

## PROPRIEDADES TERMODIMÂNICAS DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS: UM ESTUDO INVESTIGATIVO DOS MÉTODOS DE DFT

Guilherme R. Araújo<sup>1</sup>; Rafaela G. Faustino<sup>2</sup>; Ricardo C. Soares<sup>3</sup>; Raquel A. de Araújo Costa<sup>4</sup>; José de B. M. Neto<sup>5</sup>; Aparecida H. Medeiros do Carmo<sup>6</sup>; Raquel M. T. Fernandes<sup>7</sup>; Alamgir Khan<sup>8</sup>

<sup>1</sup>Graduando em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão, R. Complexo Esportivo, 30, Itapecuru-Mirim – Maranhão, Brasil. [guilherme.araujo1201@gmail.com](mailto:guilherme.araujo1201@gmail.com)

<sup>2</sup>Graduanda em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão, R. Complexo Esportivo, 30, Itapecuru-Mirim – Maranhão, Brasil.

<sup>3</sup>Graduando em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão, R. Leonel Carvalho, s/n.<sup>o</sup>, Barreirinha, Viana- Maranhão, Brasil.

<sup>4</sup>Graduanda em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.

<sup>5</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial – PPGEA, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.

<sup>6</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial – PPGEA, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.

<sup>7</sup>Núcleo de Estudos em Química Teórica e Aplicada – NEQTA, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.

<sup>8</sup>Núcleo de Estudos em Química Teórica e Aplicada – NEQTA, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.

**Palavras-Chave:** Computação, Métodos Funcionais, Meio Ambiente

### Introdução

As fontes emissoras dos poluentes atmosféricos são numerosas e variáveis, podendo ser antrópicas ou naturais. As fontes antrópicas são as que resultam das atividades humanas, como a atividade industrial ou o tráfego automóvel, enquanto as fontes naturais englobam fenômenos da natureza, tais como emissões provenientes de erupções vulcânicas, queima e evaporação de combustível e outras atividades poluentes. Por meio dessas atividades, ocorrem reações químicas que afetam a composição do ar, sendo o oxigênio e o nitrogênio alguns dos principais compostos presentes. Com a queima de combustíveis fósseis, são formados gases com: Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), Dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), Monóxido de nitrogênio (NO), Dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) e Acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), usado na indústria, em que, na sua combustão, libera Dióxido de carbono e água [1,2].

Para obter funções termodinâmicas, por exemplo: Entalpia (H), Entropia (S) e Energia livre de Gibbs (G), através de comandos específicos em softwares de química computacional, esses valores são geralmente colocados como energias absolutas, sendo, nesse contexto, utilizados para calcular diferenças de energia entre reagentes e produtos, estados de transição ou entre dois isômeros, restritamente [3]. Segundo Burke, a teoria do funcional da densidade tem se destacado, devido à sua importância no entendimento das propriedades eletrônicas de sistemas quânticos, permitindo cálculos precisos e um custo computacional baixo nas suas aplicações práticas, sendo que, ao longo de duas décadas, foi um dos instrumentos mais utilizados na investigação e solução de problemas nas áreas de atuação da química.

Em outras palavras, a densidade, uma observável 3D, é utilizada para descrever a complicada física por trás das interações e, portanto, determinar exatamente tudo sobre o sistema [4]. Pensando isso, o estudo dessas moléculas envolve o uso de software, utilizado a

Teoria do Funcional da Densidade (DFT), para se examinar propriedades termodinâmicas com temperatura em uma escala de 0 a 1500 K e uso com diferentes métodos de base, LSDA, PBEPBE, B3LYP, TPSS-TPSS e APFD.

