



MINISTERIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE RONDÔNIA
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE FÍSICA - JI-PARANÁ
RELATÓRIO

Processo nº 23118.015180/2023-15

RELATÓRIO FINAL DE ATIVIDADES DESENVOLVIDAS BOLSISTA FAPERO Edital 009/2022

I - IDENTIFICAÇÃO

PROGRAMA/EDITAL FAPERO: PBIC/PBIT NO. 009/2022

Título Projeto de Pesquisa: Cálculos *ab-initio* via método DFT: análise espectral vibracional e conformacional de ácidos graxos

Título Plano de Trabalho: Cálculos *ab-initio*: recursos computacionais na análise vibracional de grupos moleculares

Área: Ciências exatas e da Terra

Área de concentração: Física da matéria condensada

Nome do Bolsista: Matheus Terumitsu M Ozawa

Nome do Orientador: Quesle da Silva Martins

Faixa de enquadramento: PBIC

Instituição executora: Universidade Federal de de Rondônia, campus Ji-Paraná

II - INTRODUÇÃO

A compreensão de técnicas computacionais (e experimentais) proporciona uma interação interdisciplinar entre cursos das ciências exatas, assim, podendo ser estudada de forma paralela em áreas correlatas visando diversas aplicações.

No estudo das vibrações moleculares, pode-se conhecer os padrões oscilatórios de diversas moléculas com base na energia eletromagnética envolvida no fenômeno. assim, pode-se obter respostas de forma qualitativa e indicar a presença dos mais diversos grupos moleculares existentes numa determinada amostra. com o uso de cálculos *ab initio*, baseamos o estudo de grupos moleculares, num conjunto ou modelo teórico já existente. o método é importante pois seria impraticável, de forma analítica, devido ao grande número de elementos interagentes, identificar estado de menor energia para uma molécula. sob esse contexto, o método DFT (Density Tunctional Theory) é empregado na análise conformacional de grupos moleculares de interesse. a análise vibracional, é uma etapa importante para identificar qual o padrão de menor energia produzido pelo cálculo computacional, sob parâmetros pré-estabelecidos.

A rotina empregada, possibilitou a formação básica no estudo dos espectros vibracionais gerados a partir de moléculas de ácidos oleico e palmítico, componentes de óleos de origem vegetal, chamados de ácidos graxos. a exemplo, o ácido oleico, é componente majoritário no óleo de castanha-do-brasil [1,2]. Com isso, destaca-se os principais objetivos buscam: desenvolver habilidades e domínio na aplicação do método DFT na investigação vibracional de grupos moleculares de óleos vegetais, principalmente para os ácidos graxos; conhecer teorias relacionadas, seu desenvolvimento, importância e aplicações na física e ciências em geral e estudar fundamentos básicos do método DFT, aplicações, tecnologias associadas e cálculos *ab-initio*.

III - METODOLOGIA

As atividades propostas foram realizadas de forma presencial (Fig. 1), integrando aulas expositivas, reuniões de grupo, seminários, palestras, apresentações de trabalhos/etapas desenvolvidas e etc., de forma que prepara-se o bolsista para a instrução específica ao qual ele deveria executar ao longo do período de projeto.

Figura 1: Atividade presencial desenvolvida no laboratório Estrutura da Matéria e Física Computacional. UNIR, campus Ji-Paraná. fonte: arquivo pessoal.



Fonte: Arquivo pessoal.

Contextualização de teorias, fundamentos básicos para a pesquisa, fundamentos de cálculos *ab-initio*, método DFT, composição e estruturas moleculares, verificação de escrita através de relatórios diários de atividades e apresentação de seminários, dando-lhe suporte para seguir as atividades do cronograma sem impedimentos, minimizando as dificuldades encontradas.

Todo o método de aprendizado e desenvolvimento do projeto, foi feito em notebooks pessoais, com uso de softwares: Molview, GaussView e Gaussian 09. Foi nos ensinado todo o processo que envolve a execução do cálculo, que envolvia a pesquisa da molécula delegada pelo projeto e importando para o programa.

As atividades ocorreram no Laboratório de Física Aplicada do DEFJI, no Laboratório do Grupo de Pesquisa Estrutura da Matéria e Física Computacional e, quando necessário, por videoconferência.

