UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DOS PESTICIDAS AGRÍCOLAS CARBARIL E CARBOFURANO: SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS NO FORMALISMO DFT

Alexsandro Rocha Da Silva

Mossoró, RN
Agosto de 2019

Alexsandro Rocha Da Silva

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DOS PESTICIDAS AGRÍCOLAS CARBARIL E CARBOFURANO: SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS NO FORMALISMO DFT

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPgCEM) da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), Campus Mossoró como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.
Orientador(a): Profa. Dra. Eveline Matias Bezerra
Co-orientador(a): Prof. Dr. Roner Ferreira da Costa

Mossoró, RN
Agosto de 2019

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei n° 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei n° 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

S586p Silva, Alexsandro Rocha da.
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DOS PESTICIDAS AGRÍCOLAS CARBARIL E CARBOFURANO: SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS NO FORMALISMO DFT / Alexsandro Rocha da Silva. - 2019.
112 f. : il.

Orientadora: Eveline Matias Bezerra.
Coorientador: Roner Ferreira da Costa.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2019.

1. Carbofurano. 2. Carbaril. 3. DFT. 4. B3LYP. 5. Modelagem. I. Bezerra, Eveline Matias, orient. II. Costa, Roner Ferreira da, co-orient. III. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC´s) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

Alexsandro Rocha Da Silva

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DOS PESTICIDAS AGRÍCOLAS CARBARIL E CARBOFURANO: SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS NO FORMALISMO DFT

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPgCEM) da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), Campus Mossoró como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Matériais.

Aprovada em 15 de agosto de 2019 pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Dra. Eveline Matias Bezerra (orientadora)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN

Prof. Dr. Roner Ferreira da Costa (co-orientadora)
Universidade Federal Rural do Semi-Árido, UFERSA

Prof. Dr. Apiano Ferreira de Morais Neto
Universidade Regional do Cariri, URCA

Prof. Dr. José Júnior Alves da Silva
Universidade Federal Rural do Semi-Árido, UFERSA

Agradecimentos

Primeiramente a Deus pelo dom da vida e pela oportunidade de fazer este trabalho.

A toda minha família, em especial aos meus pais, Joana e Alexsandro, por todo investimento e amor dedicados a minha vida e ao meu futuro.

A minha esposa Jane Kelly por todo apoio incessante ao longo de toda caminhada. Obrigado por ser uma das minhas inspirações nos estudos e na vida. Sei que você foi fundamental para a conquista de mais um título acadêmico e hoje tenho orgulho de compartilhar contigo minha alegria com todo amor e carinho.

Aos meus orientadores que me receberam de braços abertos, Roner e Eveline. No futuro contarei aos meus filhos e netos que tive PROFESSORES de grandes corações dedicados ao ensino e aprendizagem de seus orientandos. Os estudos e pesquisas no ramo da modelagem molecular não seria o mesmo sem vocês dois. Obrigado por marcarem minha vida de uma forma muito positiva.

A Universidade Federal Rural do Semi-Árido pelos servidores sempre a nossa disposição, pelos laboratórios e toda estrutura de pesquisa na área de modelagem molecular.

Resumo

Os pesticidas são um dos grupos mais representativos de poluentes no ambiente devido ao seu grande uso na agricultura. No Brasil, o mercado de pesticidas agrícolas cresceu aproximadamente 176% na última década sendo quatro vezes maior que a média mundial, se tornando um dos líderes mundiais no consumo de agrotóxicos. Carbaril e carbofurano são pesticidas do grupo dos cabamatos. O carbofurano (PubChem CID 2566) de fórmula molecular $C_{12}H_{15}NO_3$ é um éster carbamato que é utilizado como inseticida, cupinicida, acaricida e nematicida. O carbaril (PubChem CID 6129) de fórmula molecular $C_{12}H_{11}NO_2$ é usado principalmente como inseticida. São derivados de ésteres do ácido carbâmico (CH_3NO_2) que é uma substância altamente instável. No presente trabalho, foram feitos estudos teóricos a partir de modelagem molecular dos pesticidas carbofurano e carbaril visando obter as propriedades estruturais e vibracionais destes compostos. Todos os cálculos foram realizados utilizando-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), através do funcional híbrido Becke, Lee-Young-Par (B3LYP) e o conjunto de base 6-311+G(d,p). Primeiramente, foi realizado Scan Relaxado na Superfície de Energia Potencial (RPESS) e, em seguinda, os conformeros de mais baixa energia foram reotimizados. Finalmente, foram obtidos os modos normais de vibração e realizado os assinalamentos. Carbofurano e carbaril apresentaram um e dois conformeros de mais baixa energia, respectiviamente. Os espectros infravermelho e Raman dos conformeros do carbaril apresentaram resultados muito semelhantes.

Palavras-chave: Carbofurano, Carbaril, DFT, B3LYP, Modelagem Molecular.

Abstract

Pesticides are one of the most representative groups of environmental pollutants due to their widespread use in agriculture. In Brazil, the agricultural pesticide market has grown approximately 176% in the last decade, being four times larger than the world average, becoming one of the world leaders in pesticide consumption. Carbaryl and carbofuran are pesticides from the cabamate group. Carbofuran (PubChem CID 2566) of molecular formula $C_{12}H_{15}NO_3$ is a carbamate ester which is used as an insecticide, cupinicide, acaricide and nematicide. Carbaryl (PubChem CID 6129) of molecular formula $C_{12}H_{11}NO_2$ is mainly used as an insecticide. They are derived from esters of carbamic acid CH_3NO_2 which is a highly unstable substance. In the present work, theoretical studies were made from molecular modeling of carbofuran and carbaryl pesticides aiming to obtain the structural and vibrational properties of these compounds. All calculations were performed using the Density Functional Theory (DFT), using the Becke hybrid functional Lee-Young-Par (B3LYP) and the 6-311+G(d,p) base set. Firstly, a Relaxed Scan on Potential Energy Surface (RPESS) was performed and then the lowest energy conformer was reoptimized. Finally, the normal modes of vibration were obtained and the notes made. Carbofuran and carbaryl presented one and two lower energy conformer, respectively. The infrared and Raman spectra of the carbine conformer presented very similar results.

Keywords: Carbofuran, Carbaryl, DFT, B3LYP, Molecular Modeling.

Sumário

Sumário i

Lista de Figuras iii

Lista de Tabelas v

1 Introdução 1

1.1 Carbamatos: Visão Geral 2

1.2 Carbofurano (CBF) 4

1.2.1 Toxicidade do carbofurano (CBF) 5

1.2.2 Propriedades físico-químicas do carbofurano 7

1.3 Carbaril (CBR) 8

1.3.1 Toxicidade do carbaril (CBR) 10

1.3.2 Propriedades físicas e químicas do carbaril 10

Lista de Símbolos e Abreviaturas 1

2 Fundamentação Teórica 12

2.1 Fundamentos da Mecânica Quântica 12

2.2 Espectroscopia Raman e Infravermelho (IR) 17

2.2.1 Técnica de espectroscopia de espalhamento Raman 18

2.2.2 Técnica de espectroscopia de espalhamento infravermelho 20

2.3 Modelagem Molecular e Química Computacional 22

2.4 A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) 23

2.4.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn 24
2.4.2 Teoremas de Kohn-Sham 25
2.4.3 Funcional B3LYP 28
2.5 Estrutura e otimização da geometria molecular 29

3 Metodologia **31**
3.1 Preparação dos *inputs* e *scan* das moléculs dos pesticidas carbofurano (CBF) e carbaril (CBR) 31
3.2 Conformero de mais baixa energia 33
3.3 Reotimização das estruturas 34
3.4 Obtenção dos espectros IR e Raman 34
3.5 Assinalamentos dos modos normais de vibração 35

4 Resultados e Discussão **36**
4.1 Conformeros de mais baixa energia do *scan* 36
4.2 Carbofurano (CBF) - conformeros de menor energia 36
4.3 Carbaril (CBR) - conformeros de menor energia 39
4.4 Carbofurano - Reotimização 41
4.5 Carbaril - Reotimização 43
4.6 Espectros infravermelho (IR) e Raman 45
4.6.1 Propriedades vibracionais do carbofurano 45
4.6.2 Propriedades vibracionais do carbaril 48

5 Conclusão **55**

Referências bibliográficas **57**

A ANEXOS **70**

Lista de Figuras

1.1 Fórmula estrutural geral dos pesticidas carbamatos. 3

1.2 Representação da estrutura molecular do carbofurano (CBF). 5

1.3 Processo de degradação por hidrólise em meio básico e metabolismo do carbofurano (CBF) 6

1.4 Representação da estrutura molecular do carbaril (CBR). 9

2.1 Esquema da transição de estados nos espalhamentos Rayleigh, Stokes e Anti-Stockes. 20

2.2 Esquema da transição de estados nos espalhamentos Rayleigh, Stokes e Anti-Stockes. 21

2.3 Esquema Kohn-Sham para encontrar a densidade do estado fundamental. 27

3.1 Representação esquemática dos diedros para o scan do carbofurano mostrando os diedros. 32

3.2 Representação esquemática dos diedros para o scan do carbaril (direita) mostrando os diedros. 33

4.1 Mapa de contorno bidimensional do RPESS (gráfico inferior). Barreira de energia entre os conformeros para $\theta_1 = 195°$, gráfico superior. 37

4.2 Superfície de energia potencial do carbofurano. 38

4.3 Variação de energia para cada conformero do carbofurano. 39

4.4 Mapa de contorno bidimensional do RPESS (gráfico inferior). Barreira de energia entre os conformeros para $\theta_1 = 135°$ (violeta, CBR29) e $\theta_1 = 225°$ (laranja, CBR45), gráfico superior. 40

4.5 Variação de energia para cada conformero do carbaril. 41
4.6 Superfície de energia potencial do carbaril. 42
4.7 Representação da conformero 42 do carbofurano (CBF42) após a otimização da geometria. 42
4.8 Representação dos conformero 21, 29 e 37 do carbaril, grupo I, após a otimização da geometria. 43
4.9 Representação dos conformeros 45 e 53 do carbaril, grupo II, após a otimização da geometria. 43
4.10 Superposição dos conformeros dos grupos I e II. 44
4.11 Espectro vibracional de infravermelho do conformero 42 do carbofurano, CBF42, região de 0 a 2000 cm^{-1}. 46
4.12 Espectro vibracional de infravermelho do conformero 42 do carbofurano, CBF42, região de 2800 a 3800 cm^{-1}. 47
4.13 Atividade Raman do conformero 42 do carbofurano, CBF42. 47
4.14 Atividade Raman do conformero 42 do carbofurano para a região de 0 à 2000 cm^{-1}. 48
4.15 Espectro vibracional de infravermelho dos conformeros 29 (CBR29, superior) e 45 (CBR45, inferior) do carbaril na regiao de 0 à 2000 cm^{-1}. . . 49
4.16 Espectro vibracional de infravermelho dos conformeros 29 (CBR29, superior) e 45 (CBR45, inferior) do carbaril região de 2800 a 3800 cm^{-1}. . 51
4.17 Atividade Raman dos conformeros 29 (CBR29, superior) e 45 (CBR45, inferior) do carbaril na região de 0 à 2000 cm^{-1} 52
4.18 Atividade Raman dos conformeros 29 (CBR29, superior) e 45 (CBR45, inferior) do carbaril na região de 2800 à 3800 cm^{-1} 53

Lista de Tabelas

1.1 Propriedades químicas e biológicas dos agrotóxicos orgânicos. 4

1.2 Valores de meia-vida para o carbofurano em diferentes tipos de solo. . . . 7

1.3 Solubilidade do carbofurano para diferentes temperaturas. 8

4.1 Energia dos conformeros do carbofuran (CBF) e carbaril (CBR) de mais baixa energia em kcal mol^{-1}. 44

A.1 Scan para molécula de Carbofurano (CBF). 70

A.2 Scan para molécula de Carbaril (CBR). 73

A.3 Assinalamentos e PED para o confórmero 42 do Carbofurano reotimizado. ν – estiramento (stretching), τ – torção (twistting), β – deformação no plano (bending), π – movimento para fora do plano (out of plane) . . . 76

A.4 Assinalamentos e PED para o confórmero 21 do Carbaril reotimizado.ν – estiramento (stretching), τ – torção (twistting), β – deformação no plano (bending), π – movimento para fora do plano (out of plane) 84

A.5 Assinalamentos e PED para o confórmero 29 do Carbaril reotimizado. ν – estiramento (stretching), τ – torção (twistting), β – deformação no plano (bending), π – movimento para fora do plano (out of plane) 89

A.6 Assinalamentos e PED para o confórmero 37 do Carbaril reotimizado. ν – estiramento (stretching), τ – torção (twistting), β – deformação no plano (bending), π – movimento para fora do plano (out of plane) 95

A.7 Assinalamentos e PED para o confórmero 45 do Carbaril reotimizado. ν – estiramento (stretching), τ – torção (twistting), β – deformação no plano (bending), π – movimento para fora do plano (out of plane) 101

A.8 Assinalamentos e PED para o confórmero 45 do Carbaril reotimizado. ν – estiramento (stretching), τ – torção (twistting), β – deformação no plano (bending), π – movimento para fora do plano (out of plane) 107

Capítulo 1

Introdução

Os pesticidas são um dos grupos mais representativos de poluentes no ambiente devido ao seu uso intensivo na agricultura (Chowdhury et al. 2008). O mercado desses produtos cresceu aproximadamente 176% no Brasil na última década sendo quatro vezes maior que a média mundial (Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) 2013).

No Brasil, o consumo de sustâncias agrotóxicas cresceu bastante nas últimas décadas, fazendo com que o país se torne um dos líderes mundiais no consumo de agrotóxicos. O principal meio de absorção do agrotóxico no ser humano é através da pele, seja pela falta de proteção ou uso incorreto dos Equipamentos de Proteção Individual (EPI's). Pode ocorrer por respingos ou vapores quando em contato direto com os olhos, e também ao esfregar as mãos contaminadas (Pancotto 2013). Há indícios de que, nos países em desenvolvimento, o uso indevido de agroquímicos representa um sério problema de saúde pública, mas esta questão ainda não foi devidamente estudada(World Health Organization 1990). O consumo de pesticidas tem crescido rapidamente em países emergentes (Pimentel 2009), mas na maioria dos casos não existe controle eficaz sobre a venda e uso destes produtos, os equipamentos de proteção não são usados rotineiramente, não há monitoramento da exposição ocupacional e o diagnóstico e tratamento dos casos de intoxicação são falhos (Forget 1989). Há interesse em conhecer os efeitos que podem ser causados ao homem e ao ambiente como resultado do uso de produtos químicos nas lavouras, principalmente, se estes atingirem os corpos d'água e alcançarem áreas muito

além daquelas na qual foram aplicados (Deuel et al. 1979). O comportamento ambiental de um pesticida pode ser estimado pelas suas características físico-químicas e pelos seus metabólitos ou produtos de degradação formados (Identification 2016)

1.1 Carbamatos: Visão Geral

Os carbamatos são pesticidas derivados do ácido carbâmico podendo ser ésteres ou sais desse ácido, usados principalmente na agricultura como inseticidas, fungicidas e nematicidas (TIMBRELL 1981). A figura 1.1 mostra a fórmula estrutural geral dos carbamatos.

O Brasil é um dos maiores consumidores de carbamatos no mundo, tendo participado com 7% no consumo mundial em 1995 (Ministério da Saúde 1998). São tóxicos para o ser humano e apresentam mecanismo comum de ação baseado na inibição da acetilcolinesterase, causando um acúmulo de acetilcolina nas sinapses nervosas (Escámez et al. 2006). Os carbamatos são responsáveis pelo maior número de intoxicações no meio rural. Segundo dados da Organização Mundial de Saúde, cerca de 300.000 casos de intoxicação por defensivos agrícolas foram reportados no Brasil em 1993 (Ministério da Saúde 1998).

Quando aplicados de forma inadequada na lavoura, essas substâncias podem contaminar cursos de água, além de gerarem resíduos em produtos agrícolas. Animais que ingerem água ou alimentos contendo essas substâncias podem depositá-las na gordura e músculos, podendo ser encontradas também no leite (Rothwell et al. 2001).

Essas substâncias podem conter radicais alquil ou aril. Os inseticidas carbamatos possuem um grupamento metil em R1 enquanto os herbicidas possuem um radical aromático. Já os carbamatos fungicidas contêm um grupamento benzimidazol em R1. Dentre esses, apenas os carbamatos inseticidas apresentam atividade anticolinesterásica. Os CBs são inseticidas efetivos em virtude de inibirem a acetilcolinesterase no sistema nervoso, sem necessitar de biotransfomação (World Health Organization (WHO) 1986). A acetilcoli-

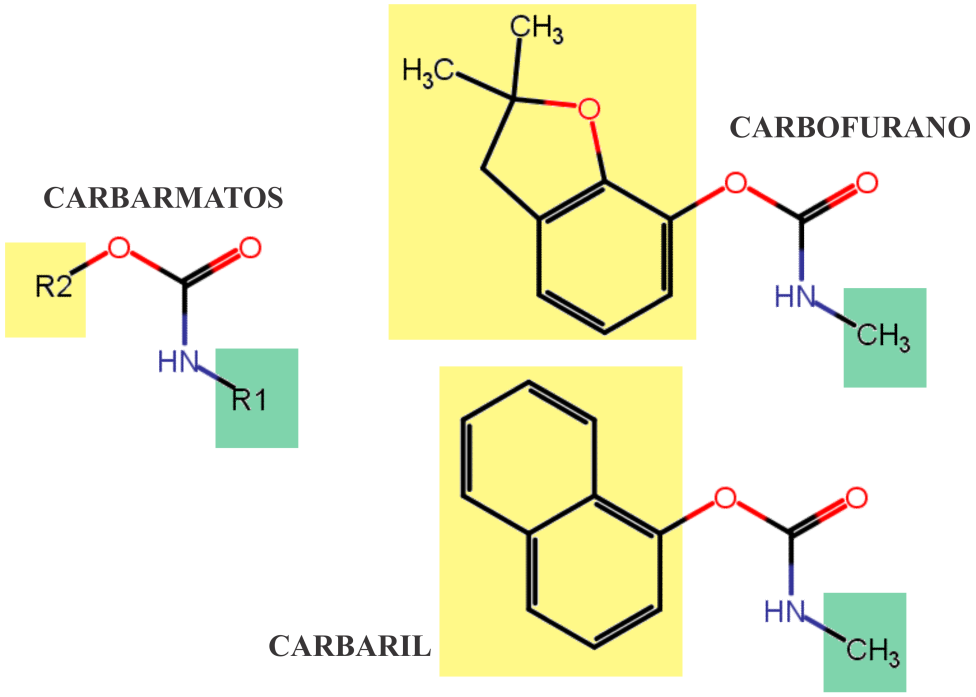

Figura 1.1: Fórmula estrutural geral dos pesticidas carbamatos.

nesterase (AChE) é uma enzima cuja ação é crucial na propagação do impulso nervoso. A AChE inativa a ação do neurotransmissor acetilcolina hidrolisando-o em acetato e colina. A acetilcolina é sintetizada e armazenada em vesículas no neurônio pré sináptico onde a liberação depende de alterações iônica e elétrica da membrana plasmática. A despolarização da membrana plasmática do neurônio pré sináptico promove o influxo de Ca^{2+} seguida de fusão de vesículas sinápticas com a membrana plasmática. Essa fusão promove a liberação de acetilcolina na fenda sináptica e difusão até o receptor localizado na membrana plasmática do neurônio pós-sináptico. Antes que ocorra nova liberação de acetilcolina, a molécula previamente liberada deve ser hidrolisada pela AChE (Mota et al. 2012).

Tabela 1.1: Propriedades químicas e biológicas dos agrotóxicos orgânicos.

Terminologia para classificação	**Caráter ácido** (pKa)	**Solubilidade** ($\mathrm{mg\,l^{-1}}$)	**Volatilidade** (mmHg)	**Reatividade com o solo** (Koc)	**Longevidade** ($Meia-vida$)
Muito curta ou muito baixa	> 8	< 10	< 1	$< 10^2$	< 10
Curta ou baixa	$8-6$	10^1-10^2	$1-10$	10^2-10^3	$10-30$
Moderada	$6-4$	10^2-10^3	10^2-10^3	10^3-10^4	$30-90$
Alta ou longa	$4-2$	10^3-10^4	10^3-10^4	10^4-10^5	$90-180$
Muito alta ou muito longa	< 2	$> 10^4$	$> 10^3$	$> 10^5$	> 180

1.2 Carbofurano (CBF)

O carbofurano (ver Figura 1.2) é um tipo de carbamato sistêmico de amplo espectro usado no controle de insetos no solo que se alimentam de cultivos agrícolas como batatas, milho, arroz e uvas. Além disso, o carbofurano é conhecido por ser mais persistente do que outros inseticidas carbamatos ou organofosforados e, portanto, muitas vezes detectados em água (Salman et al. 2011). A Organização Mundial de Saúde especificou o limite admissível de $0,007\ \mathrm{mg\,l^{-1}}$ para o carbofurano na água potável (Stewart et al. 2010).

No ambiente, sua biodegradação é dependente da temperatura, da umidade, do pH do solo, da biomassa disponível, assim como da atividade degradativa da mesma (Parkin & Shelton 1992). Aplicações periódicas de carbofurano, no mesmo solo, aumentam a atividade degradativa do composto (Felsot et al. 1981, Felsot 1989), devido ao maior crescimento de microrganismos capazes de utilizá-lo como fonte de carbono e nitrogênio (Charnay & Fournier 1994). O carbofurano é pouco persistente e tende a se degradar rapidamente sob condições de solo inundado (of Sciences 1986).

As características de adsorção e dessorção que determinam o movimento de agrotóxicos através do perfil do solo, sua biodisponibilidade, degradação microbiana e persistência dependem das propriedades do solo, tais como conteúdo de matéria orgânica, conteúdo de

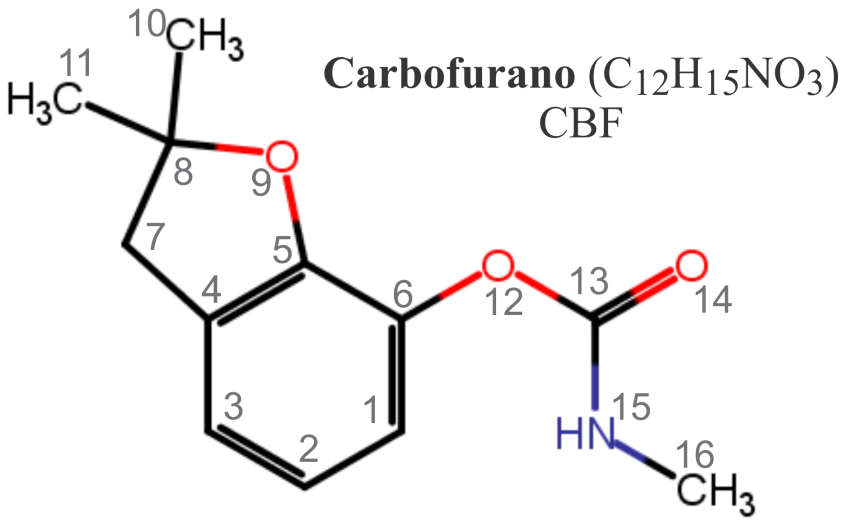

Figura 1.2: Representação da estrutura molecular do carbofurano (CBF).
Fonte:Autoria Própria.

argila e das propriedades físico-químicas do agrotóxico, tamanho e forma das partículas, solubilidade em água, valores de coeficiente de partição octanol-água (Kow) e polaridade (Lalah & Wandiga 1996).

O carbofurano é hidrolisado com facilidade em meio básico formando dióxido de carbono, 7-hidroxicarbofurano e metilamina. O principal metabólito do carbofurano, tanto em plantas quanto por ação microbiológica, é um produto de oxidação, o 3-hidroxicarbofurano que também pode sofrer outras transformações e ser eliminado por exsudação ou sofrer conjugações (Identification 2016). A Figura 1.3 mostra o processo de degradação do carbofurano ao permanecer em contato com a água sofrendo assim hidrólise.

1.2.1 Toxicidade do carbofurano (CBF)

Diversos autores descrevem em suas literaturas o efeito de diferentes níveis de toxicidade em aves, peixes, mamíferos, ratos, etc., causada pelo agrotóxico em questão (Eisler 1985, Brkić et al. 2008). Ele é absorvido no corpo através de via oral, dérmica, e rotas de inalação. As equipes agrícolas e a população mundial podem estar expostas por

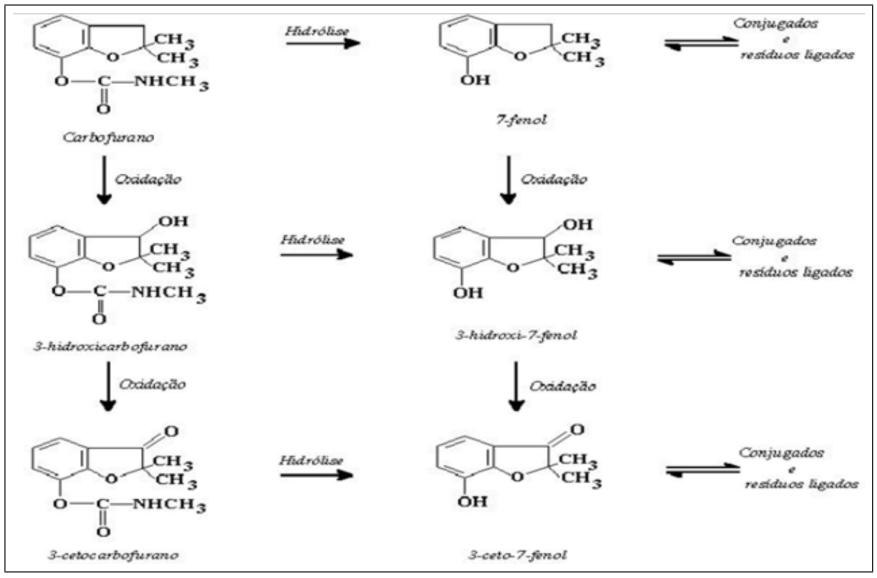

Figura 1.3: Processo de degradação por hidrólise em meio básico e metabolismo do carbofurano (CBF) (Identification 2016).

contato, ingestão ou inalação dérmica (Abrahams 2002).

A maneira com que age o carbofurano para organismos alvo e não alvo é através da inibição da acetilcolina esterase (AChE), que resulta no acúmulo de acetilcolina na junção da célula nervosa e dos locais receptores, causando finalmente o nervo a disparar tremores contínuos, levando a convulsões e morte (Hayes & Kruger 2014).

O carbofurano provoca aberrações cromossômicas e formação de micronúcleos em testes com camundongos expostos (Chauhan et al. 2000) e o N-nitrosocarbofurano, derivado da nitrosação do carbofurano, demonstrou propriedades mutagênicas (Yoon et al. 2001). Além da potencial carcinogenicidade do N-nitrosocarbofurano, os pesticidas carbamato demonstraram prejudicar a imunidade em camundongos (Barnett et al. 1980, **?**) e em humanos (Fiore et al. 1986).