## Material e Métodos

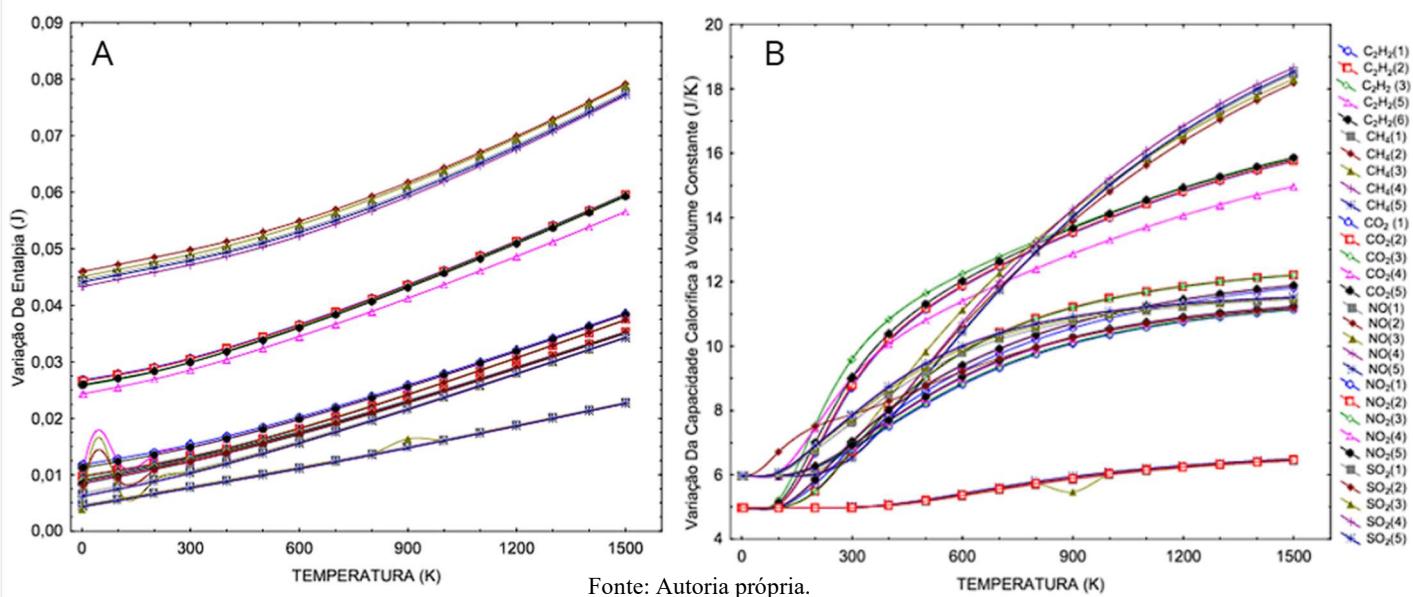
O trabalho foi executado com o uso do GaussView [5] para construção das moléculas, permitindo a visualização em 3D de CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e NO. A otimização das estruturas moleculares e as suas propriedades termodinâmicas foram feitas por meio de matriz hessiana e modos normais das moléculas no estado fundamental, através no Gaussian 9W [6] com métodos funcionais, LSDA [7], TPSSTPSS [8], B3LYP [9,10], APFD [11] e PBEPBE [12,13] e função de base aug-cc-pVDZ. Para modelagem dos dados, os valores foram extraídos e inseridos no Microsoft Excel com o propósito de transformar dados brutos em uma estrutura organizada, com o intuito de expor em gráficos à parte no STATISTICA 8 [14].

## Resultados e Discussão

A capacidade calorífica de uma substância é definida como a quantidade de calor necessária para elevar sua temperatura em uma determinada unidade medida (Celsius ou Kelvin), podendo variar conforme a pressão e o volume constante [15].

Algumas moléculas estudadas agiram de forma diferente em função da temperatura, da velocidade de comportamento de reação. Sendo que todas as moléculas aumentaram as suas capacidades térmicas ou caloríficas, juntamente com a temperatura, um exemplo é a molécula (CH<sub>4</sub>) em todos os funcionais, que cresceu de forma exponencialmente, demonstrando uma capacidade de armazenar calor maior, assim demorando mais para aquecer e resfriar, mantendo uma temperatura mais estável, onde apresenta uma curva crescente em todos os funcionais das propriedades no gráfico A e B na Figura 1.

