

Modelos de aglomerados para o estudo da reação de esterificação em ZSM-5.

Carla Caroline Vieira de Medeiros (IC)*, João Batista Lopes Martins (PQ) ccvmedeiros@yahoo.com.br

UnB, IQ, Laboratório de Química Computacional, CP 4478, Brasília, DF, 70904-970.

Palavras Chave: ZSM-5, esterificação, PM3.

Introdução

Reações de esterificação têm grande aplicação na indústria química. A utilização de catalisadores de fase heterogênea tem se mostrado bastante eficiente frente aos catalisadores convencionais comumente utilizados¹, como o ácido sulfúrico, pois apresentam inúmeras vantagens² – desde a facilidade de separação dos produtos até questões de cunho ecológico.

Estudos teóricos são uma importante ferramenta no desenvolvimento desses catalisadores. O estudo computacional da reação de esterificação em zeólita H-ZSM-5 consiste na simulação das etapas da reação em determinada cavidade de sua estrutura. Por tratar-se de um estudo de mecanismo de reação em uma estrutura periódica, pode-se fazer uso de modelos de aglomerados (*cluster*). Os cálculos de modelagem molecular demandam tempo considerável, mesmo quando se utiliza um método semi-empírico. Desta forma, a busca de um aglomerado, com número mínimo de tetraedros (representativo da estrutura da H-ZSM-5), foi a motivação do presente trabalho. Neste sentido, o método semi-empírico PM3 foi utilizado para o estudo de uma reação modelo de esterificação, entre ácido acético e etanol.

Resultados e Discussão

Foram utilizados modelos de H-ZSM-5 com números crescentes de átomos, partindo de um tetraedro T4 até T86, limitado pela capacidade computacional. Nas cavidades destes modelos foram realizados cálculos da reação de esterificação, otimizando os intermediários formados nas etapas de reação entre etanol e ácido acético, de acordo com as propostas de Eley-Rideal (ER) e de mecanismo conhecido da literatura^{3,4}. O programa CAChe 7.5 foi utilizado para a realização dos cálculos semi-empíricos com o método PM3. Foram traçados os perfis de energia da reação para diversos tetraedros. O tetraedro que apresentou maior correlação com o T86 (Figura 1) encontra-se na Figura 2.

A energia de reação citada na literatura é de $-6,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ⁴. Os aglomerados de (T17+2) e (T86+2) apresentaram energias de reação de aproximadamente $-2,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $-9,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$, respectivamente, comparáveis ao valor experimental. Estudos experimentais de cinética mostram uma energia de ativação de $11,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ⁵. Isto sugere que, o aglomerado de (T17+2) é representativo das cavidades da zeólita e poderá ser

utilizado no estudo de outras reações nesta cavidade.

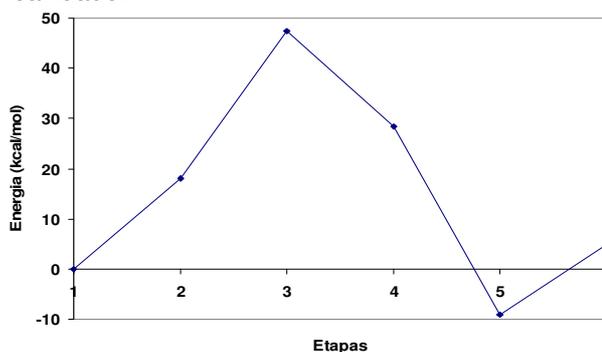


Figura 1. Perfil de energia para as etapas de esterificação em (T86+2).

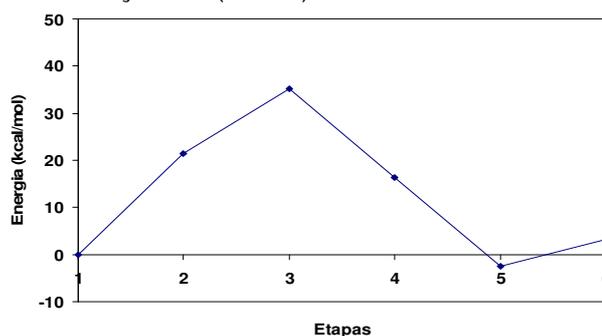


Figura 2. Perfil de energia para as etapas de esterificação em (T17+2).

Conclusões

As etapas de reação do aglomerado T17 apresentam melhor correlação com a maior estrutura calculada. Portanto apresenta uma melhor relação de eficiência/precisão computacional, comparado com o T86. O estudo sugere que esse modelo de aglomerado com 17 unidades de tetraedros seja suficiente para o estudo das etapas de reações nesta cavidade.

Agradecimentos

Agradecimentos: Finatec, UnB, CNPq, FAPDF.

¹ Chung, K. H., Park, B. G., *J. Ind. Eng. Chem.* 15 (2009) 388-392

² B. Rabindran Jermy, A. Pandurangan. *Journ. of Mol. Catal. A: Chem.* 237 (2005) 146-154.

³ Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P.; *Organic Chemistry*, Nova Iorque: Oxford University Press, (2001) 288 – 290.

⁴ Koster et al. *Journal of Catalysis*, 204, (2001) 333-338

⁵ http://www.cpi.umist.ac.uk/Intint/NonConf_Del/22.pdf, acessado em 14 de janeiro de 2010.