



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**MODELAGEM MOLECULAR APLICADA A REAÇÕES DE
PRODUÇÃO DO BIODIESEL**

Uberlândia – MG

2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



MODELAGEM MOLECULAR APLICADA A REAÇÕES DE PRODUÇÃO DO
BIODIESEL

Marcos Vinícius Domingues Silva

Orientadora: Carla Eponina Hori

Coorientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia – MG

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG - Brasil

S586m Silva, Marcos Vinícius Domingues, 1984-
Modelagem molecular aplicada a reações de produção do biodiesel /
Marcos Vinícius Domingues Silva. - 2012.
93 f. : il.

Orientadora: Carla Eponina Hori.

Coorientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Biodiesel - Teses. 3. Esterificação (Química) - Teses. 4. Transesterificação - Teses. I. Hori, Carla Eponina. II. Reis, Miria Hespanhol Miranda. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM /.... /.....

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Carla Eponina Hori
Orientadora (PPGEQ/UFU)

Prof^a. Dr^a. Miria Hespanhol Miranda Reis
(PPGEQ/UFU)

Prof^a. Dr^a. Érika Ohta Watanabe
(FEQ/UFU)

Prof. Dr. Rogério Custodio
(IQM/UNICAMP)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por sempre iluminar o meu caminho.

A minha família pelo apoio incondicional, e pela segurança para superar os obstáculos.

A Universidade Federal de Uberlândia, a qual me acolhe desde o ensino fundamental.

Aos meus professores da Faculdade de Engenharia Química, grandes responsáveis pela minha formação acadêmica.

A Professora Carla Eponina Hori, pela oportunidade, incentivo e confiança no meu trabalho.

A Professora Miria Hespanhol Miranda Reis, pela atenção, pelos ensinamentos e pela confiança na minha capacidade pessoal.

Ao Professor Luís Cláudio O. Lopes e a Professora Érika Ohta Watanabe, pelas valiosas contribuições nas correções finais do trabalho.

Aos amigos e colegas de trabalho, pelo companheirismo e ajuda em diversos momentos.

A CAPES pelo apoio financeiro, que tornou possível a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	vi
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 – Biodiesel e reações de esterificação e transesterificação	3
2.1.1 – Reação de transesterificação	4
2.1.2 – Reação de esterificação	5
2.2 – Fundamentos teóricos da modelagem molecular	6
2.2.1 – A equação de Schrödinger	6
2.2.1.1 – A equação de Schrödinger independente do tempo.....	7
2.2.2 – A aproximação de Born-Oppenheimer	8
2.2.3 – Teoria de Hartree-Fock	9
2.2.3.1 – Funções de Base	10
2.2.3.2 – Equação de Hartree-Fock-Roothaan.....	10
2.2.4 – Teoria do funcional de densidade (DFT)	11
2.2.4.1 – Funcionais híbridos	13
2.2.5 – Métodos semi-empíricos	13
2.2.5.1 – Método AM1	14
2.2.6 – Métodos compostos.....	15
2.2.7 – Método de solvatação.....	16
2.2.7.1 – Modelo PCM	16
2.3 – Aplicações da modelagem molecular	17
2.3.1 – Modelagem molecular em biomoléculas	19
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA.....	21
3.1 – Casos de estudo.....	22
3.1.1 – Reação de esterificação do ácido fórmico em metanol.....	22
3.1.2 - Reação de esterificação do ácido acético em metanol.....	23
3.1.3 - Reação de esterificação do ácido oléico em metanol	23

3.1.4 - Reação de esterificação do ácido linoléico em metanol	24
3.1.5 - Reação de transesterificação do ácido oléico em metanol.....	24
3.1.6 – Sumário dos casos de estudo.....	24
3.2 – Cálculos Aplicando a Modelagem Molecular	25
3.2.1 – Otimização geométrica.....	26
3.2.1.1 – Pré-otimização.....	26
3.2.1.2 – Arquivo de entrada (<i>input</i>) para otimização	27
3.2.2 – Cálculo de frequências vibracionais.....	28
3.2.2.1 – Energia do ponto-zero e energia térmica.....	28
3.2.2.2 – Simulação em diferentes temperaturas	29
3.3 – Cálculos termodinâmicos.....	31
3.3.1 – Equações para modelagem molecular.....	31
3.3.2 – Métodos de contribuição de grupos	33
3.3.2.1 – Método de Benson.....	33
3.3.2.2 – Método de Joback.....	33
3.3.3 – Equação de van't Hoff	34
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1 – Comparação das entalpias de formação.....	36
4.2 – Esterificação do ácido fórmico	39
4.2.1 – Pré-otimização.....	39
4.2.2 – Cálculo de frequências vibracionais.....	41
4.2.3 – Cálculos termodinâmicos	42
4.2 – Esterificação do ácido acético.....	44
4.2.1 – Pré-otimização.....	44
4.2.2 – Cálculo de frequências vibracionais.....	46
4.2.3 – Cálculos termodinâmicos	47
4.3 – Esterificação do ácido oléico	48
4.3.1 – Métodos de contribuição de grupos	48
4.3.2 – Modelagem molecular.....	50
4.3.2.1 – Otimização e frequências vibracionais	50
4.3.2.2 – Entalpia da reação.....	52
4.3.2.3 – Influência da temperatura	54
4.4 – Esterificação do ácido linoléico	57

