ISSN 0100-4042.

DARTE, H. A. Índices de Reatividade Química a partir da Teoria do Funcional da Densidade: Formalismo e perspectivas. **Química Nova**. v. 24, No. 4, p. 501 – 508, 2001.

DERMOU, E. et al. Biological chromium(VI) reduction using a trickling filter. **Journal of Hazardous Materials**, v. 126, n. 1-3, p. 78-85, 2005. ISSN 0304-3894.

DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J. and POPLE, J. A. "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 9. Extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules," *J. Chem. Phys.*, v. 54 p. 724, 1971.

DUNNING, T. H. and HAY, P. J., in *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer III, Vol. 3 (Plenum, New York, 1976) 1-28.

DURANTE, C. et al. Advanced oxidation processes coupled with electrocoagulation for the exhaustive abatement of Cr-EDTA. **Water Research**, v. 45, n. 5, p. 2122-2130, Feb 2011. ISSN 0043-1354.

ERDEM, M.; ÖZVERDI, A. Leaching behavior of chromium in chrome shaving generated in tanning process and its stabilization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1-3, p. 51-55, 2008. ISSN 0304-3894.

FIGUEROA-VILLAR, J. D., RAMALHO, T. C., & MARTINS, T. L. C. (2003). Influence of nonbonded interactions in the kinetics of formation of chalcogenol esters from chalcogenoacetylenes. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 95, 267–273, Abr 2003.

FONTAINE-VIVE, F. et al. Collagen and component polypeptides: Low frequency and amide vibrations. *Chemical Physics*, v. 355, n. 2-3, p. 141-148, Jan 2009. ISSN 0301-0104.

FRISCH, M. J. et al. Gaussian 09: revision A.02. Wallingford: CT, 2009. Software.

GLAZUNOVA, T. Y.; BOLTALIN, A. I.; TROYANOV, S. I. Novel chromium trinuclear trifluoroacetate complexes Cr-3(μ (3)-O)(CF₃COO)(6)(CH₃COOH)(2)(CF₃COO) and Cr-3(μ (3)-O)(CF₃COO)(6)(CH₃COOH)(2)(THF): Synthesis and crystal structure. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 247-252, Apr 2005. ISSN 1070-3284.

GHOSH, M. et al. (α -Diimine)chromium Complexes: Molecular and Electronic Structure; A Combined Experimental and Density Functional Theoretical Study. **Inorg. Chem.** 2008, v. 47, n. 13, p. 5963-5970.

GLENDENING, E. D. et al. NBO. Version 5.0. Wallingford: CT, 2009. Software.

GOMES, M. R. et al. Considerações sobre cromo, insulina e exercício físico. **Revista Brasileira de Medicina do Esporte**, v. 11, n. 5, oct 2005. ISSN 1517-8692.

HEHRE, W. J. et al. Spartan 5.0; Program for molecular mechanics and quantum chemical calculations. University of California, USA, 1997.

ISHIKAWA, Y., KAWAKAMI, K. Structure and Infrared Spectroscopy of Group 6 Transition-Metal Carbonyls in the Gas Phase: DFT Studies on M(CO)_n (M = Cr, Mo, and W; n = 6, 5, 4, and 3). **J. Phys. Chem. A** 2007, v. 111, n. 39, p. 9940-9944.

KANEMAGUIRE, N. A. P. et al. Synthesis, characterization, and photobehavior of delta-fac-tris((s)-tryptophanato)chromium(III) and lambda-fac-tris((s)-tryptophanato)chromium(III). **Inorganic Chemistry**, v. 34, n. 5, p. 1121-1124, Mar 1995. ISSN 0020-1669.

LAU, F. C. et al. Nutrigenomic basis of beneficial effects of chromium(III) on obesity and diabetes. **Molecular and Cellular Biochemistry**, v. 317, ed. 12, p. 1-10, oct 2008.