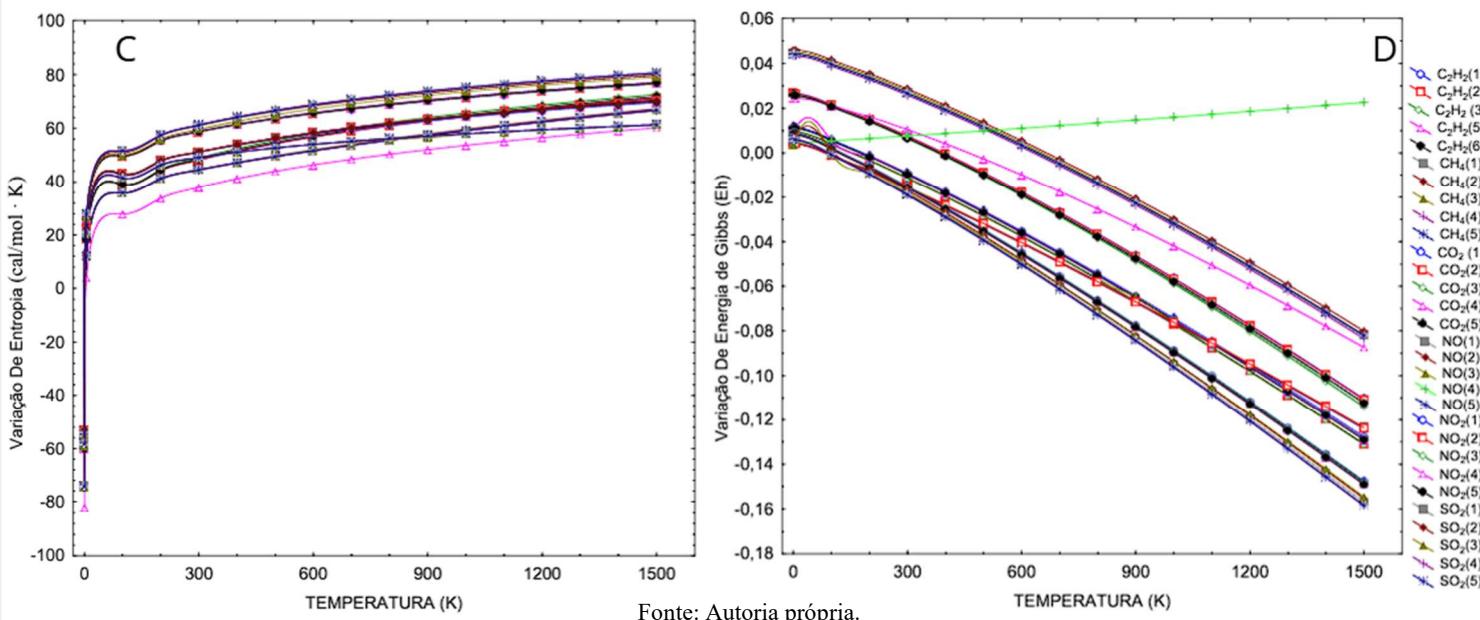
**Figura 1-** Gráfico com propriedades termodinâmicas via DFT com os funcionais: APFD (1) B3LYP (2) LSDA (3) PBEPBE (4) TPSSTPSS (5)



No dióxido de nitrogênio do funcional (B3LYP), tem sua capacidade térmica inferior em relação aos outros funcionais da mesma molécula. Já o (NO), em todos os métodos, à sua capacidade calorífica é baixa, tendo um leve aumento em todos os funcionais, apontando que podem aquecer e arrefecer rapidamente. Mas todas as moléculas demonstraram uma absorção

de energia, o que indica processo endotérmico, o que talvez se explique capacidade calorífica e entalpia pelos os aumentos progressivos.

Figura 2- Gráfico com propriedades termodinâmicas via DFT com os funcionais: APFD (1) B3LYP (2) LSDA (3) PBEPBE (4) TPSSTPSS (5).



Fonte: Autoria própria.