4.4.1 – Métodos de contribuição de grupos	57
4.4.2 – Modelagem molecular.....	59
4.4.2.1 – Otimização e frequências vibracionais	59
4.4.2.2 – Entalpia da reação.....	60
4.4.2.3 – Influência da temperatura	61
4.5 – Reação de transesterificação da trioleína.....	63
4.5.1 – Otimização das moléculas.....	63
4.5.2 – Entalpias de formação e reação	66
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
APÊNDICE A	75

RESUMO

As reações de transesterificação vêm sendo utilizadas para a produção de biodiesel a partir dos triglicerídeos presentes em óleos vegetais e gordura animal. Outra reação importante é a reação de esterificação, a qual se aproveita de matérias-primas com elevados teores de ácidos graxos livres para produzir os ésteres (biodiesel). O biodiesel substitui total ou parcialmente o diesel de petróleo e é um produto renovável. No entanto, a termodinâmica das reações de produção deste combustível é pouco conhecida. O presente trabalho visa estudar reações de esterificação e transesterificação, duas rotas importantes para obtenção do biodiesel. Foram obtidas propriedades termodinâmicas como entalpias de formação e reação, energia livre de Gibbs e as constantes de equilíbrio químico destas reações. Alguns métodos do pacote computacional Gaussian 09W foram utilizados, como o método semi-empírico AM1, o método *ab initio* de HF (Hartree-Fock), o método B3LYP, da teoria do funcional de densidade (DFT) e os métodos compostos CBS-QB3 (família CBS) e G2 (família Gaussian-n). Também foram aplicados dois métodos de contribuição de grupos: método de Joback e método de Benson. Os resultados destes métodos foram comparados entre si e a valores experimentais, considerando a precisão e o custo computacional de cada método. Pelos resultados observou-se que os métodos de contribuição de grupos são capazes de realizar boas previsões de entalpias de formação. O cálculo das entalpias das reações pela modelagem molecular mostrou que o método AM1 possui o menor custo computacional, porém sua precisão é menor quando comparados aos valores de entalpia experimentais. Os métodos de HF e B3LYP possuem custos computacionais semelhantes, porém foi observada uma maior precisão do método DFT. Também foram simuladas algumas moléculas pelos métodos CBS-QB3 e G2 e constatou-se uma melhoria na previsão dos parâmetros geométricos e das propriedades termodinâmicas das moléculas. As simulações mostraram que as reações de esterificação de ácidos graxos são em geral exotérmicas, e através do cálculo da constante de equilíbrio, foi possível observar o favorecimento destas reações com a diminuição da temperatura. A modelagem molecular também foi usada no estudo da reação de transesterificação da trioleína. Neste caso, o alto custo computacional comprometeu a obtenção de resultados satisfatórios com métodos mais apurados. De forma geral, a modelagem molecular se mostrou como uma alternativa para previsão de dados termodinâmicos, porém o custo computacional é um fator preponderante quando uma alta precisão é requerida.

Palavras-chave: esterificação, transesterificação, biodiesel, modelagem molecular.

ABSTRACT

The transesterification reactions have been used to produce biodiesel from triglycerides found in vegetable oils and animal fat. Another important reaction is the esterification, which takes advantage of raw materials containing high levels of free fatty acids to produce esters (biodiesel). Biodiesel replaces fully or partially the petro-diesel and it is a renewable product. However, the thermodynamics of the biodiesel production reactions need to be investigated. The present work aims to study the esterification and transesterification reactions, two important routes for obtaining biodiesel. Thermodynamic properties were estimated, such as enthalpies of formation and reaction, Gibbs free energy and the equilibrium constants of these reactions. Some methods of Gaussian 09W computational package were used, such as AM1 semi-empirical method, HF (Hartree-Fock) *ab initio* method, B3LYP, from density functional theory (DFT) and the compound methods CBS-QB3 (CBS family) and G2 (Gaussian-n family). Two group contribution methods were also applied: Joback method and Benson method. The results of these methods were compared between each other and between experimental values, considering the accuracy and computational cost of each method. The results showed that the group contribution methods have good prediction of enthalpies of formation. From calculation of the enthalpies of reaction by molecular modeling, it was found that the AM1 method has the lowest computational cost, but its accuracy is lower when compared to the experimental values of enthalpy. The HF and B3LYP computational costs are similar, but it was observed that the DFT method has a greater precision. Also, some molecules were simulated by G2 and CBS-QB3 methods and it was found an improvement in the prediction of the geometrical parameters and thermodynamic properties of molecules. The simulations showed that the esterification reactions of fatty acids are usually exothermic, and by calculating the equilibrium constants, it was observed that these reactions are favored with decrease of temperature. The molecular modeling was also used to study the transesterification reaction of oleic acid. In this case, the high computational cost committed to obtaining satisfactory results with more accurate methods. In general, molecular modeling revealed itself as an alternative for prediction of thermodynamic data, but the computational cost is a major factor when high accuracy is required.

