

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CRISTIANO ZANLORENZI

*APLICAÇÃO DE MÉTODOS DE MECÂNICA-QUÂNTICA NO ESTUDO DA DEGRADAÇÃO  
DA ATRAZINA*



CURITIBA

2011

CRISTIANO ZANLORENZI

*APLICAÇÃO DE MÉTODOS DE MECÂNICA-QUÂNTICA NO ESTUDO DA DEGRADAÇÃO  
DA ATRAZINA*

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química, Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lemos de Sá

CURITIBA

2011

*“If I have seen further  
it is only by standing on the shoulders of giants.”*

*Isaac Newton*

Dedico este trabalho para meus avôs Frederico e Lourdes (*in memoriam*)

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais pelo incentivo incondicional e por acreditar nos meus ideais. Acredito que sem isto eu não estaria almejando a posição de mestre em química.

A minha amada Jéssica, pelo grande apoio, inclusive nos momentos mais difíceis em que tudo parecia estar dar errado.

A meu orientador por acreditar no meu trabalho e pela orientação desde a iniciação científica.

Aos colegas e ex-colegas de laboratório Denis Gulin (deninho) que atualmente já é doutor e ao Otavio, pela conversas muito produtivas e pelos momentos de descontração, entre muitos cafés na cantina ao longo do mestrado.

Aos órgãos financiadores Fundação Araucária e CAPES, que proveram os recursos na Iniciação científica e no Mestrado respectivamente.

## RESUMO

A atrazina é um dos herbicidas mais utilizados no mundo por atuar seletivamente no controle de plantas daninhas pré e pós-emergência em culturas agrícolas, principalmente de milho e de cana de açúcar. Com o intuito de degradar este herbicida, técnicas oxidativas avançadas, baseadas no radical hidroxila, são utilizadas. Porém, durante o processo de degradação da atrazina, muitos outros subprodutos são gerados, o que ocasiona muitas incertezas sobre o mecanismo desta reação. Nesta perspectiva, estudos teóricos foram dirigidos em calcular as energias e as geometrias moleculares correspondentes de alguns estados de transição selecionados, objetivando gerar curvas de energias potencial para a etapa de abstração de hidrogênio. A partir disso, foram calculadas as energias de ativação e variações de energia livre de cada processo de abstração de hidrogênio da atrazina pelo radical hidroxila. Neste contexto, a influência de fatores cinéticos, termodinâmicos, sobre a geometria do estado de transição e dos caminhos de reações foram analisados. Para a execução de tal proposta, foi utilizada a DFT com os funcionais B3LYP, M062x e BHandHLYP, juntamente com as funções de base 6-311g(d,p) e a base consistente cc-pvdz, totalizando 6 conjuntos de resultados. Os resultados obtidos para a etapa de abstração de hidrogênio são coerentes, considerando os perfis de distribuição de produtos, com àqueles obtidos experimentalmente, o que atesta a eficiência da metodologia empregada.

Palavras chave: atrazina, cinética da reação de abstração de hidrogênio, modelagem molecular

## ABSTRACT

Atrazine is one of the most widely employed herbicide, due to its selectively action in the control of pre and post emergence weeds in agricultural crops, mainly maize and sugar cane. Aiming to convert atrazine to less toxic chemicals, advanced oxidative techniques based in hydroxyl radical are usually carried out. However, during the atrazine degradation process, many subproducts are generated, which leads to a high uncertainty about the reaction mechanism. Under this perspective, a theoretical approach was done aiming specifically to get geometrical and activation energies information about some selected transition states and its molecular structures during the hydrogen abstraction step by hydroxyl radical. Kinetic and thermodynamic parameters, like activation energy and Gibbs free energy changes, were determinated to the hydrogen abstraction step in atrazine using DFT functionals B3LYP , M062x and BHandHLYP combined with basis sets 6-311g(d,p) and cc-pvdz, comprising 6 methodological levels. It was with this proposal to understand the influence of kinetics, thermodynamics, geometry of the transition state and the paths of reactions calculated. The results are in a very good agreement with the experimental secondary products distribution profiles, what assures that the methodology above described is efficient.

*Keywords: atrazine, hydrogen abstraction reaction kinetics, molecular modelling.*

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Demanda relativa de herbicidas (em kg/ha) em algumas culturas entre 1999-2008.....	11
Tabela 2 - Desempenho dos métodos de cálculo da distância interatômica de equilíbrio do radical $\bullet\text{OH}$ (distância medida em Å).....	29
Tabela 3 - Desempenho dos métodos para o cálculo da distância interatômica H-O (Å) e para o ângulo H-O-H (graus) na molécula de $\text{H}_2\text{O}$ .....	30
Tabela 4 – Relação dos estados de transição calculados em diferentes metodologias com suas respectivas frequências imaginárias.....	34
Tabela 5 – Descrição de distâncias de ligação (Å) selecionadas das geometrias otimizadas dos estados de transição.....	37
Tabela 6 - Relação ordenada (decrecente) das variações de energia livre de reação ( $\Delta G$ ) para cada reação de abstração ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) do átomo de hidrogênio rotulado na coluna #H.....	40
Tabela 7 – Relação ordenada (crescente) das energias de ativação ( $E_a$ ) para cada reação de abstração ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) do átomo de hidrogênio rotulado na coluna #H.....	41



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura das s-triazinas.....	13
Figura 2 – Estrutura da atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina).....	13
Figura 3 – Produtos da reação do reagente de Fenton com a atrazina.....	14
Figura 4 – Representação de uma superfície de energia potencial.....	19
Figura 5 – Representação dos vetores envolvidos no método QST.....	20
Figura 6 – Passos seguidos nos cálculos realizados.....	26
Figura 7 – Numeração dos átomos de hidrogênio arbitrada para a molécula de atrazina.....	28
Figura 8 – Representação Gráfica da energia E (Hartree) em função das variáveis do SCAN: SC1 [H <sub>15</sub> -C(H <sub>15</sub> )-C(H <sub>17</sub> )-C(H <sub>24</sub> )] e SC2 [H <sub>16</sub> -C(H <sub>16</sub> )-C(H <sub>27</sub> )-C(H <sub>21</sub> )].....	29
Figura 9 – Representação esquemática do procedimento realizado no SCAN a) distância H-O; b) distância entre o átomo de C(ou N) ao oxigênio.....	31
Figura 10 – Gráficos relacionando o procedimento SCAN para átomos de hidrogênio selecionados (numeração é referenciada á Figura 7).....	32
Figura 11 – Representação simplificada da vibração imaginária.....	35
Figura 12 – Estruturas otimizadas com BHandHLYP/cc-pvdz dos 14 estados de transição da atrazina.....	36
Figura 13 – Representação gráfica das curvas IRC calculadas em todas as metodologias utilizadas.....	38
Figura 14 – Perfil experimental de degradação da atrazina – produtos primários e secundários respectivamente.....	42

## SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	11
1.1 – Poluentes Orgânicos Persistentes.....	12
1.2 – Herbicidas da classe s-triazinas.....	12
1.3 – Degradação da atrazina.....	14
1.4 – Métodos de Química Quântica.....	15
1.4.1 – Teoria do funcional de densidade.....	16
1.5 – Cálculos de estado de transição .....	18
1.5.1 – Cálculos de estado de transição – aproximação Quasi-Newton.....	20
1.5.2 – Cálculos de estado de transição – coordenada de reação intrínseca.....	21
1.6 – Cálculos teóricos de grandezas termodinâmicas e cinéticas.....	22
2 – OBJETIVOS GERAIS.....	24
2.1 – Objetivos específicos.....	24
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1 – Aparato computacional de software e hardware.....	25
3.2 – Procedimento utilizado nos cálculos.....	25
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4.1 – Determinação das geometrias de estado fundamental.....	28
4.1.1 – Determinação do estado fundamental do herbicida.....	28
4.1.2 – Determinação do estado fundamental das outras espécies.....	29
4.2 – Cálculos dos estados de transição das abstrações.....	30
4.2.1 – Obtenção do caminho de reação qualitativo das abstrações.....	30
4.2.2 – Cálculos QST3.....	33
4.2.3 – Resultados e discussão para os cálculos TS.....	33
4.3 – Cálculos de coordenada de reação intrínseca.....	37
4.4 – Resultados dos cálculos termodinâmicos e cinéticos.....	40
4.4.1 – Análise dos resultados para hidrogênio do grupo de $TS_T$ e $TS_D$ .....	43
4.4.2 – Análise dos resultados para hidrogênio do grupo de $TS_{NH}$ .....	44
4.4.3 – Análise dos resultados para hidrogênio do grupo de $TS_m$ .....	44
5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.....	46
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48
ANEXO 1 - Geometria do estado fundamental da atrazina.....	54
ANEXO 2 - Input típico de um cálculo QST3.....	55
ANEXO 3 - Geometrias otimizadas para BHandHLYP/cc-pvdz.....	57

## 1 - INTRODUÇÃO

---

Alguns fatores como as variações de temperatura, umidade, radiação, e agentes biológicos (fungos, bactérias, vírus, nematóides, insetos e herbívoros), causam danos às plantas, que, diferentemente dos animais, não possuem sistemas imunológicos para enfrentar certas situações adversas<sup>1</sup>. Para amenizar o efeito de tais fatores, os herbicidas são aplicados em lavouras com o objetivo de eliminar ou diminuir a ação de possíveis agentes perturbadores.

Os primeiros herbicidas surgiram por volta de 1900, mas o grande avanço no desenvolvimento dos defensivos agrícolas aconteceu por volta de 1940, com a redescoberta do DDT e toda uma gama de organoclorados. A partir de então, a utilização de herbicidas foi aumentando gradativamente devido ao seu emprego no meio agrícola. De acordo com o levantamento do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG), as vendas de defensivos agrícolas apresentaram alta de 0,7% no mês de setembro de 2009, em comparação ao mesmo período do ano anterior. A movimentação totalizou R\$ 8,354 bilhões, contra R\$ 8,416 bilhões de 2008<sup>2</sup>. As vendas mundiais de agrotóxicos atingiram cerca de US\$ 48 bilhões em 2009, e inclusive, o faturamento das empresas deste setor é maior que o PIB de grande parte dos países no mundo. Entre 2000 e 2009, o mercado mundial de agrotóxicos cresceu 94%, ao passo que o brasileiro subiu 172%.<sup>3</sup>

Devido ao crescimento na demanda por alimentos, e aliado à necessidade no aumento de produtividade das lavouras, a utilização de herbicidas por hectares vem aumentando ano após ano. Estes dados estão representados na Tabela 1.

Tabela 1 – Demanda relativa de herbicidas (em kg/ha) em algumas culturas entre 1999-2008<sup>4</sup>

ANO	SOJA	MILHO	CANA
1999	2,01	1,21	1,52
2000	2,33	1,54	2,17
2001	2,09	1,38	2,77
2002	2,05	1,24	2,22
2003	2,44	1,73	2,05
2004	2,71	1,82	2,17
2005	3,23	1,92	2,13
2006	3,32	1,95	2,92
2007	4,27	2,53	3,31
2008	4,17	2,69	2,64

A grande problemática dos herbicidas está relacionada à questão ambiental, pois como a maioria destes agentes apresenta baixa absorção em solos, sofrem lixiviação com facilidade o que, inevitavelmente, os tornam potenciais contaminantes de águas superficiais e subterrâneas<sup>5</sup>. Estes agentes químicos, ao chegar à superfície dos mananciais, contaminam as comunidades indiretamente pelo pescado consumido, na lavagem de utensílios domésticos e até mesmo na utilização para o cozimento de alimentos. Estes herbicidas são lançados irrestritamente no mercado consumidor, doméstico ou industrial, e sem o conhecimento de seus impactos ambientais de médio e longo prazo. Assim, estamos em contato com um grande número de substâncias que possuem efeitos ambientais desconhecidos. Agrava ainda esta situação, o fato de estas substâncias poderem reagir entre si gerando novos produtos, e sobre os quais, menos conhecimento existe. Sabe-se que eventuais efeitos aditivos e sinérgicos entre estas substâncias são possibilidades reais, e por motivo de controvérsia, estão sendo extensamente investigadas.

### 1.1 – Poluentes Orgânicos Persistentes

Dentre os compostos poluentes, há uma série de compostos orgânicos denominados pela sigla POP (Poluentes Orgânicos Persistentes). Embora todos os compostos tóxicos que entram no meio ambiente sejam a rigor poluidores, os POP devido à sua estabilidade, recebem destaque pela sua capacidade de causar danos ambientais mesmo estando em baixas concentrações, levando a uma maior persistência, tornando seus efeitos mais duradouros. Estas características levam a acumulação destes compostos no ambiente, causando a chamada *bioacumulação*, justificada pela maioria destes agentes ser lipossolúvel. Este acúmulo nos tecidos causa consequentemente a biomagnificação, caracterizada pelo aumento da concentração do poluente no topo da cadeia alimentar<sup>6</sup>. Vale salientar que desta forma, estes compostos são capazes de percorrer longas distâncias.

### 1.2 – Herbicidas da classe s-triazinas

As propriedades das s-triazinas foram descobertas em 1952<sup>7</sup>, com estudos visando a influência deste pesticida no crescimento seletivo de plantas. Quando se observou a alta atividade fito-tóxica destes compostos, formulações para aplicações pré-emergentes foram de interesse imediato<sup>7</sup>. As s-triazinas são caracterizadas por apresentarem em sua estrutura um anel de seis membros contendo átomos de carbono e nitrogênio intercalados, como mostrado na Figura 1.

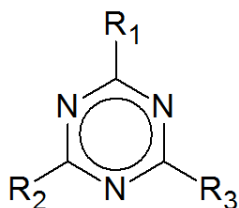


Figura 1 – Estrutura das s-triazinas

O arranjo molecular apresentado na estrutura das s-triazinas atua como inibidor do processo de fotossíntese através do bloqueio do processo de transporte de elétrons.

Com base na natureza do substituinte R<sub>1</sub>, os herbicidas desta classe subdividem-se em três grupos: metiltiotriazinas (R<sub>1</sub> = SCH<sub>3</sub>), metoxitriazinas (R<sub>1</sub> = OCH<sub>3</sub>) e clorotriazinas (R<sub>1</sub> = cloro). Dentre estes, a destaca-se a *atrazina* (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina), cuja estrutura é representada na Figura 2.

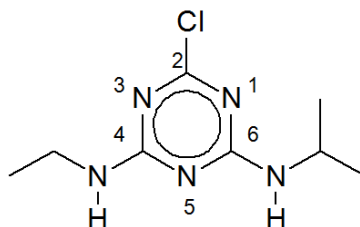


Figura 2 – Estrutura da atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina)

Este herbicida é comumente encontrado no solo e em fontes de água para abastecimento de água potável, podendo ser considerado um dos mais usados em todo o mundo<sup>8,9</sup>. Em alguns países, restrições quanto à sua utilização tem sido aplicadas, enquanto que em outros seu uso é proibido. A atrazina foi detectada acima do nível recomendado (0,1 ppb) em toda a Europa e Estados Unidos. A atrazina já é proibida em toda a Europa desde 2004, porém seu uso continua praticamente indiscriminado no resto do mundo. Estudos recentes apontam que nos Estados Unidos, grande consumidor deste herbicida, 70% da água já esteja contaminada<sup>10</sup>. Caracteriza-se pela sua elevada persistência e tempo de meia vida de alguns dias e até mesmo de anos no meio ambiente, o que depende da natureza do solo onde se faz o seu acúmulo<sup>9</sup>. Este composto é também relatado como causador de 56 problemas endócrinos e é considerado um interferente da classe dos xenoestrogênios (compostos produzidos para utilização nas indústrias, na agricultura e para os bens de consumo), ou seja, são substâncias químicas consideradas interferentes no funcionamento natural do sistema endócrino de espécies animais, incluindo os seres humanos<sup>11,12</sup>.

### 1.3 – Degradação da atrazina

Com o intuito de eliminar a atrazina das fontes de água, bem como reduzir ou eliminar seus danos ecológicos, várias técnicas bioquímicas e químicas tem sido propostas, tais como: a degradação microbiana<sup>13</sup>, os processos fotoquímicos<sup>14</sup>, a fotodegradação solar (fotólise)<sup>15</sup>, além dos processos chamados comumente de **AOPs** (*Advanced Oxidation Processes – Processos oxidativos avançados*). Os **AOPs** são baseados na geração *in situ* de um poderoso oxidante, o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), e consistem um método conveniente para o tratamento de resíduos de pesticidas, já que praticamente qualquer substrato orgânico no meio será degradado. Diversos **AOPs** podem ser citados:  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ <sup>16,17</sup> e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ <sup>18,19</sup>, sendo o último chamado comumente de processo de Fenton. Este processo consiste de uma mistura de sal de ferro (II) e peróxido de hidrogênio. O íon ferro reage com peróxido de hidrogênio em condições ácidas (em  $\text{pH} < 3$ ) segundo a reação redox abaixo:



Este sistema apresenta-se muito vantajoso por degradar a atrazina além de muitos outros efluentes industriais gerados na fabricação de diversos polímeros e polieletrólitos. O reagente de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ ) é atraente também devido ao fato de que o ferro é abundante e atóxico, e o peróxido de hidrogênio (água oxigenada) ser considerado de fácil de manuseio e ambientalmente benigno, por ser convertido ao final do processo em água e oxigênio molecular. Os radicais hidroxila são formados e reagem com ampla gama de poluentes orgânicos levando à sua completa mineralização à  $\text{CO}_2$ , água e íons inorgânicos. Este processo quando realizado com a atrazina gera de 7 a 10 compostos diferentes, não havendo um consenso acerca do seu mecanismo de formação<sup>18</sup>. A Figura 3 traz os produtos oriundos da degradação, numerados de P1 a P10.