Na entropia, os resultados foram positivos, indicando um processo de desordem em alta temperatura em todas as moléculas no gráfico C, indicando espontaneidade quando a temperatura se eleva, ressaltando o comportamento da molécula de (NO) utilizando o funcional (PBEPBE), que indicou um processo não espontâneo em alta temperatura, segundo a energia livre de Gibbs, comportamento contrário ao observado nas demais moléculas, conforme o gráfico D.

## Conclusões

Neste trabalho, investiga as moléculas presentes na atmosfera, como CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e NO. O foco está nas propriedades termodinâmicas, por meio de cálculos computacionais para os orbitais moleculares. Utiliza a Teoria da Funcional da Densidade (DFT) pela densidade eletrônica com uma função de base (aug-cc-pVDZ) com cinco funcionais. Análise de algumas moléculas e métodos funcionais apresentou resultados diferentes. O B3LYP apresentou capacidade calorífica irrelevante em todos os funcionais da mesma molécula de óxido nítrico, tendo menos graus de liberdade para armazenar energia do que as moléculas poliatômicas, o que também refletiu na variação de entalpia.

Na variação da energia livre de Gibbs, o método PBEPBE indicou um processo não espontâneo em alta temperatura, precisando de uma entrada de energia para ocorrer a formação da molécula de (NO), o que não ocorre nos outros funcionais, colocando sua confiabilidade em risco. Outro ponto importante é que todas as moléculas apontaram crescimento do grau de desordem instantâneo, principalmente o dióxido de enxofre, que teve o maior grau de desordem. Sendo assim, as características e propriedades termodinâmicas, com o auxílio da química computacional, um ramo que vem crescendo em métodos (*ab-initio* e funcional de densidade), requerem um conhecimento aprofundado no conceito de termodinâmica e Química Computacional, o que pode explicar o comportamento dessas moléculas no meio ambiente.

## Agradecimentos

Sou grato a Deus, aos colegas, à PIBITI pela concessão da bolsa, à UEMA, a meu orientador Alamgir Khan, ao laboratório Planck-Boltmann – Química Teórica e Aplicada do Departamento de Química da UEMA.

## Referências

- [1] BLANK, Dionis Mauri Penning. O contexto das mudanças climáticas e as suas vítimas. Mercator (Fortaleza), v. 14, n. 2, p. 157-172, 2015.
- [2] FROTA, Evanise Batista; VASCONCELOS, Nadja Maria Sales de. Química Ambiental. 2. ed. Fortaleza: EdUECE, 2019.
- [3] BURKE, K. Perspectiva sobre a teoria do funcional da densidade. *The Journal of Chemical Physics*, v. 15, p. 150901, 21 abr. 2012. DOI: 10.1063/1.4704546.
- [4] COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Challenges for Density Functional Theory. *Chemical Reviews*, v. 112, n. 1, p. 289–320, 22 dez. 2011. DOI:10.1021/cr200107z
- [5] GAUSSVIEW, Version 6, Dennington, Roy; Keith, Todd A.; Millam, John M. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- [6] FRISCH, M. J.; et al. Gaussian 09, revision A.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2016.
- [7] PARR, R. G.; YANG, W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. New York: Oxford University Press, 1989.
- [8] TAO, J.; PERDEW, J. P.; STAROVEROV, V. N.; SCUSERIA, G. E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*, College Park, v. 91, n. 14, p. 146401, 2003.
- [9] BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, Washington, v. 38, p. 3098-3100, 1988.
- [10] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, College Park, v. 37, n. 2, p. 785, 1988.
- [11] AUSTIN, A.; PETERSSON, G.; FRISCH, M. J.; DOBEK, F. J.; SCALMANI, G.; THROSSELL, K. A density functional with spherical atom dispersion terms. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 8, p. 4989, 2012. DOI: 10.1021/ct300778e.
- [12] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996a.
- [13] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Errata: Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 78, 1997b.
- [14] WEISS, C. H. StatSoft, Inc., Tulsa, OK.: STATISTICA, Version 8. AStA Advances in Statistical Analysis, v. 91, n. 3, p. 339–341, 18 set. 2007. DOI:10.1007/s10182-007-0038-x
- [15] MORAN, Michael J.; SHAPIRO, Howard N. Princípios de Termodinâmica para Engenharia. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.