A remoção do carbofurano residual do solo e da água tem sido amplamente investigada usando diferentes métodos como, por exemplo, a fotodegradação (Atifi et al. 2012), adsorção (Zuhra Memon et al. 2007, Rama Krishna & Philip 2008), biorremediação (Pimmata et al. 2013, Bermúdez-Couso et al. 2012), extração em fase sólida (SPE) e

microextração em fase sólida (SPME) (López-Blanco et al. 2002).

1.2.2 Propriedades físico-químicas do carbofurano

Adsorção e tempo de meia-vida do carbofurano

A adsorção e o tempo de meia-vida dos pesticidas apresentam grande influência no fluxo descendente dos pesticidas no solo. Sabe-se que quanto maior a adsorção menor será a mobilidade da molécula, sendo que para as moléculas com valores de coeficiente de adsorção muito elevados a retenção nas camadas superficiais não permite seu deslocamento por lixiviação. Para as moléculas mais móveis, com valores reduzidos do coeficiente de adsorção, o tempo de meia-vida passa a exercer forte influência na lixiviação. Quanto maior o seu valor mais elevado será o potencial de contaminação de águas subterrâneas, pois maior será o tempo necessário para degradação durante o fluxo descendente do pesticida no solo (Mattos & Silva 1999).

Tabela 1.2: Valores de meia-vida para o carbofurano em diferentes tipos de solo.

Meia-vida (dias)	Meio	Referência
02 – 72	Solo	(Howard 1989)
02 – 86	solo inundado	(Howard 1989)
17	Solo	NCSR, 1997
37	Solo	NCSR, 1997
40	Solo	NCSR, 1997
43	Solo	NCSR, 1997
48	Solo	NCSR, 1997
50	Solo	WEBER, 1996
50	Solo	NCSR, 1997
92	Solo	NCSR, 1997

A Tabela 1.2 nos mostra alguns valores de tempo de meia-vida para certa concentração de carbofurano em diferentes tipos de solo. De acordo com Weber et al. (1996) e os dados apresentados acima, notamos que a meia-vida do carbofurano pode se estender de muito curta para longa.

Solubilidade do carbofurano

Na aplicação dos agrotóxicos, além de atingir o seu alvo, grande parte do princípio ativo alcança outras regiões que não são alvos, como, por exemplo, os componentes ambientais ar, solo, recursos hídricos e mesmo que sejam em concentrações baixas estas substâncias poderão ocasionar malefício aos ecossistemas podendo gerar impactos negativos ao meio ambiente (Rebelo & Caldas 2014, Sánchez-Osorio et al. 2017). Spadoto et al. (2001) avaliaram a lixiviação de 19 agrotóxicos pelo fator de atenuação em latossolo vermelho da região de Guaíra estado de São Paulo. O estudo levou em consideração as propriedades físico-químicas dos agrotóxicos e do latossolo. Os autores concluíram que o carbofurano foi o segundo agrotóxico de maior lixiviação nos primeiros 60 cm do solo. A justificativa para esta observação, segundo os autores, está na alta solubilidade em água e na característica lipofílica da molécula de carbofurano. A tabela 5 abaixo mostra a solubilidade do carbofurano quando diferentes temperaturas são associadas as suas respectivas concentrações.

Tabela 1.3: Solubilidade do carbofurano para diferentes temperaturas.

Solubilidade (ppm)	Temperatura (°C)	Referência
291	10	NCSR, 1997
320	19	NCSR, 1997
320	25	Manual of Pesticides, 1992
650	20	NCSR, 1997
700	25	HOWARD et al., 1989
375	30	NCSR, 1997

1.3 Carbaril (CBR)

O carbaril (1-naftil metilcarbamato, ver Figura 1.4) é um inseticida de largo espectro usado para controlar mais de 100 espécies em culturas (como citrus, nozes e tomate), gramados e florestas, sendo também usado como molusquicida e acaricida (The Extension

Toxicology Network (EXTONET) 2007). Ele é um inseticida de contato, de baixa toxicidade para mamíferos e com ampla faixa de utilização nos mais variados tipos de cultura (Kurh & Dorough 1976). É o único representante da classe dos carbamatos, largamente empregado no Brasil para controle de pragas agrícolas. Embora não seja um inseticida sistêmico, por causa da sua baixa solubilidade em água, quantidades consideráveis desse inseticida podem chegar ao solo, em virtude do seu crescente uso agrícola e da restrição aos derivados clorados mais persistentes que os carbamatos (Kurh & Dorough 1976).

No solo, o carbaril é limitado pela matéria orgânica e pode ser transportado no solo. Tem uma meia-vida de 7 a 14 dias em solo franco-arenoso e 14 a 28 dias em solo franco-argiloso (Howard 1989). Além disso, a The Pesticides Trust, uma organização ambiental, quer que os rótulos para produtos agrícolas e hortícolas contendo carbaril mostrem um aviso de que a substância é propensa à provocar câncer.

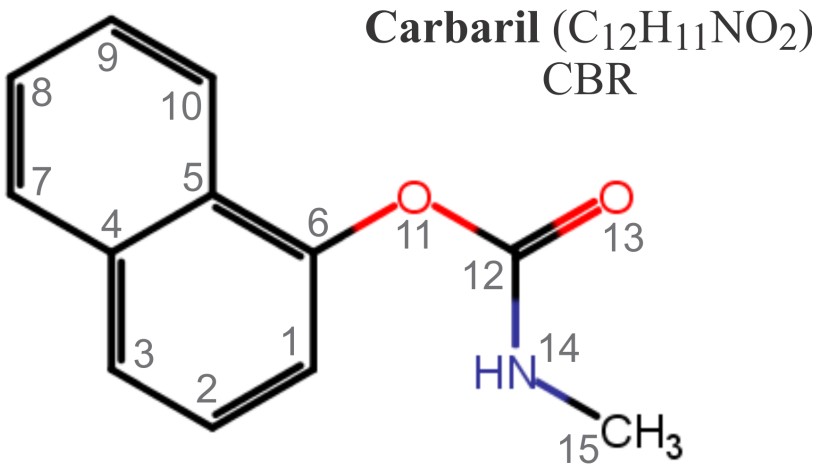

Figura 1.4: Representação da estrutura molecular do carbaril (CBR).

A figura 1.4 representa a estrutura em linhas da molécula de carbaril derivado do ácido carbâmico (N-metilcarbâmico) de peso molecular igual a $201,2\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$ e que possui alguns nomes comuns: carbaril, sevin, menkatol, carvin, arilan, servinox, servidol.

1.3.1 Toxicidade do carbaril (CBR)

O carbaril apresenta de moderada a elevada toxicidade, podendo produzir efeitos adversos em humanos pelo contato com a pele, inalação ou ingestão. Em níveis moderados a substância pode causar queimaduras. As principais vias de introdução nas intoxicações por carbaril são respiratória e oral, onde se observa uma absorção significativa. A absorção dérmica não é considerada importante no aparecimento de efeitos tóxicos para este composto. (Larini 1997). A inalação ou ingestão de largas quantidades pode ser tóxica aos nervos e aos sistemas respiratórios, resultando em náuseas, problemas estomacais, diarréia e salivação excessiva. A exposição dos humanos ao carbaril e a outros carbamatos causa a inibição da enzima acetilcolinesterase (AChE), essencial para transmissão de impulsos nervosos (Galli et al. 2006).

Evidências de estudos *in vitro* indicam que o carbaril pode ter efeitos toxicológicos. Em testes de clastogenicidade usando fibroblastos de hamster chineses, Ishidate & Odashima (1977) observaram lacunas na cromátide, quebras cromossômicas, translocações, formação de anéis e fragmentação resultantes da exposição ao carbaril. Os pesquisadores observaram que o carbaril, devido à sua capacidade de interferir na formação do fuso em células de mamíferos, aumentava a freqüência de células viáveis aneuplóides e poliplóides (Önfelt & Klasterska 1983).

Devido à sua toxicidade, combinada com seu amplo uso, a detecção deste poluente ambiental requer o desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis e seletivos para monitorar os níveis de resíduos de pesticidas e controlar o processo de bioacumulação.

1.3.2 Propriedades físicas e químicas do carbaril

A permanência dos agrotóxicos nos diversos compartimentos (água, ar, solo) depende diretamente de variáveis oriundas do próprio composto ou da mistura de compostos, como estrutura, tamanho e forma molecular, além da presença/ausência de grupos funcionais.

Assim, é de suma importância o levantamento das informações referentes às propriedades físico-químicas dos contaminantes em questão, no sentido de entender ou predizer o que provavelmente pode estar acontecendo no meio ambiente e, conseqüentemente, direcionar, de forma mais acurada e efetiva, a estratégia de monitorização (Manahan 1994). Abaixo estão descritas as principais características físico-químicas do carbaril importantes para entendermos como ele se relaciona com as demais moléculas que o circundam: (i) Nome químico: 1-nafthyl-N-methylcarbamato. (Larini 1999); (ii) Aspecto físico: sólido cristalino, branco; (ii) Ponto de fusão = 142°C; (iv) solubilidade: pouco solúvel em água ($0,2\%$ a 20°C), levemente solúvel em benzeno, hexano e metanol além de ser moderadamente solúvel nos demais solventes orgânicos; (v) Estabilidade: estável em condições normais de armazenamento, decompondo-se em 1-naftol em meio alcalino; (vi) Pressão volumétrica: $6,6 \times 10^{-6}$ mmHg; e, (viii) pH: entre 5 e 7 (Larini 1999).

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

De acordo com Lipkowitz & Boyd (2009), a modelagem da estrutura molecular por métodos computacionais surgiu como uma alternativa, especialmente após o desenvolvimento de programas capazes de calcular a estrutura com um compromisso adequado entre velocidade e precisão, somadas aos recursos da computação gráfica e à crescente diminuição dos custos de máquinas de alto desempenho capazes de operar estes programas e recursos. A seguir será apresentada nesse capítulo toda a teoria que embasa a fundamentação dos cálculos computacionais para que possamos ter a compreensão dos resultados visualizados.

2.1 Fundamentos da Mecânica Quântica

No começo do século XX, Max Planck confrontou-se com um problema de física, de aparência inocente, como todos os problemas de física. Mas, para resolvê-lo, ele foi conduzido a uma descoberta que provocou nele, segundo seu próprio testemunho, um verdadeiro drama interior. Pois ele tinha se tornado a testemunha da entrada da descontinuidade no campo da física (Nicolescu 1999).

Em 14 de dezembro de 1900, Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1957) apresentou, em uma reunião da Sociedade Alemã de Física, o trabalho intitulado Sobre a Teoria da Lei de Distribuição de Energia no Espectro Normal, em que introduziu o conceito de

quantização da energia e deu origem a uma das revoluções da física no século XX.

Conforme a descoberta de Planck, a energia tem uma estrutura discreta, descontínua. O "quantum" de Planck, que deu seu nome à mecânica quântica, iria revolucionar toda física e mudar profundamente nossa visão do mundo. O formalismo da mecânica quântica e posteriormente, o da física quântica (que disseminou-se depois da segunda guerra mundial, com a construção dos grandes aceleradores de partículas), tentaram, é verdade, salvaguardar a causalidade local tal como a conhecemos na escala macrofísica (Nicolescu 1999). Mas era evidente, desde o começo da mecânica quântica, que um novo tipo de causalidade devia estar presente na escala quântica, a escala do infinitamente pequeno e do infinitamente breve. Uma quantidade física tem, segundo a mecânica quântica, diversos valores possíveis, afetados por probabilidades bem determinadas (Nicolescu 1999).

Arthur Holly Compton foi laureado em 1927 com o mais prestigioso reconhecimento científico em física, o Prêmio Nobel, devido a sua explicação quântica para o processo de espalhamento dos raios X pela matéria em 1918 conhecido pelo modelo do grande elétron afim de compreender a interação da radiação com a matéria. Durante o seu itinerário científico, Compton também elaborou outra hipótese para explicar a diferença observada entre o comprimento de onda da radiação espalhada e o da incidente. Ele supôs a existência de um "novo tipo de radiação fluorescente", a qual era excitada a medida que o feixe incidente atravessava a substância. Isso faria com que os elétrons fossem ejetados para frente com a velocidade da luz, e, assim, eles emitiriam essa nova radiação de comprimento de onda (λ) maior do que o comprimento de onda da radiação incidente em virtude do efeito Doppler (Silva et al. 2009*a*). O experimento de Compson serviu para comprovar a natureza corpuscular da radiação, dando origem ao conceito da dualidade onda-partícula da radiação (Eisberg & Resnick 1979).

Em 1924, Louis de Broglie, baseando-se no comportamento dual da radiação, sugeriu que se procurasse um comportamento ondulatório para a matéria, supondo que o compri-

mento de onda das ondas de matéria fosse dado por $\lambda = h/p$, no qual p é a quantidade de movimento associada à matéria e é dada pelo produto de sua massa pela sua velocidade, isto é, $p = mv$ (Cavalcante & Tavolaro 2001). Calculando o comprimento de onda λ da onda associada ao movimento de algumas partículas, temos:

Bola: $m = 1$ kg e $v = 10\,\mathrm{m\,s^{-1}}$

$$\lambda_b = \frac{h}{mv} = 6,6 \times 10^{-25}\ \text{Å} \tag{2.1}$$

Elétron: $m_e = 9,1 \times 10^{-31}$ kg e Energia $E_e = 50$ eV

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2mE_c}} = 1,2\ \text{Å} \tag{2.2}$$

Analisando os resultados, vemos que para observar aspectos ondulatórios no movimento da matéria, precisamos de sistemas com fendas muito menores do que aquelas encontradas nas redes de difração (Cavalcante & Tavolaro 2001).

Em 1899, Joseph J. Thomson estudou o efeito da radiação ultravioleta sobre a produção de "corpúsculos" (elétrons) numa placa de metal no interior de um tubo de Crookes. Thomson mediu uma corrente a partir da placa, que aumentava com a frequência e com intensidade da radiação. Foi o primeiro a afirmar numa publicação que a radiação ultravioleta incidente, resultava na emissão de elétrons. Em 1902, Philipp Lenard, que estava trabalhando na Universidade de Kiel mostrou que a radiação de uma lâmpada de arco de carbono, com comprimentos de onda pequenos, incidente na superfície de um metal, provocava a emissão de elétrons. O número de elétrons ejetados aumentava com a intensidade da luz, mas não a sua energia cinética, e até uma determinada frequência da radiação não havia elétrons emitidos. Lenard também observou que o máximo da energia cinética dos elétrons emitidos era independente da intensidade da radiação incidente, mas aumentava com o aumento da frequência da radiação incidente. Mediu os efeitos de três diferentes frequências de luz ultravioleta sobre a emissão de elétrons por uma placa de

alumínio (Masters 2015).

Um outro ponto de vista a respeito dos fenômenos microscópicos, chamado de interpretação ondulatória, foi sugerido pelo formalismo de Schrödinger, que se baseava em uma "função de onda"Ψ. Como a função de onda para uma partícula $\Psi(\vec{r},t)$, podia ser identificada com a nossa intuição de uma onda tridimensional, havia no início a tendência a se atribuir uma realidade para Ψ. O problema com esta interpretação é que para mais de uma partícula, ou N partículas, a função de onda $\Psi(r_1,r_2,...,r_N,t)$ só pode ser representada no "espaço de configurações"com $3N$ dimensões, o que não corresponde às nossas intuições habituais a respeito da realidade. De qualquer maneira, dentro desta interpretação as propriedades ondulatórias observadas para a matéria saem diretamente da função de onda no espaço de configurações. O problema que se colocava então era o de explicar as propriedades corpusculares observadas para a matéria (Pessoa Jr. & Campinas 1992). A equação de Schroedinger dependente do tempo (Equação 2.3) tem a seguinte configuração:

$$-\frac{\hbar}{2m}\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial x^2}+V(x,t)\Psi(x,t)=\hbar\frac{\Psi(x,t)}{\partial t} \tag{2.3}$$

Onde$\hbar$ é a constante de Planck h dividida por 2π, ou seja, $\hbar=\frac{h}{2\pi}=1,054\times10^{-34}$ J s; m é a mass da partícula; $V(x,t)$ é o potencial ao qual a partícula está submetida e, $\Psi(x,t)$ é a função de onda da partícula.

Segundo Yoon et al. (2001), o operador potencial é normalmente independente do tempo e assim a equação de Schrödinger passa a ser uma equação de operadores não relativística independente do tempo da forma:

$$H\Psi=E\Psi \tag{2.4}$$

Szabo & Ostlund (1947) descreveram o operador Hamiltoniano (H) para um sistema de M núcleos e N elétrons conforme dado pela equação:

$$H = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \tag{2.5}$$

Onde M_A é a razao entre a massa do núcleo e a massa de um eléton; Z_A é o número atômico do núcleo A; ∇_i^2 é o operador Laplaciano envolvendo diferenciação com respeito às coordenadas do i-ésimo elétron e, ∇_A^2 é o operador Laplaciano envolvendo diferenciação com respeito às coordenadas do A-ésimo núcleo.

De acordo com Szabo & Ostlund (2012), o primeiro termo é o operador para energia cinética dos elétrons; o segundo é o operador para a energia cinética dos núcleos; o terceiro representa os valores de atração Coulombiana entre elétrons e núcleos; o quarto indica a repulsão entre elétrons e o quinto a repulsão entre os núcleos.

A mecânica molecular tem sua fundamentação na aproximação de Born-Oppenheimer. Dentro desta aproximação os movimentos dos núcleos e dos elétrons podem ser tratados separadamente. Neste contexto a mecânica molecular é caracterizada por considerar os movimentos nucleares e por tratar os elétrons indiretamente, diferindo dos métodos quânticos de orbitais moleculares, caracterizados por estudar a estrutura eletrônica, para uma posição nuclear fixa. Na mecânica molecular é suposto que a densidade eletrônica pode ajustar-se instantaneamente a qualquer alteração na configuração geométrica dos núcleos, assumindo que os núcleos possuem movimento livre e que todas as interações nucleares são aditivas (Coelho et al. 1999).

Podemos reescrever o operador Hamiltoniano (Equação 2.6) desconsiderando os termos que representam a energia cinética dos núcleos e, também, a energia de repulsão entre eles:

$$H = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \tag{2.6}$$

A superfície de Born-Oppenheimer, conhecida na mecânica molecular como superfí-

cie de energia potencial, é multidimensional e descreve a energia de uma molécula em termos das posições nucleares. Esta superfície possui mínimos locais em relação a uma ou algumas conformações moleculares estáveis e, em uma primeira aproximação, a molécula é descrita pela estrutura correspondente ao mínimo global da superfície potencial (Coelho et al. 1999). Baseado nisso, é necessário códigos computacionais para a resolução da equação simplificada de Born-Oppenheimer devido sua complexidade. Essa equação simplifica a equação de Schroedinger independente do tempo. A modelagem molecular nos auxilia na resolução da equação nos dando propriedades de materiais que podem ser importantes ao longo do desenvolvimento da pesquisa.

2.2 Espectroscopia Raman e Infravermelho (IR)

As espectroscopias estudam as interações da radiação eletromagnética com a matéria, através da determinação da energia dos fótons absorvidos ao provocarem transições envolvendo os níveis de energia dos átomos ou moléculas. Os espectros no infravermelho podem ser obtidos através da absorção de fótons que produzem transições vibracionais em moléculas. Uma outra maneira de se observar os espectros vibracionais, é por meio do espalhamento Raman, cujo efeito envolve o espalhamento inelástico da radiação eletromagnética monocromática que interage com as moléculas. Neste fenômeno, a radiação monocromática excitante, geralmente no visível ou no infravermelho próximo, interage com a molécula e é espalhada com frequência ligeiramente modificada. A diferença de energia entre estes dois fótons é transferida à molécula como energia vibracional. A diferença entre a radiação espalhada e a radiação excitante determina a energia da transição vibracional, relacionada a determinado modo de vibração da molécula (Carlos & Ana n.d.).

2.2.1 Técnica de espectroscopia de espalhamento Raman

Espectroscopias ópticas têm sido aplicadas ao estudo da matéria condensada desde o início da pesquisa de materiais. A espectroscopia Raman nasceu em 1928 após C. V. Raman, que verificou experimentalmente a aparição de luzes fracas com freqüências diferentes da freqüência da luz incidente sobre líquidos. Desde então, a espectroscopia Raman cresceu com a pesquisa da matéria condensada, e os experimentos agora são relativamente simples de serem realizados.

A técnica de espectroscopia de espalhamento Raman tem sido largamente utilizada na caracterização de materiais carbonosos. Com recursos de microfocalização, as investigações são bastante precisas, identificando as diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor as amostras. De acordo com as suas possíveis aplicações, uma precisa caracterização dos materiais carbonosos se faz necessária, de preferência por métodos não destrutivos, com análises não somente quanto a sua heterogeneidade, mas também quanto a sua forma estrutural (Lobo et al. 2005).

Suponhamos que a molécula se encontre em algum estado vibracional, não necessariamente o fundamental, e absorve um fóton de energia $h\nu_i$ que a excita para um estado intermediário (ou virtual). Imediatamente ela efetua uma transição para um estado de energia mais alta que o estado inicial emitindo (espalhando) um fóton de energia $h\nu_s$, de maneira que $h\nu_s < h\nu_i$. A fim de conservar a energia, a diferença $h\nu_i - h\nu_s = h\nu_{cb}$ excita a molécula para um nível de energia vibracional mais alto. Se a molécula está inicialmente em um estado vibracional excitado (o que pode acontecer, por exemplo, se a amostra está aquecida), depois de absorver e emitir um fóton, ela pode decair para um estado de energia mais baixa neste caso $h\nu_s > h\nu_i$ significando que alguma energia vibracional da molécula foi convertida em energia do fóton espalhado, de tal forma que $h\nu_s - h\nu_i = h\nu_{ba}$ (Alcântara 2002).

No Raman não deve ser considerado o momento de dipolo intrínseco, mas o momento de dipolo induzido pelo campo elétrico da radiação incidente (Kincaid et al. 1985). O

efeito é semelhante ao que sucede com um pedaço de papel atraído por um bastão eletrizado. O campo elétrico do bastão causa uma movimentação das cargas no papel que origina uma polarização, ou seja, cria um momento de dipolo induzido. O momento de dipolo induzido pela radiação eletromagnética irá interagir com a molécula, produzindo o espalhamento Raman. Em outras palavras, a presença de um campo elétrico causa, na molécula, deslocamento da nuvem eletrônica em relação aos núcleos; os centros das cargas positivas e negativas não mais coincidirão, havendo formação de um dipolo induzido (Sala 2008). A propriedade das cargas se rearranjarem sob a ação do campo constitui a polarizabilidade, que depende da facilidade com que ocorre a redistribuição eletrônica da molécula sob um campo elétrico. O momento de dipolo induzido (P) está relacionado com a polarizabilidade () da molécula e com o campo elétrico da radiação eletromagnética incidente (E), através da expressão: $P = \alpha E$ (Johansson et al. 1970). A equação 2.7 mostra a relação entre o momento de dipolo induzido e suas variáveis Raman de espalhamento.

$$P = \vec{X}_0 \cdot E_0 \cdot e^{i(K_i r - \omega_i t)} + E_0 \cdot u_o \cdot e^{i[(K_i \pm q)\cdot r - (\omega_i \pm \omega_0)\cdot t]} \frac{d\vec{x}}{du} + \\ + \frac{1}{2} E_o^2 \cdot u_0^2 \cdot e^{i[(K_i \pm 2q)\cdot r - (\omega_i \pm \omega_0)\cdot t]} \frac{d^2\vec{x}}{du^2} + \ldots \tag{2.7}$$

Onde $\vec{X}$ é o tensor susceptibilidade elétrica do meio; E_0 é o vetor amplitude do campo elétrico; u é o deslocamento relativo à posição de equilíbrio dos centros atômicos; q seu vetor de onda. k, r e ω, o vetor de onda, o vetor deslocamento e a frequência angular de oscilação da onda eletromagnética, respectivamente.

Toda a primeira expressão se refere ao espalhamento elástico de luz, pois a polarização oscilante tem a mesma frequência que a radiação incidente, também chamado de espalhamento Rayleigh. O segundo termo se refere o espalhamento Raman de primeira ordem anti-Stokes ($+$) e Stokes ($-$), onde a frequência do sistema oscilante é diminuída

ou aumentada de ω, respectivamente. O terceiro termo é referente ao espalhamento Raman de segunda ordem no qual o processo de alteração da frequência é mais acentuado e assim por diante (Long 1988).

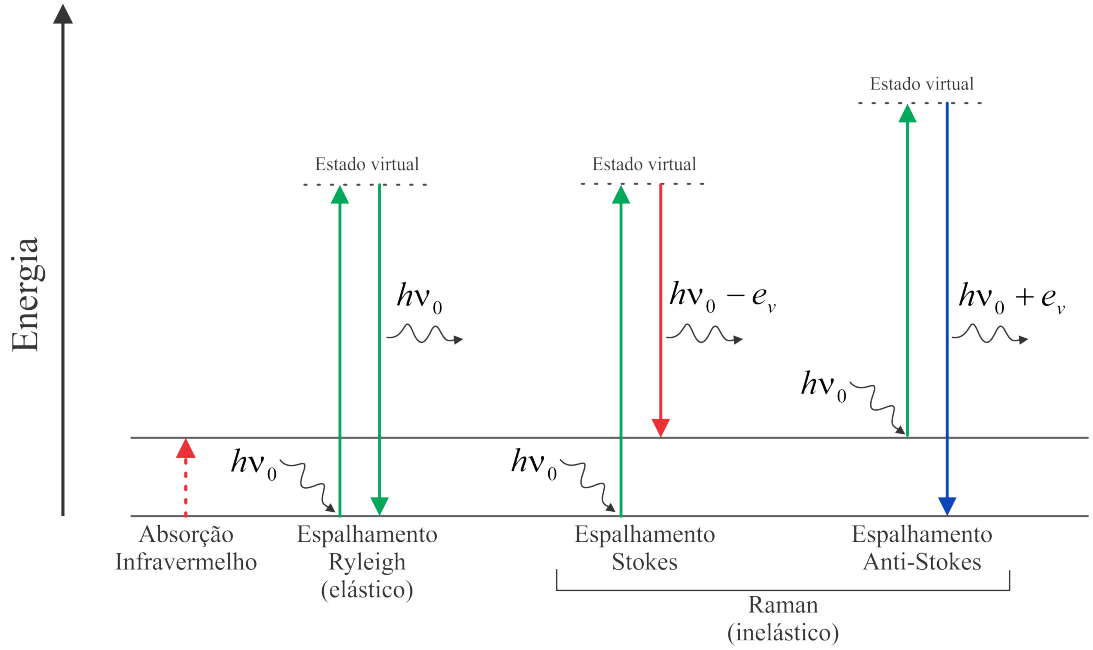

Figura 2.1: Esquema da transição de estados nos espalhamentos Rayleigh, Stokes e Anti-Stockes.

Quando os estados inicial e final são idênticos, o processo é chamado de espalhamento Rayleigh. Se o estado final é um nível de maior energia que o estado inicial, o processo é chamado de espalhamento Stokes. Se o estado inicial é energeticamente superior ao estado final, o processo é chamado de espalhamento anti-Stokes (Champarnaud-Mesjard et al. 2000).