Keywords: esterification, transesterification, biodiesel, molecular modeling

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Reação de transesterificação de triglicerídeos	5
Figura 2.2 – Reação de esterificação de ácidos graxos.	6
Figura 2.3 – Ação do solvente na sob o raio de van der Waals dos átomos.....	17
Figura 2.4 – Representação típica da superfície de energia potencial.....	18
Figura 4.1 - Estruturas da molécula de ácido fórmico inicial não otimizada (A) e otimizada pelo método AM1 (B).	39
Figura 4.2 – Estruturas da molécula de ácido acético inicial não otimizada (A) e otimizada pelo método AM1 (B).	44
Figura 4.3 – Estruturas otimizadas e energias calculadas das moléculas de ácido oléico nas geometrias cis e trans.....	50
Figura 4.4 – Estruturas otimizadas e energias calculadas das moléculas de oleato de metila nas geometrias cis e trans.....	51
Figura 4.5 – Sumário dos resultados obtidos para as simulações do ácido oléico e oleato de metila.	52
Figura 4.6 – Constante de equilíbrio químico da reação de esterificação do ácido oléico em função da temperatura.	56
Figura 4.7 – Estruturas otimizadas e energias calculadas das moléculas de ácido linoléico e linoleato de metila.	59
Figura 4.8 – Constante de equilíbrio químico da reação de esterificação do ácido linoléico em função da temperatura.	62
Figura 4.9 – Falha de convergência do processo iterativo na otimização da trioleína pelo método AM1.....	64
Figura 4.10 – Diferença de energia das estruturas da trioleína sem convergência (A) e otimizada para o ponto de mínimo (B) pelo método AM1.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição (em %) de ácidos graxos em alguns óleos vegetais.....	3
Tabela 2.2 – Níveis de teoria aplicados aos métodos G2 e CBS-Q.....	16
Tabela 2.3 – Desvios em relação à valores experimentais dos métodos da modelagem molecular.	19
Tabela 3.1 – Casos de estudo, propriedades calculadas e métodos utilizados.	25
Tabela 3.2 – Valores de fatores de escala.....	29
Tabela 3.3 – Valores das entalpias de formação para as espécies atômicas.....	32
Tabela 4.1 – Entalpias padrão de formação à 298,15 K calculadas pelos métodos da modelagem molecular e contribuição de grupos. Desvios (experimental – calculado) em parênteses. Valores experimentais retirados do NIST.....	37
Tabela 4.2 – Comparação dos comprimentos de ligação entre as estruturas inicial, otimizadas e experimentais do ácido fórmico. Desvios absolutos em parênteses.	40
Tabela 4.3 – Comparação dos ângulos de ligação entre as estruturas inicial, otimizadas e experimentais do ácido fórmico. Desvios absolutos em parênteses.....	41
Tabela 4.4 – Valores de frequências vibracionais calculados e experimentais do ácido fórmico à 298,15 K.	42
Tabela 4.5 – Valores calculados e experimentais da variação da entalpia padrão da reação de esterificação do ácido fórmico à 298,15 K.	43
Tabela 4.6 - Comparação dos comprimentos de ligação entre as estruturas inicial, otimizadas e experimentais do ácido acético. Desvios absolutos em parênteses.	45
Tabela 4.7 – Comparação dos ângulos de ligação entre as estruturas inicial, otimizadas e experimentais do ácido acético. Desvios absolutos em parênteses.	46
Tabela 4.8 – Valores de frequências vibracionais calculados e experimentais do ácido acético à 298,15 K.	47
Tabela 4.9 – Valores calculados e experimentais da variação da entalpia padrão da reação de esterificação do ácido acético à 298,15 K.	47
Tabela 4.10 – Entalpias padrão de formação dos compostos da reação de esterificação do ácido oléico à 298,15 K calculadas pelos métodos de contribuição de grupos.....	48
Tabela 4.11 – Entalpias padrão de formação na fase gasosa à 298,15 K calculadas a partir da entalpia de vaporização calculadas pelo método de Joback.....	49

Tabela 4.12 – Valores calculados e experimentais da variação da entalpia padrão da reação de esterificação do ácido oléico à 298,15 K.	53
Tabela 4.13 – Valores calculados da variação da energia livre de Gibbs padrão da reação nas temperaturas entre 298,15 K a 348,15 K.	54
Tabela 4.14 – Valores de energia livre de Gibbs padrão de formação calculados à 298,15 K pelo método de Joback.	55
Tabela 4.15 – Valores calculados do $\ln K$ da reação de esterificação do ácido oléico nas temperaturas de 298,15K à 348,15K.	55
Tabela 4.16 – Comparação dos coeficientes lineares e angulares das retas obtidas.	57
Tabela 4.17 – Entalpias padrão de formação dos compostos da reação de esterificação do ácido linoléico à 298,15 K calculadas pelos métodos de contribuição de grupos.....	58
Tabela 4.18 – Entalpias padrão de formação na fase gasosa à 298,15 K calculadas a partir da entalpia de vaporização do método de Joback.....	58
Tabela 4.19 - Valores calculados e experimentais da variação da entalpia padrão da reação de esterificação do ácido linoléico à 298,15 K.....	60
Tabela 4.20 – Valores calculados do $\ln K$ da reação de esterificação do ácido linoléico nas temperaturas de 298,15K à 348,15K.	61
Tabela 4.21 – Comparação dos coeficientes lineares e angulares das retas obtidas.	63
Tabela 4.22 – Valores de entalpia padrão de formação à 298,15 K e desvios (entre parênteses) das moléculas da reação de transesterificação da trioleína.....	66
Tabela 4.23 – Valores calculados e experimentais da variação da entalpia padrão da reação de transesterificação da trioleína à 298,15 K.	67
Tabela A.1 – Valores utilizados para o cálculo da entalpia padrão de formação dos compostos à 298,15 K.	76
Tabela A.2 – Valores utilizados para o cálculo da variação da entalpia padrão da reação dos casos de estudo à 298,15 K.....	78

