



## UTILIZAÇÃO DO PROGRAMA PC SPARTAN PARA UMA ANÁLISE QUANTICO-COMPUTACIONAL DAS MOLÉCULAS INORGÂNICAS NO, CO<sub>2</sub> E CO.

Dannusa Mannuele Lima Cavalcante da Silva<sup>1</sup>, Emanuely Elanny Andrade Pinheiro<sup>1</sup>, Gláucia Maria Evangelista Macêdo<sup>2</sup>, Elizângela de Macêdo Brito<sup>3</sup>, Cleane da Costa Paz<sup>4</sup>, Manoel de Jesus Marques<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Graduandas do curso de Química – IFPI. Bolsista PIBIC. e-mail: [dannusa\\_mannuele@hotmail.com](mailto:dannusa_mannuele@hotmail.com)

<sup>3</sup>Graduada em Química-IFPI. e-mail: [glau\\_pink\\_macedo@hotmail.com](mailto:glau_pink_macedo@hotmail.com)

<sup>3</sup>Graduanda do curso de Química - IFPI. . Bolsista PIBID. e-mail: [ebrito.lby@hotmail.com](mailto:ebrito.lby@hotmail.com)

<sup>4</sup>Graduanda em Química-IFPI. Voluntária PIBIC. email: [kleanepaz@hotmail.com](mailto:kleanepaz@hotmail.com)

<sup>5</sup>Técnico de Laboratório-IFPI. email: [manuelmarques@ifpi.edu.br](mailto:manuelmarques@ifpi.edu.br)

**Resumo:** Vários são os processos industriais e os danos causados pela população para o meio ambiente. Sob esse ponto de vista será visto como certos gases, NO, CO e CO<sub>2</sub>, influenciam nesses danos e como a sua estrutura quântica interfere para tais efeitos. Para auxiliar no entendimento do comportamento dessas moléculas inorgânicas, foram efetuados cálculos computacionais no programa PC SPARTAN PLUS. Os cálculos realizados, para essas moléculas, foram o de comprimento de ligação, energias HOMO e LUMO, frequências vibracionais, polaridade e densidades eletrônicas. Em seguida, esses foram comparados com os resultados obtidos na literatura da Química Inorgânica. A Química Quântica computacional é uma forma prática e não intuitiva que pode ser usada de forma eficaz para mostrar na prática algumas teorias da Química Inorgânica.

**Palavras-chave:** meio ambiente, química computacional, química inorgânica, química quântica

### 1. INTRODUÇÃO

A Química é uma ciência muito abrangente, é dividida em diversas áreas. A Mecânica Quântica é atualmente a teoria aceita para descrever fenômenos relacionados à matéria, ela tem se tornado uma área de grande interesse multidisciplinar, pois encontra aplicações em diferentes áreas da Ciência e de modo particular na Química, onde cabe o nome de Química Quântica.

Uma das subáreas da Química que mantém essa conexão com a Química Quântica é a Química Inorgânica, que aos poucos introduziu em si os modelos quânticos, conceitos esses que contribuíram para o seu desenvolvimento (TOMA et al., 2002).

Além da parte teórica a Quântica também contribui com a parte prática, mais precisamente os cálculos computacionais, devido à complexidade da matemática na teoria. Levando em conta a popularização dos modelos químicos computacionais, é de grande importância utilizá-los para estudar moléculas que são consideradas problemas, a fim de buscar soluções que possam ser aplicadas nos seus níveis de organização (VESSECCHI et al., 2008).

Os principais métodos associados à Química Quântica computacional são os métodos ab initio, DFT (Teoria da densidade funcional) ou semi-empíricos. Ainda que seja dada ênfase aos métodos ab initio, ao contrário da mecânica molecular, os três não usam os conceitos de tipos de átomos, mas sim de tipos de elementos, sendo que o tratamento matemático usado é baseado em constantes fundamentais, como a velocidade da luz (SILVA, 2003).