2.2.2 Técnica de espectroscopia de espalhamento infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é extensivamente utilizada em análises de sólidos amorfos, líquidos e gases. Nos últimos dois casos a técnica é empregada para o estudo dos modos vibracionais típicos das moléculas que compõem as substâncias. Atualmente os

equipamentos mais utilizados em espectroscopia de infravermelho são baseados em interferômetros. Esses instrumentos baseiam-se no interferômetro de Michelson: um aparato que pode dividir um feixe de radiação em duas partes e depois recombiná-los de maneira que eles interfiram entre si, levando em conta a diferença no caminho percorrido pelos feixes (Rodrigues & Galzerani 2012).

A interação de uma molécula com a radiação infravermelha só é possível quando o campo eletromagnético oscila na mesma frequência do momento dipolar dessa molécula, ou seja, ao absorver a radiação de infravermelho a molécula converte esta energia em vibração, gerando um espectro vibracional que costuma aparecer como bandas. Assim, a formação do espectro na região do infravermelho será resultado da frequência de absorção, que depende da massa dos átomos, do arranjo geométrico dos átomos e da força de ligação entre eles (Schrader 2008).

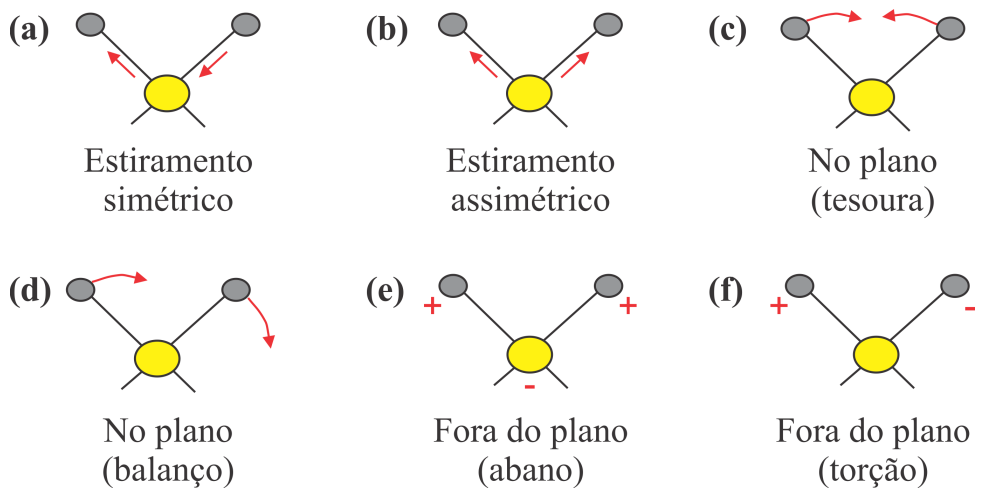

Figura 2.2: Esquema da transição de estados nos espalhamentos Rayleigh, Stokes e Anti-Stockes.

Na figura 2.2, os sinais de mais e menos indicam movimentos para cima e para baixo do plano, respectivamente. Podemos identificar que a deformação axial (itens a e b) e a deformação angular (itens c, d, e e f) são os mais observados no espectro de infravermelho. A deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo de ligação em que a

distância entre os átomos aumenta ou diminui. A deformação angular é um movimento que ocorre variação dos ângulos das ligações químicas (Skoog et al. 2017).

$$E(x,t) = [E_0 e^{i(\frac{\omega}{c}\eta x - \omega t)}] e^{\frac{\omega}{c}\beta x} \tag{2.8}$$

Onde E_0 é o vetor amplitude do campo elétrico da onda atingir o material; ω é a frequência angular da onda; c é a velocidade da luz; η e β são, respectivamente, as partes real e imaginária do índice de refração do material.

2.3 Modelagem Molecular e Química Computacional

Os avanços na computação têm permitido a construção de softwares de alta performance, nomeadamente no que diz respeito ao uso de imagens 3D (tridimensionais) projetadas em duas dimensões que, devido a suas características, permitem uma melhor visualização dos modelos adotados pela comunidade científica para representar os arranjos atômicos e os processos envolvidos nos fenômenos químicos. Dada a natureza da Química, em que se buscam, incessantemente, representações de um mundo inacessível à percepção humana para a construção de diversos tipos de modelos (científicos, históricos, curriculares, escolares, mentais, etc.), o uso dessas ferramentas tem-se tornado muito útil na pesquisa e no ensino (Gilbert et al. 2000). A modelagem molecular constitui-se em ferramenta do planejamento racional envolvendo a compreensão da interação ao nível molecular de uma substância com seu receptor, sob os pontos de vista qualitativo e quantitativo. Permite que se analise profundamente, não só a estrutura molecular compreendida em determinado sistema biológico, como também fornece meios para prever a potencialidade de moléculas candidatas a compostos bioativos. De forma simplificada, pode ser considerada como conjunto de técnicas computadorizadas baseadas em métodos de quí-

mica teórica e/ou dados experimentais (Cohen 1996). Alguns parâmetros moleculares tais como distâncias e ângulos de ligação, ângulos de torção, etc., podem ser traduzidos como funções do comportamento da energia interna de moléculas. Tal energia depende da natureza, posição e ligações entre os átomos que as compõe. O conjunto dessas informações constitui um determinado campo de força que deve se adaptar ao problema estudado. De posse de um campo de força pode-se obter um modelo de estrutura molecular que apresenta um mínimo de energia, isto é, aquele que exibe maior estabilidade estrutural. Tal modelo, via de regra, pode ser adotado como representante da molécula da substancia de interesse, pois os diversos tipos de interações entre os átomos componentes foram minimizados (Correia et al. 2002). Comumente, nos estudos químico-quântico computacionais utiliza-se como modelo uma molécula isolada no vácuo. Há, portanto, certas similaridades entre estas condições e as condições de baixas pressões no interior de um espectrômetro de massas, onde ocorrem vários fenômenos em fase gasosa (Vessecchi et al. 2008). Neste contexto, é possível utilizar estes métodos para se estimar uma série de parâmetros de interesse de um espectroscopista de massas, auxiliando na compreensão tanto dos fenômenos de geração de íons como nos processos de fragmentação dos mesmos. Atualmente, parâmetros como a energia de um sistema em uma dada geometria e frequências vibracionais podem auxiliar na determinação da estrutura e das propriedades químicas de intermediários e de possíveis estados de transição para um dado caminho de reação, além de assistirem na obtenção de correlações entre as entalpias de reação e a temperatura, efeitos isotópicos e energias de dissociação (Gonzalez et al. 1989).

2.4 A Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) é uma aproximação auto consistente, de primeiros princípios, possuindo uma ampla aplicação em sólidos e moléculas. Sua aplicação vem crescendo bastante e tem se mostrado

muito eficiente para cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental (Vianna et al. 2004). O desenvolvimento desta teoria tem por objetivo resolver um sistema de N elétrons em função da densidade eletrônica ρ, encontrando suas propriedades eletrônicas.

2.4.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Pierre Hohenberg e Walter Kohn propuseram em 1964 a teoria do funcional da densidade, por meio de dois teoremas. O primeiro estabelece uma correspondência entre a densidade, $\rho(\vec{r})$, do stado fundamental de um sistema de muitos elétrons, com um potencial externo, W, de tal forma que, a energia do estado fundamental deve ser um funcional único de densidade eletrônica do estado fundamental. O segundo diz que a energia do estado fundamental do sistema pode ser obtida através do princípio variacional, sendo mínima para a densidade, $\rho(\vec{r})$, correta (Hohenberg & Kohn 1964).

TEOREMA I

A função de onda do estado fundamental e, assim, todas as propriedades deste estado são funcionais da Densidade Eletrônica, $\rho(\vec{r})$, e univocamente determinada por essa densidade. Suponhamos, por hipótese, que existam dois potenciais externos $w_1(r)$ e $w_2(r)$, com $w_1(r)w_2(r)$ diferente de uma constante. Pela equação de Schroedinger, $w_1(r)$ determina Ψ_1 e E_1; e $w_2(r)$ determina Ψ_2 e E_2, mas ambos determinam a mesma densidade $\rho(\vec{r})$. A energia total é dada pelo valor esperado do Hamiltoniano (Equação 2.9),

$$E_w[\rho] = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \langle\Psi|\hat{W} + \hat{T} + \hat{V}|\Psi\rangle \tag{2.9}$$

onde, $\hat{W}$, $\hat{T}$ e $\hat{V}$ são, respectivamente, os operdores potencial externo, energia cinética e repulsão entre os elétrons (Pedroza 2016).

TEOREMA II

O funcional de energia, $E[\rho]$ para o estado fundamental, para um dado potencial externo $w(r)$, é estacionário com respeito às variações da densidade eletrônica ρ e atinge o seu mínimo quando for a densidade eletrônica do estado fundamental. A consequência desse teorema é que a energia do estado fundamental de um sistema com N elétrons pode ser obtida variando-se $\rho(r)$ até que o mínimo de $E[\rho]$ seja encontrado. A densidade ρ_0 que produz esse mínimo é a densidade eletrônica do estado fundamental e o correspondente $E[\rho_0]$ é a energia do estado fundamental (Pedroza 2016).

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + W[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \tag{2.10}$$

Onde $T[\rho]$ representa a energia cinética, $V[\rho]$ o potencial de interação elétron-elétron e $W[\rho]$ o potencial externo. Temos também que F_{HK} é o funcional da densidade de Hohenerg Kohn, que é universal (possui forma funcional para todos os sistemas eletrônicos), e a integral representa o potencial externo.

2.4.2 Teoremas de Kohn-Sham

Kohn e Sham resolveram o problema prático para se obter E_0 a partir de ρ_0 sem ter de recorrer à função de onda eletrônica. Eles reescreveram as equações de Hohenberg e Konh chegando a equação da energia do estado fundamental, considerando um sistema de referência não– interagente, que fornecia um potencial externo fictício, V_{NI} (Silva et al. 2009*b*). Existe uma parte conhecida e outra parte desconhecida para a equação do funcional de energia.

$$E_{KS}[\rho] = V_{NI}[\rho] + U_{NI}[\rho] + T_{NI}[\rho] + E_{xc}[\rho] \tag{2.11}$$

onde todos os termos em sequência da esquerda para a direita significam, respectivamente: equação do funcional da energia Kohn-Sham, potencial externo fictício, potencial de repulsão clássico elétron-elétron, energia cinética e fator de troca e correlação (parte desconhecida). Cada termo isoladamente nos fornecem as seguintes equações:

$$V_{NI}[\rho] = \int \rho_0(r) V_{NI}(r) dr \tag{2.12}$$

$$U_{NI}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(r_1)\rho(r_2)}{r_2} dr_1 dr_2 \tag{2.13}$$

$$T_{NI}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \langle \Psi_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \Psi_1^{KS} \rangle \tag{2.14}$$

$$E_{xc}[\rho] = -T[\rho] - T_{NI}[\rho] + U[\rho] - U_{NI}[\rho] \tag{2.15}$$

Os termos de potencial externo fictício, potencial de repulsão clássico elétron-elétron e energia cinética da equação acima são conhecidos. O último termo da equação que é o fator de troca e correlação e não é conhecido. Nele está toda a informação da energia não–clássica, e torna necessário a sua aproximação por métodos empíricos que é a chave

para cálculos mais precisos, pois leva em consideração os efeitos de muitos corpos. Uma das aproximações mais simples é chamada Aproximação de Densidade Local (LDA, do inglês *Local Density Approximation*) que se baseia na representação do potencial de troca e correlação com caráter local, ou seja, toma a densidade eletrônica como um ente que possui pouca dependência com a posição (Silva et al. 2009*a*). Este funcional é o resultado de uma abordagem simples do problema de correlação eletrônica, pois supõe-se que um gás de elétrons real pode ser aproximado por um gás homogêneo (Vianna et al. 2004). Os cálculos que utilizam LDA, apesar de fornecerem com certa precisão as propriedades estruturais, tendem a subestimar os valores para os *gaps* de energia, o que está relacionado à omissão do termo referente à interação de caráter não-local. Desta forma, os valores obtidos com o cálculo LDA são subestimados de $1,5$ a $2,0eV$ com relação aos resultados experimentais. No entanto, o valor do *gap* e a obtenção dos estados excitados com precisão possui grande importância tecnológica (Bonani 2010).

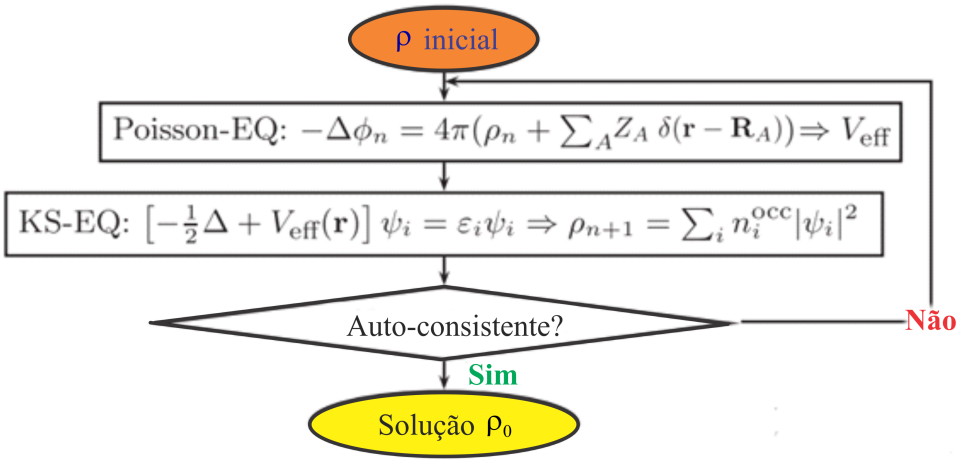

Figura 2.3: Esquema Kohn-Sham para encontrar a densidade do estado fundamental.

O esquema apresentado na Figura 2.3 mostra um algoritmo onde a partir de repetições de iterações teremos um valor para a densidade do estado fundamental para que somente depois se resolva o problema do funcional de energia e então possamos descobrir a função de onda que rege todo o movimento da partícula. Com isso, teremos informações a

respeito de muitas propriedades tais como as vibracionais, físicas e estruturais da matéria. De inicio temos que ter um valor inicial dado por um chute da densidade. A partir do palpite o algoritmo fará iterações ate chegarmos ao valor da densidade inicial. Haverá uma convergência.

Ainda de acordo com a Figura 2.3 temos em sua primeira parte o valor da densidade por meio de um palpite do usuário. Ao final observamos se a densidade dada como palpite é próxima ou não da inicial. Se não, o algoritmo verifica se o valor é auto consistente, caso contrário calcula-se as equações de Kohn-Sham uni-eletrônicas para obter as funções de onda uni-eletrônicas. O terceiro quadro de cima para baixo mostra que também se deve calcular a densidade eletrônica baseada nas funções de onda uni-eletrônicas. Por fim, verifica-se o valor final. Caso ele seja auto consistente, chegamos a densidade inicial, se não, passará por novas iterações.

De acordo com Kohn & Sham (1965), não temos uma expressão exata para o valor de correlação e troca para um valor de densidade arbitrária, mas se a densidade variar bem devagar podemos escrever:

$$E_{xc}[n] = -\int n(r)E_{xc}\Big(n(r)\Big)dr \tag{2.16}$$

Onde E_{xc} significa a energia de correlação e troca por elétron de um gás de elétrons uniformes de densidade n.

2.4.3 Funcional B3LYP

A qualidade de um cálculo DFT é definida pela melhor representação do termo de troca-correlação, uma vez que recai sobre ele a descrição de todos os efeitos de muitos corpos. Por conta disso, foi criada uma gama de funcionais para fornecer ao método DFT uma variedade de aproximações, cabendo ao pesquisador a escolha do funcional de

densidade eletrônica mais adequado ao sistema. O B3LYP é um funcional comumente usado, caracterizado como um funcional híbrido, ou seja, um funcional que mescla termos de troca oriundos da metodologia HarteeFock com parâmetros empíricos. Becke foi responsável pela contribuição com os termos de troca e Lee-Yang-Parr responsáveis por estudar a contribuição com termos de correlação (Gill et al. 1992). A equação 2.17 para o funcional B3LYP é mostrada abaixo:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{exact} + b_x^B + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \tag{2.17}$$

Onde E_x^{LSDA} é o termo de troca local, que utiliza as equações do funcional da densidade; E_c^{LSDA} é a energia de correlação local que também utiliza as funções de densidade; ΔE_x^B é o gradiente de troca e o termo e, E_x^{exact} é a energia de troca de Hartree-Fock.

Os parâmetros apresentam os seguinte valores: $a = 0,20$, $b = 0,72$ e $c = 0,81$ são parâmetros que foram ajustados para reproduzir valores experimentais de energias de atomização, potencial de ionização e afinidade protônica.

2.5 Estrutura e otimização da geometria molecular

O método da mecânica molecular baseia-se na visão clássica da estrutura molecular como um conjunto de esferas unidas por molas com constantes de força características. O campo de forças neste caso é constituído pelo somatório de termos de energia relacionados às posições de equilíbrio do sistema (distâncias de ligação, ângulos de ligação, ângulos diedros, distâncias de van der Waals, ligações hidrogênio, interações eletrostáticas, etc.) às quais podem ser associadas penalidades energéticas para seu afastamento, isto é, as constantes de força das "molas". Em geral, estas constantes de força são avaliadas por meio de dados espectroscópicos. A principal vantagem da mecânica molecular é a rapidez

na avaliação de sistemas moleculares complexos (Burkert & Allinger 1982).

Tem se tornado prática comum nos trabalhos teóricos de qualidade, a avaliação de todas as segundas derivadas (constantes de força) da energia molecular em função dos parâmetros moleculares, para se determinar inequivocamente a natureza dos pontos estacionários encontrados no processo de otimização da geometria da estrutura (De Almeida & O'Malley 1992).

Capítulo 3

Metodologia

O trabalho foi dividido em (i) preparação dos *inputs* e *scan* das moléculas em estudo; (ii) obtenção dos mínimos de energia para as conformações; (ii) reotimização dos confórmeros de menor energia; (iv) obtenção dos espectros infravermelho (IR) e Raman e (v) assinalamentos dos modos normais de vibração. Segue a descrição mais detalhada dos procedimentos.

3.1 Preparação dos *inputs* e *scan* das moléculs dos pesticidas carbofurano (CBF) e carbaril (CBR)

Inicialmente reproduzimos a molécula por meio de desenhos utilizando o *software* para desenho de estruturas químicas 2D, onde a partir do mesmo todo o delineamento das moléculas de carbofurano (CBF) e carbaril (CBR) foi exibido para enfim ser exportado ao *software* Gaussian 09 feito por Frisch et al. (2009) para se realizar o *Scan* relaxado da Superfície de Energia Potencial (RPESS, do inglês *Relaxed Potential Energy Surface Scan*) e a otimização.

Todos os cálculos são realizados com o pacote de programas Gaussian 09 elaborado por Frisch et al. (2009). As frequências Raman da molécula são calculadas usando o método B3LYP. Com base nos resultados computacionais no nível B3LYP em base 6-311+G(d,p), os modos vibracionais de cada molécula são atribuídos e comparados com

os espectros observados. O software GaussView 5.0 é usado para visualizar os modos vibracionais auxiliando na atribuição de espectros.

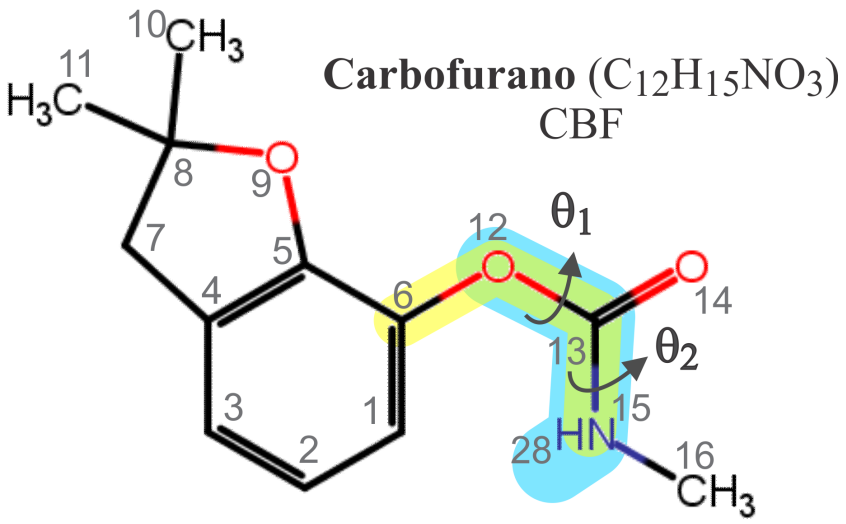

Figura 3.1: Representação esquemática dos diedros para o scan do carbofurano mostrando os diedros.

Nos cálculos, os critérios de convergência foram utilizados. Ao permitir que todos os parâmetros pudessem relaxar, todos os cálculos convergiram para geometrias otimizadas, o que correspondia aos mínimos de energia. Os valores de frequência calculados neste nível contêm erros sistemáticos (James. et al. 2013). As atribuições vibracionais inferidas, através do Gaussview, são verificadas separadamente e depois combinadas. Ao combinar seus resultados com considerações de simetria, as atribuições de frequência vibracional são feitas com precisão. Há sempre alguma ambiguidade na definição da coordenação interna. No entanto, a coordenada descrita gera o conjunto estudado e combina bastante bem com os movimentos observados usando o *software*.

Fizemos em um primeiro momento a seleção das coordenadas das moléculas em estudo, visto que este é um critério importante para a construção de um modelo gráfico utilizado como ponto de partida para a realização da otimização de geometria. Para o carbaril selecionou-se os átomos de número 5, 6, 11, 12 no primeiro plano e 11, 12, 14, 15

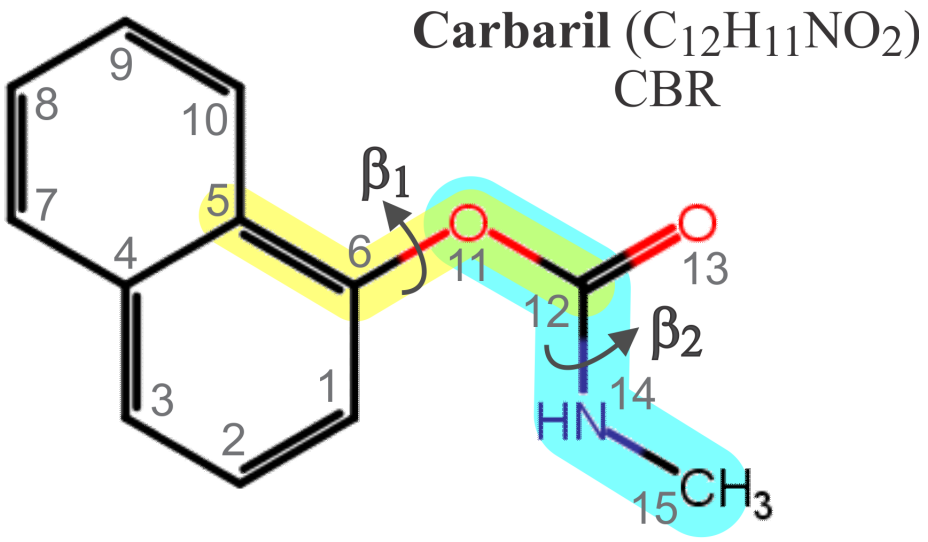

Figura 3.2: Representação esquemática dos diedros para o scan do carbaril (direita) mostrando os diedros.

no segundo plano. Já para o carbofurano, escolheu-se os átomos 6, 12. 13, 15 no primeiro plano e 12, 13, 15 e 28 no segundo plano.

Para o escaneamento utilizou-se o método DFT e B3LYP com base 6-311+G(d,p) selecionando ainda os spins magnéticos *d* e *p*. Em relação à memória da máquina foi escolhido 1024 *MB* para que o arquivo em *.chk* fosse gerado além de um número específico de 4 processadores para o funcionamento do *Scan*. As simetrias das moléculas foram ignoradas e as coordenadas redundantes modificadas também foram utilizadas.

3.2 Conformero de mais baixa energia

Os resultados das energias de cada conformero obtido do *scan* foram X,XX kcal mol^{-1} e X,XX kcal mol^{-1}, respectivamente. Formulou-se uma tabela que mostra todos os steps (passos) do escaneamento além da angulação de cada átomo em suas respectivas posições. A energia em Hartree é calculada pelo próprio software e convertida em kcal mol^{-1} para o cálculo da variação de energia entre os conformeros. Essa energia é calculada pelo

produto da constante de Boltzmann e a temperatura correspondente ao meio onde a molécula se encontra. Utilizamos o critério de duas vezes a constante de Boltzmann vezes a temperatura ambiente de 27°C (300 K) para realização dos cálculos. As variações são selecionados até $1,20\,\mathrm{kcal\,mol^{-1}}$ garantindo assim uma margem de segurança para provar que nenhuma outra conformação das moléculas será escaneada de modo a achar mais pontos de mínimos de energia.

3.3 Reotimização das estruturas

Partindo para a otimização, selecionou-se todas as moléculas que possuem delta de energia menor que $1,20\,\mathrm{kcal\,mol^{-1}}$. Utilizamos os arquivos *.log* do scan tanto da molécula de cabofurano quanto de carbaril para a otimização. Para isso, dentro do GaussView, selecionamos a opção de cálculo de constantes de forças além de utilizarmos um critério de convergência próximo.

3.4 Obtenção dos espectros IR e Raman

Para o cálculo de frequência, o arquivo *.log* da otimização de cada um dos steps selecionados das moléculas foi utilizado para continuidade aos cálculos. Para isso, no software GaussView computamos os espectros Raman bem como os espectros vibracionais de cada um dos steps.

Para melhor visualização de todas as moléculas em sobreposição após a otimização, utilizamos o software Accelrys Discovery Studio 2017 Visualizador para que a comparação estrutural de cada step fosse feita. Este programa se constitui de conjunto de softwares que simulam sistemas de pequenas moléculas e macromoléculas.

3.5 Assinalamentos dos modos normais de vibração

Os dados de infravermelho e Raman são analisados graficamente. São plotados gráficos de confórmeros que possui menor valor de mínimo de energia. As curvas fazem referência a intensidade de infravermelho (IR) versus frequência (cm^{-1}) e atividade Raman versus frequência (cm^{-1}). Os maiores picos são estudados e destacados com seus respectivos assinalamentos e PED's (do inglês *Potential Energy Distribution*) em %.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Conformeros de mais baixa energia do *scan*

O resultado da variação de energia do *scan* do conformero 42 de carbofurano que gerou a escolha da molécula a ser estudada foi $-468728,45\,\text{kcal}\,\text{mol}^{-1}$. Já para o carbaril, mais especificamente os conformeros 21, 29, 37, 45 e 53, tiveram como resultados os valores de energia $-419999,11$;$-419999,42$; $-419998,61$; $-419999,42$ e $-419999,14\,\text{kcal}\,\text{mol}^{-1}$, respectivamente.

4.2 Carbofurano (CBF) - conformeros de menor energia

Os resultados do *scan* mostram 64 conformeros obtidos (ver Figura 4.3) a partir da rotação dos diedros em estudo. O conformero de número 42 para o carbofurano (CBF42) foi o que apresentou a conformação de mais baixa energia. Valores abaixo de $1,20\,\text{kcal}\,\text{mol}^{-1}$ indicam que não há nenhuma outra conformação que seja mais estável que estas para a temperatura ambiente, fazendo assim com que não haja a necessidade de otimizarmos moléculas que estejam acima desta variação. A superfície de energia potencial mostrada na Figura 4.1 apresenta um mapa bidimensional da variação da energia entre os conformeros obtidos através do RPESS do carbofurano em função de seus diedros (ver Figura 3.1).

