

## Estudo teórico *ab initio* DFT da reação de esterificação da glicerina com anidrido acético.

Rapher D. M. Santos<sup>1\*</sup> (IC), Augusto C. Huppes da Silva<sup>1</sup> (PG), Sebastião C. da Silva<sup>1</sup> (PQ).

\*dms.rapher@gmail.com

Laboratório de Físico-Química, Departamento de Química da Universidade Federal de Mato Grosso – UFMT, Av. Fernando Corrêa da Costa s/n, Coxipó, Cuiabá – MT, CEP:78090-600

Palavras Chave: glicerina, esterificação, cálculo DFT, modelagem molecular.

### Introdução

Com a crescente produção de biodiesel como combustível renovável, há também a produção do seu principal co-produto, a glicerina. Atualmente há vários estudos envolvidos utilizando a glicerina como principal base para formação de compostos os quais são atrativos para o mercado. A mono, di e triacetina são produtos da reação de esterificação da glicerina com ácido acético ou anidrido acético. Estas possuem grandes aplicações industriais, sendo a última utilizada como aditivo de combustível<sup>1</sup>. O objetivo principal deste trabalho foi determinar, através de cálculos *ab initio* DFT, a cinética da reação de esterificação da glicerina com o uso de anidrido acético.

### Resultados e Discussão

Os cálculos computacionais foram realizados com o programa Gaussian03<sup>2</sup> utilizando o método *ab initio* da Teoria da Densidade Funcional (DFT) com a aproximação de Becke (Funcional híbrido – B3LYP)<sup>3</sup> para energia de correlação de troca e funções de base 6-31+G(d,p)<sup>4</sup>. Inicialmente as estruturas dos reagentes foram otimizadas, levando o sistema a um mínimo de energia. Em seguida, efetuou-se a aproximação do carbono carbonílico do anidrido acético com um oxigênio da glicerina, gerando uma superfície de energia potencial (PES) para a formação do produto (monoacetina). A partir desta PES foram otimizadas as geometrias de reagentes, produtos e estado de transição (TS). Uma vez otimizada a estrutura do TS, realizou-se o cálculo de coordenada intrínseca de reação (IRC) a partir do qual se determinou a energia de ativação ( $E_a$ ) e variação da energia relativa do sistema ( $\Delta E$ ).

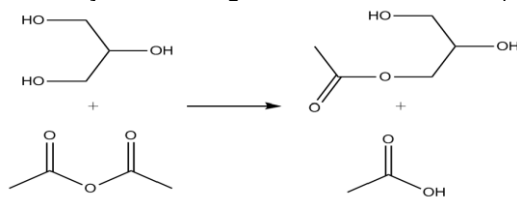


Figura 1. Primeira etapa da reação de esterificação da glicerina com anidrido acético.

A figura 1 representa a primeira etapa da reação de esterificação da glicerina com anidrido acético formando monoacetina e ácido acético.

O resultado da simulação da reação pode ser observado na figura 2, a qual se tomou a energia dos reagentes como zero. Foi calculada a energia de ativação  $E_a = 17,39$  kcal/mol e a variação de energia do sistema  $\Delta E = -13,48$  kcal/mol.

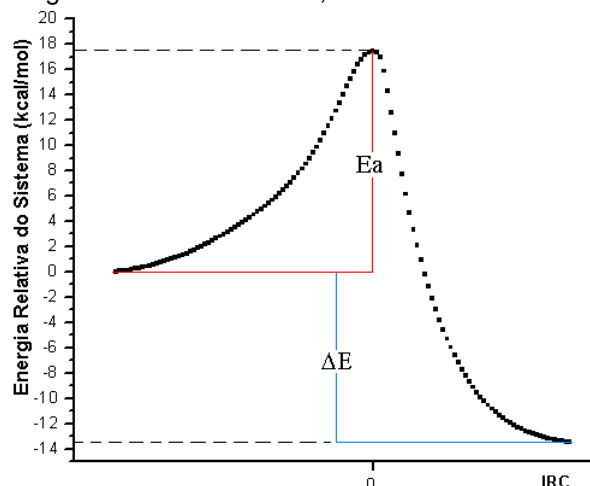


Figura 2. Gráfico da Coordenada Intrínseca da primeira etapa da reação de esterificação da glicerina com anidrido acético.

### Conclusões

Os cálculos quânticos computacionais *ab initio* DFT, forneceram como resultado um  $\Delta E$  comparável com dados da literatura<sup>1</sup>, e uma energia de ativação para a reação, 17.39 kcal/mol, dado esse que define a cinética da reação.

### Agradecimentos

UFMT, CNPq e CIEB pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup>Xiaoyuan Liao, Yulei Zhu, Sheng-Guang Wang, Hongmei Chen, Yongwang Li. Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride. Applied Catalysis B: Environmental 94, p. 64 -70, 2010.

<sup>2</sup>Gaussian03, Revision B. 03 J. A. Pople et. alli Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.A

<sup>3</sup>. D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993).

<sup>4</sup> G. A. Peterson and M. A. Al-Laham, J. Chem. Phys. 94, 6081 (1991).

G. A. Peterson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, and J. Mantzaris, J. Chem. Phys. 89, 2193 (1988).