E para por em prática o uso desses métodos computacionais será utilizado o software PC SPARTAN PRO, para a análise das moléculas NO, CO, CO<sub>2</sub>, que tem o intuito de observar e definir com precisão e não apenas intuitivamente, os níveis de organização e de comportamento destas no espaço, fornecendo esquemas para especificá-las e descrevê-las.



Vários são os processos industriais e os danos causados pela população para o meio ambiente. Sob esse ponto de vista será visto como certos gases, NO, CO e CO<sub>2</sub>, influenciam nesses danos e como a sua estrutura quântica interfere para tais efeitos (KURIYAMA et al., 1997).

O monóxido de nitrogênio é um gás estável, quando leva em consideração que ele se trata de uma molécula com o número ímpar de elétrons. Porém, reage de forma rápida com o oxigênio formando NO<sub>2</sub> que é ainda mais prejudicial. O monóxido de nitrogênio é endergônico, porém ainda não encontram catalisadores viáveis que o converta em O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> (KURIYAMA et al., 1997).

O CO é um gás asfíxiante, incolor, inodoro, não é irritante e não possui sabor. É produzido por combustão incompleta. Exposições excessivas a esse gás podem causar problemas auditivos (LACERDA et al., 2005).

O CO<sub>2</sub> é um gás importante para a fotossíntese, porém em altas concentrações é muito poluente e também, esta diretamente ligado ao efeito estufa. E possui, ainda, a capacidade de ser adsorvido por alguns compostos, como o ZnO por exemplo (MARTINSs, 2004; LEE, 1999).

Visto que, estas moléculas possuem peculiaridades que serão estudadas especificamente, as estruturas quânticas de cada uma serão discutidas com base nos cálculos computacionais feitos no programa PC SPARTAN PRO. E estes resultados experimentais serão comparados com a literatura teórica já existente.

Essas moléculas são gases muito conhecidas na Química, estão em grandes quantidades na atmosfera e apesar de terem grandes contribuições, são também prejudiciais, quando muito concentradas.

É de grande importância analisar detalhadamente cada característica desses gases, para que se possam desenvolver projetos que auxiliem no combate aos danos causados pelos mesmos.

E como já foi mencionada, cada uma dessas moléculas, possui um comportamento quântico específico, então diante desses problemas apresentados é importante o detalhamento de cada uma dessas moléculas para proporcionar respostas aos problemas expostos. E ampliar as formulações existentes a esse respeito.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Os cálculos computacionais realizados neste trabalho para a análise das moléculas NO, CO e CO<sub>2</sub> foram feitos usando o programa PC SPARTAN PLUS, que dispõe de métodos semi-empíricos, Hartree-Fock, densidade funcional e mecânica molecular. O método usado para o desenvolvimento do mesmo foi o *ab initio* (Hartree- Fock), escolhido devido a sua simplicidade. Método esse que possui bases STO-3G, 321-G e 631-G, que foram utilizadas a fim de fazer uma comparação entre elas na busca da melhor base para cada caso, para a obtenção de melhores resultados.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Comprimento de Ligação, ordem de ligação e energia das moléculas

A molécula de NO faz parte de um mínimo grupo de moléculas estáveis que possui um número ímpar de elétrons. Por esse motivo é impossível desenhar estruturas que obedeçam à regra do octeto e que sejam condizentes com as suas propriedades. E atribui-se ao fato de ser uma molécula ímpar a sua grande reatividade (KURIYAMA et al., 1997).

Teoricamente, o seu comprimento de ligação é um intermediário entre uma ligação dupla e uma ligação tripla (LACERDA et al., 2005). E ao observamos na prática, através dos cálculos computacionais no PC SPARTAN, verificamos que de fato é. Vejamos a comparação entre as três moléculas em questão na tabela 1 que segue abaixo:



**Tabela 1:** Comprimento de ligação (Å), ordem de ligação e energia de ionização (a.u) das moléculas CO, CO<sub>2</sub> e NO nas bases STO 3G

	CO <sub>2</sub>	NO	CO
Comprimento de Ligação	1,888 Å	1,306 Å	1,145 Å
Ordem de Ligação	2	2,5	3
Energia das moléculas	-185,068 a.u	-127,553 a.u	-111,225 a.u

O comprimento de ligação é a distância entre os átomos ligados. Como é visto na Tabela 1, o comprimento de ligação para o NO é realmente intermediário entre a ligação dupla (que é a que ocorre no CO<sub>2</sub>) e a ligação tripla (que ocorre no CO).