Os valores iniciais dos diedros para o scan foram os ângulos de -30° a 330° para θ_1

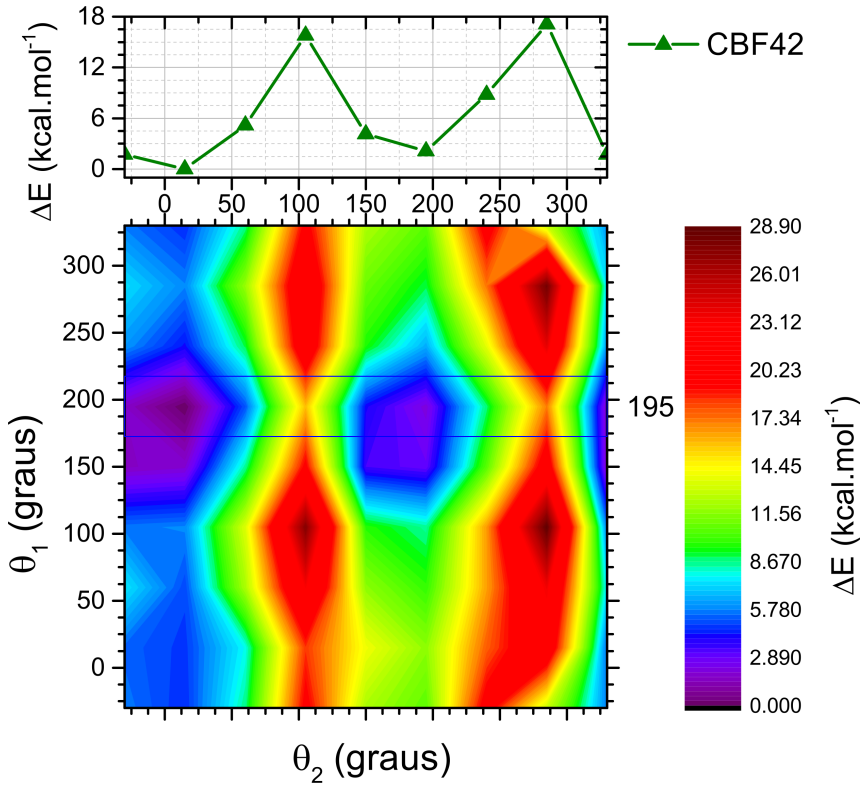

Figura 4.1: Mapa de contorno bidimensional do RPESS (gráfico inferior). Barreira de energia entre os conformeros para $\theta_1 = 195°$, gráfico superior.

e θ_2, respectivamente. As cores azuis ou próximas dos seus espectros nos mostram níveis de energia mais baixos na faixa de $0,0$ a $9,248$. Já as cores vermelhas ou próximas de seu espectro nos sugerem níveis de energia alto na faixa de $18,50$ a $28,90\,\text{kcal}\,\text{mol}^{-1}$.

As superfícies de energia potencial mostram a estrutura da molécula antes e após o relaxamento e obtém a energia superficial para representar a superfície sólida com precisão. Um procedimento de convergência é implementado (Loaiza-Orduz et al. 2018).

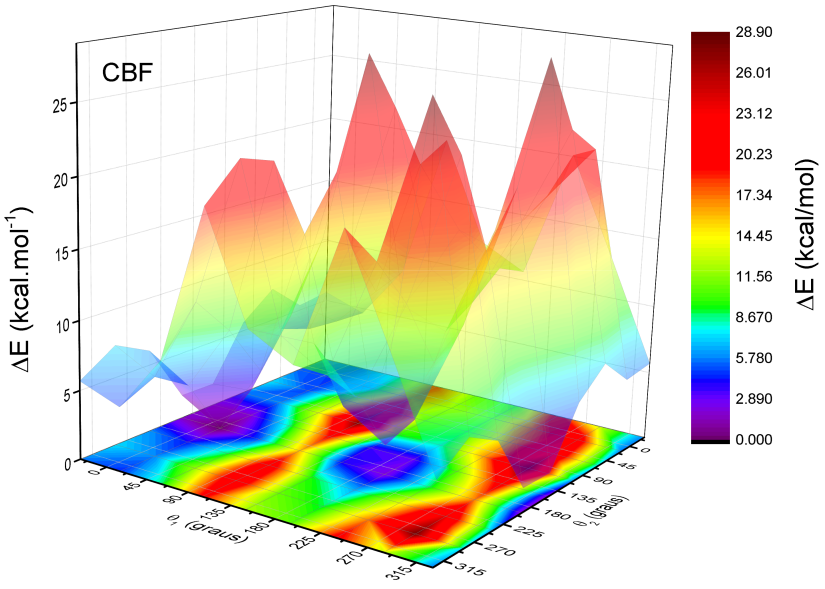

Figura 4.2: Superfície de energia potencial do carbofurano.

A figura 4.2 tridimensional apresenta a superfície de energia potencial da molécula de carbofurano. A uniformidade e a suavidade das cores facilitam a identificação do mínimo de energia. O mesmo está localizado na posição $\theta_1 = 195°$ e $\theta_2 = 0°$. O gráfico abaixo nos mostra mais uma representação do desenvolvimento da curva de variação de energia em função dos passos (steps), mostrando com mais clareza os pontos onde ocorreram os mínimos de energia.

Com base na Figura 4.3, podemos notar sucessivos crescimentos e decrescimentos dos níveis de energia mostrando que o passo 42 foi o que apresentou mínimo de energia mais considerável.

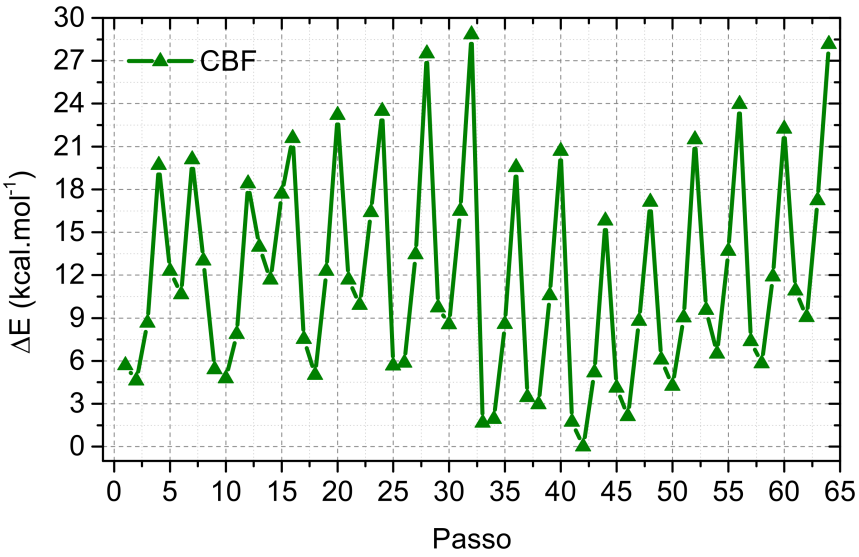

Figura 4.3: Variação de energia para cada conformero do carbofurano.

4.3 Carbaril (CBR) - conformeros de menor energia

Assim como aconteceu com a molécula de carbofurano, o carbaril também apresentou mínimos de energia bem definidos. A partir da tabela A.2 dos anexos, podemos verificar pela ordem crescente dos passos que as melhores conformações são as de número 21, 29, 37, 45 e 53. Selecionou-se novamente as conformações com mínimos menores que $1,20\,\mathrm{kcal\,mol^{-1}}$ pela estabilidade das mesmas e pela maior probabilidade dessas conformações representarem a mesma configuração.

A superfície de energia potencial mostrada na Figura 4.4 apresenta um mapa bidimensional da variação da energia entre os conformeros obtidos através do RPESS do carbaril em função de seus diedros (ver Figura 4.4). A figura 4.4 apresenta o mapa da superfície de energia . Ao todo foram selecionados 5 confórmeros para o carbaril.

Podemos notar a partir da Figura 4.4 e pela tabela A.2 que as moléculas 29, 45, 53, 21 e 37 apresentam, respectivamente, $0,00$; $0,00$; $0,28$; $0,31$; $0,81\,\mathrm{kcal\,mol^{-1}}$ de energia. Os menores níveis estão concentrados em $\theta_2 = 0°$, $180°$ ou $360°$. O gráfico de linha acima do gráfico de cores não apresenta constância das ondas. Vimos nesta parte que o valor de

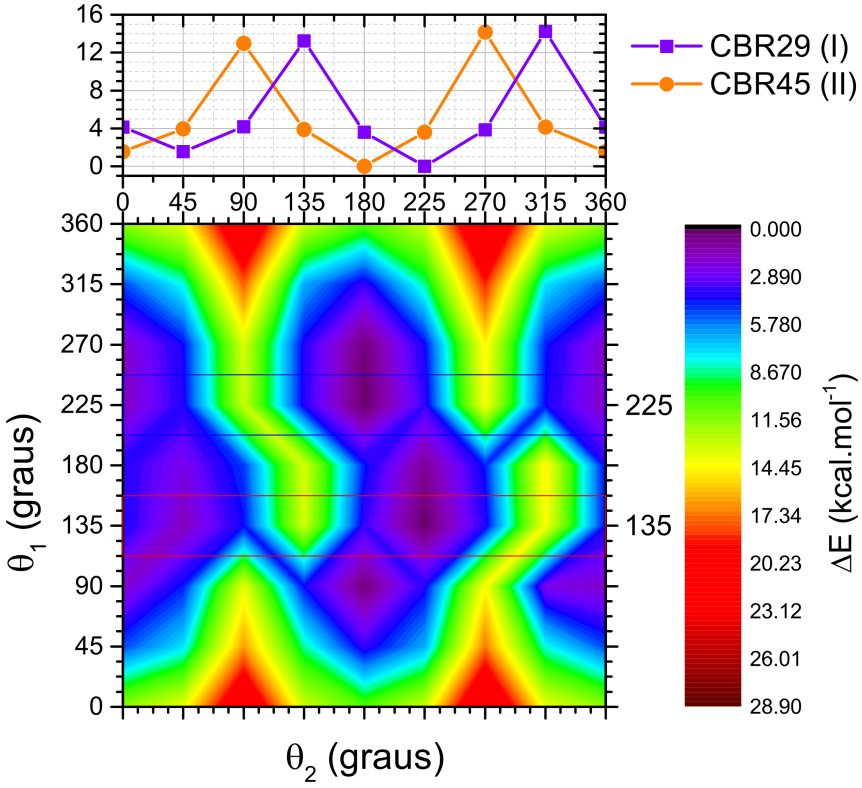

Figura 4.4: Mapa de contorno bidimensional do RPESS (gráfico inferior). Barreira de energia entre os conformeros para $\theta_1 = 135°$ (violeta, CBR29) e $\theta_1 = 225°$ (laranja, CBR45), gráfico superior.

mínimo local se concentra na região de angulação igual a 225°.

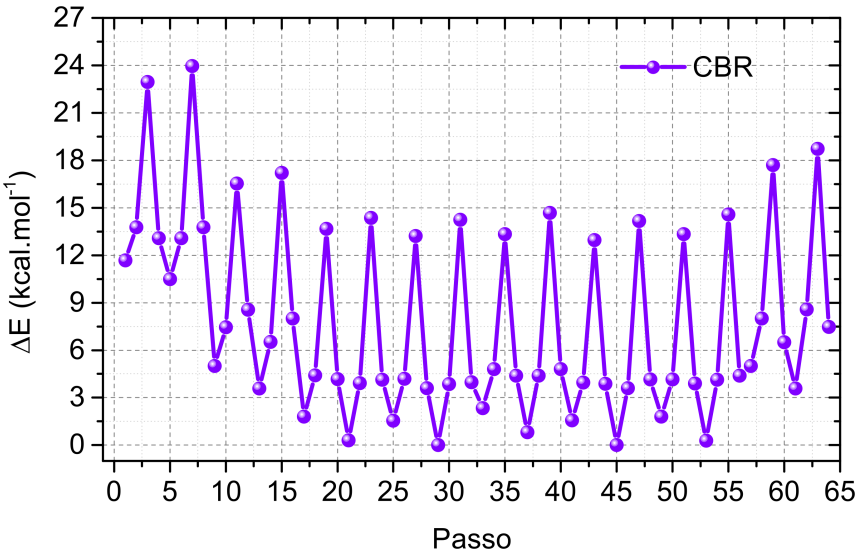

Figura 4.5: Variação de energia para cada conformero do carbaril.

A figura 4.5 mostra com mais detalhes a relação entre a variação de energia e os passos (Steps) da molécula de carbaril. O ΔE mínimo para o gráfico fica em torno de $0,00\,\text{kcal}\,\text{mol}^{-1}$ em pelo menos 5 conformações de mais baixa de energia dentro do intervalo de $2 \times K_B T$. Na figura 4.6 vemos a representação em três dimensões das energias em função dos ângulos de inclinação no scan da molécula.

4.4 Carbofurano - Reotimização

A figura 4.7 apresenta o conformeros 42 de carbofurano. Como visto no escaneamento e sua tabela, a molécula apresentou o menor nível de energia para esse tipo de configuração. A energia associada a molécula em questão é de $-746,96722935 Hartree$, o equivalente a $-468728,66\,\text{kcal}\,\text{mol}^{-1}$. Como o confórmero 42 é o único com maior capacidade de ser encontrada na natureza, não foi necessário fazer uma otimização das demais configurações da molécula.

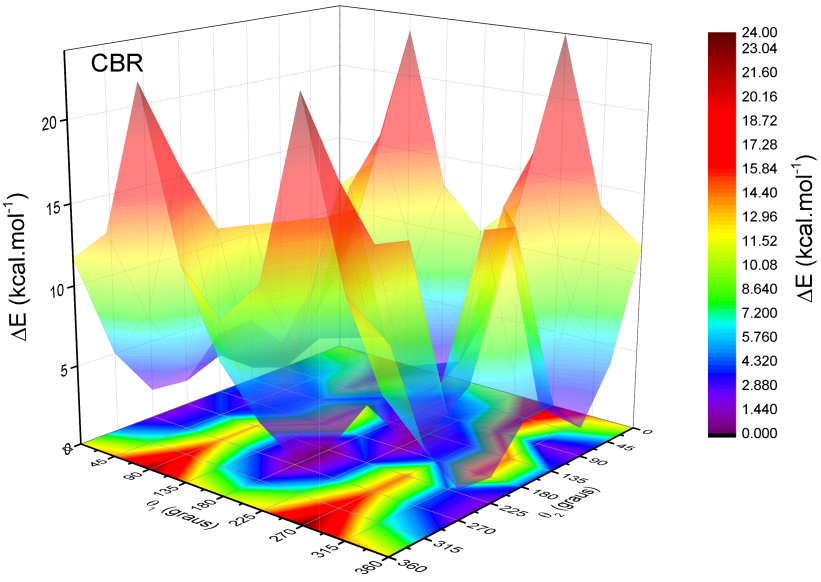

Figura 4.6: Superfície de energia potencial do carbaril.

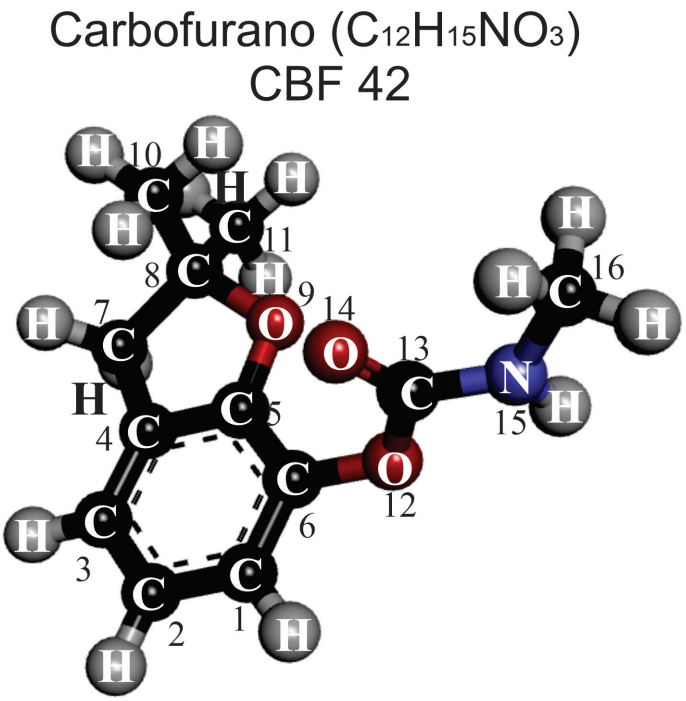

Figura 4.7: Representação da conformero 42 do carbofurano (CBF42) após a otimização da geometria.

4.5 Carbaril - Reotimização

A partir da análise da Figura 4.8 vemos que não houve muitas alterações em relação às suas conformações.

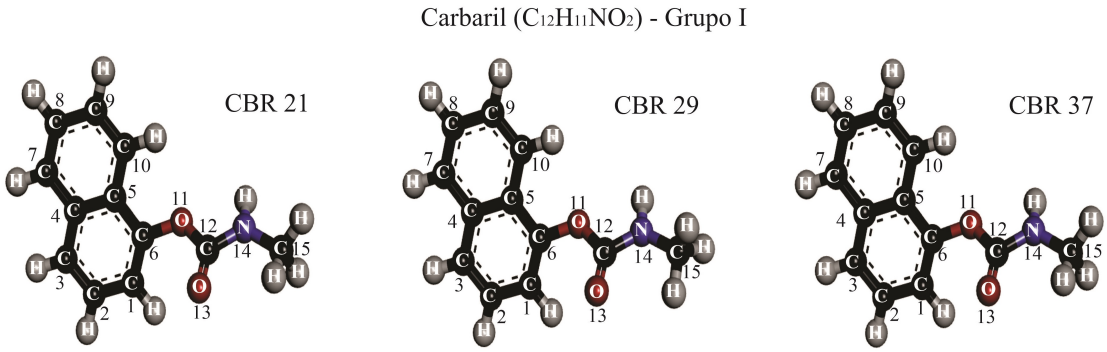

Figura 4.8: Representação dos conformero 21, 29 e 37 do carbaril, grupo I, após a otimização da geometria.

A figura 4.9 abaixo mostra a configuração das duas últimas conformações de carbaril otimizadas e os chamamos de grupo II.

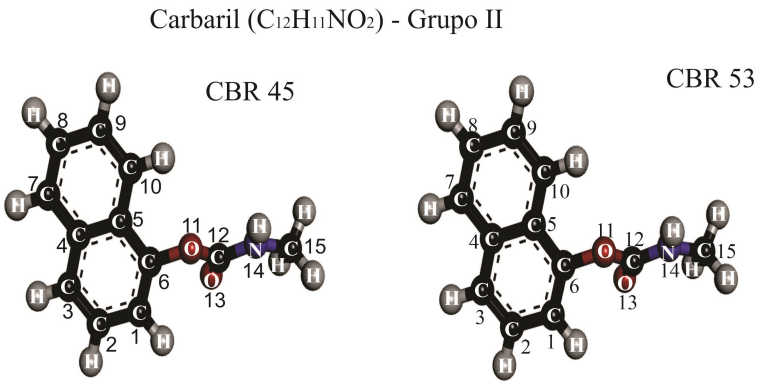

Figura 4.9: Representação dos conformeros 45 e 53 do carbaril, grupo II, após a otimização da geometria.

A partir da figura 4.9, observamos que todos os átomos, tanto do confórmero 45 quanto o confórmero 53, ficam exatamente na mesma posição. Ambos possuem míni-

Tabela 4.1: Energia dos conformeros do carbofuran (CBF) e carbaril (CBR) de mais baixa energia em $\mathrm{kcal\,mol^{-1}}$.

Conformeros	Scan		Otimização	
	Energia	ΔE	Energia	ΔE
CBF42	$-468728,4525$	$0,000$	$-468728,66$	$0,000$
CBR21 (Grupo I)	$-419999,1157$	$0,309$	$-419999,4373$	$0,0146$
CBR29 (Grupo I)	$-419999,4249$	$0,000$	$-419999,4473$	$0,0046$
CBR37 (Grupo I)	$-419998,6112$	$0,814$	$-419999,4362$	$0,0157$
CBR45 (Grupo II)	$-419999,4246$	$0,000$	$-419999,4519$	$0,0000$
CBR53 (Grupo II)	$-419999,1424$	$0,283$	$-419999,4518$	$0,0000$

mos de energia diferentes muito próximos. A tabela 4.1 mostra as energias associadas a cada confórmero tanto no escaneamento quanto na otimização. A energia em Hartree foi convertida para $\mathrm{kcal\,mol^{-1}}$ utilizando a constante multiplicativa para conversão $627,509$. O confórmero do grupo I que apresenta menor energia é o 29. Para o grupo II, o 45.

A figura 4.10 mostra a sobreposição das 5 conformações de moléculas de carbaril com suas respectivas diferenças quanto a estrutura física da molécula.

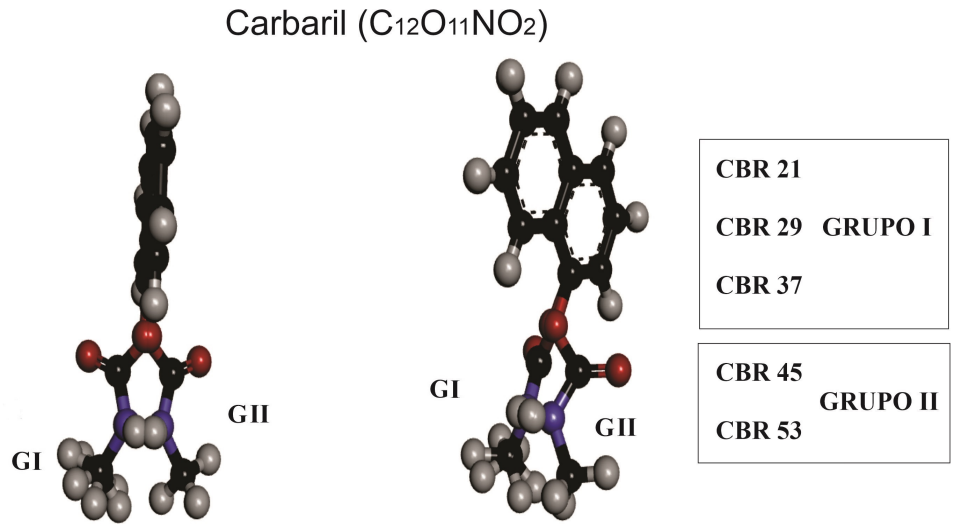

Figura 4.10: Superposição dos conformeros dos grupos I e II.

De acordo com a figura 4.10, podemos notar que os átomos sofrem alguns desvios em

sua estrutura chegando a formar uma imagem especular de uma conformação em relação a outra.

4.6 Espectros infravermelho (IR) e Raman

As moléculas de carbofurano e carbaril possuem, respectivamente, 87 e 72 modos normais de vibração. Nos anexos do presente trabalho podemos encontrar as tabelas de assinalamentos bem como as respectivas intensidades IR e Raman de cada modo de vibração. Todos os cálculos foram realizados utilizando o método B3LYP.

Os modos normais de vibração tem como representantes algumas letras gregas que significam: ν – estiramento (stretching), τ – torção (twistting), β – deformação no plano (bending), η – flexão no plano (rocking), μ – balanço (wangging), π – movimento para fora do plano (out of plane). Adiante, ainda nos assinalamentos, encontramos a representação de cada átomo com seu número de indicação na molécula. Depois da identificação do átomo, vimos a Distribuição da Energia Potencial em porcentagem que quantifica o tipo de movimento que ocorre em cada ligação atômica. Utilizaremos faixas de frequências para discutirmos o que ocorre em cada momento da vibração das moléculas. Os espectros que cobrem toda a região variam de 0 a 4000 cm^{-1}.

4.6.1 Propriedades vibracionais do carbofurano

A figura 4.11 ilustra o espectro de infravermelho da molécula de carbofurano para o conformero 42 (CBF42) na região de 0 à 2000 cm^{-1}.

Podemos verificar que na região de 0 a 1000 cm^{-1} o destaque vai para o número de onda $473,37$ cm^{-1} mostrando o assinalamento A1: $\tau H28N15C13O12$ (88). Ao longo de toda essa faixa destacamos os mais variados movimento na molécula na qual o de maior pico ficou com a torção assim como descreveu o assinalamento.

Para a região de 1000 a 2000 cm^{-1} (Figura 4.11), destacamos os picos com assinala-

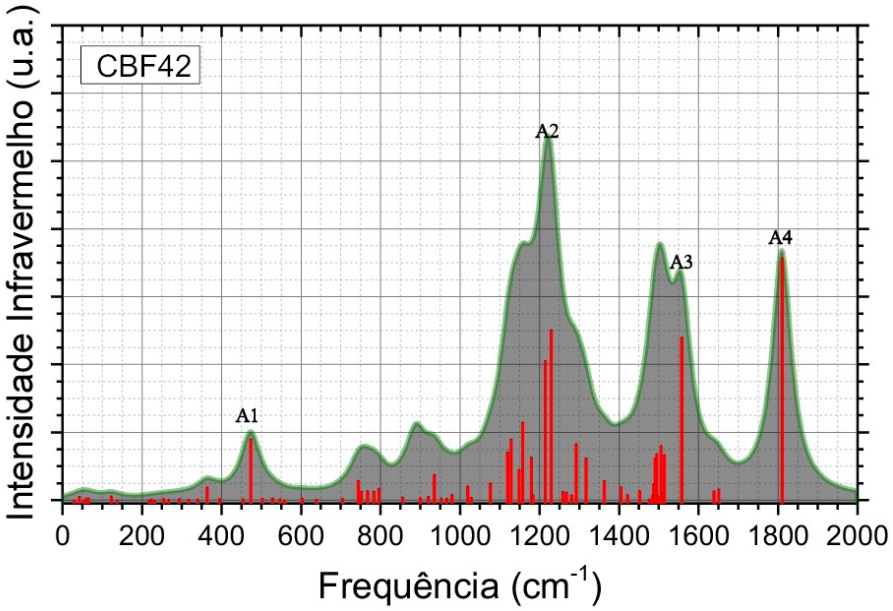

Figura 4.11: Espectro vibracional de infravermelho do conformero 42 do carbofurano, CBF42, região de 0 a 2000 cm^{-1}.

mentos A2: $\nu N15C13$ (24), $\beta H28N15C16$ (15) na frequência $1229,52$. Em $1558,01\ cm^{-1}$ os assinalamentos representados por A3 no gráfico apresentam $\nu N15C13$ (15), $\beta H28N15C16$ (41), $\beta H29C16H31$ (19) ocorrendo duas deformações no plano e um estiramento. Por fim, nesta faixa, um dos destaques vai para o pico situado no número de onda $1810,06\ cm^{-1}$ com o assinalamento A4: $\nu O14C13$ (80) indicando apenas um estiramento entre os átomos apresentados.

