

Transesterificação de monoglicerídeos de ácido pentílico via catálise alcalina: estudos teóricos *ab initio*

Augusto C. Huppes da Silva¹(PG), Rodrigo dos Santos²(PG), Carlos A. Kuhnen³(PQ), Sebastião C. da Silva¹(PQ), Evandro L. Dall'Oglio¹(PQ), Paulo T. de Sousa Jr¹(PQ). guto_chs@hotmail.com

¹ Departamento de Química Universidade Federal do Mato Grosso Av. Fernando Corrêa da Costa s/n, Coxipó, Cuiabá – MT, CEP:78090-600 ; ²Departamento de Química – Universidade Federal de Santa Catarina; Campus Universitário Trindade Florianópolis-SC - CEP 88040-97; . ³Departamento de Física– Universidade Federal de Santa Catarina; Campus Universitário Trindade Florianópolis-SC - CEP 88040-97.

Palavras Chave: Transesterificação, catálise alcalina, biodiesel, *ab initio*.

Introdução

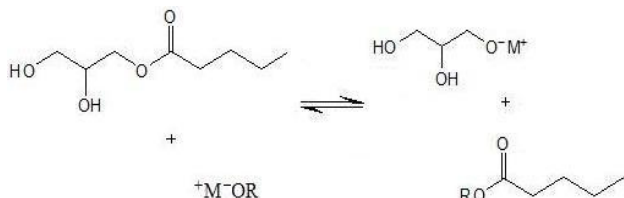
Dentre as formas de obtenção do biodiesel, a via catalisada por base é uma das mais utilizadas. Vários estudos experimentais foram desenvolvidos para elucidar a cinética desta reação [1,2]. No presente trabalho procura-se determinar teoricamente a cinética de reações desse tipo com o uso de métodos quânticos computacionais Hartree-Fock (HF) e Teoria do Funcional da Densidade (DFT), disponíveis no pacote computacional Gaussian03^[3] para otimização das estruturas.

Resultados e Discussão

Os cálculos foram realizados sobre as estruturas propostas para mecanismo de reação de transesterificação de mono glicerídeos derivados do ácido pentílico (MAG5C) via catálise alcalina. Foram usados sistemas de cadeia curta para mimetizar os óleos e gorduras. Com isso conseguiu-se efetuar cálculos num nível teórico proibitivo em termos de custo computacional para as cadeias completas, uma vez que esses sistemas possuem mais de cem átomos.

As reações propostas acontecem na transformação do monoglicerídeo, em éster e glicerato, na presença de um alcóxido, de acordo com o mecanismo mostrado na figura 1:

Figura 1: Mecanismo reacional ($M^+ = Na, K$ e $R = CH_3, CH_3-CH_2$).



A otimização das estruturas de reagentes (RC), produtos (PC) e estados de transição (TS) foi feita utilizando os métodos B3LYP^[4] e HF, com as funções de base 6-31+G(d,p)^[5], para reações com metóxido de sódio (MeONa), metóxido de potássio (MeOK), etóxido de sódio (EtONa) e etóxido de potássio (EtOK). As energias relativas são definidas, de maneira que as estruturas reativas são tomadas como referencial de energia zero, facilitando a

visualização das energias de ativação (EA) e variações de energia do sistema (ΔE). A figura 2 mostra essas correlações.

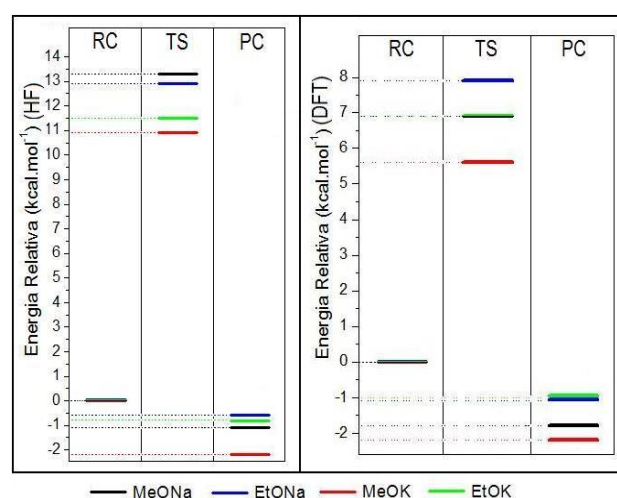


Figura 2: Diagrama de energias das estruturas RC, TS e PC, calculadas via HF/6-31+G(d,p) e DFT-B3LYP/6-31+G(d,p) (A energia das estruturas reativas foi tomada como referencial zero).

Conclusões

Os resultados obtidos via cálculo DFT, com energias de ativação $5,6 \leq EA \leq 7,9$ kcal.mol⁻¹ e variações de energia $-2,2 \leq \Delta E \leq -1,0$ coincidem com os dados experimentais da cinética do biodiesel, já os cálculos utilizando método HF forneceram EA maior.

Agradecimentos

UFMT, SECITEC, FINEP, CNPq

^[1]Freedman, B., R.O. Butterfield, and E.H. Pryde, Transesterification Kinetics of Soybean Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63:1375–1380 (1986).

^[2]H. Nouredini, and D. Zhu, Kinetics of Transesterification of Soybean Oil, *JAACS* 74, 1457–1463 (1997).

^[3]Gaussian 03, Revision B.03, J. A. Pople et alli, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

^[4]C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).

^[5]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).