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

AM1	Austin Model 1
B3LYP	Becke3, Lee Yang e Parr
CBS-QB3	Complete Basis Set – Quadratic Becke3
DFT	Density Functional Theory
FFA	Free Fatty Acids
G2	Gaussian2
HF	Hartree-Fock
MAD	Mean Absolute Deviation
MP2	Møller–Plesset de segunda ordem
MP4	Møller–Plesset de quarta ordem
PCM	(Polarized Continuum Model)
PES	Potential Energy Surface
ZPE	Zero Point Energy
E_e	Energia eletrônica
H_{corr}	Correção à energia eletrônica para entalpia
G_{corr}	Correção à energia eletrônica para energia livre de Gibbs
$\Delta H_{f,298K}^0$	Entalpia de formação padrão à 298,15 K
$\Delta H_{f,\text{gas}}^0$	Entalpia de formação padrão na fase gasosa à 298,15 K
$\Delta H_{f,\text{liq}}^0$	Entalpia de formação padrão na fase líquida à 298,15 K
ΔH_{vap}	Entalpia de vaporização
$\Delta H_{r,298K}^0$	Variação da entalpia de reação padrão à 298,15 K
$\Delta H_{r,T}^0$	Variação da entalpia de reação padrão à temperatura T
$\Delta G_{f,298K}^0$	Entalpia de formação padrão à 298,15 K
$\Delta G_{r,298K}^0$	Variação da entalpia de reação padrão à 298,15 K

$\Delta G_{r,T}^0$	Variação da entalpia de reação padrão à temperatura T
K	Constante de equilíbrio químico
K_{298K}	Constante de equilíbrio químico à 298,15 K

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A maior parte da energia consumida atualmente no mundo provém do petróleo, uma fonte supostamente não renovável e finita. O aumento do consumo de petróleo cresce a cada ano, e consequentemente, há o aumento do efeito poluente na atmosfera devido ao uso desta fonte de energia (OLIVEIRA et al., 2008).

O biodiesel aparece neste contexto como um substituto ao diesel do petróleo, por apresentar menor emissão de gases e ser menos poluente, além de ser produzido por fontes renováveis (FERRARI et al., 2005). O biodiesel é caracterizado como ésteres de ácidos graxos, obtidos a partir da reação de transesterificação de triglicerídeos ou esterificação de ácidos graxos livres presentes nos óleos vegetais ou gordura animal, os quais reagem com um álcool (comumente metanol ou etanol), na presença de um catalisador (PINTO et al., 2005).

A análise da viabilidade dessas reações em uma determinada faixa de temperaturas é dificultada pela escassez de dados experimentais. A modelagem molecular permite o estudo das propriedades das espécies envolvidas nestas reações por meio da química computacional, em diversas condições especificadas (CARVALHO et al., 2003). A aplicação de modelos teóricos no estudo das estruturas das moléculas, assim como a relação destas estruturas com outras propriedades do sistema constituem o domínio de atuação da modelagem molecular (SANTOS, 2001).

Neste trabalho, a modelagem molecular é empregada no estudo termodinâmico de biomoléculas envolvidas nas reações de produção do biodiesel. Estas reações são estudadas experimentalmente na literatura, porém geralmente com um maior enfoque nos aspectos cinéticos da reação, como a influência do uso de diferentes catalisadores e alcoóis na velocidade da reação, assim como a influência da razão molar dos reagentes e das temperaturas reacionais. O equilíbrio químico destas reações é pouco estudado, e a modelagem molecular permite que este estudo seja realizado em diversas temperaturas tendo conhecimento apenas das estruturas geométricas das moléculas participantes da reação.

O objetivo geral deste trabalho é aplicar a modelagem molecular, assim como métodos de contribuição de grupos, no cálculo de propriedades termodinâmicas de sistemas reacionais de esterificação e transesterificação que visam a produção de biodiesel. A partir destes cálculos, o trabalho tem como objetivos específicos analisar o potencial dos métodos de contribuição de grupos e dos vários métodos aplicados da química computacional, como o método de Hartree-Fock, método B3LYP da teoria do funcional de densidade, métodos compostos G2 e CBS-QB3 e o método semi-empírico AM1, na predição de propriedades termodinâmicas e parâmetros geométricos das moléculas em estudo. Esta análise será feita comparando-se os valores calculados por estes métodos com dados experimentais disponíveis.

Nos capítulos seguintes, serão abordadas de forma geral as reações de esterificação e transesterificação na produção de biodiesel, assim como as teorias envolvidas nos cálculos da modelagem molecular destas reações. Em sequência, serão apresentadas as metodologias de cálculo aplicadas aos casos de estudo. A análise de cada método empregado e a discussão dos resultados obtidos será apresentada ao final do trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Biodiesel e reações de esterificação e transesterificação

O biodiesel é um combustível alternativo produzido de recursos biológicos como óleos vegetais e gorduras animais. É um combustível renovável, não tóxico, e possui baixos perfis de emissão de gases, com baixo teor de enxofre, sendo, portanto, ambientalmente benéfico (KRAWCZVK, 1996).