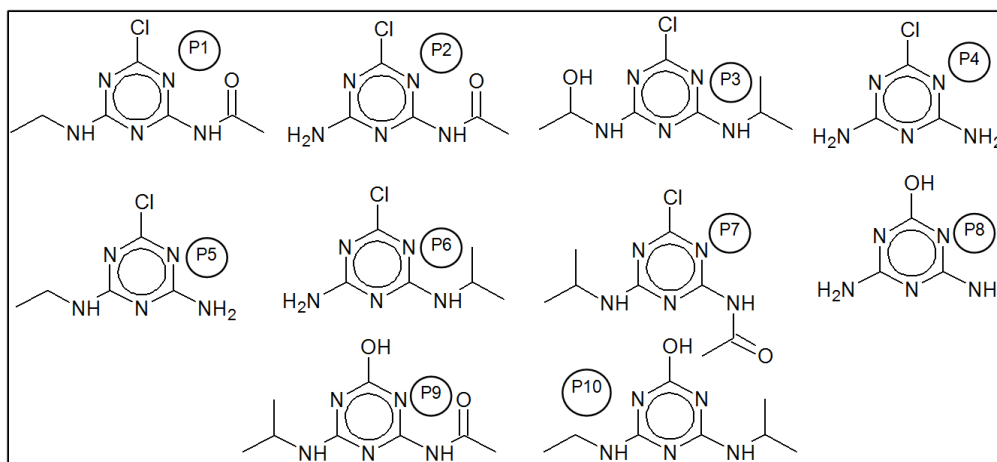


Figura 3 - Produtos da reação do reagente de Fenton com a atrazina.

O radical  $\bullet\text{OH}$  é considerado um dos mais importantes em química e biologia por causa de suas múltiplas implicações e aplicações. Esta espécie, altamente instável, é gerada no meio reacional e atua de maneira não-seletiva na oxidação de compostos orgânicos. Existem três possíveis modos de ataque de  $\bullet\text{OH}$  para as moléculas orgânicas que envolvem as seguintes etapas: (i) a desidrogenação ou abstração de um átomo de hidrogênio para formar água, (ii) a hidroxilação ou adição eletrofílica a uma ligação insaturada, e (iii) transferência de elétrons ou reações redox<sup>20</sup>.

Embora muitos pesquisadores investiguem a cinética e o mecanismo do processo Fenton frente aos substratos orgânicos, os resultados algumas vezes são controversos e muitas vezes inconclusivos. As razões para isso poderiam ser a complexidade da decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , e de consideráveis incertezas sobre as constantes cinéticas e termodinâmicas das sub-reações individuais<sup>21</sup>.

#### 1.4 – Métodos de Química Quântica

Diante do quadro problemático apresentado, a abordagem que há na química quântica tem-se mostrado muito eficiente na resolução de problemas em que o experimento empírico é frequentemente inacessível ou não há argumentos suficientes para elucidar determinado fenômeno. A química quântica nasceu no século vinte junto e como subproduto da mecânica quântica, mas sofreu por três ou quatro décadas, em função das limitações computacionais envolvidas no árduo trabalho de se resolver a equação de Schrödinger para um sistema de vários núcleos e elétrons, e, permaneceu por muito tempo restrita a cálculos de pequenos sistemas moleculares, com não mais que dois ou três átomos, e mesmo assim sujeitos à fortes aproximações. Contudo, devido à rápida evolução dos computadores nas últimas duas décadas, esta parte da ciência deixou o papel de praticamente abstrata para atualmente desempenhar grande papel não só na físico-química como em outras áreas científicas, como a biologia molecular, astrofísica, ciência de materiais entre outras áreas afins. Atualmente, o desenvolvimento da química quântica molecular chegou a tal ponto de se poderem obter resultados virtualmente exatos para moléculas de até vinte átomos, apresentando-se como um meio de confrontar teorias com experimentação a fim de antecipar resultados experimentais.

O objetivo central da Química Quântica é a obtenção de soluções da equação de Schrödinger para a determinação precisa de propriedades de sistemas atômicos e moleculares. Neste contexto, objetivam-se as soluções para estados estacionários, e como a solução exata e analítica é encontrada apenas para átomos hidrogenóides, torna-se necessária a utilização de métodos que aproximem à solução da equação para sistemas polieletrônicos. Desta forma, a equação de Schrödinger de autovalor independente do

tempo a ser resolvida tem a forma:

$$H\psi = E\psi \quad (2)$$

na qual  $H$  é o operador hamiltoniano eletrônico,  $E$  é a energia total do sistema e  $\psi$  é a função de onda eletrônica do sistema. A função de onda eletrônica quadrática,  $|\psi|^2$ , descreve a densidade de probabilidade de encontrar os elétrons em uma dada região do espaço, e de modo a serem fisicamente significativas, ela deve ser contínua, normalizável e antissimétrica. Admitindo a aproximação de Born-Oppenheimer<sup>22</sup>, que considera o movimento dos núcleos desprezível, quando comparado ao movimento dos elétrons e desprezando quaisquer efeitos relativísticos, o Hamiltoniano eletrônico é escrito:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3)$$

nesta expressão  $m$  é a massa do elétron;  $Z_A$  é o número atômico do núcleo  $A$ ,  $r_{ij}$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ ,  $r_{iA}$  é a distância do elétron ao núcleo  $A$  e  $N$ , e  $M$  indicam número de elétrons e núcleos no sistema, respectivamente. Para um sistema quântico de muitos corpos, a busca da solução da equação acima exige um conjunto de aproximações, e entre elas destacam-se: a de Hartree-Fock, a que utiliza superposição de configurações, como o método de interação de configurações (IC)<sup>23</sup>, o CASSCF, Møller-Plesset (MP2, MP4 e MP6)<sup>24</sup>, o método de pares acoplados (Coupled-Cluster)<sup>25</sup> e o método DFT (*Density functional theory* – teoria do funcional de densidade), que foi o selecionado para realizar este trabalho.

#### 1.4.1 – Teoria do funcional de densidade

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT)<sup>26,27,28</sup> vem ao longo das últimas décadas servindo de base para um método de cálculo de estruturas eletrônicas de sólidos e moléculas, encontrando aplicações importantes no estudo de metais, semicondutores, complexos metálicos, sistemas orgânicos entre outros. Seu atrativo reside no tamanho dos sistemas estudados (maiores que 20 átomos) e na qualidade dos resultados gerados, possuindo uma boa relação de custo computacional / benefício. Salienta-se que métodos mais acurados como o de Møller-Plesset ou Coupled Cluster são impraticáveis neste tamanho de sistema (para computadores modestos), tornando os funcionais de densidade uma ferramenta poderosa capaz de estudar com precisão e exatidão sistemas de 100



átomos ou mais, e por este método, Walter Kohn recebeu o prêmio Nobel de Química em 1998.

Matematicamente, uma função é definida como  $y = f(x)$ , e um funcional é conceitualmente uma função de uma função. Em métodos DFT, a energia do sistema molecular é um funcional da densidade eletrônica, ou seja:

$$E = F[\rho(x, y, z)]. \quad (4)$$

Sabe-se que o resultado da equação 1, a três dimensões, determina os níveis de energia que podem ser ocupados por cada elétron, e a função de onda  $\psi$  do sistema, a qual fornece informações de observáveis que podem ser obtidos de um sistema particular em estudo. Portanto, para um sistema com  $N$  elétrons, com  $\psi$  dependendo de  $3N$  variáveis, a solução da equação de Schrödinger torna-se muito dificultada devido ao número de variáveis envolvidas (separação delas), tornando a abordagem por DFT mais atrativa, já que a variável agora é a densidade eletrônica do sistema (equação 4).

Na década de 60, Walter Kohn e Pierre Hohenberg<sup>27,28</sup> apresentaram seus teoremas reformulando a mecânica quântica utilizando a densidade eletrônica ao invés das funções de onda. Os principais apontamentos destes teoremas são: i) o potencial externo sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental, e todas as propriedades de todos os estados podem ser determinadas pela densidade do estado fundamental; ii) o segundo teorema estabelece que a energia do estado fundamental é variacional, ou seja, para um potencial externo fixo, qualquer que seja o valor da energia calculada, a mesma nunca poderá estar abaixo da energia do estado fundamental<sup>26</sup>, ou seja, para se determinar o estado fundamental, basta minimizar a energia total, e esta sendo uma observável, é um *funcional* da densidade eletrônica. Todavia, Kohn e Hohenberg disseram apenas que os funcionais existiam, e não a sua forma analítica exata<sup>29</sup>. Mais tarde Walter Kohn e Lu Sham, propuseram um sistema para exprimir a densidade, constituído de elétrons “fictícios” que não interagem uns com os outros, e se movem de maneira independente num potencial efetivo chamado de *potencial de Kohn-Sham*, e os orbitais originados levam a mesma designação, porém os mesmos não possuem o mesmo sentido físico dos orbitais moleculares, como no método HF, sendo usados majoritariamente para a construção da densidade eletrônica total<sup>30</sup>. Da resolução das equações de *Kohn-Sham* chega-se a seguinte expressão para a energia total:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (5)$$

Na DFT a energia total é função de  $\rho$  e das coordenadas  $R$  dos núcleos atômicos. A energia total é decomposta em: energia cinética dos elétrons não interagentes  $T[\rho]$ , energia de Coulomb (também chamada de energia de Hartree  $U[\rho]$ ), e  $E_{xc}[\rho]$ , termo que inclui os fatores de troca e correlação eletrônica. Este último termo, na prática, origina uma grande variedade de funcionais, e pode-se dizer que o desenvolvimento de um funcional está atrelado a algum tipo de propriedade específica a se calcular em determinado sistema, uma vez que os valores de energia de correlação são "calibrados" de maneira arbitrária utilizando valores obtidos experimentalmente.

Vários métodos podem ser apontados na caracterização da  $E_{xc}[\rho]$ , e os mais comuns são: i) *aproximação da densidade local (LDA – Local Density Approximation)*, que pressupõe fundamentalmente que para uma sistema não homogêneo, a densidade é tratada como uniforme em todo sistema. Este não é o caso de moléculas, onde a densidade de elétrons é decididamente não uniforme. Esta aproximação, portanto, funciona bem com as estruturas de bandas eletrônicas de sólidos, que descreve a gama de energias em que os elétrons são permitidos ou não permitidos (proibidos); ii) *aproximação do Gradiente Generalizado (GGA – Generalized Gradient Approximation)*, que se caracteriza em combinar a informação sobre a densidade  $\rho(\vec{r})$  e o gradiente de carga  $\nabla\rho(\vec{r})$ ; iii) *funcionais híbridos*. Combinam as aproximações GGA para a parte de correlação e termos de HF e DFT no termo de troca<sup>30</sup>. Os parâmetros que relacionam a quantidade de cada termo são arbitrariamente atribuídos com o intuito de reproduzir alguma grandeza observável, como distâncias de ligação, frequências de vibração, dentre outras. Neste grupo há dois funcionais utilizados neste trabalho, BHandHLYP, e o popular B3LYP. Tais métodos híbridos têm uma precisão mais elevada do que muitos dos métodos tradicionais, mantendo, contudo, uma grande simplicidade computacional, o que permite a sua aplicação a sistemas de grande complexidade. Salienta-se que há várias outras famílias de funcionais como os meta GGA, os híbridos GGA e os híbridos meta GGA, que combinam o meta GGA com Hartree-Fock. Neste grupo figura o funcional M062x<sup>31,32</sup> utilizado neste trabalho, desenvolvido pelo grupo de Truhlar.

### 1.5 – Cálculos de estado de transição

Uma reação química pode ser vista como uma seqüência de eventos, nos quais átomos são reorganizados a partir de uma estrutura para uma outra, também estável. As geometrias moleculares e energias correspondentes determinam uma superfície de energia potencial para uma reação (PES – *Potencial Energy Surface*). Em uma superfície n-dimensional, um mínimo local representa uma estrutura relativamente estável para a reação, sendo possível definir um caminho de reação em uma superfície de energia que conecte

dois mínimos locais, denominado caminho de reação. Quando um caminho de reação conecta um máximo a dois mínimos em uma superfície de energia potencial, o ponto de máximo neste caminho é denominado estado de transição (*TS – Transition state*) como representado na Figura 4. As coordenadas deste estado de transição são também denominadas ponto de sela se esta apresentar o gradiente da energia em relação ao movimento de todos os núcleos igual zero (e segunda derivada positiva), e um mínimo para todas as outras coordenadas<sup>33</sup>.

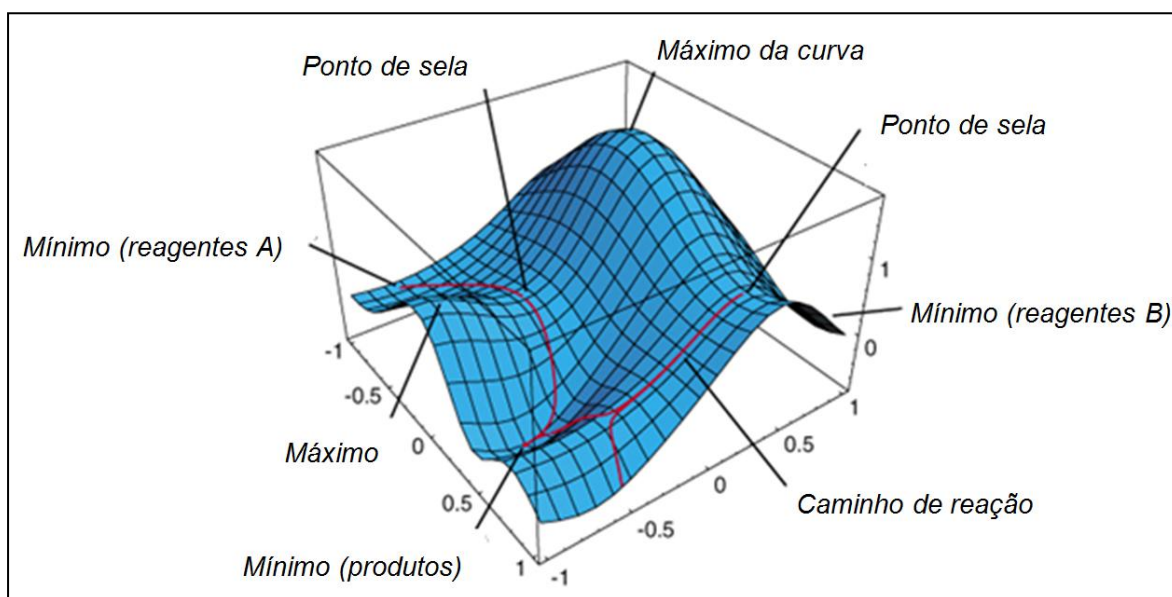
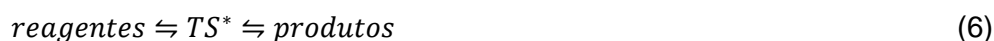


Figura 4 - Representação de uma superfície de energia potencial

Para uma reação genérica em que



é possível calcular inúmeras propriedades termodinâmicas e cinéticas teoricamente, e entre essas, são de interesse deste trabalho a energia de ativação do processo ( $\Delta G_a$ ):

$$\Delta G_a = G_{\text{TS}^*} - \sum G_{\text{reag}} \quad (7)$$

em que  $G_{\text{TS}^*}$  é a energia livre do estado de transição, e  $G_{\text{reag}}$  é a energia livre de um dos reagentes. A outra propriedade de interesse é a variação de energia livre da reação:

$$\Delta G = \sum G_{\text{prod}} - \sum G_{\text{reag}} \quad (8)$$

em que  $G_{prod}$  é a energia livre de um dos produtos.

### 1.5.1 – Cálculos de estado de transição – aproximação Quasi-Newton

Há muitos anos tem sido possível, computacionalmente, determinar estruturas de transição, embora seja mais complicado que determinar estruturas no estado fundamental. Apenas recentemente se tornou possível examinar experimentalmente os mecanismos de reação, empregando-se principalmente espectroscopia de laser pulsado, o que permite medidas da ordem de femtosegundos. E por esta técnica, entre outras em desenvolvimento, ser de difícil aplicação a muitos sistemas, as ferramentas disponíveis na química computacional se tornam indispensáveis na elucidação de problemas de mecanismo de reação.

Geometrias de equilíbrio e estados de transição são elementos chave para entender reatividades explorando superfícies de energia potencial. Como é frequentemente difícil obter boas estruturas tentativas para otimizar a geometria de um estado de transição, utilizam-se algoritmos para localizar e otimizar candidatos a estado de transição. O método STQN (*Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton*), desenvolvido H. B. Schlegel e colaboradores<sup>34</sup> usa uma sincronização quadrática para se aproximar da região de transição. Este método combina a aproximação QST (*Quadratic Synchronous Transit*) para chegar a região de transição com o algoritmo *Quasi-Newton* para otimizar a geometria de estado de transição.

Seja  $\vec{X}$ ,  $\vec{R}$  e  $\vec{P}$  coordenadas de um dado ponto, dos reagentes e produtos respectivamente. A aproximação QST utiliza a superfície curva que contém as coordenadas  $\vec{X}$ ,  $\vec{R}$  e  $\vec{P}$  (Figura 5), e tem como objetivo encontrar um máximo ao longo do caminho de reação, e intrinsecamente determinar um mínimo perpendicular ou conjugado ao caminho. Na presente aproximação, a tangente do caminho  $\vec{T}$  é usada para guiar a otimização da região quadrática da otimização.<sup>34</sup>

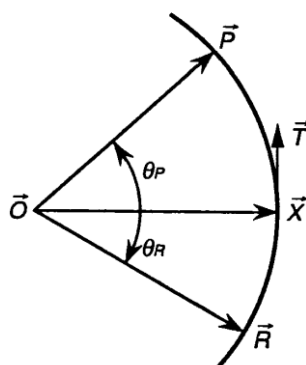


Figura 5 – Representação dos vetores envolvidos no método QST<sup>34</sup>

O vetor tangente  $\vec{T}$  é dado pela expressão:

$$\vec{T} = a \left( \frac{(\vec{P} - \vec{X})}{|\vec{P} - \vec{X}|^2} - \frac{(\vec{R} - \vec{X})}{|\vec{R} - \vec{X}|^2} \right) \quad (9)$$

sendo o valor de  $a$  dado por:

$$a^2 = \frac{|\vec{R} - \vec{X}|^2 |\vec{P} - \vec{X}|^2}{|\vec{R} - \vec{X}|^2 + |\vec{P} - \vec{X}|^2 - 2(\vec{R} - \vec{X}) \cdot (\vec{P} - \vec{X})} \quad (10)$$

Salienta-se que há dois tipos básicos de otimização de um **TS**. Um deles, o **QST2**, há apenas a especificação da geometria do reagente e produto, e **QST3**, em que além de reagentes e produtos, uma geometria tentativa para o estado de transição também deve ser especificada.