Cada uma dessas moléculas possui uma ordem de ligação e esta está correlacionada tanto com o comprimento de ligação como com a força dessas moléculas. À medida que a ordem de ligação aumenta o comprimento de ligação diminui e a entalpia de ligação aumenta (LEE, 1999).

Com o auxílio da Tabela 1, podemos comparar que realmente com o aumento da ordem de ligação há o aumento da energia da molécula. Dentre as três moléculas apresentadas, a que possui maior energia é o CO, pois possui maior ordem de ligação. Porém a mais estável é o CO<sub>2</sub>, que possui menor energia.

### **Polaridade, carga formal, eletronegatividade e densidades eletrônicas das moléculas**

A eletronegatividade dos átomos e a polaridade são termos intimamente ligados. Pois, para que haja uma ligação covalente apolar é necessário que os átomos compartilhem igualmente os pares de elétrons. Porém, nem todas as moléculas apresentam esse tipo de compartilhamento, pois em muitos casos as ligações entre os átomos, possuem cargas residuais ou parciais (MARTINS, 2004).

As moléculas polares alinham-se em um campo elétrico o que implica dizer que estas moléculas possuem cargas e a forma como elas vão se alinhar neste campo depende do seu momento dipolar, que é o produto das cargas parciais e a distancia que as separa (TOMA et al., 2002)..

De acordo com a teoria temos que o CO<sub>2</sub> é uma molécula apolar e conseqüentemente não obedece a campo elétrico. E as moléculas NO e Co são polares. Vejamos a Tabela 2 que nos mostra a polaridade de cada uma delas.

**Tabela 2:** Momento dipolo para as moléculas (Debye) CO, CO<sub>2</sub> e NO

CO <sub>2</sub> (Debye)	NO (Debye)	CO (Debye)
0,0	0,193	0,125

Uma molécula para ser apolar é necessário que esta possua momento de pólo nulo. E como pode ser visto com o auxílio da Tabela 2, somente o CO<sub>2</sub> é apolar. O motivo de o CO<sub>2</sub>, ser apolar mesmo com átomo central está fazendo ligações com átomos diferentes, deve-se ao fato de dois oxigênios estarem ligados ao carbono, dessa forma cada ligação C—O é polar, porém como são duas dessas ligações e ambas estão arranjadas de forma simétrica em torno do carbono, não haverá momento dipolo apesar das ligações serem polar. Para o CO e NO, ambas são polares, pois há uma diferença de eletronegatividade entre os átomos e as moléculas passam a apresentar momento dipolo não nulo.

Os conceitos de carga formal e polaridade podem ajudar a determinar a reatividade de uma molécula, de acordo com Linus Pauling, os elétrons de uma molécula estão distribuídos de uma forma que as cargas nos átomos sejam o mais próximo de zero possível, o que é chamado de princípio da eletroneutralidade. Quanto mais perto de zero à molécula conseguir está mais estável será a sua estrutura. Abaixo estão às cargas formais para as estruturas de ressonância do  $\text{CO}_2$  e para as moléculas de NO e CO (LEE, 1999).

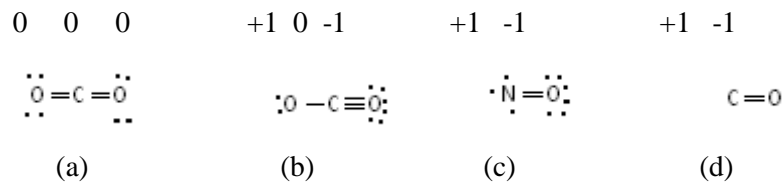


Fig.1:(a) e (b) Carga formal para a estrutura de ressonância da molecula de  $\text{CO}_2$ ; (c) carga formal para estrutura de ressonância da molecula de NO.(d)carga formal para estrutura de ressonância da molecula CO.

