APLICAÇÃO DA QUÍMICA COMPUTACIONAL PARA A DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO CUSTO X BENEFÍCIO NO ESTUDO DA ZEÓLITA ZSM-5.

Odenilza Bernardes Bispo[1] (IC)*, Elton Anderson Santos de Castro[1](PQ).
odenilzabernardes@hotmail.com

1 Universidade Estadual de Goiás – Câmpus Formosa.

Resumo: Este trabalho apresenta a investigação da relação custo x benefício no estudo da zeólita zsm-5. As zeólitas sofrem modificações podendo ser amplamente exploradas, sendo uma alternativa para obtenção de novos materiais. Neste trabalho, foram utilizadas estruturas com 298 e 357 átomos, onde foram construídas a partir do Crystallographic Information File (CIF) obtido no banco de dados da IZA, Os dois modelos foram submetidos a cálculos de mecânica molecular e semi-empírico utilizando o programa Gaussian 09, também foram submetidos cálculos com os métodos Hartree-Fock (HF), MP2 e B3LYP com o conjunto de base 3-21G, mas os critérios para a convergência da energia não foram alcançados. A partir dos resultados obtidos nota-se nas duas estruturas que em relação ao custo computacional, os métodos de mecânica molecular foram o mais eficiente. No método semi-empírico o que apresentou menor custo computacional e menor energia foi o PM6.

Palavras-chave*:* Peneiras Moleculares. Química Computacional. ZSM-5.

Introdução

A produção de computadores de alto desempenho e algoritmos cada vez mais bem desenvolvidos, aliados a métodos sofisticados, possibilitam a compreensão e previsão de vários fenômenos físicos e químicos (ZHONG e KELI; WECKER *et al*. 2014; SMITH, 1988). Desta forma, os experimentos científicos que demandam um alto poder computacional podem utilizar a computação em paralelo com o objetivo de agilizar o processamento e obter os resultados de uma forma mais rápida e eficiente (HENNESSY e PATTERSON. 2002). Um exemplo dessa utilização seria no estudo de sólidos cristalinos como as zeólitas.

As peneiras moleculares microporosas são bastante utilizadas por serem portadoras de propriedades de grande interesse industrial (CHEN *et al*. 2015; YOUSSEF, IBRAHIM e KOMARNENI. 2008). Os sólidos microporosos são materiais de grande interesse em catálise e como peneiras moleculares, devido à alta capacidade adsorvente, podendo reter quase todo tipo de gás ou líquido. As zeólitas também são utilizadas para tal finalidade, tendo elas um destaque a mais devido a sua estrutura cristalina apresentar cavidades com um único diâmetro, ao contrário

dos demais adsorventes com tamanhos variáveis de cavidades, o uso de zeólitas como peneiras moleculares possibilita a fabricação de um adsorvente específico a uma dada separação pela escolha apropriada do cátion trocável, sendo necessário levar em consideração o diâmetro desta.

A síntese desses materiais e a modificação das suas propriedades físicas e químicas são estudos de grande relevância que têm merecido atenção por parte de muitos pesquisadores, especialmente quando esses materiais são utilizados como catalisadores em petroquímica e na produção de biocombustíveis, posto que as suas formas protonadas são ácidos sólidos de Brönsted e altamente seletivas (PIDKO, VAN SANTEN e HENSEN. 2009).

Além das técnicas de difração de raios-X e Ressonância Magnética Nuclear de estado sólido de alta resolução, métodos de espectroscopia vibracional são muito empregados para se caracterizar esses materiais. Ela investiga transições vibracionais com o objetivo de obter informações a respeito da geometria molecular, bem como da natureza das ligações químicas presentes na molécula (SALA. 1995). Outra forma de se abordar este assunto seria por meio da química computacional. A aplicação da mecânica quântica está documentada em muitos livros e periódicos nas áreas da química orgânica, bioquímica, fármacos, polímeros, matéria condensada, novos materiais, astroquímica, astrofísica, materiais inorgânicos, etc. (CLARK. 1985; HEHRE, *et al*. 1986; PACCHIONI, BAGUS e PARMIGIANI. 1992) Portanto, os métodos de química computacional estão desta forma, estabelecidos como uma ferramenta útil de apoio à forma tradicional de experimento e observação empregados na química, efetivando a capacidade de compreender e prever fenômenos físicos e químicos, como os presentes em catálise heterogênea.

Material e Métodos

O primeiro e o segundo modelos da ZSM-5 que foram utilizados, os quais foram construídos a partir do *Crystallographic Information File* (CIF) obtido no banco de dados da *International Zeolite Association*, continham 298 átomos e o segundo com 357 átomos, respectivamente. As estruturas foram otimizadas no programa de química computacional Gaussian09. Os cálculos foram executados em um *Cluster*

de máquinas Intel i7 64 bits, com 4 processadores de 2,80 GHz e memória RAM de 8 GB. A linha de comando usada para a execução dos cálculos segue um determinado padrão, sofrendo modificação apenas na diferença dos métodos empregados, que até então foram UFF (*Universal Force Field*), Dreiding, AM1, PM3 e PM6. Os cálculos com os métodos Hartree-Fock (HF), MP2 e B3LYP com o conjunto de base 3-21G também foram submetidos.