### 1.5.2 – Cálculos de estado de transição – coordenada de reação intrínseca

O tratamento teórico de reações químicas necessita, invariavelmente, de cálculos de caminho de reação. Estes cálculos são chamados de **IRC** (*intrinsic reaction coordinate* - coordenada de reação intrínseca), os quais se caracterizam por calcular a energia ao longo do modo de vibração imaginário, seguindo os dois lados do caminho de energia mínima, partindo da geometria do estado de transição, o qual possui um autovalor negativo de constante de força. O objetivo fundamental desta etapa é observar se o caminho de reação calculado corresponde à caminho idealizada, e se realmente o **TS** segue o caminho de energia mínima em direção a reagentes e produtos desejados, isso pode ser verificado por inspeção em softwares com interface gráfica. A curva **IRC** é determinada pela geometria já otimizada do **TS**, e a partir dela, segue-se o caminho de descida para reagentes e produtos, que estão localizados nos estados estacionários de mínimo.

$$\frac{dx(s)}{ds} = - \frac{g(x)}{|g(x)|} \quad (11)$$

em que  $s$  é o comprimento do arco ao longo do caminho,  $x$  é um vetor de coordenadas

cartesianas, e  $g(x)$  é o gradiente da **PES** em relação a  $x$  ( $\nabla E$ ). O caminho de descida, a função  $x(s)$ , resultante da equação (9), pode ser calculado para qualquer sistema de coordenadas, porém quando o mesmo é feito em coordenadas cartesianas ponderadas em massa, utilizando as coordenadas do estado de transição, este caminho de reação é conhecido como coordenada de reação intrínseca.<sup>35</sup> Devido à dificuldade de resolver a equação diferencial (9), um grande número de aproximações tem sido desenvolvidos. No presente trabalho utilizou-se o algoritmo **HPC**<sup>36</sup> desenvolvido por Schlegel e colaboradores no software GAUSSIAN 03 e continuado no GAUSSIAN 09.

### 1.6 – Cálculos teóricos de grandezas termodinâmicas e cinéticas

As leis da termodinâmica são obtidas experimentalmente, mas podem ser deduzidas a partir de princípios mais fundamentais, por meio da termodinâmica estatística, que é a parte da ciência que desenvolve relações entre as grandezas macroscópicas e diretamente observáveis com conceitos e grandezas microscópicas. Para tanto, considera que um determinado fenômeno macroscópico é fruto de um comportamento médio em uma amostragem ou *ensemble*, governado pela probabilidade de ocupação de determinados microestados. A partir da Lei de Boltzmann, define-se um comportamento molecular canônico (N, V e T constantes) com N partículas, em que os níveis populados acessíveis são expressos pela função de partição canônica  $Q_N$ <sup>37</sup>

$$Q_N = \sum e^{-\varepsilon_i/k_b T} \quad (12)$$

sendo  $\varepsilon_i$  os níveis de energia do sistema,  $k_b$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. Salienta-se que em uma distribuição de partículas indistinguíveis, a função de partição canônica ( $Q_N$ ) se relaciona com a função de partição molecular  $q^N$  pela expressão:

$$Q_N = \frac{q^N}{N!} \quad (13)$$

e para partículas distinguíveis

$$Q_N = q^N \quad (14)$$

Considerando que a energia molecular pode ser expressa como uma soma de termos separados eletrônica, translacional, rotacional e vibracionalmente, tem-se

$$q = q_t q_r q_v q_e \quad (15)$$

sendo estas grandezas representadas por

$$q_t = \left( \frac{2\pi m k_b}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_b T}{P} \quad (16)$$

$$q_r = \frac{\pi^{1/2} T^{3/2}}{\sigma_r} \left( \frac{1}{\Theta_{r,x} \Theta_{r,y} \Theta_{r,z}} \right)^{1/2} \quad (17)$$

$$q_v = \prod_K \frac{1}{1 - e^{-h\nu_K/k_b T}} \quad (18)$$

em que  $m$  é a massa,  $T$  é a temperatura,  $P$  é a pressão e  $V$  é o volume,  $\sigma_r$  é o número de simetria,  $\Theta_{r,x}$ ,  $\Theta_{r,y}$  e  $\Theta_{r,z}$  são constantes rotacionais características e  $\nu_K$  são todas as frequências vibracionais da molécula<sup>38</sup>. A grandeza  $q_e$  corresponde à multiplicidade de spin do sistema.

A partir das formulações mostradas para a função de partição, é possível calcular diversas propriedades termodinâmicas de interesse, e inclusive a energia livre de Gibbs( $G$ ):

$$G = k_B T V \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right) - k_B T \ln q \quad (19)$$

utilizada neste trabalho.

## 2 – OBJETIVOS GERAIS

---

Desenvolver e aperfeiçoar um modelo científico que permita elucidar qualitativamente o mecanismo de degradação do herbicida atrazina pelo processo de Fenton.

### 2.1 – Objetivos específicos

i) Investigar como a reação de abstração de átomos de hidrogênio da atrazina pelo radical hidroxila influencia na distribuição dos produtos obtidos da reação;

ii) Otimizar as geometrias dos prováveis estados de transição, bem como investigar mudanças conformacionais, distâncias e ângulos de ligações, de modo a caracterizar teoricamente os estados de transição oriundos da reação de abstração, tomando como referência cálculos de frequência;

iii) Determinar todos os possíveis caminhos da reação, tomando como referência a reação de abstração de hidrogênio;



### 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

---

#### 3.1 – Aparato computacional de software e hardware

Para a execução dos objetivos propostos foram utilizados nos cálculos, tanto de otimização de geometria, quanto no cálculo de estados de transição, os pacotes de programas computacionais GAUSSIAN09®<sup>39</sup>. Os conjuntos de funções de base aplicados estão implementados no *software* mencionado, e podem ser retirados através do banco de dados obtidos no portal do **PNNL** (*Pacific Northwest National Laboratory*)<sup>40</sup>.

Para a realização de todos os estudos, foram utilizados cerca de cinco computadores, sendo que entre eles figuram três máquinas quadri-processadas e duas bi-processadas, além das máquinas utilizadas como terminal. Ressalta-se ainda que foram utilizados os microcomputadores alocados no Laboratório Central de Processamento de Alto Desempenho (**LCPAD**) da **UFPR**, e no Centro de Computação de Alto Desempenho (**CCAD**). Foram utilizados os sistemas operacionais FreeBSD e Linux. Para visualização e análise dos dados utilizou-se programa MOLDEN<sup>41</sup> e GAUSSVIEW®<sup>5</sup><sup>42</sup>.

Para a realização deste trabalho, foram utilizados três tipos de funcionais: B3LYP, BHandHLYP e M062x, que juntamente com dois tipos de funções de base, 6-311g(d,p) e cc-pvdz, totalizaram seis conjuntos de resultados diferentes.

#### 3.2 – Procedimento utilizado nos cálculos

O procedimento utilizado em cálculos de estados de transição pode ser descrito por etapas, em que cada uma consiste no êxito da anterior, e caracteriza-se pela seguinte ordem:

i) Determinação da geometria molecular de estado fundamental das espécies envolvidas. Para a atrazina, foi realizada uma busca conformacional utilizando a ferramenta **SCAN** do software GAUSSIAN09, sob o nível de teoria B3LYP/6-311g(d,p). As geometrias de estado fundamental, da água, do radical hidroxila e dos radicais da atrazina, também foram otimizadas, utilizando todas os funcionais abordados no trabalho, citados na seção 3.1.

ii) Obtenção da geometria chamada da “tentativa inicial” ou comumente conhecida como “*chute inicial*” para o estado de transição, utilizando diferentemente a mesma ferramenta utilizada em (i). Essa ferramenta calcula a energia do sistema versus a coordenada de reação investigada, que consiste no afastamento do átomo de Hidrogênio da molécula em direção ao radical hidroxila. Após a conclusão desta etapa, gera-se uma superfície de energia potencial (**PES**), e da qual se utilizam às geometrias localizadas nos

pontos que apresentam gradiente da energia igual a zero da **PES**, reagente, estado de transição aproximado, e produto.

iii) cálculo do tipo **QST3**, tomando como base as três geometrias originadas na etapa anterior, gerando como resultado, uma geometria otimizada do estado de transição (boa aproximação);

iv) a partir da geometria molecular gerada na etapa (iii), fez-se um cálculo do tipo **TS**, para enfim gerar uma geometria otimizada do estado de transição.

v) por fim, um cálculo **IRC** (*intrinsic reaction coordinate*) foi realizado para confirmar se a geometria encontrada no item (iv) conecta realmente reagente e produto.

Salienta-se que frequentemente pode não haver convergência em uma das etapas acima, sendo necessário retroceder no procedimento ou na teoria utilizada, (por exemplo *Hartree-Fock* – HF) seguidos de ajustes nas ferramentas disponíveis no software. A Figura 6 mostra de forma esquematizada os passos seguidos.

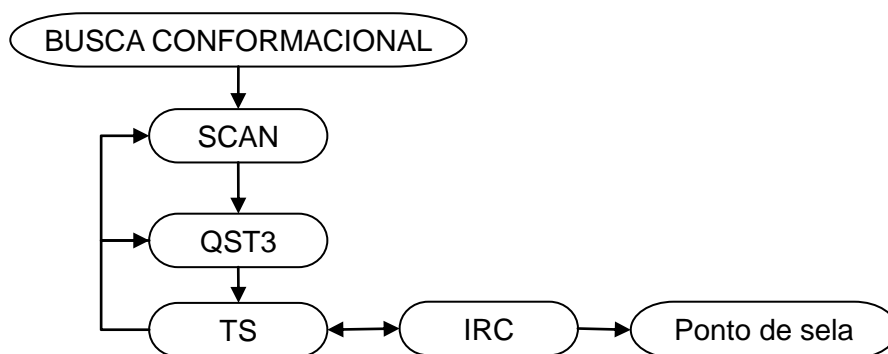


Figura 6 – Passos seguidos nos cálculos realizados.

vi) Confrontação e análise dos resultados termodinâmicos calculados teoricamente com os dados experimentais obtidos da literatura revista.<sup>18</sup>

#### 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Em um estudo sobre a degradação da atrazina<sup>18</sup>, entre muitos aspectos, diversos experimentos visando aumentar o rendimento da degradação, melhorando a razão  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  foram realizados. Outro aspecto dos experimentos visou identificar e quantificar os intermediários de reação de Fenton objetivando elucidar o mecanismo de degradação. Neste estudo, 10 produtos foram identificados e classificados como primários, secundários e terciários, como já mostrado na Figura 3. Esta classificação foi feita de acordo com as concentrações de cada componente durante o processo de degradação, quantificados por cromatografia líquida. No processo de Fenton, considerou-se como oxidante majoritário o radical hidroxila, uma vez que o  $\text{O}_2$ , o radical  $\bullet\text{OOH}$  (possivelmente formado) e sua base conjugada  $\text{O}_2\bullet$  são muito menos reativos<sup>43</sup>. Os cálculos computacionais simularam a reação de abstração de hidrogênio, porque esta é a etapa inicial para a maioria dos produtos gerados (exceto os hidroxilados no anel aromático). Assim, acredita-se que a mesma ocupa um grande papel na distribuição dos produtos. Portanto, abstraindo cada átomo de hidrogênio, buscou-se inferir se havia diferenças apreciáveis nas variações de energias livres de reação e nas energias de ativação para cada reação, em que cada átomo de hidrogênio foi abstraído individualmente pelo radical hidroxila nos cálculos realizados, para desta forma correlacionar com o perfil experimental observado, o qual mostra que os produtos são formados em quantidade diferenciada. Salienta-se que seria desejável obter todos os estados de transição possíveis, oriundos da reação da atrazina com o radical hidroxila, contudo, sendo esta reação multietapa radicalar, cujo mecanismo é complexo, optou-se por se concentrar este estudo na reação de abstração dos quatorze átomos de hidrogênio teoricamente suscetíveis. Esta metodologia, utilizando a 1ª reação de abstração de hidrogênio, por ser recente na literatura<sup>44,45</sup> foi utilizada para buscar a elucidação do processo de degradação.

Para a realização do estudo, os átomos de hidrogênio da atrazina foram numerados como mostrado na Figura 7, e no restante do trabalho a referência seguirá esta numeração.

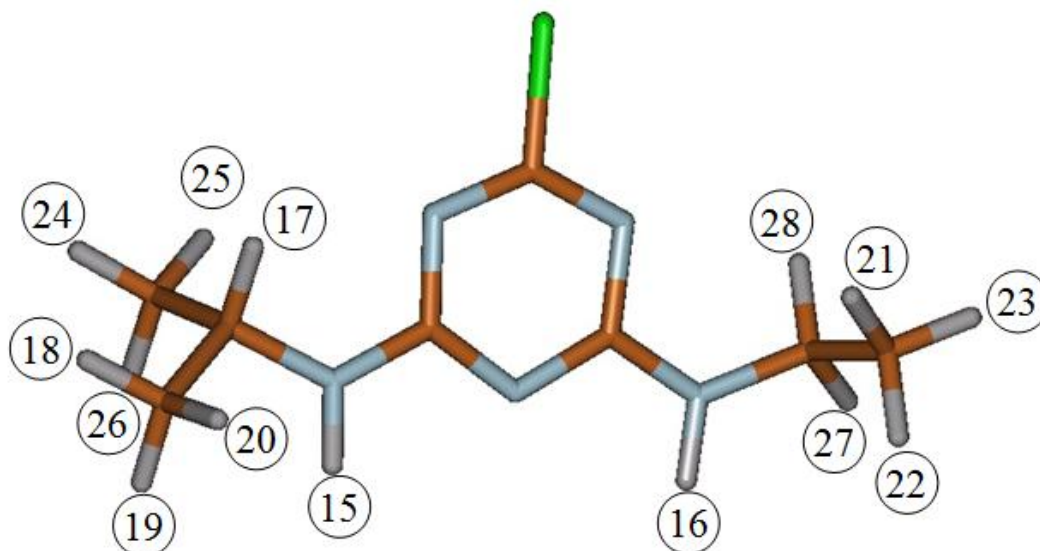


Figura 7 – Numeração dos átomos de hidrogênio arbitrada para a molécula de atrazina.

Este trabalho se concentrou na reação de abstração de hidrogênio da atrazina pelo radical hidroxila, como mostrado na reação abaixo:



e na presente abordagem, a abstração dos quatorze átomos de hidrogênio, numerados de 15 – 28 (Figura 7) foi considerada.

#### 4.1 – Determinação das geometrias de estado fundamental.

##### 4.1.1 – Determinação do estado fundamental do herbicida.

Para a determinação do estado de menor energia da atrazina foi realizada uma busca conformacional, de modo a encontrar a geometria de menor energia para partir dela nos próximos passos. A ferramenta SCAN utilizada realiza cálculos *single point* (**SP**) em alguma coordenada de interesse do usuário, podendo ser uma distância, um ângulo ou diedro. Neste caso, os graus de liberdade sondados foram dois ângulos diédricos, um deles contendo  $H_{15}-C(H_{15})-C(H_{17})-C(H_{24})$  e o outro  $H_{16}-C(H_{16})-C(H_{27})-C(H_{21})$ . Foi feita uma varredura em cada diedro de 20 passos, com taxa de  $18^\circ$  por passo, gerando ao todo 400 geometrias. Para expressar o resultado, foi gerada uma superfície de energia potencial (**PES**) (Figura 8) a qual traz as variáveis angulares nos eixos X e Y e a energia associada no eixo Z.

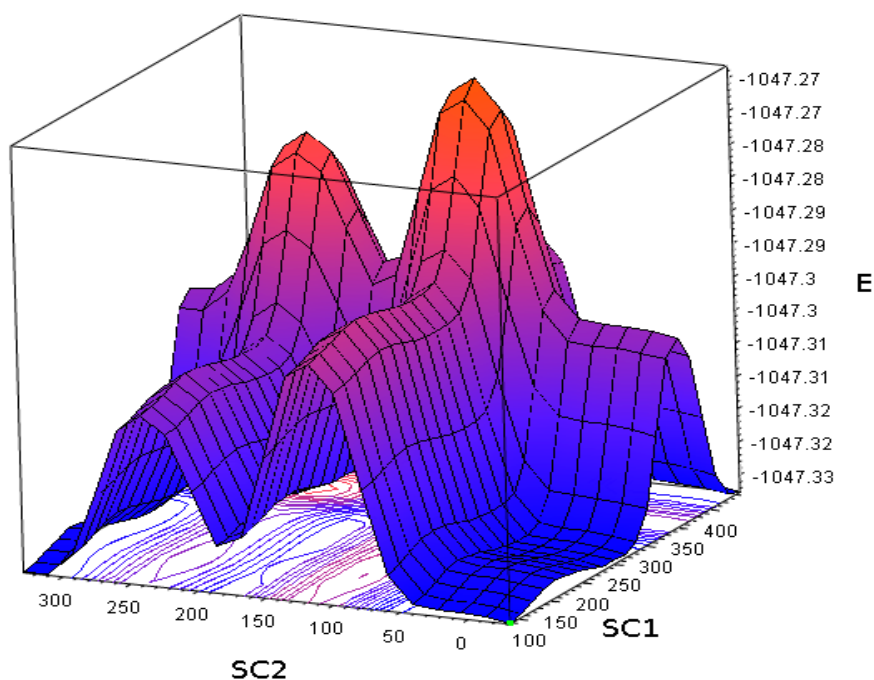


Figura 8 – Representação Gráfica da energia E (Hartree) em função das variáveis do SCAN: SC1 [H<sub>15</sub>-C(H<sub>15</sub>)-C(H<sub>17</sub>)-C(H<sub>24</sub>)] e SC2 [H<sub>16</sub>-C(H<sub>16</sub>)-C(H<sub>27</sub>)-C(H<sub>21</sub>)]

De posse do conformero mais estável (ANEXO I), pode-se prosseguir com as próximas etapas. Salienta-se que os cálculos desta etapa foram realizados com B3LYP/6-311g(d,p).

#### 4.1.2 – Determinação do estado fundamental das outras espécies

i) *Radical hidroxila (•OH)*. A geometria deste radical diatômico (<sup>2</sup>Π) foi otimizada com todos os funcionais e funções de base abordados no trabalho, e os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Desempenho dos métodos de cálculo da distância interatômica de equilíbrio do radical •OH (distância medida em Å).