Através das cargas formais podemos ver como as moléculas CO e NO são reativas, pois a carga formal para os átomos participantes são diferentes de zero, o que vai contra o princípio da eletroneutralidade, pois os átomos têm que se aproximar, ao máximo, de zero. Já para a molécula de  $\text{CO}_2$  a carga formal para cada átomo participante é zero, o que confirma a sua neutralidade e seu momento dipolar zero.

Cada molécula possui sua densidade eletrônica e para as moléculas que possuem dipolo, a densidade dos elétrons se acumula mais de um lado da molécula, lado esse que fica com a carga negativa, e outro lado deficiente em elétrons fica com carga positiva. Abaixo as densidades eletrônicas das moléculas de CO, NO e  $\text{CO}_2$ , em seguida uma comparação entre as três indicando suas regiões mais eletronegativas, será feita.

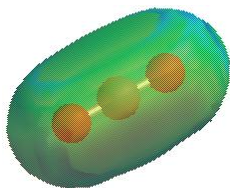


Figura 1: Densidade eletrônica do  $\text{CO}_2$

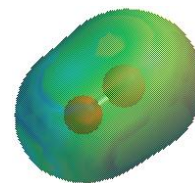


Figura 2: Densidade eletrônica do CO

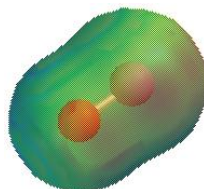


Figura 3: Densidade eletrônica do NO

A densidade eletrônica mostra a região da molécula que é mais eletronegativa. Nas figuras mostradas, as regiões mais eletronegativas são as regiões avermelhadas, que são as regiões torno do átomo mais eletronegativo.

Sabe-se que o átomo mais eletronegativo dentre as moléculas em questão, é o oxigênio. Porém, na molécula de NO a região indicada como a mais eletronegativa esta em torno do nitrogênio, pois por se tratar de uma molécula ímpar o elétron desemparelhado ficará em volta do nitrogênio e este conseqüentemente ficará com carga parcial negativa.



Para a molécula de  $\text{CO}_2$  a densidade eletrônica está em toda a molécula. Isso porque esta é apolar, é simétrica e, ainda, possui elétrons pi que ficam girando em torno da molécula. Dessa forma não como a densidade se localizar em apenas uma região.

E para a molécula de  $\text{CO}$  a densidade eletrônica está deslocada. A melhor forma de se observar a eletronegatividade de uma ligação e pela densidade da ligação, para o caso específico do  $\text{CO}$ , seria visto que o oxigênio estaria mais denso em elétrons, devido a sua alta eletronegatividade.

### Frequências vibracionais

Os métodos computacionais, ab initio, calculam as frequências vibracionais pela aproximação harmônica, fazendo com que elas sejam superestimadas em relação aos métodos experimentais. Como os cálculos são feitos em Hartree-Fock, os erros são ainda maiores.

Cada molécula tem um ou vários tipos de frequências vibracionais. Teoricamente moléculas lineares atendem a fórmula  $3N-5$ , onde  $N$  é o número de átomos participantes da molécula.

De acordo com essa fórmula o  $\text{CO}$  e o  $\text{NO}$  possuiriam apenas uma frequência vibracional e o  $\text{CO}_2$  possuiria quatro. A Tabela 3 mostra os tipos e as quantidades de frequências vibracionais calculadas no Spartan Plus.

**Tabela 3:** Frequências vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) e tipos de estiramento das moléculas  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  e  $\text{CO}_2$

Moléculas	Frequências $\text{cm}^{-1}$	Tipos
$\text{CO}$	2315,18	estiramento
$\text{NO}$	1391,13	estiramento
	1427,38	
$\text{CO}_2$	2463,31	estiramento e angular
	659,05	
	659,06	

As moléculas  $\text{CO}$  e  $\text{NO}$  possuem apenas um tipo de frequência vibracional, que é a de estiramento simétrico, pois são moléculas lineares e diatômicas e os átomos vibram na mesma proporção e intensidade.

