

Avaliação de Metodologias Teóricas para o Estudo da Degradação de Furanos.

Samuel S. Oliveira (IC)¹, Mauro C. Santos (PQ)², Paula Homem-de-Mello (PQ)^{*1}

¹ ABCSim, Centro de Ciências Naturais e Humanas - Universidade Federal do ABC, Santo André, SP.

² LEMN, Centro de Ciências Naturais e Humanas - Universidade Federal do ABC, Santo André, SP.

*paula.mello@ufabc.edu.br

Palavras Chave: processos redox, DFT, benzeno, furanos.

Introdução

O benzeno é uma substância muito utilizada, tanto como solvente quanto como precursor de diversos materiais sintéticos. Infelizmente, é uma substância altamente tóxica. Inclusive, o furano e o benzeno são compostos relacionados com o aparecimento de câncer [1,2]. Diversos métodos têm sido desenvolvidos para o tratamento de efluentes contendo compostos aromáticos, entretanto muitos são ainda caros e envolvem reagentes perigosos. Dessa forma, métodos eletroquímicos têm sido estudados para este fim [3].

Com o intuito de analisar propriedades eletrônicas importantes para o desenvolvimento de novas metodologias eletroquímicas para tratamento de efluentes, neste trabalho foram estudadas algumas moléculas derivadas do furano (2 e 3 etilfurano, 2EF e 3EF, bem como, 2 e 3 metilfurano, 2MF e 3MF) e comparadas aos resultados obtidos para o benzeno.

Resultados e Discussão

O benzeno e os furanos tiveram suas estruturas otimizadas utilizando os métodos DFT (B3LYP/DGDZVP) e semi-empírico AM1. Para garantir que as estruturas obtidas correspondessem a um mínimo na superfície de energia potencial, foram realizados cálculos de frequência. Os cálculos foram realizados com o programa Gaussian 03.

Segundo os resultados obtidos com AM1 (Tabela 1), a energia total (E_T) indica que não há efeito da posição do radical para o caso do etilfurano, entretanto, no caso do metilfurano a substituição na posição 3 o torna mais estável do que o 2MF. Além disso, o 2MF seria a molécula mais facilmente oxidada pois tem energia de HOMO maior (cerca de 3 kcal/mol). Em relação ao benzeno é possível notar que este possui maior diferença de energia entre HOMO e LUMO. Entretanto, o comportamento do momento de dipolo não é o esperado, uma vez que todos os furanos têm o mesmo comportamento com exceção do 2MF.

Por outro lado, os valores dos momentos de dipolo obtidos com DFT se mostraram mais coerentes, de forma que as moléculas com substituintes na posição 3 são mais polares como esperado.

Tabela 1. Resultados dos cálculos AM1 para as moléculas estudadas

Molécula	E_T (u.a.)	Dipolo (Debye)	E_{HOMO} (u.a.)	E_{LUMO} (u.a.)
2EF	-0,0177	0,73	-0,336	0,028
2MF	-0,0066	0,47	-0,331	0,026
3EF	-0,0177	0,70	-0,337	0,027
3MF	-0,0084	0,71	-0,336	0,027
Benzeno	-0,0349	0,00	-0,354	0,020

Tabela 2. Resultados dos cálculos DFT (B3LYP/DGTZVP) para as moléculas estudadas

Molécula	E_T (u.a.)	Dipolo (Debye)	E_{HOMO} (u.a.)	E_{LUMO} (u.a.)
2EF	-308,691	0,61	-0,223	0,005
2MF	-269,374	0,64	-0,223	0,005
3EF	-308,687	1,03	-0,229	0,005
3MF	-269,371	1,03	-0,229	0,005
Benzeno	-232,265	0,00	-0,256	0,013

Ainda, é possível afirmar que apesar das moléculas com radicais (metil e etil) na posição 2 terem menor energia (serem mais estáveis), comparadas com as respectivas moléculas substituídas na posição 3, estas últimas seriam mais facilmente oxidadas uma vez que possuem energia de HOMO mais baixa. Já a energia de LUMO é idêntica para todos os furanos, indicando uma mesma capacidade de redução. Outro aspecto importante é que o benzeno possui maior diferença de energia entre HOMO e LUMO.

Conclusões

Embora o método AM1 tenha um custo computacional menor e seria extremamente útil no caso de um amplo estudo de moléculas orgânicas potencialmente tratáveis por eletroquímica, se mostrou inadequado para o estudo de algumas propriedades importantes. Dessa forma, a DFT seria a melhor alternativa. Atualmente, estão em andamento cálculos com diferentes funcionais.

Agradecimentos

Ao CNPq (Proc. No. 577292/2008-0), FAPESP e à UFABC.

¹ Jun, H.-j. *et al.* Food and Chemical Toxicology, **2008**, 46, 1753.

² Rivedal, E., Witz, G., Chem. Biol. Interact. **2005**, 153–154, 257.

³ Oliveira, R.T.S. *et al.* Chemosphere **2007**, 66, 2152.