	B3LYP/ cc-pvdz	B3LYP/ 6-311g**	M062x/ cc-pvdz	M062x/ 6-311g**	BHandHLYP/ cc-pvdz	BHandHLYP/ 6-311g**	Exp. <sup>46</sup>
H-O •	0,984	0,975	0,979	0,971	0,970	0,962	0,970

Os resultados foram considerados satisfatórios, tendo em vista que o maior erro obtido, cerca de 1,4% em relação a medida experimental, foi para B3LYP/cc-pvdz.

ii) *Água (H<sub>2</sub>O)*. A geometria da molécula de H<sub>2</sub>O foi otimizada sob todos os

funcionais e funções de base. Os resultados podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 - Desempenho dos métodos para o cálculo da distância interatômica H-O (Å) e para o ângulo H-O-H (graus) na molécula de H<sub>2</sub>O.

	B3LYP/ cc-pvdz	B3LYP/ 6-311g**	M062x/ cc-pvdz	M062x/ 6-311g**	BHandHLYP/ cc-pvdz	BHandHLYP/ 6-311g**	Exp <sup>47</sup>
O-H	0,969	0,962	0,965	0,959	0,956	0,950	0,958
H-O-H	102,734	103,812	102,962	104,120	103,694	104,672	104,478

Os resultados foram considerados satisfatórios, tendo em vista que o maior erro obtido foi de 1,7% para o ângulo  $\theta$  (HOH), e de 1,2% para a distância de ligação entre hidrogênio e oxigênio. Os dois maiores erros foram relacionados à B3LYP/cc-pvdz.

*iii) Produtos.* São os produtos radicais oriundos da reação de abstração pelo radical hidroxila. São ao todo sete. Isso ocorre porque alguns dos átomos de hidrogênio abstraídos geram o mesmo produto radical após abstração. Por exemplo, a abstração de H<sub>18</sub>, H<sub>19</sub> e H<sub>20</sub> formam o mesmo produto em princípio, já que estes estão ligados no mesmo átomo de carbono, gerando assim um mesmo produto.

Todas as geometrias citadas nos itens *i*, *ii* e *iii* foram sujeitas a análise vibracional e as mesmas não exibiram frequências negativas indicando que todas as geometrias se localizam em pontos estacionários de mínimo global.

#### 4.2 – Cálculos dos estados de transição das abstrações

A obtenção das geometrias de estado de transição seguirá o esquema descrito na Figura 6, que descreve o procedimento realizado para encontrar e otimizar as geometrias TS, e subsequentemente verificar a confiabilidade dos resultados com a ferramenta **IRC**.

##### 4.2.1 - Obtenção do caminho de reação qualitativo das abstrações

Neste procedimento, buscou-se uma geometria tentativa para o estado de transição (próxima etapa – **QST3**), para cada reação de abstração. Para tanto, foi necessário localizar de forma aproximada as geometrias hipotéticas dos reagentes, **TS** e produtos. Uma das geometrias de entrada do cálculo é representada (Figura 9) para exemplificar como o procedimento foi feito genericamente. Esta etapa foi realizada com B3LYP/6-311g(d,p).

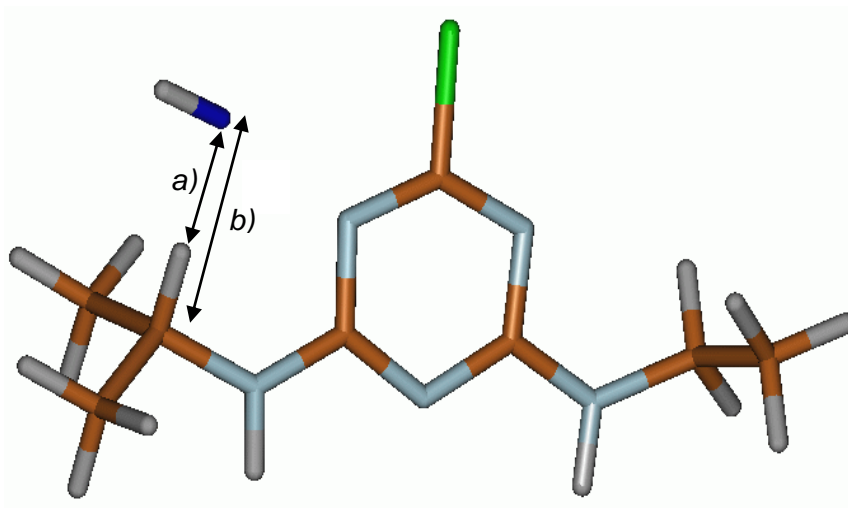


Figura 9 – Representação esquemática do procedimento realizado no SCAN a) distância H-O;  
b) distância entre o átomo de C(ou N) ao oxigênio.

A distância  $\underline{b}$  representada na Figura 9 foi mantida constante para todos os cálculos (3 Å), e a variação ocorreu com a distância  $\underline{a}$  (taxa de 0,03 Å). Salienta-se que esta etapa foi também realizada com a ferramenta **SCAN**, a qual calcula a energia do sistema em cada variação de geometria realizada. Foram geradas curvas de energia potencial envolvendo a coordenada de reação envolvida arbitrariamente. Por conveniência, são mostrados apenas 7 deles – Figura 10, já que estas curvas são qualitativas. Em todos os cálculos, o sistema O-H-C ou O-H-N foi mantido colinear.

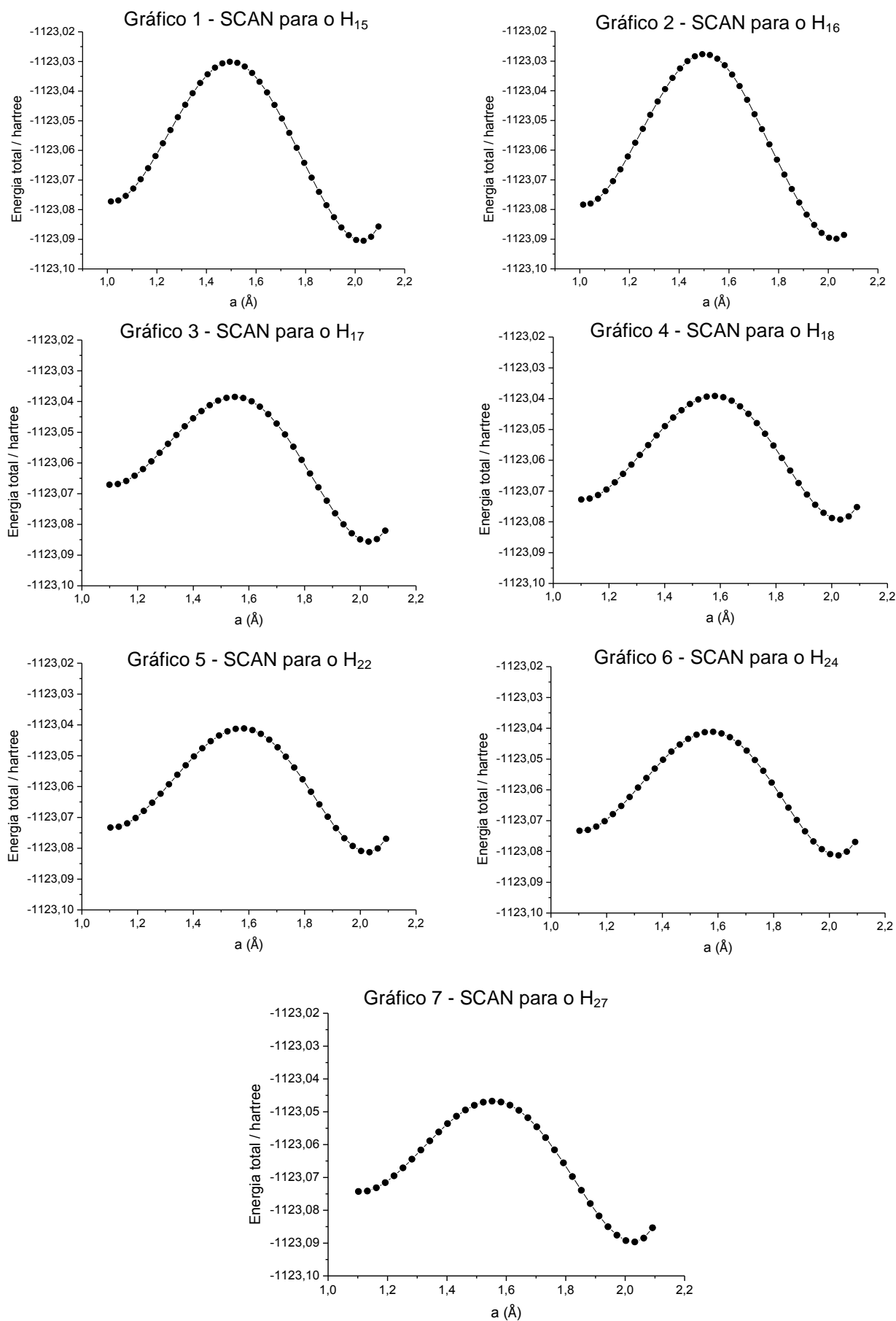


Figura 10 – Gráficos mostrando o resultado do procedimento **SCAN** para átomos de hidrogênio selecionados (a numeração é referenciada á Figura 7).



Nota-se pela Figura 10, que em todas as curvas **PES** ocorreu liberação de energia, levando em conta que o início das curvas é caracterizado pelos reagentes, demonstrando que apesar desta ser uma etapa exploratória, as curvas atestaram o caráter fortemente exotérmico das reações de abstração. Outro ponto a ser levantado é que as abstrações de H<sub>17</sub> e H<sub>27</sub> possuem a maior diferença entre os patamares energéticos de reagente e produto, e menor barreira da ativação. Isto é justificado devido à maior estabilidade do átomo de carbono radical mais substituído gerado após a abstração do átomo de hidrogênio.

Nesta fase interessam três geometrias (para cada abstração), as quais foram utilizadas no próximo passo, de acordo com os pontos estacionários visualizados na Figura 10, que são: reagente – geometria de energia mínima do início da curva; estado de transição – geometria de máxima energia; produto – geometria de energia mínima ao fim da curva.

#### 4.2.2 – Cálculos QST3

Nesta etapa foram necessárias as geometrias de cada ponto estacionário obtido no item anterior. Estas geometrias são dispostas verticalmente no *input file* do software na ordem: reagente (atrazina+ •OH); estado de transição; produto (radical atrazina+H<sub>2</sub>O) Esta etapa foi completada com sucesso para todos os possíveis candidatos a estados de transição, em todos os níveis de teoria. Obtiveram-se ao final desta fase, 14 geometrias pré-otimizadas do **TS** para cada teoria, que foram refinadas na etapa seguinte. No ANEXO II é exemplificado um *input* típico.

#### 4.2.3 – Resultados e discussão para os cálculos TS

Nesta etapa, todas as geometrias pré-otimizadas no item anterior, foram otimizadas com sucesso, e todas elas obedeceram a dois pré-requisitos básicos: primeiro, ao final da otimização de geometria **TS**, obteve-se o espectro vibracional associado e, havendo somente uma frequência vibracional negativa (autovalor da matriz de constante de força negativo), garantiu-se que a geometria estava num ponto de sela. Segundo, essa frequência negativa compreendeu os átomos envolvidos na reação, ou seja, no seu modo ela se relacionou aos reagentes e produtos. Essa vibração é caracterizada pela saída do hidrogênio da molécula do herbicida concomitantemente com a ligação deste ao radical •OH.

Os funcionais e funções de base selecionados(as) neste trabalho estão entre os melhores e mais comumente usados em trabalhos teóricos em que há o tratamento de estados de transição, e preferencialmente são caracterizados por envolverem abstrações de

hidrogênio<sup>48,49,50,51,52</sup>. Salieta-se que o funcional M062x, foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa de Truhlar<sup>53</sup> e apresenta, dentre muitas características, grande acuracia em cálculos termodinâmicos e cinéticos<sup>54</sup>, e o funcional BHandHLYP é considerado um dos melhores entre os funcionais, na caracterização de estados de transição, comparável a resultados obtidos em métodos mais acurados como o MP2<sup>55</sup>. Salieta-se que o funcional B3LYP foi selecionado por ser o mais popular dos funcionais utilizado em DFT. As geometrias completas otimizadas (para BHandHLYP/cc-pvdz estão no ANEXO III).

A Tabela 4 relaciona as frequências negativas obtidas nos cálculos.

Tabela 4 - Relação dos estados de transição calculados em diferentes metodologias com suas respectivas frequências imaginárias (em  $\text{cm}^{-1}$ )

TS	B3LYP/ cc-pvdz	B3LYP/ 6-311g**	M062x/ cc-pvdz	M062x/ 6-311g**	BHandHLYP/ cc-pvdz	BHandHLYP/ 6-311g**
TS <sub>15</sub>	-1281	-1391	-1409	-1528	-2428	-2489
TS <sub>16</sub>	-1329	-1408	-1397	-1502	-2427	-2486
TS <sub>17</sub>	-141	-171	-849	-838	-1580	-1588
TS <sub>18</sub>	-514	-584	-941	-985	-1754	-1765
TS <sub>19</sub>	-590	-610	-938	-946	-1707	-1705
TS <sub>20</sub>	-935	-937	-1226	-1233	-1890	-1896
TS <sub>21</sub>	-1131	-1142	-1430	-1400	-1974	-1991
TS <sub>22</sub>	-617	-639	-941	-958	-1728	-1726
TS <sub>23</sub>	-633	-694	-1041	-1041	-1788	-1800
TS <sub>24</sub>	-514	-586	-983	-995	-1755	-1766
TS <sub>25</sub>	-1129	-1131	-1400	-1344	-1972	-1988
TS <sub>26</sub>	-590	-609	-934	-923	-1708	-1704
TS <sub>27</sub>	-124	-159	-836	-878	-1555	-1553
TS <sub>28</sub>	-299	-341	-857	-868	-1563	-1559

Analisando a Tabela 4, nota-se uma grande dependência dos resultados em relação ao funcional utilizado. Por exemplo, comparando a frequência de vibração imaginária de TS<sub>17</sub> entre os níveis de teoria, observa-se uma grande variação de -141 até -1588, e este fato se repete similarmente para todos os cálculos. Entende-se esta constatação porque não há um sentido evidente ao comparar estes resultados entre diferentes métodos, sendo que não há como aferir a melhor aproximação, tendo em vista que não há como obter estes valores experimentalmente. Entretanto, outro ponto a ser enfatizado é a comparação das magnitudes das frequências dentro das metodologias. Para facilitar o entendimento, dividiu-se os 14 estados de transição, denominados de TS<sub>15</sub> até TS<sub>29</sub>, em quatro grupos de similaridade de acordo com o número de substituições no átomo ligado ao Hidrogênio atrazínico: o grupo dos **H** ligados a Nitrogênio, TS<sub>15</sub> e TS<sub>16</sub> – TS<sub>NH</sub>; o trissubstituído TS<sub>17</sub> – TS<sub>T</sub>, os dissustituídos, TS<sub>27</sub> e TS<sub>28</sub> – TS<sub>D</sub> e o grupo dos restantes, monossustituídos, TS<sub>18</sub> a TS<sub>26</sub> – TS<sub>m</sub>. Analisando as magnitudes das frequências negativas, observa-se que sistematicamente para TS<sub>D</sub> e TS<sub>T</sub>, ocorrem as menores

frequências negativas (em módulo), ao passo que para  $TS_{NH}$  eles são as maiores observadas. Conforme a teoria de caminho de reação<sup>56</sup>, a magnitude desta frequência mede a curvatura negativa ao longo da coordenada de reação na PES no ponto estacionário. Portanto pode-se concluir de antemão que para o grupo onde há **H** ligado a átomos mais substituídos ocorrem menores energias de ativação (curvatura menor na PES), quando se compara com o grupo  $TS_{NH}$ , em que são observados valores mais altos para as intensidades negativas indicando que possivelmente a abstração nestes átomos é desfavorecida cineticamente (alta energia de ativação).

Novamente, notou-se que os átomos envolvidos na reação, estão presentes nos modos de vibração de frequência negativa, e que esta é a única nos respectivos espectros vibracionais calculados. Este fato finaliza esta etapa, uma vez que todos os pré-requisitos de um **TS** foram satisfeitos. A Figura 11 mostra qual é o comportamento da vibração imaginária de um dos estados de transição calculados. Observa-se na sequência de figuras apresentada, que conforme a abstração se processa, a geometria do átomo de carbono ligado ao hidrogênio abstraído, se modifica de tetraédrica para uma geometria praticamente trigonal plana, condizente com a geometria esperada para o átomo de carbono radical em estado dubleto.

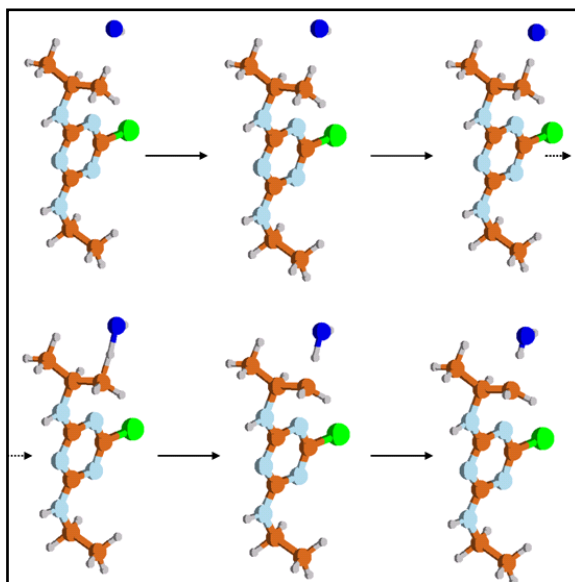


Figura 11 – Representação simplificada da vibração imaginária.

As estruturas otimizadas com BHandHLYP/cc-pvdz podem ser vistas na Figura 12, e os principais parâmetros geométricos de todas geometrias otimizadas podem ser visualizados na Tabela 5.