Há cerca de cem anos atrás, Rudolf Diesel realizou testes com óleos vegetais como combustível para o seu motor. Com o advento do petróleo barato e em larga escala, frações apropriadas de óleos brutos foram refinadas para servir como combustível de petróleo e diesel, e, nesse sentido, os motores a diesel também evoluíram. Recentemente, devido ao aumento dos preços do óleo bruto e também as preocupações ambientais, há um foco renovado nos óleos vegetais e gorduras animais para a produção de combustíveis biodiesel (SHAY, 1993).

As gorduras e os óleos são insolúveis em água e correspondem a substâncias hidrofóbicas feitas de um mol de glicerol e três mols de ácido graxos, comumente denominadas como triglicerídeos (SONNTAG, 1979). Os ácidos graxos variam no comprimento da cadeia carbônica e também no número de insaturações (duplas ligações). A Tabela 2.1 mostra as composições típicas de ácidos graxos encontrados nas fontes mais comuns de óleos vegetais.

Tabela 2.1 – Composição (em %) de ácidos graxos em alguns óleos vegetais (SHAY, 1993).

Ácido graxo	Óleo			
	Soja	Algodão	Palma	Coco
Láurico	0,1	0,1	0,1	46,5
Mirístico	0,1	0,7	1,0	19,2
Palmítico	10,2	20,1	42,8	9,8
Steárico	3,7	2,6	4,5	3,0
Oléico	22,8	19,2	40,5	6,9
Linoléico	53,7	55,2	10,1	2,2
Linolênico	8,6	0,6	0,2	0,0

Um grande número de pesquisas vem sendo realizadas utilizando-se óleos vegetais para a produção de biodiesel. Estas pesquisas incluem os óleos de soja, palma, girassol, coco, colza, entre outros. As gorduras animais, apesar de serem frequentemente mencionadas, não têm sido estudadas na mesma extensão em que são estudados os óleos vegetais. Alguns métodos de produção aplicados aos óleos vegetais não são aplicáveis às gorduras animais, devido a diferenças nas propriedades naturais (SHAY, 1993).

Os maiores componentes de óleos vegetais e gordura animal são os triacilgliceróis (chamados comumente de triglicerídeos). Quimicamente, os triglicerídeos são ésteres de ácidos graxos com glicerol (1,2,3-propanotriol, também chamado de glicerina). Os triglicerídeos contêm diferentes tipos de ácidos graxos ligados ao glicerol. Os diferentes tipos de ácidos graxos contidos na molécula de triglicerídeo revelam as características dos óleos vegetais e gorduras animais. Como cada ácido graxo apresenta propriedades químicas peculiares, o tipo de ácido graxo é, provavelmente, o parâmetro de maior influência sobre as propriedades dos óleos vegetais e gorduras animais de onde se originam (KNOTHE et al., 2006).

O biodiesel são ésteres alquílicos de ácidos graxos, que podem ser obtidos por meio da transesterificação de triglicerídeos, ou da esterificação de ácidos graxos livres, ambas na presença de um álcool de cadeia curta e de um catalisador ácido ou básico (DABDOUB et al., 2009). O metanol é muito empregado para a produção de biodiesel devido a sua reatividade e facilidade de separação. Os produtos da transesterificação metílica são muitas vezes denominados ésteres metílicos de ácidos graxos, ou FAME (*Fatty Acid Methyl Esters*), ao invés de biodiesel.

Além de ser totalmente compatível com o diesel de petróleo em praticamente todas as suas propriedades, o biodiesel ainda apresenta algumas vantagens (KNOTHE et al., 2006):

- É derivado de matérias-primas renováveis de ocorrência natural, reduzindo assim a atual dependência sobre os derivados do petróleo.
- É biodegradável.
- Gera redução nas principais emissões presentes nos gases de exaustão.
- Possui alto ponto de fulgor, o que lhe confere manuseio e armazenamento mais seguros.
- Apresenta excelente lubricidade, fato que vem ganhando importância com o advento do petrodiesel de baixo teor de enxofre, cuja lubricidade é parcialmente perdida durante o processo de produção.

2.1.1 – Reação de transesterificação

A transesterificação é a reação do óleo vegetal ou gordura animal com um álcool para formar ésteres e glicerol. A reação é mostrada na Figura 2.1.

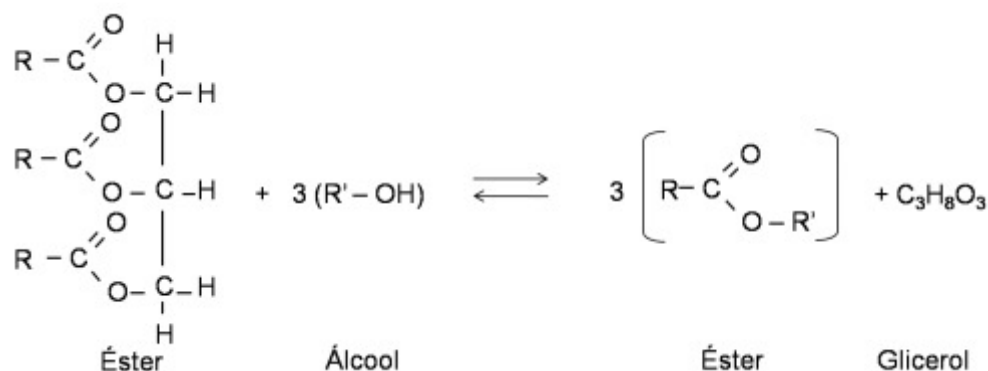


Figura 2.1 – Reação de transesterificação de triglicerídeos.