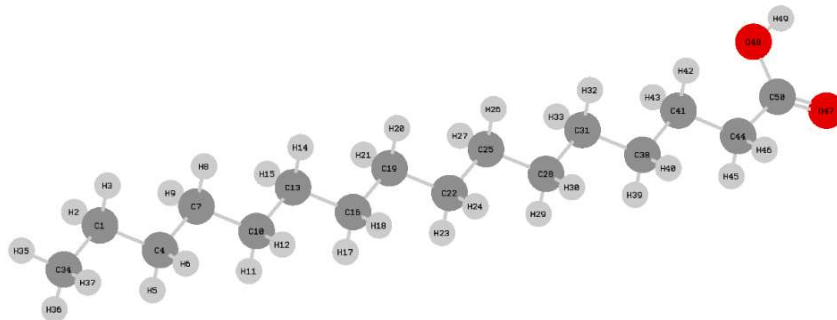
IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados nessa seção, correspondem ao conhecimento estudado e adquirido, durante o desenvolvimento do plano de trabalho.

A aplicação do nível DFT juntamente com funcional B3LYP e conjunto de base 6-311G, difusos e polarizados à molécula de ácido oleico e palmítico (Fig. 2 e 3). Resultados em diferentes funcionais são correlacionados (Tabela 1), e uma varredura da energia de conformação é obtida.

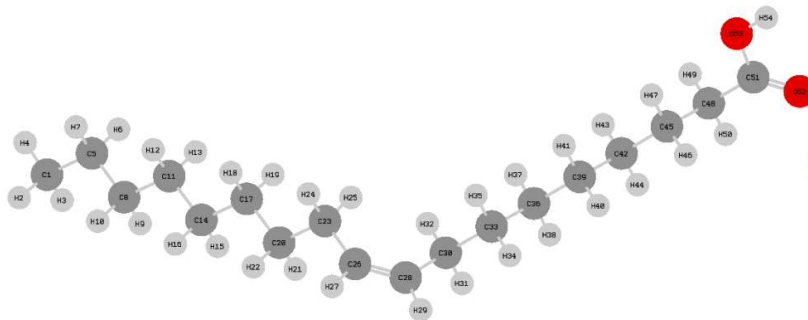
Nas Figuras 2 e 3 temos as moléculas referentes aos objetos de estudo. São estruturas de cadeia longa de carbono, contendo uma combinação de um radical carboxílico, que a ligação C=O, além da existência de uma hidroxila, ligação simples OH.

Figura 2: Molécula de ácido palmítico. Optimização em Gaussian DFT/6311G(d,p).



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 3: Molécula de ácido oleico. Optimização em Gaussian DFT/6311G(d,p).



Fonte: Arquivo pessoal.

As duas moléculas são uma espécie de ácido, justamente devido a essa formação. O que as diferencia é, que, o ácido oleico, um tipo de ácido chamado insaturado (devido a presença de uma ligação simples de C=C), enquanto ácido palmítico é tido como saturado, justamente por não haver nenhum tipo de ligação C=C em toda sua extensão.

Sendo moléculas otimizadas, dados gerais, obtidos após o cálculo computacional são mostrados da Tabela 1.

Tabela 1: Resultados encontrados do cálculo DFT, para molécula do ácido palmítico e oleico.

Molécula	Palmítico	Oleico
Conjunto de Base	6-311 G (d, p)	6-311 G (d, p)
Energia de Conformação (Hartree)	-779.441358	-856.919156
Polarizabilidade (u.a.)	188.972333	200.82100
Tempo de Cálculo	8 h e 54 min.	1 dia, 14 h e 27 min.

U.A. = Unidades arbitrárias.

Na tabela 1, os dados são exportados diretamente do programa após a execução da tarefa computacional e nas figuras 4 e 5, têm-se os espectros Raman teóricos. Conjunto de base agrega a principal rotina de cálculo a ser executada, ou seja, define as funções para o cálculo da otimização molecular. Assim, o

conjunto de base 6311G(d,p) funções do tipo gaussiana e funções adicionais (d e p), para melhor performance do cálculo, chamadas de funções de polarização.