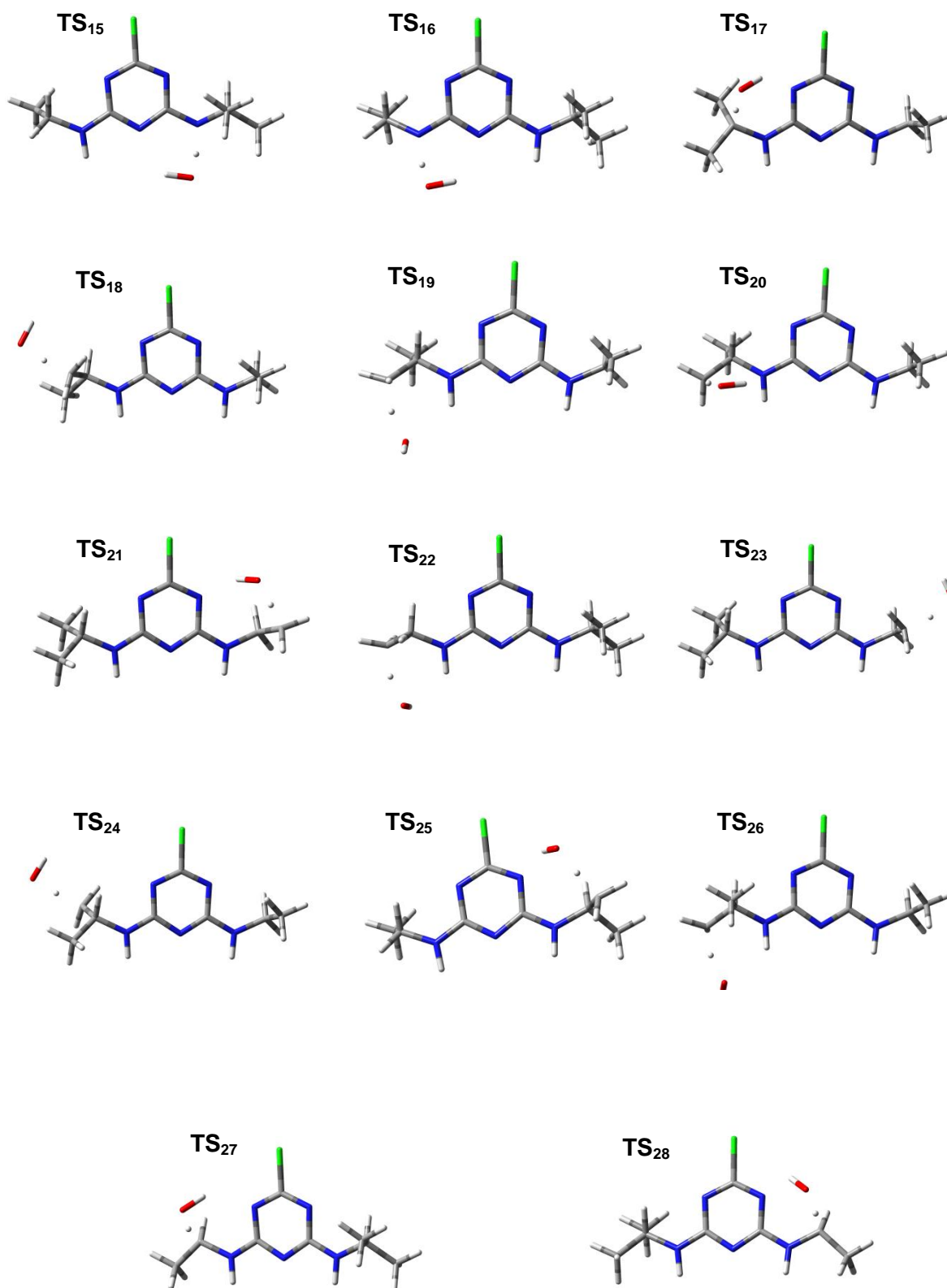


Figura 12 – Estruturas otimizadas com BHandHLYP/cc-pvdz dos 14 estados de transição da atrazina.

Tabela 5 – Descrição de distâncias de ligação (Å) selecionadas das geometrias otimizadas dos estados de transição.

TS	B3LYP/ cc-pvdz		B3LYP/ 6-311g**		M062x/ cc-pvdz		M062x/ 6-311g**		BHandHLYP/ cc-pvdz		BHandHLYP/ 6-311g**	
	•O-H <sup>a</sup>	OH <sub>TS</sub> <sup>b</sup>	•O-H	OH <sub>TS</sub>	•O-H	OH <sub>TS</sub>	•O-H	OH <sub>TS</sub>	•O-H	OH <sub>TS</sub>	•O-H	OH <sub>TS</sub>
TS <sub>15</sub>	0.976	1.293	0.968	1.285	0.975	1.290	0.967	1.278	0.966	1.195	0.960	1.198
TS <sub>16</sub>	0.979	1.259	0.971	1.256	0.979	1.262	0.972	1.254	0.966	1.192	0.960	1.193
TS <sub>17</sub>	0.986	1.510	0.977	1.450	0.982	1.415	0.975	1.414	0.969	1.290	0.962	1.296
TS <sub>18</sub>	0.979	1.367	0.972	1.363	0.977	1.372	0.971	1.370	0.965	1.257	0.959	1.262
TS <sub>19</sub>	0.979	1.380	0.972	1.382	0.977	1.396	0.970	1.398	0.965	1.275	0.959	1.280
TS <sub>20</sub>	0.979	1.303	0.972	1.314	0.978	1.323	0.972	1.327	0.965	1.230	0.959	1.239
TS <sub>21</sub>	0.985	1.278	0.977	1.287	0.983	1.302	0.976	1.306	0.970	1.216	0.964	1.224
TS <sub>22</sub>	0.979	1.376	0.972	1.377	0.978	1.389	0.970	1.391	0.965	1.272	0.959	1.277
TS <sub>23</sub>	0.978	1.344	0.971	1.344	0.977	1.356	0.970	1.357	0.965	1.247	0.959	1.254
TS <sub>24</sub>	0.979	1.368	0.972	1.363	0.977	1.370	0.971	1.370	0.965	1.257	0.959	1.262
TS <sub>25</sub>	0.985	1.278	0.977	1.288	0.983	1.302	0.976	1.310	0.969	1.216	0.963	1.224
TS <sub>26</sub>	0.979	1.380	0.971	1.382	0.978	1.397	0.971	1.399	0.965	1.275	0.959	1.280
TS <sub>27</sub>	0.986	1.552	0.977	1.533	0.982	1.430	0.974	1.425	0.968	1.302	0.961	1.307
TS <sub>28</sub>	0.985	1.440	0.976	1.436	0.981	1.429	0.975	1.425	0.969	1.301	0.961	1.307

<sup>a</sup> distância O-H no radical; <sup>b</sup> distância O-H do H abstraído da atrazina.

Analisando os resultados da Figura 12 e da Tabela 5, alguns fatores geométricos podem ser discutidos. Quando se compara a distância O-H no radical, dentro de uma mesma metodologia, nota-se que a mesma é superior para TS<sub>T</sub>, TS<sub>D</sub>, TS<sub>21</sub> e TS<sub>25</sub>. Isto é explicado devido à grande proximidade (em média 2Å) que há entre o H do radical e o átomo de nitrogênio do anel triazínico, nestes estados de transição, acarretando um alongamento na distância O-H do radical. Outro fator é a maior OH<sub>TS</sub> (distância entre o átomo de oxigênio e o hidrogênio abstraído) para o grupo TS<sub>D</sub> e TS<sub>T</sub>, explicada pela maior disponibilidade dos átomos de hidrogênio abstraídos nestas posições, tendo em vista que o radical consegue abstrair próton a uma distância maior da molécula, além disso, o átomo de nitrogênio do anel ajuda a orientar o radical no estado de transição.

#### 4.3 – Cálculos de coordenada de reação intrínseca

Após finalizar e caracterizar todos os estados de transição no item 4.2.3, parte-se para o cálculo IRC, que tem por função caracterizar realmente se há conexão entre os reagentes e produtos de cada reação de abstração da molécula de atrazina. A Figura 13 mostra todas as curvas **IRC** calculadas sob todos os funcionais utilizados.

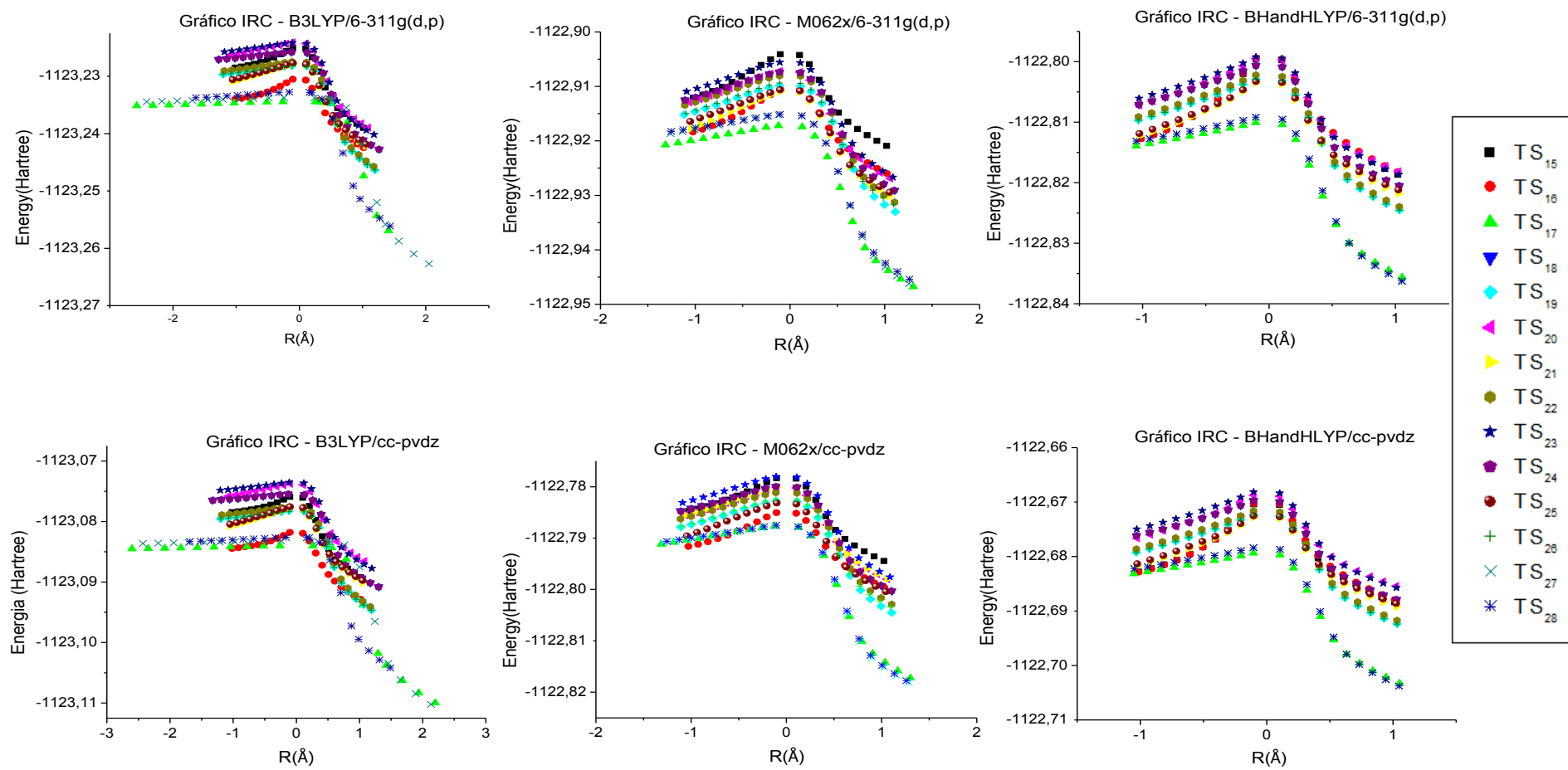


Figura 13 – Representação gráfica das curvas IRC calculadas em todas as metodologias utilizadas.

Em todos os cálculos **IRC**, verificou-se que cada **TS** realmente corresponde a um estado de transição hipotético, e em todos os níveis de teoria utilizados a coordenada da reação calculada corresponde à coordenada idealizada, e, portanto pode-se afirmar que há um caminho unidimensional de energia mínima, que parte de cada reagente em direção a cada respectivo produto. No programa Gaussview®, pode-se observar a geometria em cada ponto, e verificou-se visualmente que o átomo de hidrogênio é abstraído da molécula da atrazina.

Analisando o perfil das curvas na Figura 13, notam-se alguns aspectos importantes. Primeiramente, era relativamente esperado encontrar dois tipos de padrões (numa mesma metodologia), um compreendido nos elementos de  $TS_D$  e  $TS_T$ , e outro entre os estados de transição contidos em  $TS_{NH}$ . Esta suposição é baseada nas características similares entre os elementos contidos num mesmo grupo. Porém os resultados vistos na Figura 13 mostraram-se controversos para o funcional B3LYP e M062x, tendo em vista que não houve correspondência entre os elementos de  $TS_{NH}$ , que sabidamente deviam possuir grande similaridade. Houve ainda um agravante no funcional B3LYP, que praticamente manteve nos mesmos patamares, as energias de ativação para todas as abstrações nas duas curvas IRC calculadas, um fato não esperado devido às grandes diferenças entre a localização e natureza dos átomos abstraídos. Entretanto, analisando os resultados para BHandHLYP, algumas importantes afirmações podem ser feitas. Foi observada uma concordância praticamente completa entre os caminhos de reação entre os grupos  $TS_T$  e  $TS_D$ , fato já esperado devido a grande similaridade estrutural que há entre estes átomos de hidrogênio. De modo análogo, o mesmo argumento justifica a similaridade entre os caminhos de reação de  $TS_{15}$  e  $TS_{16}$ . Outra característica que pode ser apontada analisando os gráficos da Figura 13 é a formação de 4 complexos pré-reativos e 4 pós-reativos diferentes energeticamente, observados na convergência dos caminhos de energia mínima (curvas IRC) a uma coordenada em comum. Estes complexos de van der Waals são notados quando se analisa cada caminho de reação em coordenadas superiores a 1,2 Å. Nestes pontos de convergência encontram-se similaridades tais como, a coincidência na energia dos complexos pré reativos para  $TS_T$ ,  $TS_D$ ,  $TS_{NH}$  e  $TS_{25}$ ,  $TS_{21}$ . Este fato pode ser explicado devido à semelhança que há entre estas estruturas pré reativas, já que em todas há uma interação fraca do átomo de hidrogênio do radical com o nitrogênio do anel atrazínico (Figura 12 e Tabela 5). Semelhanças também foram encontradas entre outros estados de transição como os  $TS_{19}$  e  $TS_{22}$ , que praticamente possuem a mesma orientação geométrica na atrazina (Figura 12). Salienta-se que a mudança na função de base trouxe alterações tênues na natureza de todos os resultados apresentados nos funcionais utilizados no trabalho.

## 4.4 – Resultados dos cálculos termodinâmicos e cinéticos

Após caracterizar todos os estados de transição pelos procedimentos anteriores, partiu-se para os resultados termodinâmicos e cinéticos, obtidos pelo uso da teoria fundamentada na termodinâmica estatística. As Tabelas 6 e 7 exprimem os dados obtidos para a variação de energia livre dos processos e das barreiras de ativação calculadas respectivamente.

Tabela 6 - Relação ordenada (decrecente) das variações de energia livre de reação ( $\Delta G$ ) para cada reação de abstração ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) do átomo de hidrogênio rotulado na coluna #H.

B3LYP/ cc-pvdz		B3LYP/ 6-311g**		M062x/ cc-pvdz		M062x/ 6-311g**		BHandHLYP/ cc-pvdz		BHandHLYP/ 6-311g**	
#H	$\Delta G$	#H	$\Delta G$	#H	$\Delta G$	#H	$\Delta G$	#H	$\Delta G$	#H	$\Delta G$
27	-103,51	27	-107,90	27	-100,33	27	-100,91	27	-79,41	27	-83,87
28	-103,51	28	-107,90	28	-100,34	28	-100,91	28	-79,41	28	-83,87
17	-100,55	17	-104,72	17	-96,37	17	-96,29	17	-75,03	17	-77,74
21	-55,63	24	-60,12	18	-55,55	21	-60,83	21	-40,85	21	-45,70
22	-55,63	25	-60,12	19	-55,55	22	-60,83	22	-40,85	22	-45,70
23	-55,63	26	-60,12	20	-55,55	23	-60,83	23	-40,85	23	-45,70
24	-55,42	21	-60,04	24	-55,34	18	-59,61	24	-39,67	18	-44,75
25	-55,42	22	-60,03	25	-55,34	19	-59,62	25	-39,67	19	-44,75
26	-55,42	23	-60,03	26	-55,34	20	-59,62	26	-39,67	20	-44,75
18	-55,21	18	-59,96	21	-52,74	24	-59,20	18	-39,64	24	-44,71
19	-55,21	19	-59,96	22	-52,74	25	-59,20	19	-39,64	25	-44,71
20	-55,21	20	-59,96	23	-52,74	26	-59,20	20	-39,64	26	-44,71
15	-44,66	15	-45,26	15	-36,15	15	-33,94	15	-22,48	15	-23,32
16	-44,52	16	-44,52	16	-35,36	16	-32,95	16	-21,89	16	-22,37



Tabela 7- Relação ordenada (crescente) das energias de ativação ( $E_a$ ) para cada reação de abstração ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) do átomo de hidrogênio rotulado na coluna #H.

B3LYP/ cc-pvdz		B3LYP/ 6-311g**		M062x/ cc-pvdz		M062x/ 6-311g**		BHandHLYP/ cc-pvdz		BHandHLYP/ 6-311g**	
#H	$E_a$	#H	$E_a$	#H	$E_a$	#H	$E_a$	#H	$E_a$	#H	$E_a$
17	5,69	17	10,47	17	12,05	17	15,70	17	31,74	17	36,00
16	6,70	27	11,61	27	13,43	27	17,46	27	33,23	27	37,21
27	7,81	28	13,38	28	14,73	28	19,11	28	33,41	28	37,39
28	8,13	16	15,12	16	24,42	21	29,75	22	48,11	21	48,48
19	13,18	19	19,98	21	26,68	25	32,05	19	48,27	26	52,15
26	14,93	22	20,38	25	26,85	19	32,65	26	48,33	19	52,30
21	14,97	26	20,47	26	27,65	16	33,31	21	48,48	22	52,50
22	15,04	21	20,88	19	27,96	26	34,41	25	49,80	25	53,98
25	15,93	25	21,82	24	31,11	22	35,25	24	51,99	24	55,32
15	18,83	18	23,39	22	32,27	18	36,58	18	52,18	18	55,74
18	19,20	24	23,92	20	33,51	24	37,25	23	54,65	23	57,67
24	20,03	23	24,64	23	34,36	20	38,47	20	57,01	20	60,21
23	20,96	15	25,93	18	34,40	23	39,01	15	57,75	15	64,74
20	22,91	20	27,74	15	39,21	15	47,42	16	58,93	16	65,91

Verificando os dados apresentados, tanto de variação de energia livre, quanto de energia de ativação, pode-se afirmar que os mesmos condizem com a natureza espontânea e rápida do processo, uma vez que todas as variações de energia livre ( $\Delta G$ ) são negativas e as energias de ativação ( $E_a$ ) são relativamente pequenas. Quanto aos resultados de variação de energia livre (Tabela 6), observa-se que houve grande concordância qualitativa no ordenamento apresentado entre os diversas metodologias. No entanto, os resultados mostram que o cálculo desta propriedade termodinâmica é relativamente dependente do funcional e função de base utilizada. Quanto aos resultados cinéticos (Tabela 7), não houve grande concordância nos ordenamentos apresentados, indicando que a escolha tanto de funcional, quanto de função de base afetam o resultado dos cálculos de estados de transição. Sabe-se que, experimentalmente, as reações radicalares envolvidas (reação de Fenton) são espontâneas e fortemente favorecidas, devido à natureza do radical hidroxila, muito instável e altamente reativo, fato que foi observado também teoricamente.