Um catalisador é normalmente usado para melhorar a taxa de reação e o rendimento. Devido à reação ser reversível, o álcool é usado em excesso para deslocar o equilíbrio para a formação de produtos (MA; HANNA, 1999).

Além dos triglicerídeos, as matérias-primas geralmente contêm pequenos teores de ácidos graxos livres, também chamados de FFA (*Free Fatty Acids*) em sua composição. Para teores maiores que 1% de ácidos graxos livres, a reação de transesterificação se torna impraticável, devido ao excesso de consumo de catalisador e à diminuição considerável do rendimento da reação pela formação de sabões que impede a separação final dos ésteres (biodiesel) da glicerina (GAN et al., 2010). A estratégia ideal para estes materiais é a de converter ambas as frações de ácidos graxos livres e triglicerídeos em biodiesel. Para isto, duas reações podem ser conduzidas em sequência: uma etapa de esterificação dos ácidos graxos livres, seguida de uma etapa de transesterificação alcalina em meio homogêneo para produzir ésteres alquílicos simples a partir dos triglicerídeos remanescentes (VAN GERPEN; CANAKCI, 1999).

2.1.2 – Reação de esterificação

Muitas matérias primas contem elevados teores de ácidos graxos livres, como os óleos vegetais reciclados (0,4 a 3,3% de FFA), gordura de frango (53%), gordura de porco (7,3%), óleo de coco (12%) e óleo de algodão (85,3%). Estas matérias-primas podem ser convertidas em biodiesel com altos rendimentos utilizando a esterificação em catálise ácida como uma primeira etapa de reação (PISARELLO et al., 2010).

Outro componente que pode ser considerado uma impureza em matérias-primas é a água. Tem sido mostrado que a água inibe a reação de transesterificação. Em catálises básicas, esta inibição se deve a formação de sabão. Também tem sido mostrado que a água tem um importante efeito inibidor em reações catalisadas com ácidos (VAN GERPEN; CANAKCI, 1999).

Normalmente, quando matérias-primas ácidas (alto teor de ácidos graxos) são processadas via catálise ácida, a esterificação dos ácidos graxos livres ocorre muito mais rapidamente do que a transesterificação dos triglicerídeos. Sendo assim, esta última reação não é levada em conta, não somente por ser mais lenta, mas também porque ela é inibida pela água formada na reação de esterificação (PISARELLO et al., 2010).

A reação de esterificação ocorre pela seguinte equação química da Figura 2.2:



Figura 2.2 – Reação de esterificação de ácidos graxos.

A reação de esterificação é uma reação reversível, geralmente de primeira ordem, na qual a velocidade da reação é influenciada por fatores como temperatura, razão molar de álcool/ácido utilizada e concentração de catalisador (OLIVEIRA et al., 2010).

2.2 – Fundamentos teóricos da modelagem molecular

Nos últimos anos, a química computacional vem ganhando espaço entre as metodologias responsáveis pelo estudo dos fenômenos químicos. Uma das áreas da modelagem molecular consiste na aplicação das teorias da mecânica quântica através de diversos métodos da química computacional para modelar e compreender o comportamento das moléculas e levantar suas propriedades químicas (ARROIO et al., 2005). A seguir são apresentadas de maneira resumida algumas das teorias da mecânica quântica envolvidas nos cálculos de modelagem molecular deste trabalho.

2.2.1 – A equação de Schrödinger

A palavra “estado” na mecânica clássica significa a definição da posição e da velocidade de cada partícula de um sistema em um determinado momento do tempo, com as forças atuando nas partículas (LEVINE, 2000). A elaboração do princípio da incerteza de Heisenberg (1927-1982) representou uma ruptura fundamental com esta filosofia do determinismo clássico estabelecido por Newton, na medida em que esse princípio afirma não ser possível determinar simultaneamente a posição e o momento (e portanto a velocidade) de

uma partícula em um sistema quântico. Neste contexto, as análises probabilísticas surgem naturalmente sobrepondo a análise determinística das leis de Newton (HOLLAUER, 2008).

A introdução do conceito de natureza ondulatória da matéria, por De Broglie, levou a necessidade de uma equação de onda associada à matéria. Na mecânica clássica é possível descrever o movimento de uma partícula em trajetória ondulatória. Já na mecânica quântica não existe uma distinção clara entre matéria e onda. A equação de Schrödinger representa a união destas características ao introduzir a relação de De Broglie nas equações de onda clássicas (LOWE, PETERSON, 2006).

2.2.1.1 – A equação de Schrödinger independente do tempo

Em 1926, Erwin Schrödinger (1887-1961) publicou seus trabalhos referentes à teoria da mecânica quântica ondulatória, nos quais foi apresentada a equação de Schrödinger, baseadas nas funções de onda (BASSALO et al., 2000).