LEE, J. D. Química inorgânica não concisa / J. D. Lee; tradução da 5ª ed. inglesa: Henrique E. Tama, Koite Araki, Reginaldo C. Rocha - São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

LESCOUZEC, R. et al. Cr(AA)(C₂O₄)(2) (-) and Cu(bpca) (+) as building blocks in designing new oxalato-bridged Cr-III-Cu-II compounds AA=2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline; bpca = bis(2-pyridylcarbonyl)amide anion. **Inorganica Chimica Acta**, v. 350, p. 131-142, Jul 2003. ISSN 0020-1693.

MARQUES, A. M. O que é e para que serve a teoria dos funcionais da densidade? **Gazeta de Física**, v. 29, Fasc. 4, p.10, 2006.

MARTINES, A. M. Mineralização do carbono orgânico em solos tratados com lodo de curtume. **Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília**, v. 41, n. 6, p. 1149-1155, 2006. ISSN 0367-3561.

NAMBA, A. M.; SILVA, V. B. da; SILVA, C. H. T. P. da. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. **Eclética Química**, v.33, n. 4, p.17-18, 2008.

OLIVEIRA*, D. Q. L. et al. Removal of As(V) and Cr(VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 1, p. 280-284, 2008. ISSN 03043894 (ISSN).

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Preparation of activated carbon from leather waste: A new material containing small particle of chromium oxide. **Materials Letters**, v. 62, n. 21-22, p. 3710-3712, 2008. ISSN 0167577X (ISSN).

PADARAUSKAS, A.; SCHWEDT, G. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) and separation of common anions by ion-pair chromatography with trans-1,2-diaminecyclohexane-N,N',N'-tetraacetate acid. **Talanta**, v. 42, n. 5, p. 693-699, May 1995. ISSN 0039-9140.

PALINKAS, Z. et al. Kinetics of the Exchange Reactions between Gd(DTPA)(2-), Gd(BOPTA)(2-), and Gd(DTPA-BMA) Complexes, Used As MRI Contrast Agents, and the Triethylenetetraamine-Hexaacetate Ligand. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 8, p. 3471-3478, Apr 2011. ISSN 0020-1669.

RAMALHO, T. C.; DA CUNHA, E. F. F.; DE ALENCASTRO, R. B. A Density functional study on the complexation of ethambutol with divalent

cations. **Journal of Molecular Structure-Theochem**, v. 676, n. 1-3, p. 149-153, May 2004. ISSN 0166-1280.

RAMALHO, T. C. et al. Differential complexation between Zn^{2+} and Cd^{2+} with fulvic acid: A computational chemistry study. **Water Air and Soil Pollution**, v. 183, n. 1-4, p. 467-472, Jul 2007. ISSN 0049-6979.

SANTO, L. L. E. Aplicação de métodos semiempíricos ao estudo da estrutura eletrônica de compostos bioativos. 2001. 116 p. Tese de Doutorado (Doutor em Ciências) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2001.

SANTOS, H. F. L. Estudo teórico QTAIM e DFT dos compostos de coordenação: efeito quelato, titanocenos e ligação química. 2012. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2012.

SHIMIZU, K. et al. Predicting hydration free energies of neutral compounds by a parametrization of the polarizable continuum model. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 49, p. 11322-11327, Dec 2005. ISSN 1089-5639.

SILVA, C. S. D. **Ecotoxicologia do Cromo e Seus Compostos**. Salvador: CRA, 2001 - Centro de Recursos Ambientais (BA) caderno de referência ambiental, v.5 2001. Disponível em: < www.cra.ba.gov.br > acesso em: 21 fev. 2013.

SILVA, V. L. Determinação estrutural de complexos Cd, Cu, Pb e Zn-DTPA: MS, Infravermelho, RMN ^{13}C e Investigação teórica (DFT). 2007. 53 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007

SUNDAR, V. J.; RAGHAVA RAO, J.; MURALIDHARAN, C. Cleaner chrome tanning — emerging options. **Journal of Cleaner Production**, v. 10, n. 1, p. 69-74, 2002. ISSN 0959-6526.

THYSSEN, J. P. et al. Chromium in leather footwear—risk assessment of chromium allergy and dermatitis. **Contact Dermatitis**, 66, p. 279-285, 2012 ISSN 5.