Na região de 2800 a 4000 cm^{-1} (Figura 4.12) boa parte do percurso não apresenta picos consideráveis. Destacamos apenas os números de onda $3018,99\ cm^{-1}$ com o assinalamento A5: $\nu C16H29$ (78), $\nu C16H31$ (14) e o número $3642,95\ cm^{-1}$ com o assinalamento A6: $\nu N15H28$ (100). Na faixa destacada anteriormente somente ocorrem estiramentos no plano.

A figura 4.13 mostra a atividade Raman da molécula de carbofurano de 0 à 2000 cm^{-1}.

Para as menores bandas do gráfico, destacamos o pico 1292.54 cm^{-1} com assinalamento A7: $\nu O9C5$ (18), $\beta H17C1C2$ (12).

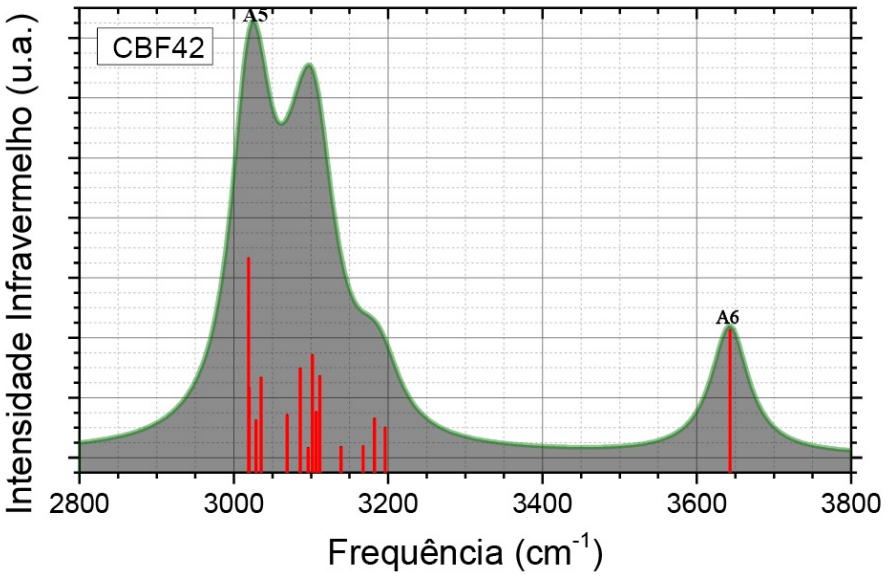

Figura 4.12: Espectro vibracional de infravermelho do conformero 42 do carbofurano, CBF42, região de 2800 a 3800 cm^{-1}.

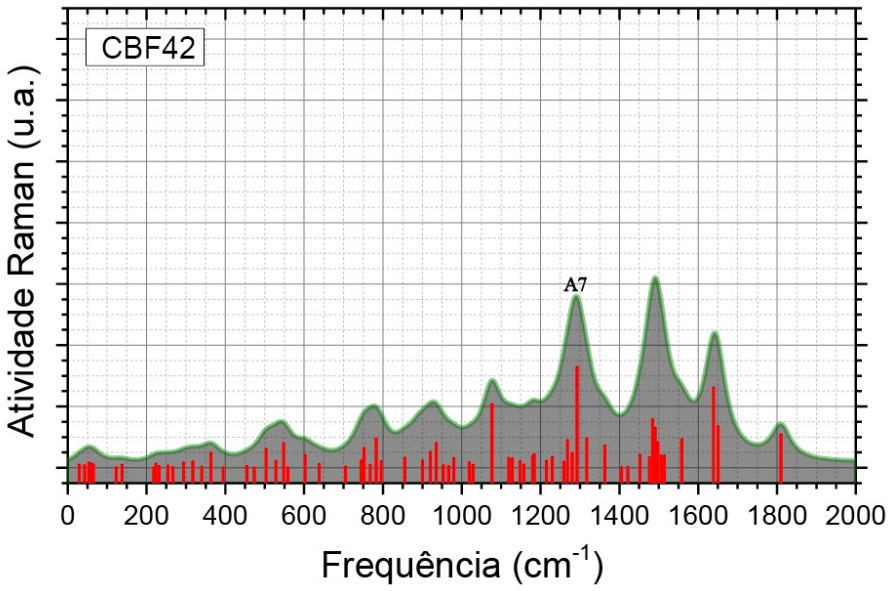

Figura 4.13: Atividade Raman do conformero 42 do carbofurano, CBF42.

Já a figura 4.14 mostra a continuação do gráfico da atividade Raman para os maiores picos do conformero 42 do carbofurano.

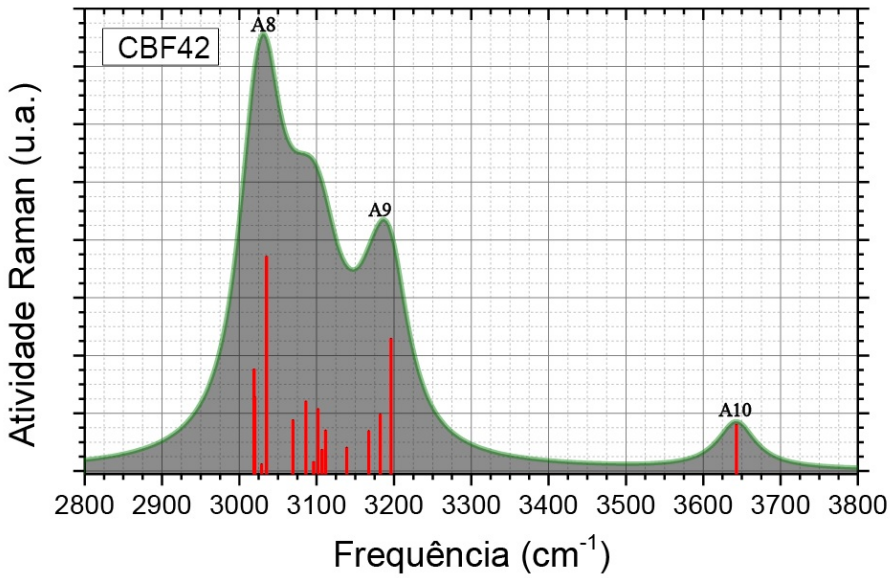

Figura 4.14: Atividade Raman do conformero 42 do carbofurano para a região de 0 à 2000 cm^{-1}

Podemos observar que os maiores picos se situam na região de 3000 a 4000 cm^{-1} (Figura. Como citado anteriormente, os picos acima de 3000 cm^{-1} apresentam apenas estiramento no plano. Os maiores picos identificados foram em $3035,11$ cm^{-1} com o assinalamento A8: $\nu C10H22$ (10), $\nu C10H22$ (13), $\nu C11H27$ (72), logo em seguida $3196,18$ cm^{-1} com o assinalamento A9: $\nu C1H17$ (94) e por último $3642,95$ cm^{-1} com o assinalamento A10: $\nu N15H28$ (100). O espectro Raman apenas veio a confirmar o que aconteceu no espectro infravermelho.

4.6.2 Propriedades vibracionais do carbaril

A figura 4.15 ilustra o espectro de infravermelho dos conformeros 29 (CBR29, superior) e 45 (CBR45, inferior).

Destacando o confórmero 29 da figura citada, vimos que a partir da intensidade de in-

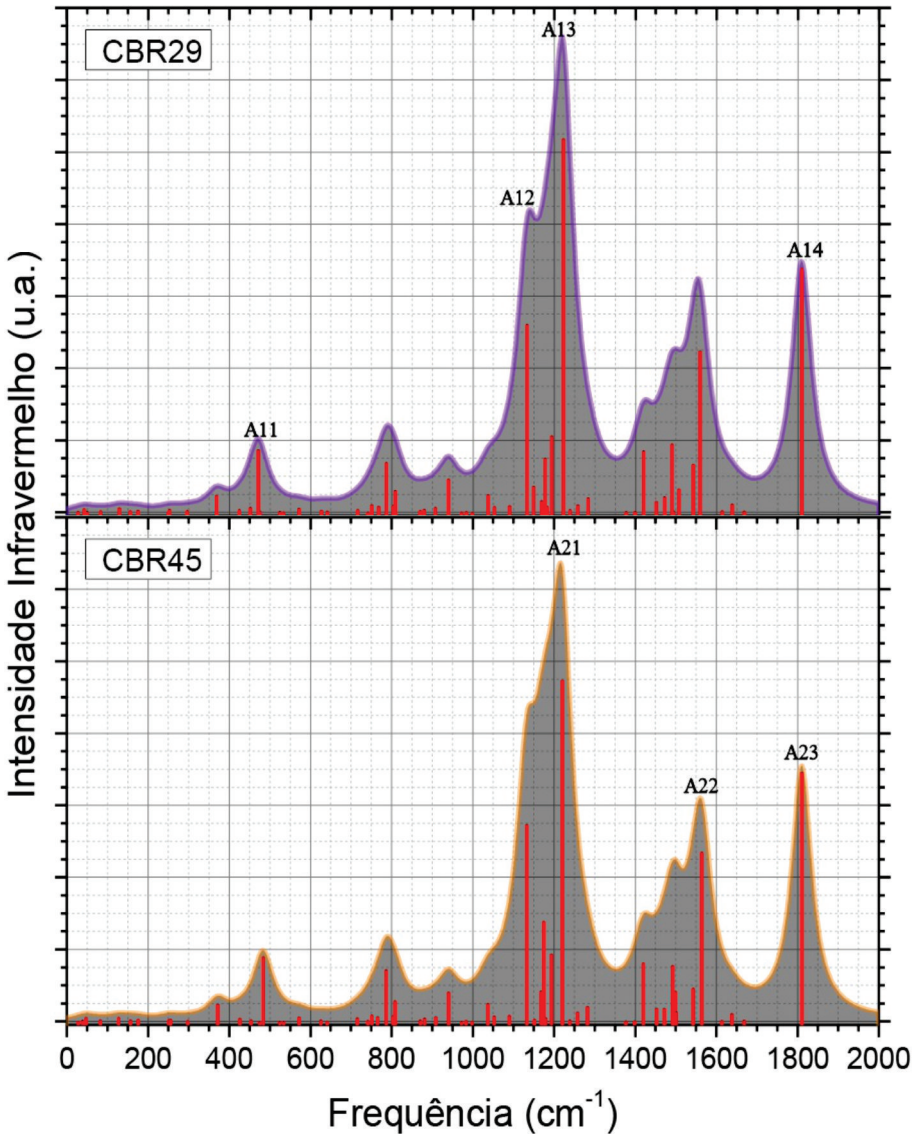

Figura 4.15: Espectro vibracional de infravermelho dos conformeros 29 (CBR29, superior) e 45 (CBR45, inferior) do carbaril na regiao de 0 à 2000 cm^{-1}.

fravermelho em função da frequência que entre as intensidades de 500 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} (Figura4.15) apresentando movimento fora do plano e torção em 500 cm^{-1} A11: $\pi C2C3C4C5$ (10), $\tau C7C8C9C10$ (36) além de estiramento; e A12: $\nu N14C12$ (26), $\beta H23N14C15$ (22) em 1222.63 cm^{-1}.

Entre o intervalo de 0 a 2000 cm^{-1} (Figura 4.15 destacamos as frequências de 1222.63 cm^{-1} com assinalamento A13: $\nu N14C12$ (22), $\beta H23N14C15$ (36), a frequência de 1809.73 cm^{-1} com assinalamentos A14: $\nu O13C12$ (80), $\nu N14C12$ (13).

Para o conformero 45, o primeiro e maior modo de vibração tem frequência 1220.21 cm^{-1} com seu assinalamento A21: $\tau N14C12$ (28), $\beta H23N14C15$ (25), $\nu O11C12$ (11). O segundo encontra-se no ponto 1564.06 cm^{-1} mostrando assinalamento A22: $\nu N14C12$ (13), $\beta H23N14C15$ (37), $\beta H26C15H25$ (20). O terceiro está na frequência de 1810.76 cm^{-1} mostrando assinalamento A23: $\nu O13C12$ (78), $\nu N14C12$ (12).

A Figura 4.16 mostra o restante do gráfico de intensidade infravermelho dos conformeros 29 e 45 do carbofurano na região de 2800 à 3800 cm^{-1}

A mais alta frequência de todas 3644.10 cm^{-1}, ainda no conformero 29, apresenta assinalamento A15: $\nu N14H23$ (100) e, de certa forma, mostra que grande parte das frequências acima de 3000 cm^{-1} apresentam estiramentos. Já para o conformero 45 os ultimos picos importantes tem assinalamentos que envolvem as frequências 3026.64 cm^{-1} com A24: $\nu C15H25$ (89), $\nu C15H24$ (10) e frequência 3642.79 cm^{-1} com A25: $\nu N14H23$, onde comparando-se com o conformero 29 ele é um dos modos de vibração que se repete com exclusividade no que se refere ao PED (%). A Figura 4.17 mostra a região do espectro RAMAN de 0 à 2000 cm^{-1} com seus respectivos assinalamentos.

A figura 4.17) (superior) mostra o espectro RAMAN do conformero 29 e 45 do carbaril empilhados. Para o conformero 29 observamos que todos os grandes picos possuem pelo menos 1 modo de vibração de estiramento. Destacam-se as frequências 1398.68 cm^{-1} (Figura **??**) com assinalamentos A16: $\nu C3C4$ (53), $\beta C5C10C9$ (12) e a frequência 1613.10 cm^{-1} A17: $\nu C9C10$ (43) , $\beta C5C10C9$ (15), $\beta C2C3C4$ (10) entre as

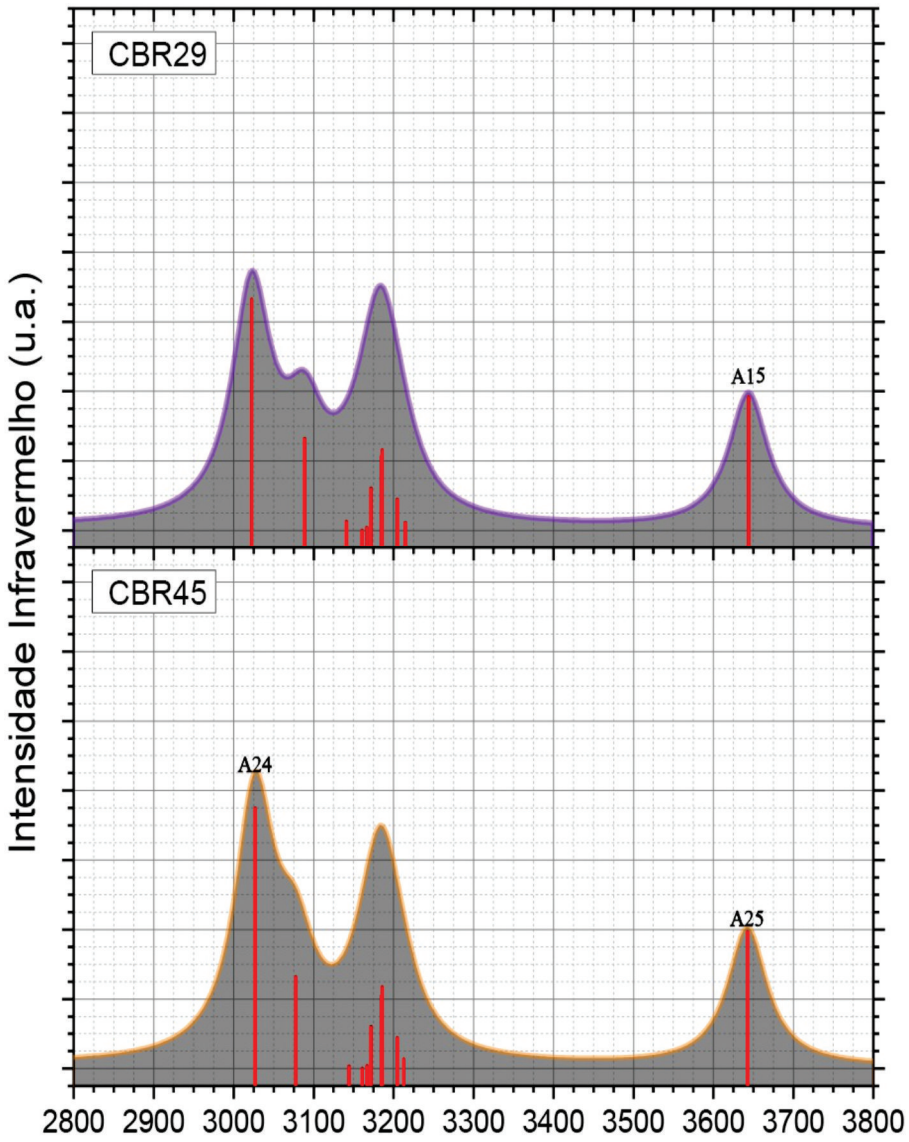

Figura 4.16: Espectro vibracional de infravermelho dos conformeros 29 (CBR29, superior) e 45 (CBR45, inferior) do carbaril região de 2800 a 3800 cm^{-1}.

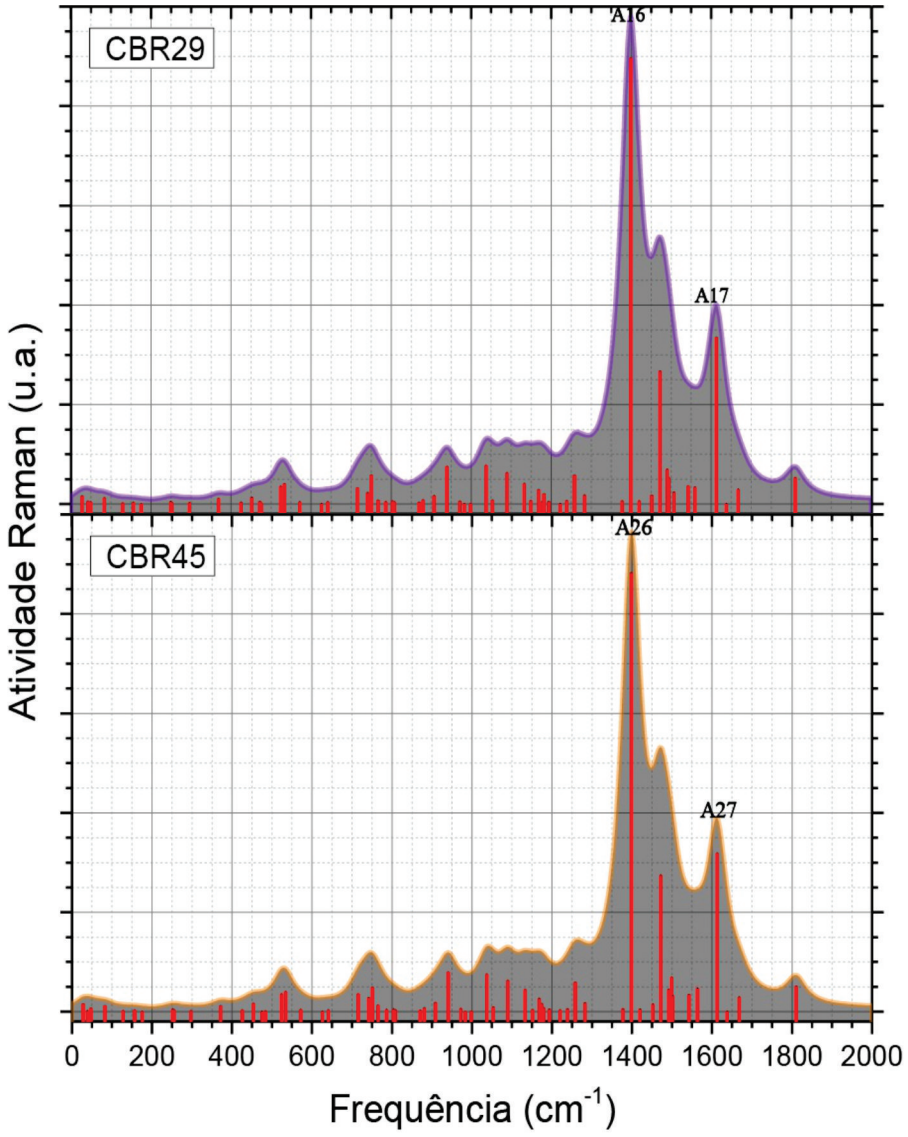

Figura 4.17: Atividade Raman dos conformeros 29 (CBR29, superior) e 45 (CBR45, inferior) do carbaril na região de 0 à 2000 cm^{-1}

frequências de 1000 a 2000 cm^{-1}. O espectro RAMAN do confórmero 45 assim como foi com o confórmero 29, apresentou em todos os seus maiores picos um certo PED (%) de estiramento. Entre as frequências de 1000 a 2000 cm^{-1}, destacamos a frequência 1398.55 cm^{-1} com assinalamento A26: $\nu C2C3$ (44), $\beta C5C10C9$ (15) e logo após em 1613.17 cm^{-1}, o assinalamento A27: $\nu C1C2$ (48), $\beta C5C10C9$ (11).

A Figura 4.18 mostra o gráfico variando de 2800 à 3800 cm^{-1}.

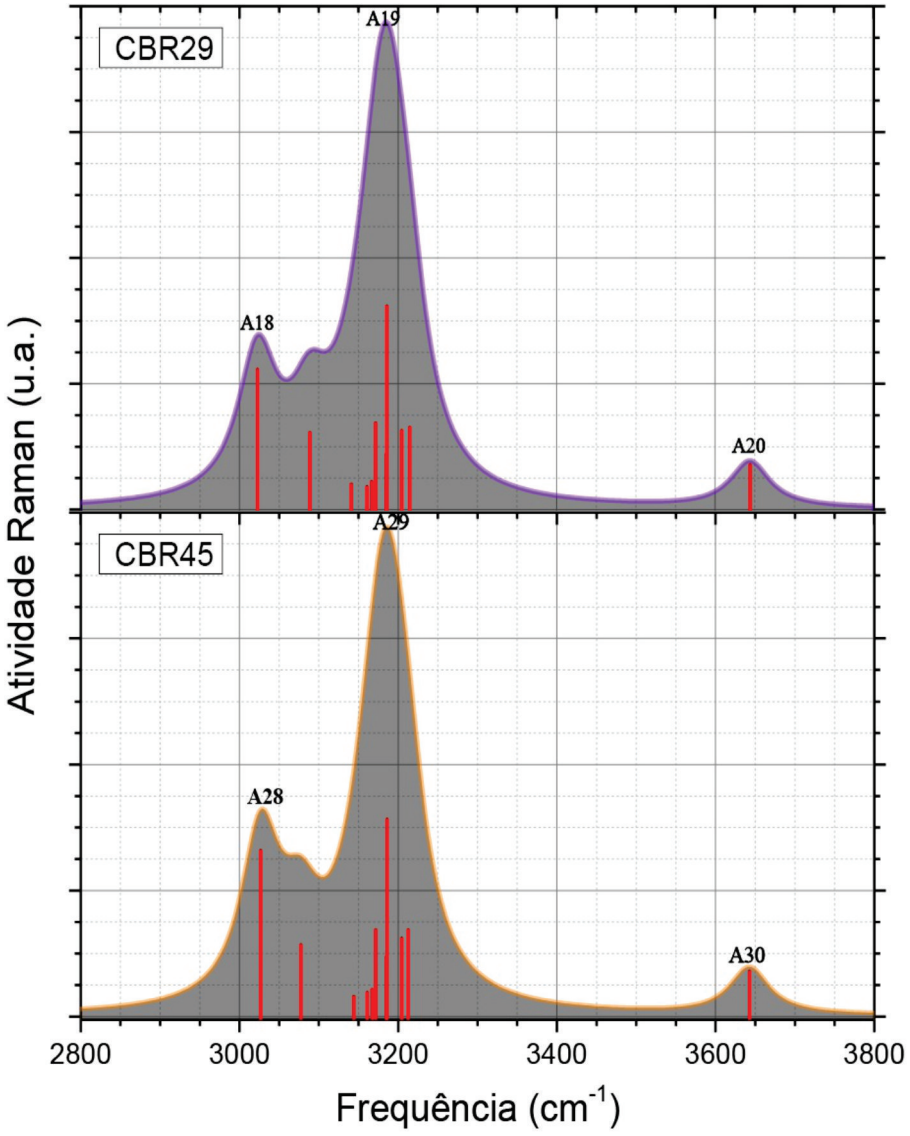

Figura 4.18: Atividade Raman dos conformeros 29 (CBR29, superior) e 45 (CBR45, inferior) do carbaril na região de 2800 à 3800 cm^{-1}

Entre 2800 e 3800 cm^{-1}, para o confórmero 29, destacamos as frequências de 3022.63 cm^{-1} com o assinalamento A18: $\nu C15H25$ (15), $\nu C15H26$ (76), 3185.82 cm^{-1} com assinalamento A19: $\nu C2H17$ (91) e 3644.10 cm^{-1} assinalando A20: $\nu N14H23$ (100). Para o conformero 45, estão os picos de frequências 3026.64 cm^{-1} A28: $\nu C15H25$ (89), $\nu C15H24$ (10); 3186.04 cm^{-1} com assinalamento A29: $\nu C2H17$ (87) e 3642.79 cm^{-1} com assinalamento A30: $\nu N14H23$ (100).

Tanto nos gráficos de IR quanto Raman ocorre uma pequena diferença em alguns locais do gráfico. Analisando o de Infravermelho, observamos que na região de frequência 1149.58 cm^{-1} há um desarranjo nas sobreposições dos gráficos. O grupo I que é constituído pelos confórmeros 21, 29 e 37 ficam exatamente nessa região de frequência cujos átomos a que se refere determinada posição são: $H25C15H26$ e $H24C15N14C12$. O primeiro se refere a extremidade da molécula. O segundo se refere a parte onde houve espelhamento na molécula, ou seja, na etapa do $N14$ existe um direcionamento contrário dessa parte estrutural em relação ao grupo II.

Para o grupo II a frequência da região não sobreposta é um pouco diferente do grupo I. A frequência em que os confórmeros 45 e 53 não sobrepuseram o grupo I foi de $1151.70; cm^{-1}$, onde os átomos envolvido são: $H24C15H25$ e $H24C15N14C12$. Os mesmos mostraram no processo de otimização que foram para uma direção diferente do G1.

Já o espectro Raman veio a complementar as informações dadas acima. Todo o desarranjo aconteceu, de acordo com o gráfico Raman, em frequência que varia de aproximadamente $3026,64$ a $3144,14$ cm^{-1} apresentando o átomo de carbono $C15$ como destaque de átomo não sobreposto aos outros com seus respectivos hidrogênios realizando estiramentos.

Capítulo 5

Conclusão

A adoção do critério de energia como sendo o produto do dobro da constante de Boltzmann e a temperatura ambiente é um parâmetro utilizado nas simulações. Para uma temperatura de 20°C (293K) em pleno período chuvoso até 41°C (314 K) em plena seca, que são em média as mínimas e as máximas de temperatura do semiárido brasileiro, de acordo com estudos publicados por Marin et al. (2006). Logo, podemos afirmar que os agrotóxicos carbofurano (CBF) e carbaril (CBR) irão atuar de maneira eficaz não sofrendo grandes alterações em sua estrutura molecular.