Para descrever o estado de um sistema na mecânica quântica, foi postulada a existência de uma função das coordenadas da partícula chamada função de onda Ψ . A função de onda varia com a posição e o tempo. Para um sistema unidimensional, de uma partícula, temos $\Psi = \Psi(t, x)$, na qual t é o tempo e x é a coordenada espacial. Porém, utiliza-se uma equação simplificada, a equação de Schrödinger independente do tempo. Esta simplificação é feita considerando um sistema estacionário, em que a energia potencial V não depende do tempo, sendo função apenas da coordenada x (LEVINE, 2000), de acordo com a Equação 2.1,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.1)$$

na qual E é a energia do sistema. A Equação (2.1) pode ser escrita de forma simplificada de acordo com a equação (2.2),

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.2)$$

na qual \hat{H} é o operador hamiltoniano (ou simplesmente, Hamiltoniano). Pela Equação (2.1) observa-se que o Hamiltoniano é a soma do primeiro termo que corresponde à energia cinética do sistema com o segundo termo que corresponde à energia potencial (CRAMER, 2002).

A Equação (2.1) é uma equação diferencial de segunda ordem, que pode ser resolvida pelo método da separação de variáveis para sistemas monoeletrônicos, como o átomo de hidrogênio. Para sistemas multieletrônicos não existe resolução analítica (SZABO; OSTULAND, 1989). As ferramentas matemáticas analíticas, até o presente momento, não são

suficientes para resolução das equações quânticas, sendo preciso recorrer a métodos numéricos de aproximação (CAMARGO et al., 2005).

2.2.2 – A aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação proposta por Born e Oppenheimer em 1927, logo após a concepção da equação de Schrödinger, representou uma das aproximações mais fundamentais da mecânica quântica, facilitando o caminho para a resolução desta equação (Da SILVA, 2006). Esta aproximação leva em consideração o fato de o núcleo ser mais pesado que o elétron. Portanto, supõe-se que o movimento do núcleo é lento quando comparado ao movimento dos elétrons, podendo-se considerar que os elétrons movimentam-se em um campo fixo formado pelos núcleos (SZABO; OSTULAND, 1989).

Para um sistema poliatômico e desconsiderando as interações relativísticas, o Hamiltoniano é dado como (LEVINE, 2000):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

no qual α e β se referem aos núcleos e i e j se referem aos elétrons. O primeiro termo da Equação 2.3 é o operador referente à energia cinética dos núcleos. O segundo termo é o operador da energia cinética dos elétrons. O terceiro termo refere-se à energia potencial da repulsão entre os núcleos, no qual $r_{\alpha\beta}$ é a distância entre os núcleos α e β com números atômicos Z_{α} e Z_{β} . O quarto termo é a energia potencial referente à atração entre os elétrons e núcleos, sendo $r_{i\alpha}$ a distância entre o elétron i e o núcleo α . O último termo representa a energia potencial de repulsão entre os elétrons, no qual r_{ij} é a distancia entre os elétrons i e j .

A aproximação proposta por Born e Oppenheimer torna possível o desacoplamento do movimento eletrônico e do movimento dos núcleos, o que significa escrever a função de estado da molécula como um produto de uma função de estado eletrônica para uma dada configuração dos núcleos e de uma função de estado nuclear. Partindo-se desta aproximação pode-se omitir os termos de energia cinética nuclear da Eq. (2.3), obtendo o Hamiltoniano eletrônico,

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

no qual o termo de repulsão nuclear se torna constante e pode ser calculado separadamente pela Equação (2.5):

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (2.5)$$

Portanto, a equação de Schrödinger considerando apenas o Hamiltoniano eletrônico e desconsiderando o termo de repulsão nuclear seria,

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (2.6)$$

na qual a energia puramente eletrônica E_{el} está relacionada com a energia eletrônica do sistema (U) incluindo a repulsão internuclear:

$$U = E_{el} + V_{NN} \quad (2.7)$$

Desta forma, pode-se omitir o termo de repulsão nuclear e, após encontrar E_{el} para uma dada configuração nuclear resolvendo a Equação (2.6), a energia eletrônica U é calculada pela Equação (2.7) na qual o termo constante V_{NN} é facilmente calculado pela Equação (2.5) utilizando a localização nuclear assumida (LEVINE, 2000).

2.2.3 – Teoria de Hartree-Fock

Mesmo com as simplificações da aproximação de Born–Oppenheimer no operador hamiltoniano, o termo de repulsão eletrônica impede a solução analítica da Equação (2.6) para sistemas multieletrônicos (CAMARGO et al., 2005). Entretanto, um número de suposições simplificadoras e procedimentos tornam possível a obtenção de uma solução aproximada para uma grande variedade de moléculas (FORESMAN, FRISCH, 1996).

A primeira aproximação considerada por Hartree vem da interpretação de $|\psi|^2$ como uma densidade de probabilidade para os elétrons contidos no sistema. A teoria do orbital molecular decompõe a função de onda ψ através do produto de funções orbitais, como descrito na Equação (2.8) (FORESMAN, FRISCH, 1996).

$$\psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) \quad (2.8)$$

As funções $\phi_i(r_i)$, $i=1,2,\dots,N$, são soluções de um sistemas de equações de Schrödinger. Porém, o método de Hartree não leva em consideração a anti-simetria referida pelo Princípio de exclusão de Pauli (ANTUNES et al., 1999), o qual afirma que dois férmions (partícula elementar de spin semi-inteiro) não podem estar em um mesmo estado quântico simultaneamente (FITTS, 1999).