O  $\text{CO}_2$  possui quatro tipos de frequências que são as de estiramento simétrico e assimétrico e vibrações angulares que podem ser no plano ou fora do plano.

### Energias HOMO e LUMO

Para as análises das reatividades dos compostos a interpretação dos orbitais HOMO e LUMO tiveram uma grande participação.

A facilidade com que a nuvem eletrônica de um átomo é distorcida pode ser medida pela polarizabilidade. A maior dispersão dos elétrons é causada pelo efeito do dipolo. Essa polarizabilidade pode ser obtida com a diferença de energia dos orbitais HOMO-LUMO. Sendo que o LUMO é o orbital molecular desocupado de menor energia e o HOMO é o orbital ocupado de maior energia. À medida que a diferença de energia HOMO-LUMO aumenta a polarizabilidade diminui (VESSECCI et al., 2008).



**Tabela 3:** Energias homo (eV), lumo(eV) e homo-lumo(eV) das moléculas CO, NO e CO<sub>2</sub> nas bases STO 3G

MOLÉCULAS	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO-LUMO (eV)
CO	-12,1121696	8,3308298	-20,44305258
NO	-9,61380183	7,78633469	-17,40013652
CO <sub>2</sub>	-14,1897511	5,74237663	-19,9321277

Os orbitais HOMO e LUMO mostram a reatividade da molécula. As moléculas mais reativas são o CO e NO devido as suas diferenças de energia entre os orbitais.

## 6. CONCLUSÕES

Utilizando os cálculos da Química Quântica computacional é possível prever o comportamento das moléculas no espaço e bem como sua reatividades. Com cálculo das frequências vibracionais, das energias HOMO e LUMO, da polaridade e das densidades eletrônicas das moléculas CO, NO e CO<sub>2</sub> foi possível entender o comportamento de cada uma no meio ambiente. A Química Quântica oferece conceitos que ajudam a Química Inorgânica a desvendar os mistérios de muitas moléculas.

## REFERÊNCIAS

- KURIYAMA et al. Exposição ocupacional ao Dióxido de Nitrogênio (NO<sub>2</sub>) em policiais de trânsito na cidade do Rio de Janeiro. Cadastro de Saúde Pública. Rio de Janeiro, out-dez, 1997.
- LACERDA et al. Efeitos ototóxicos da exposição ao monóxido de carbono: uma revisão. Pró-Fono Revista de Atualização Científica, Barueri (SP), v. 17, n. 3, p. 403-412, set-dez.2005
- LEE, J. D. Química Inorgânica não tão concisa. São Paulo: Blucher, 1999. 527 p.
- MARTINS et al. Análise Teórica da interação de CO, CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> com ZnO. Química Nova, v. 27, n. 1, p. 10-16, 2004.
- OLIVEIRA, CECILIANA DA S. B. DE. *A interação substrato-modificador e sua importância para hidrogenação enantioselectiva de alfa-cetoésteres*, 2004.
- REVISTA LIBERATO, Novo Hamburgo, v. 9, n 12, p. 13-22, Jul/ Dez. 2008.
- SILVA, S. L. da. Modelagem molecular de derivados Fenilpirazólicos e Flavonóides inibidores da Xantina oxidase. 2003. 173 f. Tese (Doutorado em Biologia)- Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- TOMA et al. Desenvolvimento da Química inorgânica no Brasil. Química Nova, v. 25, supl. 1, p. 66-73, 2002.
- VESSECCHI et al. Aplicação da Química Quântica computacional no estudo de processos Químicos envolvidos em espectrometria de massas. Química Nova, v. 31, n. 4, p. 840- 853, 2008.



19 a 21 de outubro - Ciência, tecnologia e inovação: ações sustentáveis para o desenvolvimento regional