Para o escaneamento de moléculas, notamos que existe apenas uma conformação possível para o carbofurano nas condições iniciais pré-estabelecidas. Para o carbaril existem outras 5 conformações possíveis sendo que as 3 primeiras são referentes a uma geometria diferente das outras 2 conformações. O grupo da região do átomo de nitrogênio ($N14$) e carbono ($C12$) desvia para locais opostos. Com isso, formamos 2 grupos distintos de possíveis conformações no ambiente para o carbaril. Logo, deduzimos que com a brusca variação de temperatura do ambiente, o carbaril pode se comportar de duas formas distintas. Os menores valores de mínimos de energia para o carbaril ficaram para a molécula 29 do grupo I e a molécula 45 do grupo II. As duas conformações citadas anteriormente são as que possuem maior probabilidade de existirem no ambiente. As propriedades vibracionais mostraram que realmente existem diferenças de espectro vibracional entre um confórmero e outro do carbaril. Apesar de ser a mesma molécula, a frequência pode

desviar um pouco mostrando a possibilidade da molécula para mudanças de acordo com variações de temperaturas estabelecidas no decorrer do tempo. Observamos que há uma característica na predominância de estiramento (do inglês stretching) nos modos normais devido aos grupos formados em todos os gráficos. Para baixas frequências temos, na maioria dos casos, deformação no plano (do inglês bending) e torção (do inglês tors). Quanto a sobreposição dos gráficos de infravermelho do carbaril e carbofurano podemos notar que a diferença entre ambos está apenas nas intensidades de infravermelho e atividade Raman. Portanto, se desprezarmos as intensidades, todos os confórmeros apresentam algumas semelhanças, diferenciando-se apenas pelo grupo metil.

Referências Bibliográficas

Abrahams, P.W. (2002), 'Soils: their implications to human health', *Science of The Total Environment* **291**(1-3), 1–32.
URL: *https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969701011020*

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (2013), 'Pesquisa de Agrotóxicos da família dos Carbamatos'.
URL: *http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home*

Alcântara, P (2002), *Espectroscopia Molecular*.

Atifi, A., M. Talipov, H. Mountacer, M.D. Ryan & M. Sarakha (2012), 'A density functional theory and laser flash photolysis investigation of carbofuran photodegradation in aqueous medium', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **235**, 1–6.
URL: *https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603012000925*

Barnett, J B, J M Spyker-Cranmer, D L Avery & A M Hoberman (1980), 'Immunocompetence over the lifespan of mice exposed in utero to carbofuran or diazinon: I. Changes in serum immunoglobulin concentrations.', *Journal of environmental pathology and toxicology* **4**(5-6), 53–63.
URL: *http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/7217860*

Bermúdez-Couso, Alipio, David Fernández-Calviño, Isabel Rodríguez-Salgado, Juan Carlos Nóvoa-Muñoz & Manuel Arias-Estévez (2012), 'Comparison of batch, stirred flow chamber, and column experiments to study adsorption, desorption and

transport of carbofuran within two acidic soils', *Chemosphere* **88**(1), 106–112.
URL: *https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653512003062*

Bonani, Mayara Everlim (2010), 'Estudo da teoria do funcional da densidade aplicado às simulações de propriedades eletrônicas e estruturais de semicondutores'.

Brkić, Dragica V., Slavoljub Lj. Vitorović, Slavica M. Gašić & Neško K. Nešković (2008), 'Carbofuran in water: Subchronic toxicity to rats', *Environmental Toxicology and Pharmacology* **25**(3), 334–341.
URL: *https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1382668907001718*

Burkert, Ulrich & Norman L. Allinger (1982), 'Pitfalls in the use of the torsion angle driving method for the calculation of conformational interconversions', *Journal of Computational Chemistry* **3**, 40–46.

Carlos, Antonio & Sant Ana (n.d.), 'Síntese de nanoestruturas metálicas de prata para análise de adsorbatos moleculares por espectroscopia de espalhamento Raman intensificada por superfície com alto desempenho no infravermelho próximo', (2), 13–19.

Cavalcante, M. A. & C. R. C. Tavolaro (2001), 'Uma oficina de física moderna que vise a sua inserção no ensino médio', *Caderno Catarinense de Ensino de Física* **18**.

Champarnaud-Mesjard, J.C., S. Blanchandin, P. Thomas, A. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean & B. Frit (2000), 'Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: γ-TeO2', *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**(9), 1499–1507.
URL: *https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022369700000123*

Charnay, Marie-Paule & Jean-Claude Fournier (1994), 'Study of the relation between carbofuran degradation and microbial or physicochemical characteristics of some french soils', *Pesticide Science* **40**(3), 207–216.
URL: *http://doi.wiley.com/10.1002/ps.2780400307*

Chauhan, L.K.S, N Pant, S.K Gupta & S.P Srivastava (2000), 'Induction of chromosome aberrations, micronucleus formation and sperm abnormalities in mouse following carbofuran exposure', *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* **465**(1-2), 123–129.
URL: *https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383571899002193*

Chowdhury, Ashim, Saswati Pradhan, Monidipta Saha & Nilanjan Sanyal (2008), 'Impact of pesticides on soil microbiological parameters and possible bioremediation strategies', *Indian Journal of Microbiology* **48**(1), 114–127.
URL: *https://doi.org/10.1007/s12088-008-0011-8*

Coelho, Lilian Weitzel, Georgia Maria Amaral Junqueira, Juan Omar Machuca Herrera, Sérgio de Paula Machado & Bianca da Cunha Machado (1999), 'Aplicação de mecânica molecular em química inorgânica', *Química Nova* **22**(3), 396–404.
URL: *http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421999000300018&lng=en&nrm=iso&tlng=en*

Cohen, N C (1996), *Guidebook on Molecular Modeling in Drug Design*, Elsevier Science.
URL: *https://books.google.com.br/books?id=vXGjAQAAQBAJ*

Correia, J. C. G., L. S. L. Filho & P. R. Seidl (2002), *Série Tecnologia Mineral/STM - 82*.

De Almeida, Wagner B. & Patrick J. O'Malley (1992), 'An AM1 study of conformational preference for the herbicide atrazine', *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **253**, 349–356.
URL: *https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/016612809287119K*

Deuel, L. E., J. D. Price, F. T. Turner & K. W. Brown (1979), 'Persistence of Carbofuran and its Metabolites, 3-Keto and 3-Hydroxy Carbofuran, under Flooded Rice Culture1', *Journal of Environment Quality* **8**(1), 23.
URL: *https://www.agronomy.org/publications/jeq/abstracts/8/1/JEQ0080010023*

Eisberg, R. & R. Resnick (1979), *Mecânica Quântica*, 23ª edição, Santa Bárbara: Campus.

Eisler, Ronald (1985), 'CARBOFURAN HAZARDS TO FISH WILDLIFE , AND INVERTEBRATES : A SYNOPTIC REVIEW by', **85**(3), 1–23.

Escámez, J. C., J. C. M. Rubí & F. Y. Rodriguez (2006), 'Intoxicación por Organoclorados, Carbamatos y Herbicidas.'.
URL: *http://umeet.uninet.edu/tratado/c1006i.html*

Felsot, A S (1989), 'Enhanced Biodegradation of Insecticides in Soil: Implications for Agroecosystems', *Annual Review of Entomology* **34**(1), 453–476.
URL: *http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.en.34.010189.002321*

Felsot, Allan, Joseph V. Maddox & Willis Bruce (1981), 'Enhanced microbial degradation of carbofuran in soils with histories of Furadan® use', *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **26**(1), 781–788.
URL: *http://link.springer.com/10.1007/BF01622171*

Fiore, M.C., H.A. Anderson, R. Hong, R. Golubjatnikov, J.E. Seiser, D. Nordstrom, L. Hanrahan & D. Belluck (1986), 'Chronic exposure to aldicarb-contaminated groundwater and human immune function', *Environmental Research* **41**(2), 633–645.
URL: *https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935186801578*

Forget, G (1989), 'Pesticides: Necessary but dangerous poisons', pp. 4–5.

Frisch, M. J., 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, 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, Ö Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski & D. J. Fox (2009), 'Gaussian 09 Revision A.2'.

Galli, Andressa, Djenaine De Souza, Gustavo S Garbellini, Cláudia F B Coutinho, Luiz H Mazo, Luis A Avaca, Sergio A S Machado, Instituto De Química, De São Carlos, Universidade De São Paulo & São Carlos Sp (2006), 'Revisão', **29**(1), 105–112.

Gilbert, John K., Carolyn J. Boulter & Roger Elmer (2000), Positioning Models in Science Education and in Design and Technology Education, *em* 'Developing Models in Science Education', Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 3–17.
URL: *http://link.springer.com/10.1007/978-94-010-0876-1_1*

Gill, Peter M.W., Benny G. Johnson, John A. Pople & Michael J. Frisch (1992), 'The performance of the Becke—Lee—Yang—Parr (B—LYP) density functional theory with various basis sets', *Chemical Physics Letters* **197**(4-5), 499–505.
URL: *https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000926149285807M*

Gonzalez, Carlos, Carlos Sosa & H. Bernhard Schlegel (1989), 'Ab initio study of the addition reaction of the methyl radical to ethylene and formaldehyde', *J. Phys. Chem* **6**, 2435–2440.

Hayes, A Wallace & Claire L Kruger (2014), *Hayes ' Principles Methods of Toxicology Hayes ' Principles Methods of Toxicology*.

Hohenberg, P. & W. Kohn (1964), 'Inhomogeneous Electron Gas', *Physical Review* **136**(3B), B864–B871.

URL: *https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864*

Howard, P H (1989), *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals*, número v. 1, Taylor & Francis.

URL: *https://books.google.com.br/books?id=KoDUWOZfD6IC*

Identification, Company (2016), 'Safety Data Sheet Furadan', p. 9.

URL: *http://msdsviewer.fmc.com/private/document.aspx?prd=0279-A PDF MTR AGHS EN 2016-11-21 13%3A11%3A43 FURADAN%7CTS 4 FLOWABLE INSECTICIDE &page=NewSearch&plant=d__-1&language=d__EN&format=d__-1&subformat=d__-1&reviseddate_condition=d__eq&publisheddate*

Ishidate, Motoi & Shigeyoshi Odashima (1977), 'Chromosome tests with 134 compounds on Chinese hamster cells in vitro — A screening for chemical carcinogens', *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* **48**(3-4), 337–353.

URL: *https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0027510777901774*

James., James B Foresman & Aeleen Frisch (2013), 'Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods.pdf'.

URL: *http://courses.chem.psu.edu/chem408/reading/electronic_structure/Exploring_Chem_Pt2.pd*

Johansson, Thomas, Sven Gösta Nilsson & Zdzislaw Szymanski (1970), 'Theoretical predictions concerning superheavy elements', **14**, 377–415.

Kincaid, James R., Leonard M. Proniewicz, Krzysztof Bajdor, Alan Bruha & Kazuo Nakamoto (1985), 'Resonance Raman spectra of oxyen adducts of cobalt porphyrins.

Enhancement of solvent and solute bands via resonance vibrational coupling', *Journal of the American Chemical Society* **107**(24), 6775–6781.
URL: *https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00310a005*

Kohn, W. & L. J. Sham (1965), 'Self-consistent equations including exchange and correlation effects', *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138.
URL: *https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133*

Kurh, R. J. & M. W. Dorough (1976), 'Carbamate inseticides; chemistry, biochemistry and toxicology', *Cleveland CRC Press* p. 310.

Lalah, J. O. & S. O. Wandiga (1996), 'Adsorption/Desorption and Mobility of Carbofuran in Soil Samples from Kenya', *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **56**(4), 575–583.
URL: *http://link.springer.com/10.1007/s001289900083*

Larini, L. (1997), *Toxicologia*, 3ª edição.

Larini, L. (1999), *Toxicologia dos Praguicidas*, São Paulo.

Lipkowitz, K B & D B Boyd (2009), *Reviews in Computational Chemistry*, número v. 1 *em* 'Reviews in Computational Chemistry', Wiley.
URL: *https://books.google.com.br/books?id=YhceVOq1K5UC*

Loaiza-Orduz, Álvaro, Eduard Araujo-López, Julian D Urresta & Mario Llano-Restrepo (2018), 'DFT computational study of the tetragonal (P4/nmm) WO3 (001) Surface', *Ingeniería Y Competitividad* **20**(1), 83.

Lobo, A O, A A Martin, E F Antunes & E J Corat (2005), 'Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman', *Ceramics* **24**(2), 98–103.
URL: *http://www2.fc.unesp.br/rbav/index.php/rbav/article/view/99*

Long, D. A. (1988), *Eleventh international conference on Raman spectroscopy*.

López-Blanco, M.C, B Cancho-Grande & J Simal-Gándara (2002), 'Comparison of solid-phase extraction and solid-phase microextraction for carbofuran in water analyzed by high-performance liquid chromatography–photodiode-array detection', *Journal of Chromatography A* **963**(1-2), 117–123.
URL: *https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967302005526*

Manahan, E. E. (1994), 'Environmental Chemistry', *Boca Raton* **6**.

Marin, Aldrin Martin Pérez, Rômulo Simões César Menezes, Emanuel Dias Silva & Everardo Valadares De Sá Barreto Sampaio (2006), 'Efeito da Gliricidia sepium sobre nutrientes do solo, microclima e produtividade do milho em sistema agroflorestal no agreste Paraibano', *Revista Brasileira de Ciencia do Solo* **30**(3), 555–564.

Masters, B. R. (2015), 'What's light?', *International Commission for Optics* .

Mattos, L. M. & E. F. Silva (1999), 'Influência das propriedades de solos e de pesticidas no potencial de contaminação de solos e águas subterrâneas.', *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente* **9**, 103–124.
URL: *http://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/handle/doc/336437*

Ministério da Saúde (1998), 'Brasil. Ministério da Saúde. Guia de vigilância epidemiológica', p. 523.
URL: *file:///D:/DINTER/Teses e Artigos/Book/guia de vigilancia epidemiologica.pdf*

Mota, W.M., M.L. Barros, P.E.L. Cunha, M.V.A. Santana, C.S. Stevam, P.T.G. Leopoldo & R.P.M. Fernandes (2012), 'Avaliação da inibição da acetilcolinesterase por extratos de plantas medicinais', *Revista Brasileira de Plantas Medicinais* **14**(4), 624–628.
URL: *http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-05722012000400008&lng=pt&tlng=pt*

Nicolescu, Basarab (1999), 'Um novo tipo de conhecimento – transdisicplinaridade', *Teptrans* pp. 1–10.
URL: *http://www.ufrrj.br/leptrans/arquivos/conhecimento.pdf*

of Sciences, Bangladesh Academy (1986), *Journal of Bangladesh Academy of Sciences*, número v. 10, Bangladesh Academy of Sciences.
URL: *https://books.google.com.br/books?id=yoJhAAAAIAAJ*

Önfelt, Agneta & Irena Klasterska (1983), 'Spindle disturbances in mammalian cells II. Induction of viable aneuploid/polyploid cells and multiple chromatid exchanges after treatment of V79 Chinese hamster cells with carbaryl modifying effects of glutathione and S9', *Mutation Research Letters* **119**(3-4), 319–330.
URL: *https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/016579928390180X*

Pancotto, Laís (2013), 'Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Faculdade de Medicina - Departamento de Medicina Social.'.

Parkin, T.B. & D.R. Shelton (1992), 'Spatial and Temporal Variability of Carbofuran Degradation in Soil', *Journal of Environment Quality* **21**(4), 672.
URL: *https://www.agronomy.org/publications/jeq/abstracts/21/4/JEQ0210040672*

Pedroza, A.C (2016), 'Teoria do funcional da densidade uma possivel solucao para o problema de muitos eletrons da mecanica quantica.', *Physicae Organum* **2**.

Pessoa Jr., Osvaldo & Universidade Estadual De Campinas (1992), 'O problema da medição em mecânica quântica: um exame atualizado', *Cadernos de História e Filosofia da Ciência* **3**, 177–217.

Pimentel, David (2009), 'Integrated pest management: v.1: Innovation-development process', *Choice Reviews Online* **47**(03), 47–1405–47–1405.

Pimmata, Patcharaporn, Alissara Reungsang & Pensri Plangklang (2013), 'Comparative bioremediation of carbofuran contaminated soil by natural attenuation, bioaugmentation and biostimulation', *International Biodeterioration & Biodegradation* **85**, 196–204.
URL: *https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0964830513002898*

Rama Krishna, K. & Ligy Philip (2008), 'Adsorption and desorption characteristics of lindane, carbofuran and methyl parathion on various Indian soils', *Journal of Hazardous Materials* **160**(2-3), 559–567.
URL: *https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030438940800407X*

Rebelo, Rafaela Maciel & Eloisa Dutra Caldas (2014), 'Enviromental Risk assissment affected by pesticide use', *Química Nova* .
URL: *http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0100-4042.20140165*

Rodrigues, Ariano De Giovanni & José Cláudio Galzerani (2012), 'Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades', *Revista Brasileira de Ensino de Física* **34**(4).
URL: *http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172012000400009&lng=pt&tlng=pt*

Rothwell, James T, Thomas J Burnett, Kristina Hacket, Roderick Chevis & L Barry Lowe (2001), 'Residues of zeta-cypermethrin in bovine tissues and milk following pour-on and spray application', *Pest Management Science* **57**(11), 993–999.
URL: *http://doi.wiley.com/10.1002/ps.372*

Sala, Oswaldo (2008), 'I 2 - UMA MOLÉCULA DIDÁTICA Oswaldo Sala', **31**(4), 914–920.

Salman, J.M., V.O. Njoku & B.H. Hameed (2011), 'Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon', *Chemical Engineering Journal*

174(1), 41–48.

URL: *https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711009715*

Sánchez-Osorio, José Luis, José Vinicio Macías-Zamora, Nancy Ramírez-Álvarez & Terry F. Bidleman (2017), 'Organochlorine pesticides in residential soils and sediments within two main agricultural areas of northwest Mexico: Concentrations, enantiomer compositions and potential sources', *Chemosphere* **173**, 275–287.

URL: *https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653517300103*

Schrader, B (2008), *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*, Wiley.

URL: *https://books.google.com.br/books?id=9LOcQs2MSesC*

Silva, Valter H., Paulo S. C. Júnior, Heibbe C. B. Oliveira & Ademir J. Camargo (2009*a*), 'Aproximações da Mecânica Quântica no Estudo de Propriedades Moleculares', *Revista Processos Químicos* **3**(6), 9–16.

URL: *http://ojs.rpqsenai.org.br/index.php/rpq_n1/article/view/26*

Silva, Valter H., Paulo S. C. Júnior, Heibbe C. B. Oliveira & Ademir J. Camargo (2009*b*), 'Aproximações da Mecânica Quântica no Estudo de Propriedades Moleculares', *Revista Processos Químicos* **3**(6), 9–16.

URL: *http://ojs.rpqsenai.org.br/index.php/rpq_n1/article/view/26*

Skoog, D A, F J Holler & S R Crouch (2017), *Principles of Instrumental Analysis*, Cengage Learning.

URL: *https://books.google.com.br/books?id=n1zEDQAAQBAJ*

Spadoto, C. A., H. Filizola & M. A. F. Gomes (2001), 'Avaliação do potencial de lixiviação de pesticidas em latossolo da região de guaíra, SP', *Pesticidas: Ecotoxicologia e Meio Ambiente* **11**, 127–136.

Stewart, Judith C, Ann T Lemley, Sharon I Hogan, Richard A Weismiller & Arthur G Hornsby (2010), 'Drinking Water Standards 1', pp. 1–6.

Szabo, A. & N. S. Ostlund (1947), 'Modern Quantum Chemistry', *Mineola: Dover Publications Inc.* .

Szabo, A & N S Ostlund (2012), *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Books on Chemistry, Dover Publications.
URL: *https://books.google.com.br/books?id=KQ3DAgAAQBAJ*

The Extension Toxicology Network (EXTONET) (2007), 'Pesticide Information Profile'.
URL: *http://extoxnet.orst.edu/pips/carbaryl.htm*

TIMBRELL, JOHN A. (1981), 'Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons', *Biochemical Society Transactions* **9**(3), 255.2–256.

Vessecchi, Ricardo, Núcleo De Pesquisas, Universidade De Franca, Av Armando & Sales Oliveira (2008), 'Revisão', **31**(4), 840–853.

Vianna, J D M, A Fazzio & S Canuto (2004), *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*, Livraria da F{\'\i}sica.
URL: *https://books.google.com.br/books?id=vl6MAAAACAAJ*

Weber, Ed, John De Benedictis, Rhonda Smith & Jeffrey Granett (1996), 'Enzone does little to improve health of phylloxera-infested vineyards', *California Agriculture* **50**(4), 19–23.
URL: *http://californiaagriculture.ucanr.org/landingpage.cfm?articleid=ca.v050n04p19*

World Health Organization (1990), 'WHO 1990.pdf'.

World Health Organization (WHO) (1986), 'Carbamate insecticides: a general introduction.'.

Yoon, Ji-Young, Seon-Hee Oh, Su-Mi Yoo, Sang-Jun Lee, Hye-Suk Lee, Sung-Jin Choi, Chang-Kiu Moon & Byung-Hoon Lee (2001), 'N-Nitrosocarbofuran, but not Carbo-

furan, induces apoptosis and cell cycle arrest in CHL cells', *Toxicology* **169**(2), 153–161.

URL: *https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300483X01005029*

Zuhra Memon, G., M.I. Bhanger & Mubeena Akhtar (2007), 'The removal efficiency of chestnut shells for selected pesticides from aqueous solutions', *Journal of Colloid and Interface Science* **315**(1), 33–40.

URL: *https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979707008259*

Apêndice A

ANEXOS

Tabela A.1: Scan para molécula de Carbofurano (CBF).

Passos	**D1**	**D2**	**D1 (graus)**	**D2 (graus)**	**Energia** (kcal mol^{-1})	ΔE (kcal mol^{-1})
1	1	1	-30	-30	-468722,7622	5,690314363
2	1	2	-30	15	-468723,8289	4,623586713
3	1	3	-30	60	-468719,7834	8,669074486
4	1	4	-30	105	-468708,7404	19,71208454
5	1	5	-30	150	-468716,1608	12,29174042
6	1	6	-30	195	-468717,7999	10,65263043
7	1	7	-30	240	-468708,3554	20,09706759
8	1	8	-30	285	-468715,4342	13,01835191
9	2	1	15	-30	-468723,0555	5,396985281
10	2	2	15	15	-468723,679	4,773536264
11	2	3	15	60	-468720,575	7,877540908
12	2	4	15	105	-468710,0358	18,41673027
13	2	5	15	150	-468714,4828	13,96968066
14	2	6	15	195	-468716,7822	11,67026178

Continua na próxima página

Tabela A.1 – *Continuação da página anterior*

Passos	**D1**	**D2**	**D1 (graus)**	**D2 (graus)**	**Energia** (kcal mol^{-1})	ΔE (kcal mol^{-1})
15	2	7	15	240	-468710,7601	17,6923778
16	2	8	15	285	-468706,8797	21,57284953
17	3	1	60	-30	-468720,9303	7,522170011
18	3	2	60	15	-468723,4409	5,011581803
19	3	3	60	60	-468716,166	12,28652582
20	3	4	60	105	-468705,2583	23,19416336
21	3	5	60	150	-468716,7804	11,67213176
22	3	6	60	195	-468718,538	9,914535524
23	3	7	60	240	-468712,0467	16,40582747
24	3	8	60	285	-468704,9746	23,47794803
25	4	1	105	-30	-468722,7931	5,65941582
26	4	2	105	15	-468722,596	5,856503846
27	4	3	105	60	-468715,0018	13,45071189
28	4	4	105	105	-468700,9371	27,51544761
29	4	5	105	150	-468718,7169	9,735563682
30	4	6	105	195	-468719,9084	8,544093518
31	4	7	105	240	-468711,9522	16,50028013
32	4	8	105	285	-468699,6129	28,83961711
33	5	1	150	-30	-468726,7785	1,673986934
34	5	2	150	15	-468726,5127	1,939837397
35	5	3	150	60	-468719,8867	8,565799054
36	5	4	150	105	-468708,8958	19,55674469
37	5	5	150	150	-468724,9905	3,462017354

Continua na próxima página

Tabela A.1 – *Continuação da página anterior*

Passos	**D1**	**D2**	**D1 (graus)**	**D2 (graus)**	**Energia** (kcal mol^{-1})	ΔE (kcal mol^{-1})
38	5	6	150	195	-468725,4905	2,961999357
39	5	7	150	240	-468717,8559	10,59661271
40	5	8	150	285	-468707,774	20,67849233
41	6	1	195	-30	-468726,712	1,740452687
42	6	2	195	15	-468728,4525	0
43	6	3	195	60	-468723,2622	5,190271266
44	6	4	195	105	-468712,6499	15,802647
45	6	5	195	150	-468724,3295	4,122997684
46	6	6	195	195	-468726,3167	2,135795907
47	6	7	195	240	-468719,6517	8,80083255
48	6	8	195	285	-468711,3193	17,13319198
49	7	1	240	-30	-468722,3793	6,073176429
50	7	2	240	15	-468724,2127	4,239846135
51	7	3	240	60	-468719,4118	9,040672765
52	7	4	240	105	-468706,9504	21,50207907
53	7	5	240	150	-468718,8844	9,56811918
54	7	6	240	195	-468721,9585	6,493965139
55	7	7	240	240	-468714,7591	13,69341982
56	7	8	240	285	-468704,4817	23,97078105
57	8	1	285	-30	-468721,0815	7,371034469
58	8	2	285	15	-468722,6241	5,828372618
59	8	3	285	60	-468716,5632	11,88930007
60	8	4	285	105	-468706,2109	22,24157332

Continua na próxima página

Tabela A.1 – *Continuação da página anterior*

Passos	**D1**	**D2**	**D1 (graus)**	**D2 (graus)**	**Energia** (kcal mol^{-1})	ΔE (kcal mol^{-1})
61	8	5	285	150	-468717,5338	10,91874445
62	8	6	285	195	-468719,3971	9,055412952
63	8	7	285	240	-468711,2135	17,23904647
64	8	8	285	285	-468700,2802	28,17229266

Tabela A.2: Scan para molécula de Carbaril (CBR).