A Figura 14, adaptada do trabalho de CHAN e CHU, traz os resultados experimentais<sup>18</sup> em relação ao percentual de cada produto de degradação (referentes a Figura 3) durante a reação de Fenton em função do tempo durante o processo.

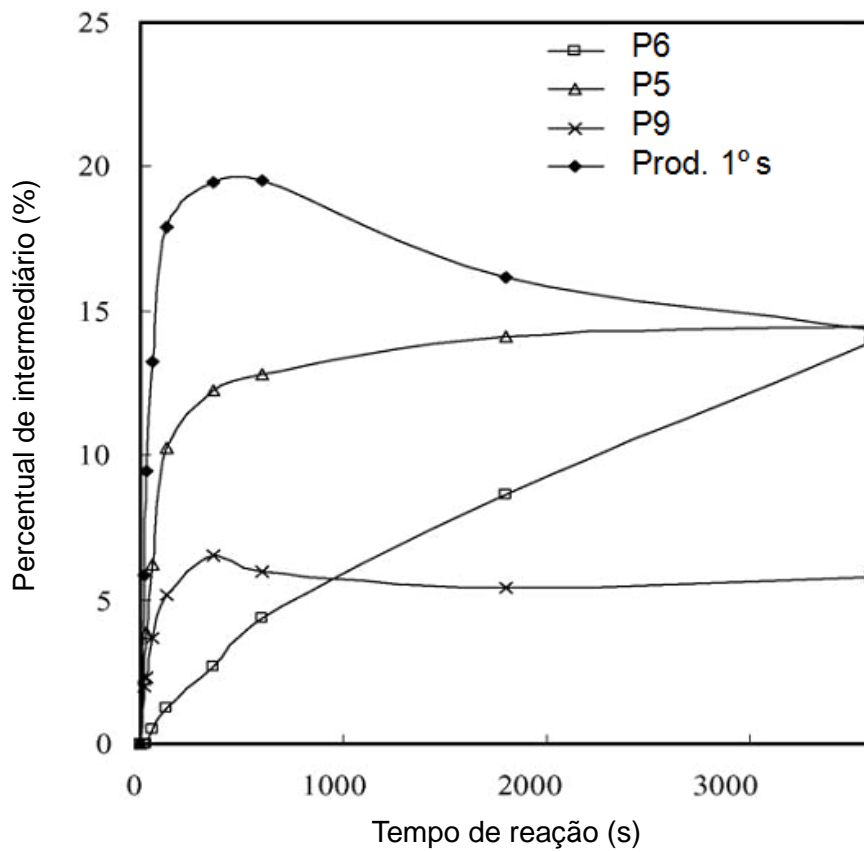
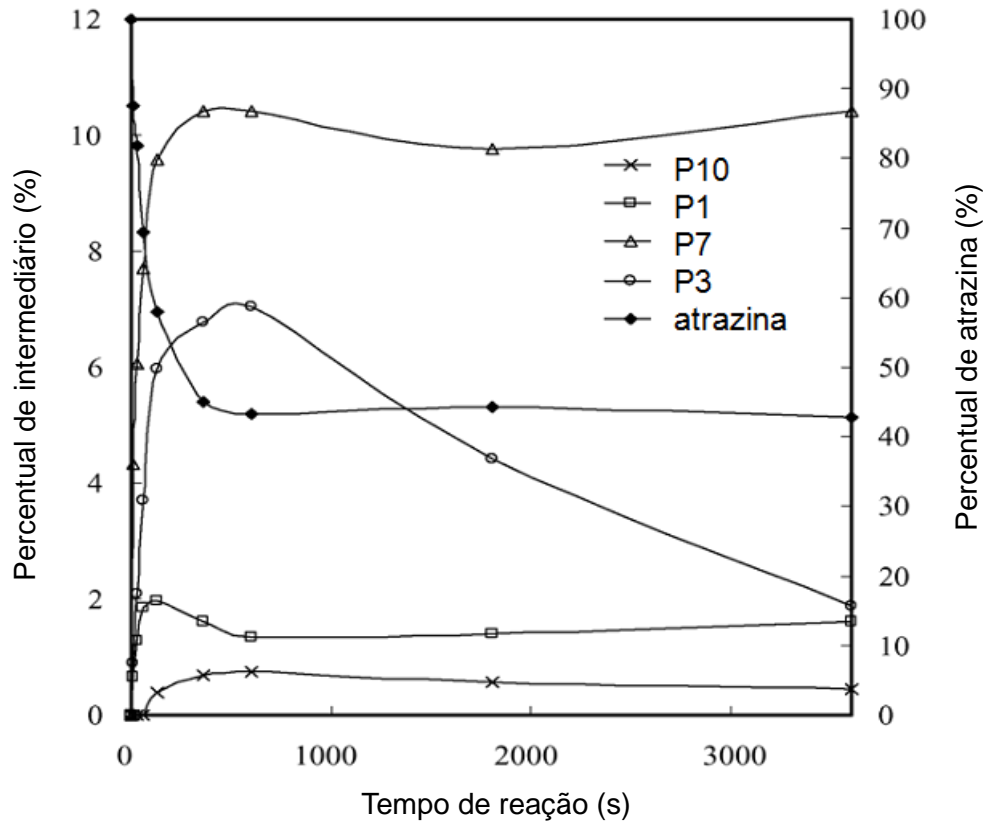


Figura 14 – Perfil experimental de degradação da atrazina – produtos primários e secundários respectivamente<sup>18</sup>

Durante o processo de degradação, as frações dos produtos de reação foram coletadas e quantificadas por cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas, e a relação com os resultados teóricos foi considerada até o tempo de 700s, fase em que há estagnação da reação, segundo o dado experimental. Neste tempo de reação, a concentração de radical hidroxila é muito baixa e considerações após este período não puderam ser feitas, porque inúmeras espécies radicais estão presentes na solução.

#### 4.4.1 – Análise dos resultados para hidrogênio do grupo de $TS_T$ e $TS_D$ .

Era esperado que o  $\Delta G$  calculado para a reação para a abstração de  $H_{17}$  fosse maior (em módulo) do que qualquer outra reação de abstração (sabendo que este átomo de hidrogênio está ligado ao átomo de carbono mais substituído neste grupo), contudo os  $\Delta G$  para  $H_{27}$  e  $H_{28}$  são superiores em todos os funcionais e funções de base utilizados (Tabela 6). Quando se analisa a energia de ativação destes processos (Tabela 7), verifica-se que a abstração de  $H_{17}$  se processa com a menor entre todas as outras calculadas. Portanto, afirma-se que a abstração por estes três canais é preferida, termodinâmica e cineticamente, e origina os produtos majoritários formados, tendo em vista que os radicais formados são os mais substituídos e, portanto são os mais estabilizados.

As quantidades de cada produto foram quantificadas, no tempo de 350 s, e os percentuais de P1, P3 e P7 são de 8%, 35% e 53% (Figura 13), são considerados majoritários até o período citado. Observando suas estruturas, nota-se que P7 é produto de oxidação de P3, e este por sua vez foi originado provavelmente pela abstração de  $H_{27}/H_{28}$ . Adicionalmente, com base no perfil de degradação de P7 e P3, pode-se afirmar que a oxidação de P3 à P7 é mais lenta que a abstração de hidrogênio de P3, tendo em vista que não há queda na quantidade de P3 durante a formação do seu produto oxidado.

Quanto a P1, que é formado em menor quantidade, porém rapidamente, atribui-se a sua formação à abstração de  $H_{17}$  seguida de uma subsequente etapa rápida de dealquilação. Analisando os resultados calculados das Tabelas 3 e 4, pode-se dizer que há uma relação estreita entre experimento/modelagem, tendo em vista que as maiores variações de energia livre e as menores energias de ativação estão localizadas nas posições de abstração  $H_{17}/H_{27}/H_{28}$ , e os produtos com maiores rendimentos, de acordo com as Figuras 13, são oriundos de substituições nestas posições. Salienta-se que os resultados termodinâmicos e cinéticos para este grupo foi satisfatório para todos os funcionais utilizados.

#### 4.4.2 – Análise dos resultados para hidrogênio do grupo de $TS_{NH}$

Analisou-se, ao se realizar estudos de caminho de reação para estes átomos de hidrogênio da atrazina, a possibilidade de haver a abstração direta de  $H_{15}/H_{16}$  para originar, em etapas subsequentes de reações, os produtos N-dealquilados<sup>57</sup> caracterizados no estudo de CHAN e CHU<sup>19</sup>. De acordo com a literatura encontrada<sup>48</sup>, esta abstração mostrou-se possível, mas somente a partir dos produtos já oxidados P1, P3 e P7. Porém devido ao alto rendimento apresentado dos produtos N-dealquilados no início da reação, optou-se em realizar a sondagem nos átomos de hidrogênio amínicos, para verificar a hipótese de abstração direta destes átomos da molécula de atrazina. Em relação aos resultados teóricos termodinâmicos, observou-se uma regularidade apreciável na ordem da magnitude de variação de energia livre apresentada entre os diferentes funcionais, mostrando que para esta propriedade, para a abstração de  $H_{15}$  e  $H_{16}$  foram obtidos resultados muito similares e, ao mesmo tempo, os menores valores para o módulo  $\Delta G$  quando comparado às outras abstrações. Associou-se este resultado ao enfraquecimento da conjugação com o sistema  $\pi$  do anel triazínico que ocorre após a abstração, tornando o sistema menos estável e mais energético, quando comparado a abstração análoga de um hidrogênio ligado a carbono. Analisando a cinética do processo, não se observa o mesmo padrão regular encontrado nos resultados termodinâmicos, indicando que os métodos diferem, talvez, quanto a confiabilidade da energia associada aos estados de transição, já que reconhecidamente os funcionais de densidade subestimam com diferentes intensidades a energia de ativação de reações<sup>26</sup>.

Nesta seção, pode-se afirmar que os resultados para BHandHLYP foram mais satisfatórios que os outros funcionais, porque houve consistência entre os resultados entre  $H_{15}$  e  $H_{16}$ , uma vez que termodinâmica e cineticamente os resultados se mostraram análogos em vários cálculos efetuados, resultado esperado devido a grande similaridade que há entre estes dois átomos de hidrogênio na molécula de atrazina.

#### 4.4.3 – Análise dos resultados para hidrogênio do grupo de $TS_m$

Neste grupo há apenas átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono terminais. Observando-se a Tabela 6, pode-se afirmar que houve pequenas variações nas energias livres de reações de abstração entre membros deste grupo, quando se analisa cada teoria separadamente. Para este grupo, desvios de no máximo 2,7% foram encontrados entre os extremos calculados de  $H_{21}$  –  $H_{26}$  para M062x/6-311g(d,p). Este resultado era esperado, tendo em vista que todos os radicais deste grupo formam estruturas, no estado de transição, similares e, inclusive, para alguns átomos de hidrogênio

que compartilham ligação com um mesmo átomo de carbono, são equivalentes. Todavia, os resultados quanto à cinética do processo (Tabela 7) não foram muito conclusivos, já que os resultados diferiram de maneira razoavelmente grande, e as variações nas geometrias de estados de transição não justificam tal discrepância. Adicionalmente, eram esperados produtos oxidados nestas posições, já que neste grupo analisado ocorrem variações de energia livre maiores (em módulo) do que as abstrações do grupo  $TS_{NH}$ , e como observado na Figura 13, foram constatados produtos completamente dealquilados em quantidades significativas (P5 e P6). Contudo, ao se comparar estes resultados de  $TS_m$  com aqueles de outros grupos,  $TS_T$  e  $TS_D$ , resultados muito discrepantes não foram encontrados pois nenhuma das energias de ativação calculadas nesta seção foi menor que as calculadas daquele grupo. Quando se observa a distribuição dos produtos determinados experimentalmente, não são encontradas substituições em átomos de carbono terminais, indicando que a abstração destes átomos de hidrogênio é realmente dificultada por razões cinéticas e termodinâmicas.

## 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

---

Buscou-se com a abordagem feita neste trabalho compreender como a reação de abstração de hidrogênio (primeira etapa da reação para a geração de praticamente todos os produtos), afeta a distribuição de produtos ao final da reação. Esta abordagem foi realizada via cálculos termodinâmicos e cinéticos. Através destas considerações, objetivou-se determinar, pela hipótese apresentada, qual era o papel associado às reações de abstração, nas quais, hipoteticamente, todos os átomos de hidrogênio eram acessíveis ao radical hidroxila. Portanto relacionou-se a posição de abstração do hidrogênio aos produtos gerados empiricamente, considerando a variedade de produtos formados com substituições em posições diversas, ou até mesmo aqueles completamente dealquilados. Desta forma obteve-se um perfil da susceptibilidade dos átomos de hidrogênio frente ao ataque do radical hidroxila, de forma a determinar quais produtos foram preferenciais. Os dados experimentais foram retirados do trabalho de CHAN e CHU<sup>18</sup>, o qual permitiu a comparação indireta entre resultados teóricos e de laboratório. Neste trabalho foi descrito, entre muitos aspectos, o percentual relativo de cada produto no meio reacional em função do tempo de reação.

Os funcionais e funções de base empregados são utilizados com frequência em publicações relacionados à proposta do trabalho, e dois dos funcionais utilizados são descritos por apresentar grande acurácia em cálculos de estado de transição. Salienta-se que modelos mais sofisticados foram e sempre são mais desejáveis, porém a teoria do funcional de densidade tem experimentado nos últimos anos, avanços significativos na qualidade dos funcionais desenvolvidos, mostrando que é possível realizar trabalhos de grande relevância com recursos computacionais mais modestos.

De acordo com todos os cálculos realizados, todas as moléculas contidas neste trabalho, no estado menos energético e em estados de transição foram caracterizadas com sucesso, tendo sido depois diferenciadas pelos respectivos espectros vibracionais calculados. Todos os estados de transição foram caracterizados por exibir apenas uma vibração de frequência negativa, ou seja, obter-se-ia a quebra da ligação entre os átomos envolvidos nesta vibração.

Todos os resultados apontam, de maneira generalizada, que há um perfil preferencial na abstração de hidrogênio da atrazina pelo radical  $\bullet\text{OH}$ . Principalmente os resultados apresentados pelo funcional BHandHLYP, que mostraram sistematicamente em todos os cálculos, a melhor caracterização da reação de abstração, e de acordo com resultados deste funcional e dos outros dois utilizados no trabalho, a abstração se processa com a seguinte ordem preferencial:

$$TS_T / TS_D > TS_m > TS_{NH} \quad (21)$$

Conclui-se então que há fortes indícios termodinâmicos e cinéticos, fortalecidos com as curvas de coordenada de reação intrínseca (IRC) calculadas que, confirmam em parte, a distribuição majoritária dos produtos apresentada experimentalmente nos primeiros segundos de reação, já estes produtos apresentam substituições nos átomos de carbono relacionados aos grupos  $TS_T$  e  $TS_D$ . Quanto aos produtos N-dealquilados, não se comprovou a hipótese da abstração direta de hidrogênio do nitrogênio da atrazina, como passo inicial de reação, por ser esta termodinamicamente e cineticamente desfavorável. Salienta-se que o meio reacional em que o experimento foi realizado é o aquoso, ao passo que todos os cálculos foram executados considerando-se o vácuo. Assim, desvios em relação ao experimento são esperados com maior ou menor intensidade, devido a não inclusão de efeitos originados pelo solvente nos cálculos.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] RIZZARDI, M. A.; FLECK, N.G.; AGOSTINETTO, D.; BALBINOT, A. *A Ação de herbicidas sobre mecanismos de defesa das plantas aos patógenos*. **Ciência Rural**, 33, 957-965 (2003).
- [2] <<http://www.sindag.gov.br>> (acessada em Janeiro de 2010).
- [3] <<http://abeef.wordpress.com/2011/01/18/>> (acessada em Janeiro de 2011).
- [4] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (**IBGE**) (2009).
- [5] AMARANTE JR. O. P., BRITO, N. M.; SANTOS, T. C. R.; RIBEIRO, M. L. *Estudo da adsorção/dessorção de 2,4-D em solos usando técnica cromatográfica*. **Eclética Química**, 27, 253-261 (2002)
- [6] LEMOS, H. M., *Poluentes Orgânicos Persistentes – A intoxicação Química do Planeta*, **Inform. Instit. Bras. Pnuma**, 60 (2001)
- [7] JAVARONI, R. de C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. *Comportamento dos herbicidas atrazina e alactor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana de açúcar*, **Quím.Nova**, 22, 58-64 (2006)
- [8] U.S Department of Agriculture, 1995. *Agricultural chemical usage 1994 field crop summary*. **N.A.S.S., & E.R.S.** (1995)
- [9] BALCI, B. et al., *Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study*, **Water Res.** 43, 1924 – 1934 (2009)
- [10] <<http://www.panna.org/resources/specific-pesticides/atrazine>> (acessado em 20/10/2010)
- [11] <<http://www.pan-uk.org>> / (acessado em 28/02/2009)