VARADWAJ, P. R.; MARQUES, H. M. The physical chemistry of $M(H_2O)_4(NO_3)_2$ ($M = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$) complexes: computational studies of their structure, energetics and the topological properties of the electron density. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 127, n. 5-6, p. 711-725, Nov 2010. ISSN 1432-881X.

VARADWAJ, P. R. et al. A Density Functional Theory and Quantum Theory of Atoms-in-Molecules Analysis of the Stability of Ni(II) Complexes of Some Amino Alcohol Ligands. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 24, p. 6629-6640, Jun 2011. ISSN 1089-5639.

VIANA, M. A. A. Ligações de hidrogênio usuais e não usuais: um estudo comparativo das propriedades moleculares e topológicas da densidade eletrônica em HCCH --- HX e HCN --- HX com X = F, Cl, CN e CCH. 2013. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

VINCENT, J. B. The Biochemistry of Chromium. **Journal of Nutrition**, v. 130, ed. 4, p. 715-718, Apr 2000.

XAVIER, M. J. Estudo sistemático com complexos de inclusão a base de ciclodextrinas no controle de interferentes químico-ambientais: Uma metodologia teórica. 2009. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Sergipe, São Cristóvão, 2009.

XIE, W. W.; TREMAINE, P. R. Thermodynamics of aqueous diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) systems: Apparent and partial molar heat capacities and volumes of aqueous H(2)DTPA(3-), DTPA(5-), CuDTPA(3-), and Cu(2)DTPA(-) from 10 to 55 degrees C. **Journal of Solution Chemistry**, v. 28, n. 4, p. 291-325, Apr 1999. ISSN 0095-9782.

ZEINER, M. et al. Determination of total chromium in tanned leather samples used in car industry. **Coll Antropol**, Copyright (C) U.S. National Library of Medicine, v. 35, p. 89-92, 2011. ISSN 0350-6134.

APÊNDICE

APÊNDICE A – [Cr(DTPA)] com número de coordenação (NC) 7 e 8

A energia livre de Gibbs relativa ($\Delta\Delta G$) para estruturas de complexos [Cr(DTPA)] com NC 7 e 8 tem como referência a estrutura mais estável encontrada neste trabalho, o isômero **16** do complexo [Cr(DTPA)] com NC=6 ($\Delta\Delta G=0$).

NC	Carga	$\Delta G_{(aq)}$ (kcal.mol ⁻¹)	$\Delta\Delta G_{(aq)}$ (kcal.mol ⁻¹)
8	+1	-324,50	3,06
7	+1	-325,78	1,78
7	+2	-319,05	8,51

APÊNDICE B – Análise NBO

As tabelas a seguir destacam alguns orbitais (NBOs) dos complexos mais estáveis e algumas de suas propriedades. Os coeficientes de polarização (CP) que indicam como cada orbital natural híbrido (NHO) compõe o NBO, isto é, a respectiva porcentagem $[100.(CP)^2]$, mostram que os NBOs em que os átomos de oxigênio e nitrogênio estão presentes são fortemente polarizados, o que era de se esperar, visto que esses átomos possuem maior eletronegatividade provocando o deslocamento da nuvem eletrônica. Através da distribuição eletrônica no orbital natural híbrido (NHO), percebeu-se que 100% dos elétrons foram descritos, o que fornece uma estrutura de Lewis satisfatória. Por exemplo, o NBO σ_{N2-C4} do complexo [Cr(EDTA)] possui o híbrido de nitrogênio NHO ($sp^{2,96}$), que por sua vez é constituído por 74,75%

de orbital “p” e 25,25% de orbital “s”, que, nesse caso, corresponde aproximadamente ao conceito qualitativo da interação com hibridação “sp³” (75% de caráter “p”).