Passos	**D1**	**D2**	**D1 (graus)**	**D2 (graus)**	**Energia** (kcal mol^{-1})	ΔE (kcal mol^{-1})
1	1	1	0	0	-419987,7442	11,68
2	1	2	0	45	-419985,6517	13,77
3	1	3	0	90	-419976,4764	22,95
4	1	4	0	135	-419986,343	13,08
5	1	5	0	180	-419988,9296	10,50
6	1	6	0	225	-419986,3442	13,08
7	1	7	0	270	-419975,469	23,96
8	1	8	0	315	-419985,6631	13,76
9	2	1	45	0	-419994,4273	5,00
10	2	2	45	45	-419991,9797	7,45
11	2	3	45	90	-419982,8907	16,53
12	2	4	45	135	-419990,8695	8,56
13	2	5	45	180	-419995,8367	3,59
14	2	6	45	225	-419992,9105	6,51

Continua na próxima página

Tabela A.2 – *Continuação da página anterior*

Passos	**D1**	**D2**	**D1 (graus)**	**D2 (graus)**	**Energia** (kcal mol^{-1})	ΔE (kcal mol^{-1})
15	2	7	45	270	-419982,2198	17,21
16	2	8	45	315	-419991,4219	8,00
17	3	1	90	0	-419997,6305	1,79
18	3	2	90	45	-419995,013	4,41
19	3	3	90	90	-419985,7586	13,67
20	3	4	90	135	-419995,26	4,16
21	3	5	90	180	-419999,1157	0,31
22	3	6	90	225	-419995,5141	3,91
23	3	7	90	270	-419985,0682	14,36
24	3	8	90	315	-419995,2815	4,14
25	4	1	135	0	-419997,8855	1,54
26	4	2	135	45	-419995,2327	4,19
27	4	3	135	90	-419986,2071	13,22
28	4	4	135	135	-419995,8186	3,61
29	4	5	135	180	-419999,4249	0,00
30	4	6	135	225	-419995,5698	3,86
31	4	7	135	270	-419985,1841	14,24
32	4	8	135	315	-419995,4574	3,97
33	5	1	180	0	-419997,0871	2,34
34	5	2	180	45	-419994,6123	4,81
35	5	3	180	90	-419986,0906	13,33
36	5	4	180	135	-419995,0358	4,39
37	5	5	180	180	-419998,6112	0,81

Continua na próxima página

Tabela A.2 – *Continuação da página anterior*

Passos	**D1**	**D2**	**D1 (graus)**	**D2 (graus)**	**Energia** (kcal mol^{-1})	ΔE (kcal mol^{-1})
38	5	6	180	225	-419995,0271	4,40
39	5	7	180	270	-419984,7373	14,69
40	5	8	180	315	-419994,6271	4,80
41	6	1	225	0	-419997,8628	1,56
42	6	2	225	45	-419995,4668	3,96
43	6	3	225	90	-419986,4581	12,97
44	6	4	225	135	-419995,5495	3,88
45	6	5	225	180	-419999,4246	0,00
46	6	6	225	225	-419995,8184	3,61
47	6	7	225	270	-419985,2619	14,16
48	6	8	225	315	-419995,271	4,15
49	7	1	270	0	-419997,6297	1,80
50	7	2	270	45	-419995,2624	4,16
51	7	3	270	90	-419986,0916	13,33
52	7	4	270	135	-419995,5289	3,90
53	7	5	270	180	-419999,1424	0,28
54	7	6	270	225	-419995,2889	4,14
55	7	7	270	270	-419984,8477	14,58
56	7	8	270	315	-419995,0258	4,40
57	8	1	315	0	-419994,4317	4,99
58	8	2	315	45	-419991,4224	8,00
59	8	3	315	90	-419981,717	17,71
60	8	4	315	135	-419992,9244	6,50

Continua na próxima página

Tabela A.2 – *Continuação da página anterior*

Passos	**D1**	**D2**	**D1 (graus)**	**D2 (graus)**	**Energia** (kcal mol^{-1})	ΔE (kcal mol^{-1})
61	8	5	315	180	-419995,8421	3,58
62	8	6	315	225	-419990,8424	8,58
63	8	7	315	270	-419980,6999	18,73
64	8	8	315	315	-419991,9594	7,47

Tabela A.3: Assinalamentos e PED para o confórmero 42 do Carbofurano reotimizado. ν – estiramento (stretching), τ – torção (twistting), β – deformação no plano (bending), π – movimento para fora do plano (out of plane)

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
1	3642.95	42.78	81.17	$\nu N15H28$ (100)
2	3196.18	10.18	229.95	$\nu C1H17$ (94)
3	3182.37	13.20	99.17	$\nu C1H17$ (78), $\nu C3H19$ (21)
4	3167.54	4.06	70.15	$\nu C1H17$ (21), $\nu C13H19$ (73), $\nu C3H19$ (73)
5	3138.96	3.73	41.38	$\nu C16H30$ (82), νC16H31 (16)
6	3111.62	27.37	71.30	$\nu C10H22$ (85), $\nu C11H26$ (12)

Continua na próxima página

Tabela A.3 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
7	3106.94	15.43	37.48	$\nu C10H22$ (12), $\nu C11H26$ (86)
8	3101.91	34.45	108.13	$\nu C10H24$ (86)
9	3096.23	3.46	16.45	$\nu C10H22$ (83)
10	3085.93	29.99	121.42	$\nu C16H29$ (21), $\nu C16H30$ (10), $\nu C16H31$ (70)
11	3069.16	14.41	89.12	$\nu C7H20$ (12), $\nu C7H21$ (87)
12	3035.11	26.91	372.20	$\nu C10H22$ (10), $\nu C10H22$ (13), $\nu C11H27$ (72)
13	3028.81	12.60	13.02	$\nu C10H22$ (81), $\nu C11H27$ (11)
14	3020.14	23.46	129.00	$\nu C7H20$ (84), $\nu C7H21$ (12)
15	3018.99	66.70	176.75	$\nu C16H29$ (78), $\nu C16H31$ (14)
16	1810.06	357.43	11.08	$\nu O14C13$ (80)
17	1650.66	16.63	13.74	$\nu C5C6$ (38), $\nu C5C6$ (31)
18	1638.89	13.75	26.33	$\nu C3C4$ (57)

Continua na próxima página

Tabela A.3 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
19	1558.01	240.38	9.53	ν*N*15*C*13 (15), β*H*28*N*15*C*16 (41), β*H*29*C*16*H*31 (19)
20	1514.15	67.54	4.15	β*H*17*C*1*C*2 (38), β*C*1*C*6*C*5 (16)
21	1507.80	10.31	3.11	β*H*26*C*11*H*27 (70), τ*H*23*C*10*C*8*C*7 (13)
22	1505.78	80.71	4.20	β*H*29*C*16*H*30 (51)
23	1497.53	6.53	8.54	β*H*23*C*10*H*24 (58)
24	1494.90	68.44	2.30	ν*C*5*C*6 (13), β*H*18*C*2*C*3 (18), β*H*23*C*10*H*24 (13)
25	1490.53	62.24	13.27	β*H*29*C*16*H*31 (44)
26	1487.46	24.54	4.21	β*H*29*C*16*H*21 (53)
27	1484.21	7.25	16.06	β*H*20*C*7*H*1 (65)
28	1476.49	1.55	3.59	β*H*22*C*10*H*24 (69)
29	1452.17	14.63	4.34	β*H*29*C*16*H*30 (11), β*H*30*C*16*H*31 (69)
30	1421.25	8.44	0.40	β*H*22*C*10*H*23 (92)
31	1405.23	19.87	0.36	β*H*22*C*10*H*24 (74)
32	1362.96	28.81	7.44	ν*C*1*C*2 (58), β*H*18*C*2*C*3 (10)

Continua na próxima página

Tabela A.3 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
33	1316.90	62.35	9.76	β*C*7*C*8*C*10 (10), π*C*10*C*7*O*9*C*8 (13)
34	1292.54	83.40	33.13	ν*O*9*C*5 (18), β*H*17*C*1*C*2 (12)
35	1280.25	7.71	4.96	ν*C*10*C*8 (13), β*H*17*C*1*C*2 (11), τ*H*21*C*7*C*4*C*3 (15)
36	1267.99	11.79	9.16	ν*O*9*C*5 (10), ν*O*12*C*6 (15)
37	1259.14	12.93	2.23	β*H*18*C*2*C*3 (21)
38	1229.52	251.53	3.71	ν*N*15*C*13 (24), β*H*28*N*15*C*16 (15)
39	1215.06	205.76	2.46	ν*N*15*C*13 (14), β*C*2*C*1*C*6 (10), τ*H*21*C*7*C*4*C*3 (10), τ*H*21*C*7*C*4*C*3 (10)
40	1183.98	8.00	4.59	β*H*18*C*2*C*3 (13), β*C*13*N*15*C*16 (11), τ*H*29*C*16*N*15*C*13 (25)
41	1179.44	63.64	4.02	β*H*18*C*2*C*3 (47)
42	1157.38	115.09	1.26	β*H*20*C*7*C*4 (16)

Continua na próxima página

Tabela A.3 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
43	1148.21	45.36	2.33	$\beta H30C16H31$ (10), $\tau H30C16N15C13$ (42), $\tau H31C16N15C13$ (27)
44	1128.48	90.31	3.21	$\nu N15C16$ (10), $\beta H20C7C4$ (27)
45	1119.32	71.40	3.35	$\nu N15C16$ (49)
46	1076.47	25.29	20.89	$\nu C1C2$ (11), $\beta H17C1C2$ (12), $\beta C1C6C5$ (33)
47	1028.55	4.15	1.17	$\beta H20C7C4$ (27), $\tau H20C7C4C3$ (38)
48	1019.12	20.94	1.95	$\nu N15C16$ (11), $\nu O12C6$ (16), $\tau H20C7C4C3$ (12)
49	979.59	8.21	3.29	$\tau H25C11C8C7$ (25)
50	966.35	2.83	0.68	$\tau H17C1C6C5$ (80)
51	952.88	3.36	0.98	$\tau H23C10C8C7$ (36), $\tau H17C1C6C5$ (12)
52	935.17	38.13	8.26	$\nu O12C13$ (33)
53	920.53	5.81	5.32	$\nu C10C8$ (21), $\tau H21C7C4C3$ (11), $\tau H17C1C6C5$ (23)

Continua na próxima página

Tabela A.3 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
54	900.32	3.89	2.49	τ*H*19*C*3*C*4*C*7 (39), τ*H*17*C*1*C*6*C*5 (10)
55	888.07	71.73	4.61	ν*O*9*C*5 (25), ν*O*9*C*8 (18)
56	855.60	4.42	3.46	ν*O*9*C*8 (13), β*C*2*C*1*C*6 (21)
57	795.47	17.60	2.27	τ*H*17*C*1*C*6*C*5 (24), τ*H*19*C*3*C*4*C*7 (13)
58	783.00	13.39	9.63	ν*O*9*C*8 (34), β*C*3*C*4*C*7 (12)
59	767.40	14.04	1.17	π*O*14*N*15*O*12*C*13 (73)
60	751.96	13.35	6.62	τ*H*17*C*1*C*6*C*5 (16), π*O*14*N*15*O*12*C*13 (15)
61	744.53	29.54	2.51	τ*H*17*C*1*C*6*C*5 (41), τ*C*2*C*1*C*6*C*5 (10)
62	705.05	2.26	0.52	ν*N*15*C*13 (12), β*O*14*C*13*O*12 (29), τ*C*2*C*1*C*6*C*5 (12)
63	638.59	1.33	1.34	ν*C*8*C*11 (12), β*C*4*C*5*C*6 (11), β*C*5*O*9*C*8 (16), β*C*13*N*15*C*16 (16)

Continua na próxima página

Tabela A.3 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
64	602.50	3.07	4.23	ν*C*5*C*6 (14), β*C*2*C*1*C*6 (45)
65	559.02	0.21	0.27	π*O*9*C*4*C*6*C*5 (71)
66	547.72	1.75	8.25	β*C*4*C*5*C*6 (18), β*C*3*C*4*C*7 (11)
67	528.47	3.30	2.46	β*O*14*C*13*O*12 (11), π*C*7*C*3*C*5*C*4 (45)
68	503.22	3.00	6.27	ν*O*9*C*5 (10), β*C*3*C*4*C*7 (31)
69	473.37	90.60	0.33	τ*H*28*N*15*C*13*O*12 (88)
70	454.50	1.84	0.77	β*C*7*C*8*C*10 (14), π*C*11*C*7*O*9*C*8 (27)
71	394.74	2.34	0.28	β*C*1*C*6*O*12 (45)
72	363.77	19.30	4.99	ν*O*12*C*6 (10), ν*O*12*C*13 (10), β*O*14*C*13*O*12 (13), β*C*13*N*15*C*16 (23)
73	340.04	1.78	0.49	β*C*7*C*8*C*10 (42)
74	317.35	1.02	2.26	π*C*11*C*7*O*9*C*8 (27)
75	294.34	2.50	1.90	β*C*13*O*12*C*6 (10), β*C*7*C*8*C*10 (17), τ*C*2*C*1*C*6*C*5 (16)

Continua na próxima página

Tabela A.3 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
76	267.07	1.08	0.36	$\tau H23C10C8C7$ (20), $\tau H22C10C8C7$ (38)
77	254.42	2.33	0.92	$\beta N15C13O12$ (54)
78	232.20	0.12	0.71	$\tau H24C10C8C7$ (49), $\pi C7C3C5C4$ (13)
79	224.14	1.54	1.46	$\pi C7C3C5C4$ (46)
80	218.20	0.32	0.19	$\beta C1C6O12$ (19), $\beta C7C8C10$ (12)
81	137.42	0.34	1.12	$\beta C13O12C6$ (22), $\tau C2C1C6C5$ (24)
82	122.57	6.75	0.28	$\tau C16N15C13O12$ (79)
83	65.24	3.39	1.23	$\beta C13O12C6$ (24), $\tau C1C6O12C13$ (16), $\pi O12C1C5C6$ (28)
84	60.41	3.29	1.49	$\tau H29C16N15C13$ (14), $\tau C6O12C13N15$ (11), $\tau C1C6O12C13$ (15), $\pi O12C1C5C6$ (15)
85	54.41	0.22	1.87	$\tau C1C6O12C13$ (15), $\tau C1C6O12C13$ (22)
86	42.57	5.93	1.03	$\tau H29C16N15C13$ (13), $\tau H31C16N15C13$ (11), $\tau C6O12C13N15$ (43)
87	29.72	0.32	1.13	$\tau C1C6O12C13$ (69)

Tabela A.4: Assinalamentos e PED para o confórmero 21 do Carbaril reotimizado.ν – estiramento (stretching), τ – torção (twistting), β – deformação no plano (bending), π – movimento para fora do plano (out of plane)

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
1	3642.19	39.89	73.52	ν*N*14*H*23 (100)
2	3213.27	2.82	136.67	ν*C*1*H*16 (94)
3	3204.44	8.94	126.13	ν*C*10*H*22 (89)
4	3185.75	23.32	321.49	ν*C*2*H*17 (89)
5	3184.67	21.45	90.46	ν*C*2*H*17 (89)
6	3171.69	12.60	138.90	ν*C*7*H*19 (85)
7	3166.50	1.07	47.61	ν*C*2*H*17 (88)
8	3160.59	0.39	38.04	ν*C*2*H*17 (88)
9	3142.50	1.99	37.78	ν*C*15*H*24 (86), ν*C*15*H*25 (12)
10	3084.99	25.67	111.46	ν*C*15*H*25 (88)
11	3023.14	72.91	255.80	ν*C*15*H*25 (82)
12	1810.27	342.40	13.22	ν*O*13*C*12 (78), ν*N*14*C*12 (11)
13	1667.87	1.76	7.50	ν*C*4*C*7 (61), β*H*19*C*7*C*8 (11)
14	1638.11	11.15	0.33	ν*C*7*C*8 (61), β*H*16*C*1*C*2 (15)

Continua na próxima página

Tabela A.4 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
15	1613.18	1.79	81.04	ν*C*1*C*2 (49), β*C*5*C*10*C*9 (13)
16	1561.38	233.70	9.92	ν*N*14*C*12 (14), β*H*23*N*14*C*15 (38), β*H*24*C*15*H*25 (11)
17	1542.49	54.76	8.67	ν*C*3*C*4 (16), β*H*22*C*10*C*9 (10), β*H*20*C*8*C*9 (23)
18	1504.73	27.96	6.14	β*H*24*C*15*H*25 (61), τ*H*24*C*15*N*14*C*12 (19)
19	1495.78	9.83	23.51	ν*C*9*C*10 (12), β*H*25*C*15*H*26 (39), τ*H*24*C*15*N*14*C*12 (12)
20	1491.23	88.75	7.95	ν*C*9*C*10 (21), β*H*25*C*15*H*26 (19)
21	1471.85	20.26	68.10	β*H*19*C*7*C*8 (55)
22	1451.58	17.04	4.18	β*H*24*C*15*H*25 (84)
23	1420.00	83.37	1.46	β*H*22*C*10*C*9 (43)
24	1398.65	1.07	222.48	ν*C*1*C*6 (63), β*C*5*C*10*C*9 (12)
25	1377.27	0.84	1.61	ν*C*7*C*8 (50)
26	1283.14	20.00	4.49	β*H*22*C*10*C*9 (17), β*H*20*C*8*C*9 (10)

Continua na próxima página

Tabela A.4 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
27	1258.12	10.34	14.64	$\nu C9C10$ (19), $\beta H16C1C2$ (33)
28	1238.80	2.91	1.55	$\nu C3C4$ (47), $\beta H20C8C9$ (29)
29	1221.64	507.92	0.72	$\nu N14C12$ (27), $\beta H23N14C15$ (23)
30	1193.38	100.33	1.38	$\beta H17C2C3$ (54)
31	1180.67	6.72	4.06	$\beta H21C9C10$ (13), $\beta H24C15H25$ (12), $\tau H24C15N14C12$ (37)
32	1177.16	96.10	1.89	$\beta H21C9C10$ (48), $\tau H24C15N14C12$ (12)
33	1168.61	19.58	7.36	$\nu C9C10$ (13), $\beta H19C7C8$ (54)
34	1149.58	29.80	1.66	$\beta H25C15H26$ (24), $\tau H24C15N14C12$ (66)
35	1132.84	266.86	10.53	$\nu N14C15$ (45)
36	1089.65	7.81	15.58	$\nu C1C2$ (46), $\nu C8C9$ (11)
37	1052.63	7.66	2.70	$\nu C8C9$ (27), $\beta C5C10C9$ (13), $\beta H19C7C8$ (12)
38	1037.06	25.67	18.88	$\nu C8C9$ (52)

Continua na próxima página

Tabela A.4 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
39	998.55	0.02	0.41	τ*H*21*C*9*C*10*C*5 (69), τ*C*3*C*2*C*1*C*6 (16)
40	983.42	0.92	0.27	τ*H*17*C*2*C*1*C*6 (75)
41	971.88	0.26	1.59	τ*H*17*C*2*C*1*C*6 (81)
42	940.09	44.58	19.54	ν*O*11*C*12 (33)
43	907.41	6.70	4.34	τ*H*16*C*1*C*2*C*3 (72)
44	880.30	4.54	2.18	β*C*10*C*9*C*8 (17), τ*H*19*C*7*C*8*C*9 (26)
45	870.29	2.25	0.85	τ*H*19*C*7*C*8*C*9 (46)
46	808.50	30.54	0.98	τ*H*17*C*2*C*1*C*6 (19), τ*H*20*C*8*C*9*C*10 (17), τ*H*19*C*7*C*8*C*9 (10), τ*C*3*C*2*C*1*C*6 (11)
47	803.43	8.58	1.54	β*C*1*C*2*C*3 (44), β*C*2*C*3*C*4 (12)
48	786.50	70.25	1.23	τ*H*20*C*8*C*9*C*10 (48), τ*C*2*C*3*C*4*C*5 (17)
49	765.21	6.10	3.89	π*O*13*N*14*O*11*C*12 (75)
50	751.23	9.04	12.11	ν*C*8*C*9 (11), β*C*2*C*3*C*4 (10), π*O*13*N*14*O*11*C*12 (16)
51	741.43	1.02	6.48	τ*H*17*C*2*C*1*C*6 (48)

Continua na próxima página

Tabela A.4 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
52	716.42	5.06	8.95	β*O*11*C*12*O*13 (39), τ*H*17*C*2*C*1*C*6 (11)
53	641.24	0.32	0.98	β*C*2*C*3*C*4 (21), τ*C*4*C*7*C*8*C*9 (24)
54	625.97	1.76	0.45	β*C*12*N*14*C*15 (11), τ*C*4*C*7*C*8*C*9 (20)
55	571.39	6.79	1.23	τ*C*2*C*3*C*4*C*5 (42)
56	533.65	0.49	10.29	β*C*2*C*3*C*4 (34)
57	524.01	0.30	8.97	β*C*1*C*2*C*3 (47)
58	475.18	0.55	0.43	τ*C*3*C*2*C*1*C*6 (40), τ*C*3*C*2*C*1*C*6 (17)
59	473.91	85.50	0.19	τ*H*23*N*14*C*12*O*11 (91)
60	452.95	1.39	4.49	β*C*1*C*6*O*11 (13), β*C*3*C*4*C*7 (47)
61	424.91	4.37	0.98	τ*C*4*C*7*C*8*C*9 (65)
62	368.83	23.14	3.06	β*C*12*N*14*C*15 (39)
63	296.41	1.24	0.72	β*C*12*N*14*C*15 (15), β*C*12*O*11*C*6 (11), τ*C*1*C*2*C*3*C*4 (12), τ*C*2*C*3*C*4*C*5 (11)
64	253.88	5.07	0.96	β*C*12*N*14*C*15 (47), τ*C*2*C*3*C*4*C*5 (10)
65	251.28	1.16	1.58	β*C*3*C*4*C*7 (34)

Continua na próxima página

Tabela A.4 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
66	174.82	2.90	0.21	τ*C*5*C*10*C*9*C*8 (61)
67	156.28	2.17	0.96	β*C*12*O*11*C*6 (14), τ*C*2*C*3*C*4*C*5 (13), τ*C*4*C*7*C*8*C*9 (18), τ*C*5*C*10*C*9*C*8 (11), τ*C*3*C*2*C*1*C*6 (17)
68	125.02	6.27	0.51	τ*C*15*N*14*C*12*O*11 (81)
69	83.21	1.85	3.08	β*C*12*O*11*C*6 (33), τ*C*1*C*2*C*3*C*4 (20)
70	47.28	3.53	1.58	τ*H*24*C*15*N*14*C*12 (16), τ*N*14*C*12*O*11*C*6 (68)
71	38.18	2.07	1.25	τ*H*24*C*15*N*14*C*12 (75), N14C12O11C6 (11)
72	23.99	1.52	3.68	τ*C*12*O*11*C*6*C*5 (82)

Tabela A.5: Assinalamentos e PED para o confórmero 29 do Carbaril reotimizado. ν – estiramento (stretching), τ – torção (twistting), β – deformação no plano (bending), π – movimento para fora do plano (out of plane)

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
1	3644.10	38.71	72.70	ν*N*14*H*23 (100)

Continua na próxima página

Tabela A.5 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
2	3214.77	2.54	132.39	$\nu C1H16$ (95)
3	3204.55	9.28	127.33	$\nu C10H22$ (89)
4	3185.82	23.41	325.34	$\nu C2H17$ (91)
5	3184.76	21.49	89.07	$\nu C2H17$ (90)
6	3171.67	12.46	139.63	$\nu C7H19$ (86)
7	3166.63	1.09	46.31	$\nu C2H17$ (88)
8	3160.67	0.38	38.28	$\nu C7H19$ (86)
9	3141.02	2.97	42.19	$\nu C15H24$ (82), $\nu C15H25$ (16)
10	3088.78	26.76	124.25	$\nu C15H25$ (68), $\nu C15H26$ (22)
11	3022.63	66.82	224.62	$\nu C15H25$ (15), $\nu C15H26$ (76)
12	1809.73	339.02	13.32	$\nu O13C12$ (80), $\nu N14C12$ (13)
13	1667.81	1.80	7.50	$\nu C4C7$ (59), $\beta H19C7C8$ (10)
14	1638.03	11.38	0.33	$\nu C2C3$ (30), $\nu C7C8$ (11), $\nu C8C9$ (13)
15	1613.10	2.17	83.89	$\nu C9C10$ (43), $\beta C5C10C9$ (15), $\beta C2C3C4$ (10)

Continua na próxima página

Tabela A.5 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
16	1559.07	223.78	8.55	$\nu N14C12$ (13), $\beta H23N14C15$ (36), $\beta H25C15H26$ (14)
17	1542.24	66.55	9.13	$\nu C3C4$ (17), $\beta H18C3C2$ (19)
18	1506.81	32.28	6.20	$\beta H24C15H26$ (58), $\tau H24C15N14C12$ (10)
19	1494.39	1.50	13.20	$\beta H16C1H2$ (10), $\beta H25C15H26$ (18)
20	1490.03	94.73	17.49	$\beta H25C15H26$ (33)
21	1471.92	21.56	66.92	$\nu N14C15$ (14), $\beta H19C7C8$ (50)
22	1451.40	14.70	4.53	$\beta H24C15H25$ (75)
23	1420.11	85.43	1.66	$\beta H22C10C9$ (49)
24	1398.68	1.24	224.17	$\nu C3C4$ (53), $\beta C5C10C9$ (12)
25	1377.39	0.92	1.67	$\nu C7C8$ (45)
26	1283.06	20.14	4.64	$\beta H22C10C9$ (13)
27	1258.20	10.51	14.61	$\nu C2C3$ (10), $\nu N14C15$ (14), $\beta H16C1C2$ (32)
28	1238.83	3.51	1.76	$\nu C3C4$ (44), $\beta H18C3C2$ (30)

Continua na próxima página

Tabela A.5 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
29	1222.63	518.36	0.32	$\nu N14C12$ (26), $\beta H23N14C15$ (22)
30	1193.85	105.94	1.41	$\nu C8C9$ (13), $\beta H17C2C3$ (55)
31	1182.20	8.18	5.27	$\tau H26C15N14C12$ (36)
32	1177.54	75.35	1.29	$\beta H21C9C10$ (62)
33	1168.74	16.05	7.33	$\beta H19C7C8$ (48)
34	1149.16	35.85	1.84	$\beta H25C15H26$ (11), $\tau H24C15N14C12$ (45), $\tau H25C15N14C12$ (29)
35	1132.89	261.07	10.34	$\nu N14C15$ (51)
36	1089.91	9.03	15.89	$\nu C1C2$ (50), $\beta H19C7C8$ (10)
37	1052.80	7.83	2.13	$\nu N14C15$ (27), $\beta C5C10C9$ (13), $\beta H19C7C8$ (10), $\beta C2C3C4$ (16)
38	1037.20	24.36	19.53	$\nu C8C9$ (26), $\nu C8C9$ (27)
39	998.14	0.02	0.42	$\tau H21C9C10C5$ (72)
40	983.14	0.93	0.27	$\tau H17C2C1C6$ (68)
41	971.52	0.30	1.55	$\tau H16C1C2C3$ (78)
42	939.53	46.12	19.05	$\nu O11C12$ (29)

Continua na próxima página

Tabela A.5 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
43	907.36	6.57	4.40	$\tau H16C1C2C3$ (68)
44	879.64	4.08	2.21	$\beta C2C3C4$ (24), $\beta C2C3C4$ (14), $\tau H19C7C8C9$ (25)
45	869.86	2.57	0.99	$\beta C2C3C4$ (13), $\tau H19C7C8C9$ (43)
46	808.23	30.29	1.20	$\tau H17C2C1C6$ (16), $\tau H19C7C8C9$ (14), $\tau H19C7C8C9$ (10), $\tau C1C2C3C4$ (12)
47	803.33	9.55	1.64	$\beta C2C1C6$ (17), $\beta C1C2C3$ (30)
48	786.73	69.26	1.34	$\tau H19C7C8C9$ (57)
49	767.63	8.24	2.09	$\pi O13N14O11C12$ (71)
50	750.74	10.33	14.70	$\pi O13N14O11C12$ (17)
51	741.27	0.52	5.78	$\tau H17C2C1C6$ (58)
52	715.81	3.69	8.21	$\beta O11C12O13$ (34)
53	641.52	1.64	1.18	$\tau C6C1C2C3$ (15), $\pi C3C5C7C4$ (11)
54	626.15	2.84	0.44	$\tau C6C1C2C3$ (14)
55	571.73	5.60	1.23	$\tau C2C3C4C5$ (50), $\tau H17C2C1C6$ (10)