- [12] LUDOVICE, M.T.F.; ROSTON, D.M.; FILHO, J.T. *Efeito da faixa-filtro na retenção de atrazina em escoamento superficial*, **R. Bras. Eng. Agríc. Amb.**, 7, 323-328 (2003)
- [13] STUCKI, G; YU C. W. , BAUMGARTNER, T. *Microbial atrazine mineralization under carbon limited and denitrifying conditions*. **War. Res.**, 29, 1, 291-296 (1995)
- [14] LA'NYIA, K., DINYAB, Z. *Photodegradation study of some triazine-type herbicides*, **Microchem. J.**, 75, 1–14 (2003).
- [15] XIAOZHENA, F., BOA, L., AIJUMB, G. *Dynamics of solar light photodegradation behavior of atrazine on soil surface*, **J. Hazard. Mater.**, 75–79 (2005)
- [16] BIANCHI, C. L., PIROLA, C., RAGAINI, V., SELLI, E. *Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes*. **Appl. Catal. B-Environ**, 64, 131–138 (2006)
- [17] MCMURRAY, T.A., DUNLOP, P.S.M., BYRNE, J.A. *The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO<sub>2</sub> films*. **J. Photoch. Photobio. A**, 182, 43–51 (2006)
- [18] CHAN, K.H., CHU, W. *Model applications and mechanism study on the degradation of atrazine by Fenton's system*. **J. Hazard. Mater.**, B118 ,227–237 (2005)
- [19] KRÝSOVÁ, H., JIRKOVSKÝ, J., KRÝSA, J., MAILHOT,G., BOLTE, M. *Comparative kinetic study of atrazine photodegradation in aqueous Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> solutions and TiO<sub>2</sub> suspensions* **Appl. Catal. B-Environ.**, 40, 1–12 (2003)
- [20] BRILLAS E.,SIRE´S I., OTURAN M. A. **Chem. Rev.** 109, 12, 6570–6631 (2009)
- [21] CHU W. , CHAN, K.H., KWAN, C.Y., CHOI, K.Y., *Degradation of atrazine by modified stepwise-Fenton's processes*, **Chemosphere**, 67, 755–761 (2007)
- [22] BORN, M., OPPENHEIMER, R. *Zur quantentheorie der molekeln*. **Annalen der Physic**, 89, 20, 457-484 (1927)

- [23] POPLE, J. A.; SEEGER, R.; KRISHNAN, R.. *Variational Configuration Interaction Methods and Comparison with Perturbation Theory*, **Int J. Quant. Chem. Symp.** 11, 149-163 (1977)
- [24] MØLLER, C.; PLESSET, M. S. *Note on a Approximation Treatment For Many-Electron Systems*, **Phys. Rev.** 46, 618-622 (1934)
- [25] BARTLETT, R. J.; PURVIS, G. D. *Many-Body Perturbation-Theory, Coupled-Pair Many-Electron Theory, and Importance of Quadrupole Excitations for Correlations Problem*, **Int. J. Quant. Chem.** 14, 516-581 (1978)
- [26] KOCH, W., M.C. HOLTHAUSEN, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Second Edition, **WILEY-VCH** (2001)
- [27] KOHN, W., SHAN, L. J. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. **Phys. Rev.**140, 1133–1138 (1965)
- [28] HOHENBERG, P., KOHN, W. *Inhomogeneous electron gas*. **Phys. Rev.**, 136(3B):B864–B871 (1964)
- [29] MORGON, N. H., CUSTÓDIO, R. *Teoria do funcional de densidade*. **Química Nova**, 18 1 (1995)
- [30] MORGON, N. H., COUTINHO, K. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*, **Editora livraria da física** (2007)
- [31] TRUHLAR, D. G., ZHAO, Y. *Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry*, **Acc. Chem. Res.** 41, 157 (2008)
- [32] TRUHLAR, D. G., ZHAO, *The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06 Functionals and Twelve Other Functionals*, **Theor. Chem. Acc.** 120, 215 (2008)
- [33] SILLANPÄÄ, A., *From Problem to Solution – CSC's Chemistry Modeling Guide*, **CSC** (2008)

- [34] PENG C.,SCHLEGEL, H. B., *Combinig Synchronus Transit and Quasi-Newton Methods to Find Transition States*, **Israel J. of Chem.** 33, 449-454 (1993)
- [35] HRATCHIAN, H. P. , SCHLEGEL, H. B. *Accurate reaction paths using a Hessian based predictor–corrector integrator*, **J. Chem. Phys.**, 120, 21 (2004)
- [36] HRATCHIAN, H. P. , SCHLEGEL, H. B. *Using Hessian Updating To Increase the Efficiency of a Hessian Based Predictor-Corrector Reaction Path Following Method* , **J. Chem. Theory Comput.** 1, 61-69 (2005)
- [37] MACZEC, A. *Statistical thermodynamics*, **Oxford science publications**, 1-15 (1998)
- [38] <[http://www.gaussian.com/g\\_whitepap/thermo.htm](http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm) > / (acessado em 10/01/2011)
- [39] Gaussian 09, Revision A.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., allingford CT, 2009.
- [40] SCHUCHARDT, K. L.; DIDIER, B. T.; ELSETHAGEN, T.; SUN, L.; GURUMOORTHY, V.; CHASE, J.; Li, J.; WINDUS, T. L. *Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences* **J. Chem. Inf. Model.**, 47, 1045-1052 (2007). acessível em <<http://www.bse.pnl.gov>>
- [41] SCHAFTENAAR, G., NOORDIK, J.H., Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structure, **J. Comput.-Aided Mol. Design**, 14, 123 (2000)
- [42] DENNINGTON, R.; KEITH, T.; MILLAM, *GaussView*, J. Semichem Inc., version 5 (2009)

- [43] BIELSKI, B.H.J.; CABELLI, D.E.; ARUDI, R.L. *Reactivity of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>- radicals in aqueous solution*, **J. Phys. Chem.**, 14, 1041–1100 (1985)
- [44] SUN, W.; YANG, L.; YU, L.; SAEYS, M. *Ab Initio Reaction Path Analysis for the Initial Hydrogen Abstraction from Organic Acids by Hydroxyl Radicals*, **J. Phys. Chem. A**, 113 (27), 7852-7860 (2009)
- [45] MOC, M.J.; SIMMIE, J.M. *Hydrogen Abstraction from n-Butanol by the Hydroxyl Radical: High Level Ab Initio Study of the Relative Significance of Various Abstraction Channels and the Role of Weakly Bound Intermediates*, **J. Phys. Chem. A**, 114, 5558–5564 (2010)
- [46] HUBER, K. P.; HERZBERG, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic molecules*; **Van Nostrand Reinhold**, (1979)
- [47] HERZBERG, G. *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*, **Van Nostrand**, (1966)
- [48] IUGA, C.; OLEA, R.E.; VIVIER-BUNGE, A. *Mechanism and Kinetics of the OH• Radical Reaction with Formaldehyde Bound to an Si(OH)<sub>4</sub> Monomer*, **J. Mex. Chem. Soc.**, 51(4), 36-46 (2008)
- [49] SUN, J.; TANG, Y.; SUN, H.; PAN, Y.; JIA, X.; PAN, X.; WANG, R. *Mechanistic and kinetic study of the OH + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN reaction*, **Chemical Physics Letters**, 463, 315–321 (2008)
- [50] SUN, Y.; WU, J.; LIU, C. *A comparison of transition state of phenol in H-atom abstraction by methyl and methylperoxyl radicals*, **Chinese Science Bulletin**, 52, 9, 1182-1186 (2007)
- [51] JORGENSEN, S.; KJAERGAARD, H.G. *Effect of Hydration on the Hydrogen Abstraction Reaction by HO in DMS and its Oxidation Products*, **J. Phys. Chem. A**, 114, 4857–4863 (2010)
- [52] BESTE, A.; BUCHANAN, A. C. *Substituent Effects on the Reaction Rates of Hydrogen Abstraction in the Pyrolysis of Phenethyl Phenyl Ethers*, **Energy Fuels**, 24, 2857–2867 (2010)
- [53] < <http://comp.chem.umn.edu/truhlar> > (acessado em 11/01/2011)

- [54] TRUHLAR, D. G., ZHAO, Y, *Exploring the Limit of Accuracy of the Global Hybrid Meta Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions* , **J. Chem. Theory Comput.**, 4, 1849–1868 (2008)
- [55] CHEN, Z. , ZHANG, C. ,XUE, Y. *Theoretical Studies on the Thermodynamics and Kinetics of the N-Glycosidic Bond Cleavage in Deoxythymidine Glycol*, **Phys. Chem. B**, 113, 10409–10420 (2009)
- [56] HEIDRICH, D., QUAPP, W. *Saddle points of index 2 on potential energy surfaces and their role in theoretical reactivity investigations*, **Theor. Chim. Acta**, 70, 89-98 (1986)
- [57] LAAT, J.; DORE, M.; SUTY, H. *Oxidation of s-triazines by advances oxidation processes. By-products and kinetic rate constants*, **Rev. Sci. Eau**, 8(1), 23-42 (1995)

## ANEXO I - Geometria do estado fundamental da atrazina.

```
%nprocshared=4
%mem=400MW
#p opt=tight b3lyp/6-311g(d,p) gfinput gfprint pop=full
```

11/03/2010

0 1

C	1.36731200	-0.74167200	-0.27046200
N	1.57626100	0.59466400	-0.16533800
C	0.46422500	1.27378100	0.01012400
N	-0.77199200	0.83458300	0.09768800
C	-0.86234200	-0.51526700	-0.00845300
N	0.17356200	-1.34478400	-0.19648100
Cl	0.65823800	3.02328300	0.14779500
N	-2.08685600	-1.07267600	0.09183000
C	-3.34877900	-0.33875100	0.22015000
C	-4.33352000	-1.18263500	1.03203600
N	2.44407600	-1.52933300	-0.47622200
C	3.82600700	-1.06413500	-0.51309300
C	4.49294900	-1.02275900	0.86416800
C	-3.91071000	0.05563200	-1.15186600
H	-2.11230500	-2.07110000	-0.05416300
H	2.24898200	-2.51831000	-0.48909300
H	-3.11290200	0.57288400	0.77124500
H	-5.27311600	-0.64320200	1.17003400
H	-4.56486800	-2.12203700	0.51734500
H	-3.92566300	-1.42192800	2.01669000
H	3.96770600	-0.32510000	1.51941300
H	4.49189800	-2.00972200	1.33536100
H	5.53109500	-0.69075800	0.77286600
H	-4.83485800	0.62936800	-1.03810300
H	-3.19149900	0.67254300	-1.69360100
H	-4.13188600	-0.83188400	-1.75330400
H	4.37504800	-1.72951500	-1.18501400
H	3.82611100	-0.06937600	-0.95814600

## ANEXO II - Input típico de um cálculo QST3.

```
%nprocshared=4
%mem=800MW
#p opt(qst3,maxcycle=200) ub3lyp/cc-pvdz gfinput gfprint pop=full
```

25/01/2010

0 2

C	1.28372400	-0.21261900	-0.23621400
N	1.28222800	1.14564800	-0.17520800
C	0.06976800	1.64518300	-0.02003000
N	-1.08720500	1.01704900	0.08460800
C	-0.95622900	-0.33530000	0.02255400
N	0.20007200	-1.00112000	-0.14110800
Cl	-0.01686500	3.40678800	0.05939200
N	-2.07896800	-1.08079000	0.14922200
C	-3.44289900	-0.55453100	0.22582200
C	-4.28949500	-1.48689600	1.09484500
N	2.47558500	-0.82847600	-0.42236900
C	3.76658800	-0.15370600	-0.43743100
C	4.39214400	0.00199700	0.95078500
C	-4.04614900	-0.34937500	-1.17000800
H	-1.94315600	-2.07691700	0.01264900
H	2.43917600	-1.84023700	-0.37732100
H	-3.35855800	0.42631800	0.71550300
H	-5.31352800	-1.09554200	1.19603500
H	-4.36329800	-2.49281900	0.64421700
H	-3.85645000	-1.59210000	2.10154100
H	3.74759400	0.61866900	1.59618900
H	4.53791100	-0.97650400	1.43816400
H	5.37555300	0.49473100	0.87532800
H	-5.06085700	0.07513600	-1.09653000
H	-3.42685400	0.34413400	-1.75852800
H	-4.11503500	-1.30600300	-1.71609700
H	4.43367100	-0.73108000	-1.09836400
H	3.61549000	0.83320700	-0.89536100
O	2.36780400	-3.82357300	-0.28903400
H	2.42592600	-4.10250800	0.61723100

TS Guess

0 2

C	1.28436900	-0.20557200	-0.23640600
N	1.27945800	1.15270800	-0.17587300
C	0.06575500	1.64924200	-0.02078200
N	-1.08962600	1.01823500	0.08415600
C	-0.95525000	-0.33380200	0.02256400
N	0.20271200	-0.99676600	-0.14094900
Cl	-0.02530700	3.41065200	0.05803400
N	-2.07610000	-1.08207200	0.14957100
C	-3.44134600	-0.55922200	0.22608400
C	-4.28553100	-1.49341300	1.09549100
N	2.47776300	-0.81849200	-0.42243100

C	3.76706300	-0.14047900	-0.43781900
C	4.39232200	0.01728200	0.95029800
C	-4.04520900	-0.35607000	-1.16977500
H	-1.93779000	-2.07790100	0.01333400
H	2.42786800	-2.30957600	-0.35552400
H	-3.35944000	0.42200700	0.71541800
H	-5.31053900	-1.10460200	1.19661700
H	-4.35683300	-2.49967500	0.64521800
H	-3.85215200	-1.59717600	2.10219300
H	3.74626700	0.63255300	1.59553300
H	4.54058600	-0.96068000	1.43800700
H	5.37448200	0.51246300	0.87460000
H	-5.06097600	0.06591000	-1.09637300
H	-3.42770200	0.33879100	-1.75858000
H	-4.11172400	-1.31305900	-1.71552600
H	4.43555100	-0.71640200	-1.09859900
H	3.61344900	0.84589100	-0.89608200
O	2.37753200	-3.81380400	-0.28804700
H	2.43642000	-4.09227900	0.61831000

#### Produto

0 2

C	1.28502300	-0.19808000	-0.23662500
N	1.27649500	1.16020000	-0.17650900
C	0.06148400	1.65354500	-0.02148000
N	-1.09220300	1.01949300	0.08373800
C	-0.95422700	-0.33220100	0.02255000
N	0.20548600	-0.99212500	-0.14084500
Cl	-0.03426800	3.41473000	0.05680200
N	-2.07307000	-1.08341600	0.14987000
C	-3.43969900	-0.56418400	0.22632400
C	-4.28132700	-1.50035500	1.09608100
N	2.48003300	-0.80787300	-0.42255100
C	3.76751900	-0.12643100	-0.43824400
C	4.39245800	0.03342200	0.94977900
C	-4.04420400	-0.36307200	-1.16955100
H	-1.93211500	-2.07891500	0.01392900
H	2.41843800	-2.80830400	-0.33217700
H	-3.36037300	0.41741000	0.71535200
H	-5.30736000	-1.11424700	1.19716400
H	-4.34997900	-2.50694200	0.64612200
H	-3.84759800	-1.60265300	2.10278300
H	3.74481200	0.64716700	1.59487300
H	4.54336400	-0.94399100	1.43777700
H	5.37328900	0.53119700	0.87385600
H	-5.06108700	0.05622200	-1.09620300
H	-3.42859500	0.33325200	-1.75861600
H	-4.10820800	-1.32040200	-1.71500400
H	4.43749200	-0.70077300	-1.09889600
H	3.61124300	0.85938600	-0.89679700
O	2.38779700	-3.80340000	-0.28724100
H	2.44749300	-4.08144500	0.61919600



## ANEXO 3 - Geometrias otimizadas para BhandHLYP/cc-pvdz.

TS<sub>15</sub>

N	-0.15561800	-1.12348600	-0.06040400
C	-1.40204300	-0.68734000	0.14622500
N	-1.76884300	0.60469800	0.17503800
C	-0.76865900	1.43058300	-0.00069800
N	0.49547900	1.15044500	-0.21199100
C	0.74545200	-0.16704200	-0.25280400
N	-2.34715200	-1.61202400	0.35134400
C	-3.75900800	-1.32417600	0.50620600
C	-4.49707900	-1.19772800	-0.81547700
Cl	-1.16616100	3.12042300	0.05456600
N	2.01351600	-0.55431600	-0.57819800
C	3.15614900	0.27544100	-0.21443900
C	3.36347200	0.33025900	1.29461600
C	4.38029700	-0.23860300	-0.95040600
O	2.27758000	-2.63372800	0.35769800
H	2.20209300	-1.71868500	-0.40785100
H	-2.04498200	-2.56244700	0.23545700
H	2.90449200	1.27905600	-0.57115500
H	5.23970600	0.40703800	-0.75314200
H	4.63264000	-1.25099300	-0.62055800
H	4.20439600	-0.26197600	-2.02845000
H	-4.09115500	-0.36913200	-1.40097300
H	-4.41154200	-2.11466000	-1.40666400
H	-5.55933800	-1.00424600	-0.63961400
H	4.23947900	0.93895700	1.53460000
H	2.49748300	0.77558900	1.79048500
H	3.51182000	-0.67945700	1.68585000
H	-4.18735300	-2.12785300	1.11078000
H	-3.84868100	-0.39976900	1.07671700
H	1.34187200	-2.67437400	0.59545800

TS<sub>16</sub>

C	-0.91837400	-0.35668600	-0.05748900
N	0.21145300	-1.02357200	-0.31557200
C	1.29482500	-0.26433500	-0.42517600
N	1.32823800	1.06658700	-0.26128600
C	0.14848600	1.58578300	-0.01575000
N	-1.00453800	0.97608100	0.09235600
N	2.45768000	-0.87804400	-0.79559500
C	3.73240800	-0.32731800	-0.37618800
C	3.98882700	-0.43381100	1.11833400
Cl	0.11338200	3.30939600	0.19615600
N	-2.03727300	-1.07769100	0.07171900
C	-3.37154400	-0.52682500	0.26338600
C	-4.21551900	-1.54285000	1.01362200
C	-3.99978100	-0.11627300	-1.06137400
O	2.28058900	-3.02476300	-0.01593900
H	-1.94049300	-2.05602800	-0.13762500
H	2.40324500	-2.06722600	-0.71452800