Propriedades de orbitais para o modelo 2 do complexo [Cr(EDTA)]

NBO	Energia (kcal.mol ⁻¹)	Coefficiente de polarização (CP)	Hibridação
Cr1-O10	-453,055	0.608 (Cr)	Cr (sp ^{2.70} d ^{21.25} f ^{0.02})
		0.793 (O)	O (sp ^{7.89})
N2-C4	-635,657	0.784 (N)	N (sp ^{2.96})
		0.620 (C)	C (sp ^{3.64})
O10-C32	-638,795	0.830 (O)	O (sp ^{3.34})
		0.557 (C)	C (sp ^{3.61})
C14-C17	-609,930	0.732 (C)	C (sp ^{2.72})
		0.681 (C)	C (sp ^{1.55})

Propriedades de orbitais para o modelo 2 do complexo [Cr(DCTA)]

NBO	Energia (kcal.mol ⁻¹)	Coefficiente de polarização (CP)	Hibridação
N2-C4	-626,24	0,809 (N)	N (sp ^{2.43})
		0,588 (C)	C (sp ^{4.43})
O28-C47	-707,792	0,813 (O)	O (sp ^{3.62})
		0,582 (C)	C (sp ^{2.88})
C39-C42	-590,477	0,733 (C)	C (sp ^{2.80})
		0,678 (C)	C (sp ^{1.43})
C29-H30	-486,312	0,807 (C)	C (sp ^{2.94})
		0,589 (H)	H (s)

Propriedades de orbitais para o modelo **16** do complexo [Cr(DTPA)]

NBO	Energia (kcal.mol ⁻¹)	Coefficiente de polarização (CP)	Hibridação
Cr1-O5	-477,528	0.951 (Cr)	Cr (sp ^{0,9} d ^{99,99} f ^{0,01})
		0.307 (O)	O (s p ^{99,99})
N2-C8	-696,34	0,816 (N)	N (sp ^{2,81})
		0,577 (C)	C (sp ^{4,2})
O6-C20	-727,27	0,840 (O)	O (sp ^{3,58})
		0,542 (C)	C (sp ^{3,54})
C14-C20	-738,795	0,717 (C)	C (sp ^{2,85})
		0,696 (C)	C (sp ^{1,34})
O47-H48	-707,820	0,885 (O)	O (sp ^{3,21})
		0,465 (H)	C (s)

Propriedades de orbitais para o modelo **1** do complexo [Cr(NTA)(H₂O)₂]

NBO	Energia (kcal.mol ⁻¹)	Coefficiente de polarização (CP)	Hibridação
Cr1-O8	-469,37	0.175 (Cr)	Cr (sp ^{3,07} d ^{0,13} f ^{0,01})
		0.984 (O)	O (s p ^{1,46})
N11-C22	-800,062	0.842 (N)	Cr (sp ^{2,64})
		0.538 (C)	O (sp ^{4,60})
O8-C19	-493,842	0.936 (O)	O (sp ^{99,99})
		0.350 (C)	C (sp ^{99,99})
C16-C19	-636,285	0.784 (C)	C (sp ^{2,45})
		0.620 (C)	O (sp ^{1,52})

Propriedades de orbitais para o modelo 2 do complexo [Cr(NTA)₂]

NBO	Energia (Kcal.mol ⁻¹)	Coefficiente de polarização (CP)	Hibridação
Cr1-O5	-448,035	0,160 (Cr)	Cr (sp ^{4,26} d ^{0,10} f ^{0,02})
		0,987 (O)	O (s p ^{6,28})
N3-C10	-573,535	0,801(N)	N (sp ^{4,12})
		0,598 (C)	O (sp ^{3,76})
O5-C13	-663,895	0,825 (O)	O (sp ^{2,13})
		0,564 (C)	C (sp ^{3,49})
C10-C13	-532,335	0,721 (C)	C (sp ^{2,58})
		0,692 (C)	C (sp ^{1,44})

Propriedades de orbitais para o modelo do complexo [Cr(C₂O₄)₃]

NBO	Energia (kcal.mol ⁻¹)	Coefficiente de polarização (CP)	Hibridação
Cr1-O5	-469,37	0,403 (Cr)	Cr (sp ^{17,12} d ^{0,71} f ^{0,05})
		0,915 (O)	O (sp ^{0,85})
O5-C8	-503,255	0,761 (O)	O (sp ^{1,43})
		0,648 (C)	C (sp ^{2,58})
C8-C12	-453,055	0,702 (C)	C (sp ^{1,74})
		0,712 (C)	C (sp ^{1,70})