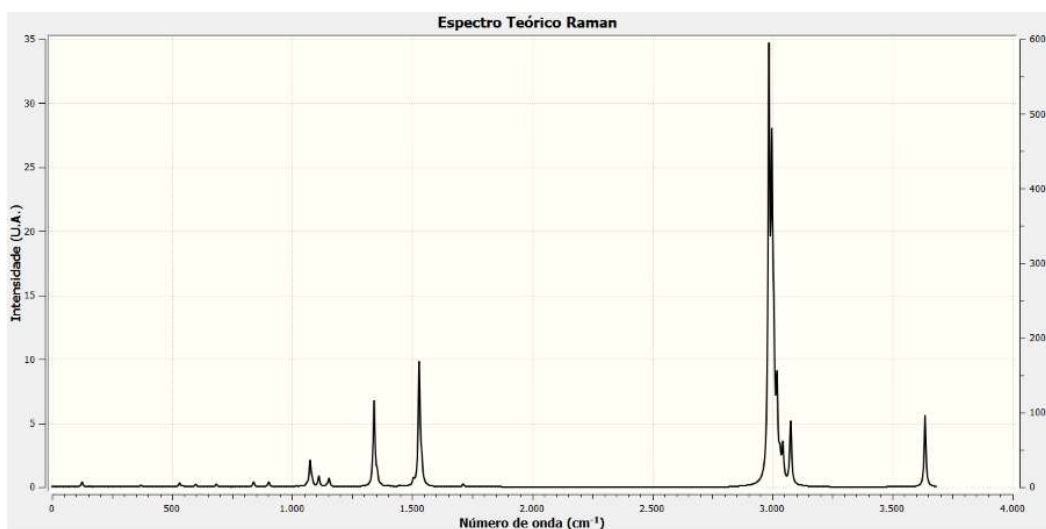
Ainda na Tabela 1 temos a energia de conformação, que é uma resposta da máxima efetividade do cálculo na tentativa de “colocar” a molécula em seu menor estado energético (estado fundamental). Os dados apresentados estão numa unidade convencional da área, Hartree, no qual pode ser interpretado como: Um hartree é igual a 2.625,5 kJ/mol, 627,5 kcal/mol, 27,211 eV e 219.474,6 cm^{-1} [3].

A polarizabilidade é a “dureza” da molécula ceder vibracionalmente devido a interações moleculares. A polarizabilidade é um termo importante da espectroscopia Raman, sendo a grandeza física que diferencia o princípio de ativação vibracional. A tabela 1 também indica que o cálculo atribuído ao ácido palmítico é mais rápido em relação ao oleico. Isso é explicado pela ausência de insaturação no conjunto molecular, tornando a molécula mais simples do ponto de vista analítico.

Na figura 4, os principais picos estão centrados em 1074, 1112, 1153, 1341, 1527, 1712, 2985, 3074 e 3636 cm^{-1} . Sendo uma estrutura simples de CC, esses picos são majoritariamente atribuídos a modos de estiramento de ligações simples de carbono. Contudo, temos em 1712 cm^{-1} , um modo de estiramento da carbonila (C=O) e em 3636 cm^{-1} , o estiramento simétrico de OH.

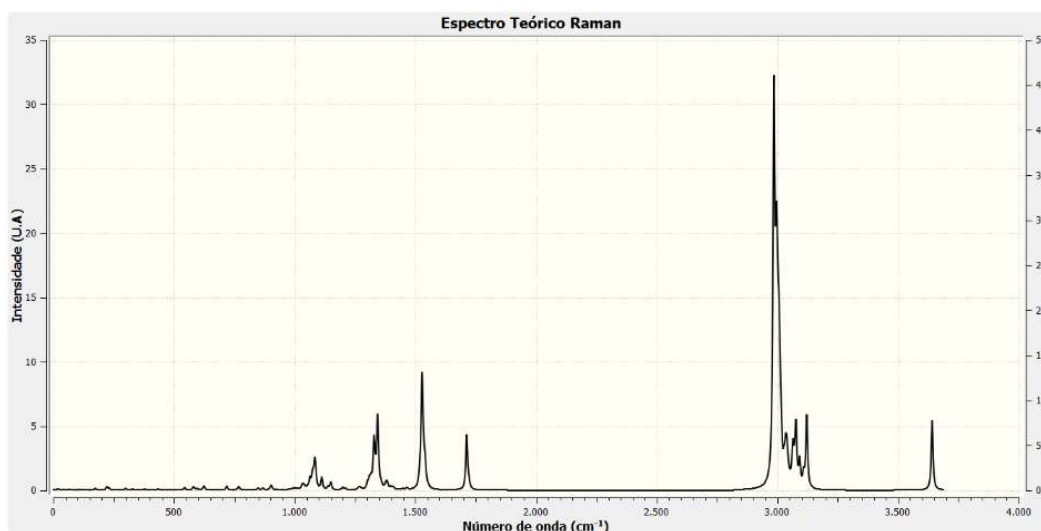
Na figura 5, os principais picos estão centrados em 1074, 1112, 1153, 1341, 1527, 1713, 1721, 2985, 3074 e 3636 cm^{-1} . Os dados espectrais são semelhantes aos vistos em Figura 3, contudo, temos um pico centrado em 1713 cm^{-1} que está associado ao estiramento simétrico da ligação C=C. Numa banda conjugada, temos em 1721 cm^{-1} , o modo de estiramento da carbonila (C=O). Em 3641 cm^{-1} , o estiramento simétrico de OH.

