

Modelagem Molecular e Desenvolvimento de Produtos a partir da Glicerina

Alexandre dos Santos Machado¹ (PG)*, Jailson Bittencourt de Andrade² (PQ), Nubia Moura Ribeiro³ (PQ), Rogério Conceição Rodrigues¹ (PQ), Manuela Sousa da Conceição¹ (IC), Renan Ribeiro Freitas¹ (IC)

* alexandremac@hotmail.com

¹ SENAI-CETIND. Av. Luiz Tarquínio Pontes, Aracuí, Lauro de Freitas-BA;

² UFBA. Rua Barão de Geremoabo, Ondina, Salvador-BA;

³ CEFET/BA. Rua Emidio dos Santos, s/n Barbalho, Salvador-BA.

Palavras Chave: Glicerina, Cetalização, Modelagem molecular.

Introdução

No Brasil, a principal rota de produção de biodiesel é a transesterificação, que gera 10% de glicerina. A busca por produtos de alto valor agregado a partir desta molécula é intensa. Neste sentido, este trabalho visa a geração um produto vindouro da glicerina e apresenta o planejamento reacional realizado através de cálculos de modelagem molecular. A reação estudada foi a cetalização da ciclohexanona com glicerina. A modelagem molecular teve como objetivo fornecer dados para a busca de analogias entre a energia calculada para os isômeros produzidos na reação e os valores encontrados para a distribuição desses isômeros formados na reação em bancada.

Resultados e Discussão

A reação proposta no estudo é a formação dos cetais 2,2-Dimetil-[1,3]dioxolan-4-il)-metanol (**1**); 2,2-Dimetil-[1,3]dioxan-5-ol)-metanol (**2**).

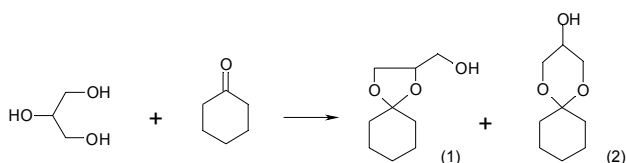


Figura 01. Reação de formação dos cetais

O estudo de modelagem molecular foi realizado utilizando os métodos, disponíveis no programa *Spartan`06* (Copyright © 1991-2007 by Wavefunction Inc.).

- Em nível ab initio - Método: RB3LYP (SCF), com conjunto de bases: 6-31G**;

- Em nível semi-empírico - Modelo: RHF/AM1;

- Em nível de mecânica molecular - Método: MMFF94;

Os conformeros de mais baixa energia de cada isômero foram obtidos por cálculos de mecânica molecular (MMFF94). A partir destas conformações, foram realizados cálculos de otimização de geometria para cada uma das moléculas utilizando os métodos ab initio, que forneceram dados de energia total, e métodos semi-empíricos, que

forneceram dados de calor de formação. Foram obtido os dados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Energia dos isômeros obtidas por cálculos semi-empíricos e ab initio

Estrutura	Calor de formação	Energia total
1	-635.033 kJ/mol	-461.5349422 hartrees*
2	-633.714 kJ/mol	-461.5349008 hartrees*

* Obs: 1 hartree = 2625 kJ/mol).

A diferença da energia total dos isômeros foi de 0,0044671 hartrees ou 11,73 kJ/mol, e a diferença do calor de formação dos isômeros foi de 9,234kJ/mol. Assim, a diferença de energia total e a de calor de formação indicam a tendência de formação de (**1**), cetal 1,4-Dioxa-spiro[4,5]dec-2-il)-metanol, preferencialmente à formação de (**2**), cetal 1,2-Dioxa-spiro[5,5]undecan-3-ol.

A partir dos experimentos realizados em bancada, verificou-se, por CG-EM, que há formação preferencial de um dos isômeros, no caso o cetal dioxolano. Estes dados são também confirmados por relatos da literatura [1,2].

Conclusões

A comparação entre os resultados teóricos e os experimentais revela significativa correlação entre os dados de energia obtidos por cálculos e os resultados experimentais relativos à distribuição dos isômeros formados nas reações da glicerina com ciclohexanona. Ressalta-se que os dados de cálculos considerem as moléculas em fase gasosa.

Agradecimentos



¹ Deutsch, J.; Martin, A.; Lieske, H.; *Journal of Catalysis* **2007**, 245, 428-435.

² Kawakami, Y.; Asai, T.; Umeyama, K.; Yamashita, Y.; *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 3581-3585.