Resultados e Discussão

Pode-se observar através das tabelas 1 e 2 que as energias mudaram de acordo com métodos empregados. Para o primeiro modelo em relação ao custo computacional, os métodos de mecânica molecular foram os mais eficientes, o que já era esperado devido à simplicidade das equações envolvidas nos cálculos. Entre estes, a diferença na energia do sistema foi de 11,3 kJ/mol, sendo o dreiding o método que obteve menor energia. O tempo computacional do UFF foi 3 minutos a mais que o do Dreiding.

Entre os métodos semi-empíricos para o primeiro modelo, o PM3 foi o que obteve menor energia e o AM1, a maior energia. As diferenças nas energias com relação ao PM3 foi de 26,9 kJ/mol para o AM1 e de 21,6 kJ/mol para o PM6. O método PM3 apresentou o menor custo computacional, sendo o primeiro, dentre os três métodos, em termos de número de ciclos de iteração. No quesito tempo computacional, o PM6 foi o mais eficiente, como mostra a tabela 1.

Tabela 1 – Dados dos métodos de mecânica molecular e semi-empírico da estrutura 1.

Métodos	Ciclos	Tempo(s)	Energia (hartree)	E (kJ/mol)	□E (kJ/mol)
UFF	0	2,0	8,64469752	22692,33099	11,3
Dreiding	0	1,7	4,34330648	11401,17951	0
AM1	196	11930,3	-14,16531647	-37183,95573375	26,9
PM6	250	1299,9	-16,18864571	-42495,19498875	21,6
PM3	161	1412,9	-24,43851658	-64151,1060225	0

Para os métodos de mecânica molecular relacionados ao segundo modelo, o Dreiding foi o que apresentou menor energia, onde o UFF apresentou uma energia de 30,9 kJ/mol a mais que o Dreiding. O tempo computacional foi o mesmo para ambos os métodos. Como mostra a tabela 2.

Dos métodos semi-empíricos, o que apresentou melhor custo x benefício computacional foi o PM3, tendo o segundo menor tempo computacional e ficando em primeiro em relação a número de ciclo. Comparando os dois métodos observa-se que em relação ao custo computacional, os métodos semi-empíricos apresentaram melhor eficiência em relação aos de mecânica molecular, como mostra a tabela 2.

Tabela 2 – Dados dos métodos de mecânica molecular e semi-empírico da estrutura 2.

Métodos	Ciclos	Tempo(s)	Energia (hartree)	E (kJ/mol)	□E (kJ/mol)
UFF	0	1,9	18,93923760	49715,4987	30,9
Dreiding	0	1.9	7,13433849	18727,63853625	0
AM1	263	34228,6	-17,65261570	-46338,1162125	33,8
PM6	198	43137,1	-20,19244978	-53005,1806725	27,2
PM3	165	34916,1	-30,54836857	-80189,46749625	0

Observando as estruturas 1 e 2 percebe-se que quanto mais complexo e maior a quantidade de átomos envolvidas no sistema, maior o tempo computacional. Assim, este estudo auxilia na escolha do maio modelo com um custo computacional razoável.

Considerações Finais

A partir dos resultados obtidos percebe-se que a eficiência do método depende da estrutura utilizada e do tempo computacional. Estudos como este são imprescindíveis para o uso de modelos com o maior número de átomos com um custo computacional aceitável. Não foi possível obter os resultados com os métodos

Hartree-Fock (HF), MP2 e B3LYP com o conjunto de base 3-21G, pois os critérios para a convergência da energia não foram alcançados.

Agradecimentos

PIBIC-UEG, LaPA-UEG-Formosa e LQC-UnB.

Referências

CHEN, H.; WANG, Q.; ZHANG, X.; WANG, L. Quantitative conversion of triglycerides to hydrocarbons over hierarchical ZSM-5 catalyst. Applied Catalysis B: Environmental, n. 166, p. 327-334, 2015.

CLARK, T. A Handbook of Computational Chemistry: A Practical Guide to Chemical Structure and Energy Calculations. New York: John Wiley, 1985.

HEHRE, W. J.; RADOM, L.; SCHLEYER, P. v. R.; POPLE, J. A. Ab initio molecular orbital theory. New York: John Wiley, 1986.

HENNESSY, J.L.; PATTERSON, D.A., Computer architecture: a quantitative approach. (3rd ed.). San Francisco, Calif.: International Thomson, p. 43, (2002).

PACCHIONI, G.; BAGUS, P. S.; PARMIGIANI, F. Cluster Models for Surface and Bulk Phenomen1a. New York: Plenum Press, 1992.

PIDKO, E. A.; VAN SANTEN, R. A.; HENSEN, E. J. M. Multinuclear Gallium-Oxide Cations in High-Silica Zeolites. Physical Chemistry Chemical Physics, n. 11, p.2893- 2902, 2009.

SALA, O. Fundamentos das Espectroscopia Raman e no Infravermelho, Editora Unesp, São Paulo, 1995.

SMITH, J. V.; CHEM. Rev. 88, 149 1988.

WECKER, D.; BAUER, B.; CLARK, B. K.; HASTINGS, M. B.; TROYER, M. Gate-count estimates for performing quantum chemistry on small quantum computers. Physical Review A, n 90, p. 0223051-02230513, 2014.

YOUSSEF, H.; IBRAHIM, D.; KOMARNENI, S. Microwave-Assisted Versus Conventional Synthesis of Zeolite A From Metakaolinte. Microporous and Mesoporous Materials, n. 115, p. 527-534, 2008.

ZHONG, J.; KELI, H. J. International Conference on Theoretical and High-Performance Computational Chemistry. The Journal of Physical Chemistry A, n.118, p. 8889−8892, 2014.