Figura 4: Espectros Raman teórico de ácido palmítico. Optimização em Gaussian, DFT/6311G(d,p).



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5: Espectros Raman teórico de ácido oleico. Optimização em Gaussian, DFT/6311G(d,p).



Fonte: Arquivo pessoal.

A principal diferença espectral entre as moléculas estudadas, vem ser, de fato, a presença do grupo C=C, que proporciona uma banda específica para essa configuração (Fig. 5). A presença desse grupamento também promove um fator interessante, que é o deslocamento de algumas bandas, para valores de número de onda, como visto para picos na região de 3000 cm^{-1} e mais ainda, no deslocamento da banda, atribuída a OH.

V - CONCLUSÕES

O presente relatório detalhou as atividades desenvolvidas no projeto "Cálculos *ab-initio*: recursos computacionais na análise vibracional de grupos moleculares", cujo objetivo foi alcançado através da execução do plano de trabalho Cálculos *ab-initio*: recursos computacionais na análise vibracional de grupos moleculares.

Com base nos etapas pretendidas e resultados obtidos através dos cálculos executados no programa Gaussian, a análise do comportamento molecular, baseados no efeito Raman cumpriu seu objetivo de localizar diversos modos vibracionais para as seguintes moléculas: o ácido oleico e ácido palmítico. Essa análise fornece uma base sólida para compreender as propriedades vibracionais específicas das ligações C=O em ambas as moléculas, contribuindo assim para o entendimento mais profundo do comportamento molecular dos chamados ácidos graxos.

Os resultados podem ser úteis na composição de estudos de natureza vibracional e conformacional de ácidos graxos. O uso de recursos computacionais são muito úteis nesta etapa, para qualquer processo investigativo experimental. O uso do programa Gaussian demonstra ser uma ferramenta eficaz na simulação e interpretação desses fenômenos, possibilitando avanços significativos na pesquisa em química teórica e experimental. A abordagem via método DFT possibilitou conhecer o comportamento e a natureza das moléculas, com base na natureza vibracional, associando assim, ao estudo da técnica espectroscópica Raman na identificação de componentes de materiais. Dados experimentais e teóricos são complementares e proporcionam maior clareza na análise de dados numa rotina de laboratório.

Nessa perspectiva, estudos posteriores podem agregar não só ao tratamento investigativos de ácidos graxos, mas sim a uma diversa cadeia de moléculas, nos mais diversos produtos e sistemas e meios de produção.

VI - PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE OU DESDOBRAMENTO DO TRABALHO

Estudos posteriores podem agregar não só ao tratamento investigativo de ácidos graxos em óleos vegetais, mas sim a uma diversa cadeia de moléculas, nos mais diversos produtos e sistemas e meios de produção, o que possibilitaria valor técnico e científico aos diversos setores envolvidos da cadeia produtiva.

VII - OUTRAS ATIVIDADES DE INTERESSE UNIVERSITÁRIO

Participar de futuras atividades de cunho científico e/ou de incentivo à pesquisa no estado de Rondônia.

VIII - AGRADECIMENTOS

À FAPERO (Edital 009/2022 bolsa PBIC), ao orientador prof. Quesle da Silva Martins, aos laboratórios Estrutura da Matéria e Física Computacional e Laboratório de Física Aplicada, da UNIR, Ji-Paraná.

IX - BIBLIOGRAFIA

[1] Ribas, A. Lima, Cristina, R. & Martins, Q, S. DFT method, Raman vibrational analysis of ostrich oil from the Amazon (2022). <https://doi.org/10.5281/zenodo.7063085>

[2] Q.S. Martins, L.M.S. Santos, J.L.B. Faria. Raman spectra and ab-initio calculations in Bertholletia excelsa oil, Vib. Spectrosc. v. 106, p. 102986, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2019.102986>

[3] Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase, NIST - <https://cccbdb.nist.gov/hartree.asp>



Documento assinado eletronicamente por **QUESLE DA SILVA MARTINS, Docente**, em 20/11/2023, às 15:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **LENILSON SERGIO CANDIDO, Diretor(a)**, em 21/11/2023, às 18:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.unir.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1555917** e o código CRC **297C5864**.