Continua na próxima página

Tabela A.5 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
56	533.37	0.41	10.29	ν*C*9*C*10 (10), β*C*2*C*3*C*4 (36), β*C*1*C*2*C*3 (10)
57	524.11	1.14	9.00	ν*C*4*C*7 (14), β*C*1*C*2*C*3 (47)
58	475.26	1.75	0.67	π*C*2*C*3*C*4*C*5 (10), τ*C*7*C*8*C*9*C*10 (36)
59	471.46	87.14	1.35	τ*H*23*N*14*C*12*O*11 (86)
60	451.64	6.63	3.54	β*C*3*C*4*C*7 (44)
61	424.86	3.88	1.01	τ*C*4*C*7*C*8*C*9 (66)
62	368.55	23.44	2.80	β*C*2*C*1*C*6 (16), β*C*1*C*6*O*11 (32)
63	296.40	2.51	0.78	β*N*14*C*12*O*11 (20), β*C*12*O*11*C*6 (10), τ*C*6*C*1*C*2*C*3 (10)
64	252.54	4.28	0.80	β*N*14*C*12*O*11 (41)
65	249.57	0.32	1.37	β*C*3*C*4*C*7 (37), β*C*12*O*11*C*6 (10)
66	175.29	3.08	0.22	τ*C*3*C*5*C*7*C*4 (68)
67	155.71	2.05	0.92	β*C*12*O*11*C*6 (12), τ*C*2*C*3*C*4*C*5 (45), τ*C*6*C*1*C*2*C*3 (10)
68	129.01	6.11	0.62	τ*C*15*N*14*C*12*O*11 (73)

Continua na próxima página

Tabela A.5 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
69	83.32	2.01	3.16	$\beta C12O11C6$ (29), $\tau C1C2C3C4$ (35)
70	49.25	1.28	1.20	$\tau H24C15N14C12$ (17), $\tau N14C12O11C6$ (33), $\tau H25C15N14C12$ (12), $\tau H26C15N14C12$ (15), $\tau C15N14C12O11$ (11)
71	42.19	4.91	1.50	$\tau H24C15N14C12$ (17), $\tau N14C12O11C6$ (53), $\tau H26C15N14C12$ (10)
72	27.58	1.18	4.20	$\tau C12O11C6C5$ (85)

Tabela A.6: Assinalamentos e PED para o confórmero 37 do Carbaril reotimizado. ν – estiramento (stretching), τ – torção (twistting), β – deformação no plano (bending), π – movimento para fora do plano (out of plane)

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
1	3642.23	39.87	73.47	$\nu N14H23$ (100)
2	3213.41	2.80	136.34	$\nu C1H16$ (94)
3	3204.46	8.95	126.33	$\nu C10H22$ (89)
4	3185.77	23.30	321.61	$\nu C2H17$ (89)

Continua na próxima página

Tabela A.6 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
5	3184.70	21.46	90.41	$\nu C2H17$ (89)
6	3171.71	12.61	138.82	$\nu C7H19$ (85)
7	3166.52	1.08	47.76	$\nu C2H17$ 88
8	3160.60	0.40	38.00	$\nu C7H19$ (85)
9	3142.50	1.99	37.78	$\nu C15H24$ (86), $\nu C15H25$ (12)
10	3084.98	25.68	111.49	$\nu C15H25$ (88)
11	3023.12	72.93	255.90	$\nu C15H25$ (82)
12	1810.23	342.36	13.23	$\nu O13C12$ (78), $\nu N14C12$ (12)
13	1667.86	1.76	7.50	$\nu C4C7$ (58)
14	1638.11	11.17	0.33	$\nu C7C8$ 42
15	1613.18	1.80	81.10	$\nu C1C2$ (53), $\beta C5C10C9$ (13)
16	1561.37	233.66	9.91	$\nu N14C12$ (14), $\beta H23N14C15$ (37), $\beta H24C15H25$ (11)
17	1542.49	54.81	8.69	$\nu C3C4$ (14), $\beta H17C2C3$ (19)
18	1504.72	27.93	6.15	$\beta H24C15H25$ (56), $\tau H25C15N14C12$ (18)

Continua na próxima página

Tabela A.6 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
19	1495.77	9.82	23.52	$\nu C1C2$ (10), $\beta H25C15H26$ (39), $\tau H24C15N14C12$ (12)
20	1491.22	88.81	7.98	$\nu C1C2$ (19), $\beta H22C10H9$ (13), $\beta H25C15H26$ (20)
21	1471.86	20.34	68.04	$\beta H19C7C8$ (54)
22	1451.60	17.05	4.18	$\beta H24C15H25$ (84)
23	1420.00	83.51	1.48	$\beta H16C1C2$ (11), $\beta H22C10H9$ (40)
24	1398.66	1.07	222.60	$\nu C4C7$ (63), $\beta C5C10C9$ (12)
25	1377.27	0.84	1.61	$\nu C7C8$ (51)
26	1283.15	19.97	4.48	$\beta H22C10C9$ (16)
27	1258.07	10.40	14.67	$\nu C1C2$ (16), $\nu N14C15$ (12), $\beta H16C1C2$ (29)
28	1238.80	2.91	1.55	$\nu C3C4$ (50), $\beta H17C2C3$ (24)
29	1221.62	508.29	0.72	$\nu N14C12$ (27), $\beta H23N14C15$ (22), $\nu O11C12$ (13)
30	1193.39	100.37	1.38	$\beta H17C2C3$ (52)

Continua na próxima página

Tabela A.6 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
31	1180.69	6.81	4.07	$\tau H25C15N14C12$ (44)
32	1177.17	96.08	1.89	$\beta H21C9C10$ (48), $\beta H24C15H25$ (12)
33	1168.61	19.60	7.36	$\nu C1C2$ (15), $\beta H19C7C8$ (50)
34	1149.60	29.71	1.66	$\beta H25C15H26$ (23), $\tau H24C15N14C12$ (66)
35	1132.87	266.93	10.51	$\nu N14C15$ (38)
36	1089.65	7.79	15.58	$\nu C2C3$ (53)
37	1052.64	7.63	2.70	$\nu O11C6$ (24), $\beta C5C10C9$ (12), $\beta H19C7C8$ (14)
38	1037.07	25.69	18.88	$\nu C8C9$ (55)
39	998.68	0.02	0.41	$\tau H21C9C10C5$ (70)
40	983.53	0.91	0.27	$\tau H17C2C1C6$ (76), $\tau C6C1C2C3$ (10)
41	971.98	0.26	1.58	$\tau H20C8C9C10$ (73)
42	940.08	44.59	19.56	$\nu O11C12$ (30)
43	907.39	6.68	4.31	$\tau H16C1C2C3$ (70)
44	880.30	4.53	2.18	$\beta C2C3C4$ (28), $\tau H22C10C9C8$ (21)
45	870.33	2.26	0.86	$\beta C2C3C4$ (16), $\tau H22C10C9C8$ (42)

Continua na próxima página

Tabela A.6 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
46	808.54	30.97	0.98	$\tau H17C2C1C6$ (16), $\tau H22C10C9C8$ (15), $\tau C1C2C3C4$ (12)
47	803.42	8.53	1.55	$\beta C1C2C3$ (45)
48	786.55	69.98	1.23	$\tau H19C7C8C9$ (63)
49	765.18	6.09	3.89	$\pi O13N14O11C12$ (76)
50	751.26	9.02	12.12	$\tau C5C10C9C8$ (10), $\pi O13N14O11C12$ (16)
51	741.52	1.00	6.42	$\tau H17C2C1C6$ (54)
52	716.44	5.06	8.98	$\beta O11C12O13$ (27), $\tau H17C2C1C6$ (11)
53	641.18	0.33	0.98	$\beta C8C9C10$ (12), $\tau C6C1C2C3$ (13), $\tau C5C10C9C8$ (13)
54	625.96	1.76	0.45	$\beta C8C9C10$ (16), $\tau C6C1C2C3$ (13), $\tau C5C10C9C8$ (10)
55	571.35	6.78	1.23	$\tau C7C8C9C10$ (10), $\tau C1C2C3C4$ (36), $\pi O11C1C5C6$ (14)
56	533.61	0.49	10.29	$\beta C2C3C4$ (39)
57	524.00	0.29	8.96	$\beta C4C7C8$ (52)

Continua na próxima página

Tabela A.6 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
58	475.12	0.74	0.43	τ*C*7*C*8*C*9*C*10 (38), τ*H*17*C*2*C*1*C*6 (12)
59	474.06	85.35	0.19	τ*H*23*N*14*C*12*O*11 (91)
60	452.90	1.37	4.49	β*C*3*C*4*C*7 (41)
61	424.81	4.37	0.98	τ*C*4*C*7*C*8*C*9 (64), τ*H*20*C*8*C*9*C*10 (10)
62	368.83	23.14	3.06	β*C*12*N*14*C*15 (53)
63	296.34	1.25	0.72	β*C*12*O*11*C*6 (11), β*C*1*C*6*O*11 (27), τ*C*6*C*1*C*2*C*3 (11)
64	253.89	5.14	0.97	β*C*12*N*14*C*15 (10), β*N*14*C*12*O*11 (29)
65	251.24	1.10	1.57	β*C*3*C*4*C*7 (32)
66	174.67	2.89	0.21	τ*C*2*C*3*C*4*C*5 (69), τ*C*7*C*8*C*9*C*10 (12)
67	156.25	2.17	0.96	β*C*12*O*11*C*6 (12), τ*C*7*C*8*C*9*C*10 (45)
68	125.01	6.28	0.51	τ*C*15*N*14*C*12*O*11 (80)
69	83.19	1.85	3.09	β*C*12*O*11*C*6 (32), π*O*11*C*1*C*5*C*6 (32)
70	47.24	3.52	1.57	τ*H*26*C*15*N*14*C*12 (17), τ*N*14*C*12*O*11*C*6 (68)

Continua na próxima página

Tabela A.6 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
71	38.16	2.05	1.25	$\tau H26C15N14C12$ (74), $\tau N14C12O11C6$ (11)
72	23.72	1.56	3.67	$\tau C12O11C6C5$ (85)

Tabela A.7: Assinalamentos e PED para o confórmero 45 do Carbaril reotimizado. ν – estiramento (stretching), τ – torção (twistting), β – deformação no plano (bending), π – movimento para fora do plano (out of plane)

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
Modo	Freq. (cm-1)a	IRb	Ramanc	Assinalamento/PEDd
1	3642.79	39.70	73.96	$\nu N14H23$ (100)
2	3212.86	3.00	139.34	$\nu C1H16$ (94)
3	3204.48	9.12	126.20	$\nu C10H22$ (89)
4	3186.04	23.78	314.83	$\nu C2H17$ (87)
5	3184.93	21.12	96.44	$\nu C2H17$ (86)
6	3171.70	12.39	139.25	$\nu C7H19$ (86)
7	3166.99	1.12	44.55	$\nu C2H17$ (89)
8	3160.96	0.39	39.88	$\nu C7H19$ (87)
9	3144.14	0.97	33.76	$\nu C15H24$ (90), $\nu C15H25$ (10)
10	3077.47	26.73	115.78	$\nu C15H25$ (99)

Continua na próxima página

Tabela A.7 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
11	3026.64	75.24	265.22	ν*C*15*H*25 (89), ν*C*15*H*24 (10)
12	1810.76	345.87	12.87	ν*O*13*C*12 (78), ν*N*14*C*12 (12)
13	1668.13	1.75	7.47	ν*C*2*C*3 (49)
14	1638.19	10.85	0.37	ν*C*7*C*8 (58), β*H*19*C*7*C*8 (11)
15	1613.17	1.34	79.78	ν*C*1*C*2 (48), β*C*5*C*10*C*9 (11)
16	1564.06	235.15	11.93	ν*N*14*C*12 (13), β*H*23*N*14*C*15 (37), β*H*26*C*15*H*25 (20)
17	1542.72	46.00	8.80	ν*C*3*C*4 (14), β*H*19*C*7*C*8 (10), β*H*22*C*10*C*9 (15)
18	1501.51	13.18	8.23	β*H*24*C*15*H*25 (64), τ*H*24*C*15*N*14*C*12 (26)
19	1499.08	41.83	17.42	β*H*26*C*15*H*25 (39), τ*H*26*C*15*N*14*C*12 (11)
20	1491.95	77.37	11.40	ν*C*2*C*3 (22), β*H*18*C*3*H*2 (28)
21	1471.86	18.25	68.80	β*H*19*C*7*C*8 (50)
22	1452.28	18.22	3.89	β*H*24*C*15*H*25 (80)

Continua na próxima página

Tabela A.7 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
23	1419.99	81.16	1.36	β*H*22*C*10*H*9 (47)
24	1398.55	0.95	220.79	ν*C*2*C*3 (44), β*C*5*C*10*C*9 (15)
25	1377.04	0.83	1.58	ν*C*7*C*8 (50)
26	1282.82	20.71	4.57	ν*N*14*C*15 (10), β*H*22*C*10*C*9 (11), β*H*19*C*7*C*8 (17)
27	1258.08	12.93	14.89	ν*N*14*C*15 (11), β*H*16*C*1*C*2 (21), β*H*18*C*3*H*2 (12)
28	1238.82	2.19	1.60	ν*C*3*C*4 (46), β*H*18*C*3*H*2 (19)
29	1220.21	474.29	0.96	ν*N*14*C*12 (28), β*H*23*N*14*C*15 (25), ν*O*11*C*12 (11)
30	1193.36	93.75	1.34	ν*N*14*C*15 (10), β*H*17*C*2*C*3 (47)
31	1179.33	4.77	2.13	β*H*21*C*9*C*10 (44), τ*H*26*C*15*N*14*C*12 (12)
32	1174.28	138.83	4.06	β*H*21*C*9*C*10 (19), β*O*11*C*12*O*13 (10), τ*H*26*C*15*N*14*C*12 (29)

Continua na próxima página

Tabela A.7 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
33	1168.13	42.33	6.81	ν*C*2*C*3 (24), β*H*19*C*7*C*8 (36)
34	1151.70	3.00	1.08	β*H*24*C*15*H*25 (27), τ*H*24*C*15*N*14*C*12 (65)
35	1132.78	273.46	11.18	ν*N*14*C*15 (35)
36	1089.85	8.26	15.76	ν*C*1*C*2 (46), β*H*16*C*1*C*2 (12)
37	1052.88	7.58	2.50	ν*O*11*C*6 (23), β*C*5*C*10*C*9 (12), β*C*1*C*6*C*11 (10)
38	1036.90	24.93	19.01	ν*C*8*C*9 (53)
39	998.13	0.02	0.41	τ*H*21*C*9*C*10*C*5 (70)
40	983.33	1.16	0.22	τ*H*17*C*2*C*1*C*6 (74)
41	972.02	0.23	1.66	τ*H*16*C*1*C*2*C*3 (77), π*C*3*C*5*C*7*C*4 (14)
42	940.69	40.69	19.96	ν*N*14*C*12 (10), ν*O*11*C*12 (32)
43	908.57	6.71	4.71	τ*H*16*C*1*C*2*C*3 (69)
44	880.84	4.44	2.13	β*C*10*C*9*C*8 (18), τ*H*19*C*7*C*8*C*9 (27)
45	870.72	1.93	0.87	β*C*10*C*9*C*8 (10), τ*H*19*C*7*C*8*C*9 (43)

Continua na próxima página

Tabela A.7 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
46	808.78	28.58	1.02	τ*H*18*C*3*C*2*C*1 (16), τ*H*16*C*1*C*2*C*3 (11), τ*H*19*C*7*C*8*C*9 (12), τ*C*2*C*3*C*4*C*5 (25)
47	803.50	7.97	1.50	β*C*7*C*8*C*9 (49)
48	786.58	71.64	1.22	τ*H*16*C*1*C*2*C*3 (60)
49	765.22	6.48	3.38	π*O*13*N*14*O*11*C*12 (75)
50	751.15	8.75	12.43	π*O*13*N*14*O*11*C*12 (16)
51	741.61	1.08	7.10	τ*H*18*C*3*C*2*C*1 (51)
52	715.68	4.74	9.00	β*O*11*C*12*O*13 (33)
53	641.00	0.48	0.92	β*O*11*C*12*O*13 (14), τ*C*3*C*2*C*1*C*6 (21), τ*C*1*C*2*C*3*C*4 (13)
54	626.01	1.98	0.43	β*C*2*C*3*C*4 (15), τ*C*3*C*2*C*1*C*6 (18), τ*C*1*C*2*C*3*C*4 (12)
55	571.84	6.38	1.23	τ*C*2*C*3*C*4*C*5 (60)
56	534.23	0.47	10.21	ν*C*1*C*2 (11), β*C*2*C*3*C*4 (28), β*C*1*C*2*C*3 (21)
57	524.05	0.34	9.04	β*C*1*C*2*C*3 (61)
58	483.72	89.31	0.51	τ*H*23*N*14*C*12*O*11 (94)

Continua na próxima página

Tabela A.7 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
59	475.04	0.16	0.42	τ*H*21*C*9*C*10*C*5 (10), πC3C5C7C4 (17), τ*C*3*C*2*C*1*C*6 (48)
60	453.39	1.90	4.23	β*C*3*C*4*C*7 (49)
61	426.03	4.16	0.96	π*C*3*C*5*C*7*C*4 (73)
62	371.66	24.11	3.07	β*C*12*N*14*C*15 (48), β*C*1*C*6*C*11 (13)
63	297.69	1.41	0.68	β*C*12*N*14*C*15 (16), β*C*1*C*6*O*11 (13), β*C*12*O*11*C*6 (10), π*C*3*C*5*C*7*C*4 (10)
64	255.26	2.71	0.90	β*C*12*N*14*C*15 (39), π*C*3*C*5*C*7*C*4 (11), τ*C*2*C*3*C*4*C*5 (16)
65	251.93	2.38	1.50	β*C*3*C*4*C*7 (43)
66	175.77	2.97	0.21	τ*C*2*C*3*C*4*C*5 (67), π*C*3*C*5*C*7*C*4 (17)
67	156.48	2.16	0.97	β*C*12*O*11*C*6 (17), τ*C*3*C*2*C*1*C*6 (21), π*C*3*C*5*C*7*C*4 (13), τ*C*1*C*2*C*3*C*4 (27)
68	128.00	5.43	0.53	τ*C*15*N*14*C*12*O*11 (85)

Continua na próxima página

Tabela A.7 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
69	82.70	1.93	3.13	$\beta C12O11C6$ (30), $\tau C2C3C4C5$ (20), $\tau C1C2C3C4$ (16)
70	47.23	5.35	1.89	$\tau N14C12O11C6$ (83)
71	38.80	1.51	0.68	$\tau H24C15N14C12$ (91)
72	28.11	0.50	4.00	$\tau C12O11C6C5$ (79)

Tabela A.8: Assinalamentos e PED para o confórmero 45 do Carbaril reotimizado. ν – estiramento (stretching), τ – torção (twistting), β – deformação no plano (bending), π – movimento para fora do plano (out of plane)

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
1	3642.86	39.71	73.98	$\nu N14H23$ (100)
2	3212.83	3.01	139.48	$\nu C1H16$ (94)
3	3204.47	9.12	126.22	$\nu C10H22$ (89)
4	3186.05	23.78	315.05	$\nu C2H17$ (87)
5	3184.94	21.11	96.06	$\nu C2H17$ (86)
6	3171.70	12.39	139.31	$\nu C7H19$ (86)
7	3167.00	1.12	44.52	$\nu C2H17$ (89)
8	3160.96	0.39	39.86	$\nu C7H19$ (87)
9	3144.12	0.98	33.79	$\nu C15H24$ (90), $\nu C15H25$ (10)

Continua na próxima página

Tabela A.8 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
10	3077.54	26.70	115.59	$\nu C15H25$ (99)
11	3026.57	75.24	265.29	$\nu C15H25$ (89), $\nu C15H24$ (10)
12	1810.75	345.87	12.86	$\nu O13C12$ (78), $\nu N14C12$ (12)
13	1668.12	1.75	7.47	$\nu C1C6$ (58)
14	1638.18	10.84	0.37	$\tau C7C8$ (57), $\beta H19C7C8$ (12)
15	1613.17	1.33	79.73	$\nu C1C2$ (49), $\beta C5C10C9$ (11)
16	1564.08	235.43	11.93	$\nu N14C12$ (14), $\beta H23N14C15$ (38), $\beta H26C15H25$ (20)
17	1542.70	45.89	8.77	$\nu C3C4$ (16), $\beta H18C3C2$ (13)
18	1501.60	14.34	8.15	$\beta H24C15H26$ (62), $\tau H24C15N14C12$ (26)
19	1499.02	40.73	17.59	$\beta H24C15H26$ (10), $\beta H26C15H25$ (39), $\tau H26C15N14C12$ (12)
20	1491.94	77.09	11.32	$\nu C5C10$ (26), $\beta H22C10H9$ (17)
21	1471.85	18.20	68.77	$\beta H22C10C9$ (46)

Continua na próxima página

Tabela A.8 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
22	1452.30	18.21	3.89	β*H*24*C*15*H*25 (80)
23	1419.97	81.06	1.36	β*H*16*C*1*H*2 (12), β*H*18*C*3*C*2 (43)
24	1398.54	0.94	220.75	ν*C*2*C*3 (11), ν*C*2*C*3 (45), β*C*5*C*10*C*9 (16)
25	1377.03	0.83	1.58	ν*C*7*C*8 (51)
26	1282.81	20.68	4.57	ν*N*14*C*15 (10), β*H*22*C*10*C*9 (29)
27	1258.11	12.80	14.87	β*H*22*C*10*C*9 (18), β*H*16*C*1*C*2 (18)
28	1238.79	2.21	1.59	ν*C*3*C*4 (46), β*H*18*C*3*H*2 (12)
29	1220.27	474.98	0.95	ν*N*14*C*12 (29), β*H*23*N*14*C*15 (26), ν*O*11*C*12 (11)
30	1193.35	93.60	1.35	ν*N*14*C*15 (10), β*H*17*C*2*C*3 (52)
31	1179.33	4.57	2.16	β*H*21*C*9*C*10 (41), τ*H*26*C*15*N*14*C*12 (12)
32	1174.34	138.77	4.01	β*H*21*C*9*C*10 (18), τ*H*26*C*15*N*14*C*12 (29)

Continua na próxima página

Tabela A.8 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
33	1168.12	41.43	6.83	ν*C*1*C*6 (16), β*H*19*C*7*C*8 (37)
34	1151.66	3.54	1.09	β*H*24*C*15*H*26 (26), τ*H*24*C*15*N*14*C*12 (65)
35	1132.77	273.39	11.18	ν*N*14*C*15 (35)
36	1089.85	8.23	15.76	ν*C*1*C*2 (48), β*H*16*C*1*C*2 (11)
37	1052.86	7.62	2.50	ν*N*14*C*15 (21), β*H*22*C*10*C*9 (12), β*C*5*C*10*C*9 (12), β*C*1*C*6*O*11 (11)
38	1036.89	24.94	19.00	ν*C*8*C*9 (52)
39	998.22	0.02	0.41	τ*H*21*C*9*C*10*C*5 (73), τ*C*7*C*8*C*9*C*10 (10)
40	983.44	1.16	0.21	τ*H*17*C*2*C*1*C*6 (71)
41	972.11	0.23	1.66	τ*H*16*C*1*C*2*C*3 (79)
42	940.71	40.75	19.95	ν*N*14*C*12 10, ν*O*11*C*12 (32)
43	908.63	6.73	4.71	τ*H*16*C*1*C*2*C*3 (69)
44	880.88	4.42	2.13	β*C*10*C*9*C*8 (18), τ*H*19*C*7*C*8*C*9 (27)
45	870.76	1.94	0.88	β*C*10*C*9*C*8 (10), τ*H*19*C*7*C*8*C*9 (43)

Continua na próxima página

Tabela A.8 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
46	808.85	28.79	1.01	τ*H*18*C*3*C*2*C*1 (18), τ*H*21*C*9*C*10*C*5 (12), τ*H*19*C*7*C*8*C*9 (13), π*O*11*C*1*C*5*C*6 (13)
47	803.48	7.90	1.51	β*C*7*C*8*C*9 (47)
48	786.66	71.50	1.21	τ*H*21*C*9*C*10*C*5 (59)
49	765.19	6.48	3.39	π*O*13*N*14*O*11*C*12 (75)
50	751.16	8.70	12.36	π*O*13*N*14*O*11*C*12 (16)
51	741.69	1.10	7.15	τ*H*18*C*3*C*2*C*1 (51)
52	715.70	4.77	9.01	β*O*11*C*12*O*13 (33)
53	641.01	0.47	0.92	β*O*11*C*12*O*13 (15), π*C*3*C*5*C*7*C*4 (16), τ*C*7*C*8*C*9*C*10 (11)
54	625.99	1.97	0.43	β*C*2*C*3*C*4 (12), π*C*3*C*5*C*7*C*4 (14), τ*C*7*C*8*C*9*C*10 (10)
55	571.89	6.39	1.22	τ*C*2*C*3*C*4*C*5 (43)
56	534.25	0.47	10.21	ν*C*1*C*2 (11), β*C*2*C*3*C*4 (28), β*C*1*C*2*C*3 (20)
57	524.02	0.33	9.04	β*C*1*C*2*C*3 (61)
58	484.01	89.29	0.50	τ*H*23*N*14*C*12*O*11 (94)

Continua na próxima página

Tabela A.8 – *Continuação da página anterior*

Modo	**Freq.**(cm^{-1})	**IR**	**RAMAN**	**Assinalamento (PED)**
59	475.03	0.15	0.43	τ*C*1*C*2*C*3*C*4 (25), τ*C*7*C*8*C*9*C*10 (54)
60	453.41	1.86	4.23	β*C*3*C*4*C*7 (48)
61	426.08	4.16	0.96	τ*C*4*C*7*C*8*C*9 (68)
62	371.66	24.09	3.07	β*C*12*N*14*C*15 (50)
63	297.67	1.40	0.68	β*C*12*N*14*C*15 (15), β*C*1*C*6*O*11 (13), β*C*12*O*11*C*6 (10)
64	255.27	2.69	0.90	β*C*12*N*14*C*15 (40), π*C*3*C*5*C*7*C*4 (10), π*O*11*C*1*C*5*C*6 (16)
65	251.94	2.41	1.50	β*C*3*C*4*C*7 (42)
66	175.81	2.97	0.21	π*C*3*C*5*C*7*C*4 (82)
67	156.48	2.16	0.97	β*C*12*O*11*C*6 (18), π*C*3*C*5*C*7*C*4 (13), τ*C*1*C*2*C*3*C*4 (17), τ*C*7*C*8*C*9*C*10 (20)
68	128.00	5.43	0.53	τ*C*15*N*14*C*12*O*11 (85)
69	82.67	1.93	3.13	β*C*12*O*11*C*6 (30), π*O*11*C*1*C*5*C*6 (27)
70	47.25	5.36	1.89	τ*N*14*C*12*O*11*C*6 (82)
71	38.99	1.49	0.69	τ*H*24*C*15*N*14*C*12 (90)
72	28.02	0.49	4.00	τ*C*12*O*11*C*6*C*5 (79)