H	-3.24715200	0.36498000	0.87951400
H	-5.21486900	-1.14294700	1.20034500
H	-4.33278300	-2.46411900	0.43109700
H	-3.76144200	-1.79905900	1.97407400
H	3.27088100	0.17036000	1.67926500
H	3.89930900	-1.47416900	1.43904900
H	4.99365500	-0.07271300	1.35428200
H	-4.98888900	0.32121600	-0.89727600
H	-3.37824300	0.62695500	-1.56546100
H	-4.11508700	-0.98128100	-1.72317000
H	4.50347100	-0.85753500	-0.93874400
H	3.74238900	0.71894200	-0.69298100
H	1.34892200	-2.89863900	0.20747000

TS<sub>17</sub>

C	-0.60409300	-0.66921300	-0.12727400
N	0.47325000	-1.44596400	-0.18313400
C	1.63031800	-0.79210300	-0.25587900
N	1.76457400	0.54902700	-0.27290100
C	0.62289400	1.17812500	-0.20329300
N	-0.58933400	0.67755600	-0.12666000
N	2.74649600	-1.52741800	-0.32948300
C	4.09074000	-0.98804800	-0.33098700
C	4.63574500	-0.71925100	1.06132500
Cl	0.71166200	2.91518800	-0.20033500
N	-1.79199900	-1.29475000	-0.06019300
C	-3.09189500	-0.68384100	-0.00375000
C	-4.10944800	-1.69244300	0.47431200
C	-3.48804300	0.03939500	-1.27378300
O	-2.92061900	1.21519700	1.61276900
H	-1.72150600	-2.29354100	0.02971300
H	2.60620900	-2.51815700	-0.24811700
H	-3.06834400	0.17443600	0.86458200
H	-5.08493900	-1.21733500	0.59122900
H	-4.21822100	-2.50970000	-0.25056800
H	-3.81910200	-2.11813600	1.43831300
H	4.02174500	0.02600400	1.57294600
H	4.64857400	-1.63172200	1.66545400
H	5.65891700	-0.33644400	1.00127100
H	-4.43786400	0.55814200	-1.12547000
H	-2.73496900	0.77587900	-1.55436800
H	-3.60435200	-0.67582600	-2.09700700
H	4.72502600	-1.70412600	-0.86017300
H	4.07942400	-0.06640800	-0.91303200
H	-2.12211700	1.51227300	1.15133800

TS<sub>18</sub>

N	0.72197700	-1.42834400	-0.20911900
C	1.85726700	-0.73286800	-0.22151900
N	1.94608300	0.61025700	-0.26008500
C	0.77789500	1.19810200	-0.29290600
N	-0.41579700	0.65841000	-0.28680200
C	-0.38119700	-0.68690800	-0.24885200

N	3.00160600	-1.43037200	-0.20308000
C	4.32281000	-0.84363600	-0.12812200
C	4.76523200	-0.52659700	1.29041400
Cl	0.81291700	2.93916300	-0.34233600
N	-1.55571200	-1.33713400	-0.26096800
C	-2.86052000	-0.69721500	-0.22313200
C	-3.89855700	-1.62349600	-0.82943100
C	-3.21642900	-0.28685100	1.19087900
O	-5.35456600	0.91802300	0.80477700
H	-1.49367900	-2.33441300	-0.15519200
H	2.88965400	-2.42330600	-0.10771200
H	-2.78046300	0.20556000	-0.83067300
H	-4.32746300	0.27326300	1.13429400
H	-3.39494500	-1.12642800	1.86781100
H	-2.53045800	0.44451600	1.61829600
H	4.09327300	0.20675000	1.74303400
H	4.76903000	-1.42537500	1.91501700
H	5.77652900	-0.10885900	1.28915200
H	-4.87581100	-1.13877700	-0.80476400
H	-3.64542200	-1.86939500	-1.86360900
H	-3.97095900	-2.55750500	-0.25994700
H	5.01620800	-1.54652100	-0.59780900
H	4.31853400	0.06537200	-0.72989700
H	-4.91318800	1.71226700	0.47990000

TS<sub>19</sub>

C	-1.52452700	-0.78652500	0.27427200
N	-1.98078500	0.47554900	0.16365400
C	-1.02238600	1.34734500	-0.02156200
N	0.26742300	1.14584600	-0.11324100
C	0.60628000	-0.15341000	-0.00127200
N	-0.24825200	-1.15432600	0.19533600
Cl	-1.53484700	3.00724300	-0.16697700
N	1.90430400	-0.46984900	-0.11137400
C	2.98757100	0.49151700	-0.17098400
C	4.09647800	-0.09798200	-1.00998500
N	-2.42670000	-1.75489300	0.49250700
C	-3.85923500	-1.55284000	0.52193100
C	-4.50241200	-1.57102600	-0.85456600
C	3.46385300	0.89739000	1.21799000
H	2.15451200	-1.42438600	0.09442200
H	-2.05238800	-2.68614400	0.50055700
H	2.59572900	1.37641600	-0.68002800
H	5.03855000	0.44974300	-0.96510300
H	4.35017600	-1.19756800	-0.48847300
H	3.80062900	-0.32523500	-2.03491500
H	-4.10223900	-0.76193900	-1.47051500
H	-4.31735100	-2.52064500	-1.36650000
H	-5.58493700	-1.43465200	-0.77126100
H	4.26229100	1.64259300	1.15158700
H	2.63792200	1.33260500	1.78469000
H	3.84518300	0.02950300	1.76469300
H	-4.28433200	-2.33741600	1.15387700
H	-4.05154400	-0.59740300	1.01058900

O	4.19579800	-2.37102300	-0.01419500
H	4.14814400	-2.84352200	-0.85458200

TS<sub>20</sub>

C	1.57373400	-0.67677800	-0.44513100
N	1.87259800	0.58332100	-0.07887400
C	0.81311800	1.31555900	0.15069800
N	-0.45145300	0.97582300	0.07716000
C	-0.62753400	-0.30564300	-0.28323200
N	0.34076700	-1.16989900	-0.56233200
Cl	1.12124400	2.96315100	0.61586600
N	-1.89579600	-0.76875400	-0.34589100
C	-3.07217600	0.09024100	-0.32506900
C	-4.27284800	-0.73474600	0.06490700
N	2.59060400	-1.50175300	-0.72685900
C	3.99064600	-1.16631000	-0.57116500
C	4.51094800	-1.38422200	0.83952300
C	-3.28521200	0.80407800	-1.65702200
H	-1.97618500	-1.66885200	-0.78959900
H	2.32365800	-2.44904700	-0.92485500
H	-2.88992400	0.84045600	0.44545300
H	-5.17159700	-0.14054400	0.23166500
H	-4.47403900	-1.58061100	-0.59808500
H	-4.03636700	-1.25588800	1.18642800
H	3.97705600	-0.74304000	1.54527100
H	4.38380900	-2.42524500	1.15241600
H	5.57610400	-1.14020600	0.89400400
H	-4.15914800	1.45955700	-1.60610700
H	-2.41387400	1.41685400	-1.89872900
H	-3.44501500	0.08379400	-2.46614400
H	4.55060200	-1.77612800	-1.28522400
H	4.11694400	-0.12278700	-0.85993100
O	-3.47894500	-1.71394600	2.18275000
H	-2.57269600	-1.64453700	1.85823900

TS<sub>21</sub>

C	1.02159400	-0.88221000	-0.32820000
N	1.28917400	0.43869500	-0.33429900
C	0.21540800	1.18164000	-0.18453600
N	-1.02346700	0.80362200	-0.02381500
C	-1.16865500	-0.53702500	-0.00021800
N	-0.18285800	-1.41785500	-0.15898600
Cl	0.49179200	2.89773900	-0.19657400
N	-2.39777700	-1.02486500	0.20223900
C	-3.61102100	-0.22961300	0.31660000
C	-4.60881200	-0.98334600	1.17920600
N	2.04112000	-1.73238400	-0.51687800
C	3.40721700	-1.36700400	-0.82034200
C	4.30728100	-1.26664500	0.38538200
C	-4.17846800	0.12211500	-1.05187500
H	-2.47071500	-2.02565600	0.14594900
H	1.78743400	-2.70263300	-0.47509400
H	-3.32492100	0.69505200	0.82021800

H	-5.52031400	-0.39523500	1.30912900
H	-4.89334000	-1.93364100	0.71230600
H	-4.19215300	-1.19697500	2.16669100
H	4.01652800	-0.22468800	1.04929200
H	4.19376800	-2.08615400	1.09774800
H	5.35322200	-1.10052800	0.12187100
H	-5.07273400	0.74384400	-0.94854800
H	-3.44312900	0.67778400	-1.63775900
H	-4.45371900	-0.78254500	-1.60460700
H	3.79871200	-2.12458300	-1.50903500
H	3.39753400	-0.42012100	-1.36249100
O	3.64467700	0.86649700	1.43672300
H	2.91532500	0.98456600	0.80837300

TS<sub>22</sub>

C	1.06907000	-0.46038600	-0.04360500
N	-0.15573300	-0.95922200	0.10629000
C	-1.12442000	-0.04806300	0.15536100
N	-0.94257500	1.28364000	0.06595400
C	0.31373100	1.61892600	-0.07866300
N	1.37039300	0.84887300	-0.13854700
N	-2.37700000	-0.50166100	0.29692800
C	-3.55705600	0.31440000	0.43163600
C	-4.66219100	-0.20542100	-0.44990400
Cl	0.62375800	3.32989100	-0.20367400
N	2.08016800	-1.33855800	-0.11631200
C	3.49018200	-0.98849300	-0.16807500
C	4.24444700	-2.10083300	-0.87659400
C	4.04927400	-0.70495800	1.21992500
O	-4.47112200	-2.61936100	0.08694600
H	1.81907600	-2.29543300	0.04561500
H	-2.49213300	-1.49729500	0.39360500
H	3.55674500	-0.07411800	-0.75982600
H	5.30442700	-1.84959800	-0.96149400
H	4.17247600	-3.04211000	-0.31892000
H	3.84692300	-2.26651700	-1.88107900
H	-4.42260800	-0.19149200	-1.51452700
H	-4.77573500	-1.40751900	-0.15244600
H	-5.64485700	0.22080700	-0.24278100
H	5.10293400	-0.41608000	1.15944500
H	3.49884800	0.11153800	1.69231800
H	3.97482500	-1.59153700	1.85898500
H	-3.89329100	0.33273000	1.47544500
H	-3.29133300	1.33759500	0.15929500
H	-4.35621000	-2.90676700	-0.82741000

TS<sub>23</sub>

C	0.85723100	-0.79203300	-0.29394200
N	1.09911700	0.52885600	-0.20333100
C	0.01050800	1.23262300	-0.01486000
N	-1.22600400	0.82024900	0.09690600
C	-1.34477000	-0.51829800	0.00541100
N	-0.33698100	-1.36657100	-0.19305400

Cl	0.24289900	2.95497400	0.10493800
N	-2.56976900	-1.04549300	0.13452700
C	-3.80196500	-0.28299100	0.25859600
C	-4.81636200	-1.11449200	1.02517900
N	1.90909100	-1.59760700	-0.51451400
C	3.28279600	-1.14421500	-0.56882800
C	3.89308700	-0.94518200	0.79809800
C	-4.32595200	0.15853000	-1.10139100
H	-2.62091200	-2.03757600	-0.01758400
H	1.70490500	-2.58010700	-0.49718300
H	-3.55349600	0.60732900	0.83841700
H	-5.74336600	-0.55293800	1.16326900
H	-5.06532200	-2.03241500	0.47969600
H	-4.43179600	-1.39391300	2.00927400
H	3.41509200	-0.15334500	1.37551000
H	4.01221900	-1.86036700	1.38214400
H	5.06822500	-0.57439000	0.59532300
H	-5.23635400	0.75471300	-0.98807400
H	-3.58103300	0.76890500	-1.61652100
H	-4.56141600	-0.70787900	-1.72885500
H	3.85292000	-1.88259900	-1.13579900
H	3.31051000	-0.20768600	-1.12520800
O	6.10762400	-0.02563800	0.17786400
H	5.78392600	0.88311400	0.16540800

TS<sub>24</sub>

C	-0.37209700	-0.68325000	0.02978300
N	0.72281000	-1.40315100	-0.19640400
C	1.84446100	-0.69156100	-0.28725700
N	1.92849500	0.64667000	-0.16343600
C	0.76848800	1.21337400	0.04761600
N	-0.41250100	0.65659700	0.15462900
N	2.97724300	-1.36495000	-0.53240200
C	4.29613300	-0.76986000	-0.57442600
C	4.94632800	-0.64192500	0.79288800
Cl	0.79655800	2.94786900	0.20772600
N	-1.52973100	-1.35214100	0.15328600
C	-2.83437200	-0.73185100	0.31680400
C	-3.77729200	-1.70380900	1.00185600
C	-3.37290400	-0.25542100	-1.01635100
O	-5.45243200	0.89734200	-0.29608400
H	-1.47404300	-2.33930300	-0.02590900
H	2.87992300	-2.36396700	-0.54479100
H	-2.68415300	0.13967000	0.95571300
H	-4.75454800	-1.23452700	1.12578600
H	-3.91221100	-2.60984700	0.39950200
H	-3.39195100	-1.99602800	1.98172900
H	4.35088300	0.00940400	1.43744900
H	5.04181800	-1.61763800	1.27952700
H	5.94688600	-0.20899500	0.69962600
H	-4.47152200	0.28547800	-0.78863300
H	-2.75300500	0.50599000	-1.48978400
H	-3.63139600	-1.06174600	-1.70779700
H	4.91010300	-1.38874400	-1.23439700

H	4.20335100	0.21259800	-1.03747600
H	-4.97884700	1.67978600	0.01159800

TS<sub>25</sub>

C	-1.60007600	-0.72668400	0.34106700
N	-1.74084800	0.57933700	0.03679500
C	-0.60734300	1.16435300	-0.23967900
N	0.60004400	0.64624800	-0.26939500
C	0.61707800	-0.67092300	0.01804900
N	-0.45069500	-1.39713800	0.33569100
Cl	-0.69809400	2.85975400	-0.61377600
N	1.79307800	-1.31202000	-0.02485300
C	3.06656500	-0.75967000	-0.45430700
C	3.80815600	-1.81239700	-1.27058900
N	-2.70348600	-1.40477900	0.67920900
C	-4.04450400	-0.85794200	0.66768900
C	-4.71142300	-0.92230700	-0.69572500
C	3.89864500	-0.27235200	0.71061500
H	1.74709700	-2.28385400	0.22692900
H	-2.56503800	-2.38621700	0.83821200
H	2.83748000	0.09011800	-1.10003400
H	4.75460100	-1.41262200	-1.64130400
H	4.03617600	-2.69351500	-0.66025200
H	3.20734200	-2.13136000	-2.12637200
H	-4.14779600	-0.33213400	-1.42246800
H	-4.77324500	-1.95288000	-1.05890400
H	-5.72702300	-0.51899100	-0.64138800
H	4.87668700	0.10902000	0.41276000
H	3.34768100	0.74425400	1.23280900
H	3.97563200	-0.98958400	1.53098200
H	-4.62661900	-1.41504100	1.40655500
H	-3.98607300	0.17622600	1.00732700
O	2.72814000	1.76071300	1.48185600
H	2.03633200	1.66106100	0.80964800

TS<sub>26</sub>

C	1.52328700	-0.81160800	-0.27142700
N	1.98589700	0.45286700	-0.25459500
C	1.02837300	1.34286800	-0.19168400
N	-0.26597200	1.15727100	-0.13879400
C	-0.61228100	-0.14464800	-0.16220700
N	0.24110800	-1.16386000	-0.22380200
Cl	1.54956100	3.00618400	-0.16728600
N	-1.91901600	-0.44193500	-0.13599900
C	-2.98322100	0.51831700	0.07918800
C	-3.27540400	0.71892600	1.56080200
N	2.42552400	-1.80105100	-0.35258100
C	3.85958900	-1.61067700	-0.32237800
C	4.42939200	-1.51308700	1.08292000
C	-4.19859600	0.05694000	-0.68963300
H	-2.15840200	-1.41620700	-0.03856300
H	2.04276500	-2.72659100	-0.28614100
H	-2.64090700	1.46731500	-0.34260100

H	-4.06297400	1.46508100	1.70305300
H	-3.60048600	-0.21914000	2.02117900
H	-2.37771700	1.06834400	2.07541900
H	4.00765300	-0.65026700	1.60428600
H	4.20614400	-2.41283000	1.66487100
H	5.51639500	-1.39288800	1.04579200
H	-5.11738800	0.59319300	-0.44917600
H	-4.03634300	-0.02038700	-1.76541000
H	-4.40662100	-1.10614500	-0.30303800
H	4.30954500	-2.44954700	-0.86050200
H	4.08673500	-0.70233400	-0.88079300
O	-4.21635000	-2.33574100	-0.02431000
H	-4.27975300	-2.68201900	-0.92312600

TS<sub>27</sub>

N	0.07137300	-1.31442900	-0.10626400
C	-1.08076600	-0.66344100	-0.20661300
N	-1.22035900	0.67087900	-0.31157400
C	-0.06875100	1.30265200	-0.32886400
N	1.13708600	0.80682400	-0.25121400
C	1.15256800	-0.53613500	-0.13521700
N	-2.20533000	-1.40282200	-0.20939900
C	-3.51993500	-0.85736700	-0.24515200
C	-4.58486000	-1.92066100	-0.24032300
Cl	-0.17037800	3.03416700	-0.45869800
N	2.34353600	-1.14071500	-0.05402500
C	3.62781100	-0.46083600	0.02215100
C	3.94614000	-0.02700900	1.44658500
C	4.69698400	-1.37182700	-0.55645300
O	-3.62087600	0.81317900	1.60694000
H	2.30453700	-2.13291900	0.10146500
H	-2.07515300	-2.37289300	0.01847900
H	3.53916300	0.43152500	-0.59950000
H	5.66946300	-0.87415600	-0.54252600
H	4.78936200	-2.29253800	0.03151900
H	4.46406100	-1.64548000	-1.58858500
H	-4.51850500	-2.54897300	-1.13595500
H	-4.49646400	-2.56535800	0.63976400
H	-5.57422700	-1.46055800	-0.21959600
H	4.89946900	0.50863800	1.48088600
H	3.16779900	0.63874600	1.82570100
H	4.01799500	-0.89413700	2.11186100
H	-3.68589000	-0.15113700	0.73474700
H	-3.61954900	-0.14659000	-1.06723800
H	-2.91791000	1.28915700	1.14197400