Neste sentido, Fock modificou o método de Hartree, introduzindo o determinante de Slater, o qual permitia a antissimetria, passando a ser conhecido como o método de Hartree-Fock (HF) (ANTUNES et al., 1999). O determinante de Slater é um determinante normalizado descrito pela Equação (2.10) (SLATER, 1930),

$$\psi(r_1 \dots r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \phi_1(r_1)\alpha_1 & \phi_1(r_1)\beta_1 & \cdots & \phi_{n/2}(r_1)\alpha_1 & \phi_{n/2}(r_1)\beta_1 \\ & \vdots & & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_n)\alpha_n & \phi_1(r_n)\beta_n & \cdots & \phi_{n/2}(r_n)\alpha_n & \phi_{n/2}(r_n)\beta_n \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

no qual para um sistema de n elétrons contendo $n/2$ orbitais moleculares, $\phi_{n/2}(r_n)\alpha_n$ e $\phi_{n/2}(r_n)\beta_n$ são funções spin-orbital de spins contrários α e β . Esta denotação garante matematicamente que spins paralelos não ocupem o mesmo orbital, resultando em um determinante anti-simétrico.

2.2.3.1 – Funções de Base

Originalmente, os cálculos atômicos de Hartree-Fock eram realizados utilizando métodos numéricos para resolver as integrais de Hartree-Fock, e os orbitais resultantes eram dados como tabelas de funções radiais para vários valores de r . Em 1951, Roothaan propôs uma nova aproximação que consistia em representar os orbitais de Hartree-Fock como uma combinação linear de um conjunto completo de funções conhecidas, chamadas funções de base (*base functions*) (LEVINE, 2000).

A representação de um orbital individual é definida como,

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2.10)$$

na qual os coeficientes $c_{\mu i}$ são conhecidos como os coeficientes de expansão do orbital molecular, e χ_{μ} são as funções de base.

2.2.3.2 – Equação de Hartree-Fock-Roothaan

Com a definição dos orbitais pela equação (2.10), tornou-se necessário encontrar a solução para os coeficientes de expansão $c_{\mu i}$. A teoria de Hartree-Fock se aproveita do princípio variacional, o qual afirma que para um estado fundamental de qualquer função normalizada anti-simétrica das coordenadas eletrônicas, denotada por Ξ , o valor esperado para a energia correspondente à Ξ será sempre maior que a energia da função de onda exata:

$$E(\Xi) > E(\Psi); \quad \Xi \neq \Psi \quad (2.12)$$

Em outras palavras, a energia da função de onda exata serve como um limite inferior para as energias calculadas por qualquer outra função normalizada anti-simétrica. Portanto, o problema se torna encontrar o conjunto de coeficientes que minimizam a energia da função de onda resultante (FORESMAN, FRISCH, 1996).

Esta variação da energia total em relação aos coeficientes $c_{\mu i}$ levaram a um conjunto de equações algébricas não-lineares, quem em sua forma matricial é descrita pela equação de Roothaan (POPLE, 1988),

$$FC = SC\varepsilon \quad (2.13)$$

na qual cada elemento é uma matriz. Na equação (2.13), F é a matriz de Fock, que representa o efeito médio do campo eletrônico em cada função de base, C é a matriz dos coeficientes, S é a matriz de superposição, indicando a sobreposição entre funções de base e ε é uma matriz diagonal das energias dos orbitais, na qual ε_i representa a energia de cada orbital mono-eletrônico do orbital molecular χ_i (FORESMAN, FRISCH, 1996). Estas equações não-lineares são denominadas equações SCF (*Self-Consistent Field*), e são resolvidas iterativamente até a convergência da energia mínima (POPLE, 1988).

A chave do desenvolvimento da química quântica consiste no cálculo computacional de funções de onda precisas pelo método iterativo SCF para moléculas diatômicas e poliatômicas. O procedimento de expansão de Roothaan permite encontrar a função de onda de Hartree-Fock utilizando-se da álgebra matricial. Este procedimento é prontamente implementado em computadores para encontrar as funções de onda de Hartree-Fock (LEVINE, 2000).

2.2.4 – Teoria do funcional de densidade (DFT)

Em 1964, Kohn e Hohenberg apresentaram um trabalho o qual reformularia a mecânica quântica utilizando funcionais de densidade eletrônica ao invés de funções de onda. Desta forma, era possível determinar qualquer propriedade de um átomo ou molécula conhecendo-se sua densidade eletrônica (MARQUES, BOTTI, 2006).

Neste sentido, Kohn e Sham em 1965 propuseram que a energia eletrônica seria dividida em vários funcionais (FORESMAN, FRISCH, 1996), conforme mostra a Equação (2.14):

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.14)$$

Nesta equação E^T é o termo de energia cinética (decorrente do movimento dos elétrons), E^V inclui os termos que descrevem a energia potencial de atração núcleo-elétron e repulsão entre pares de núcleos, E^J é o termo de repulsão elétron-elétron (também descrita como repulsão clássica de Coulomb). Estes três primeiros termos representam a energia clássica do sistema, enquanto que E^{XC} é o termo de troca-correlação e inclui a parte restante das interações elétron-elétron. E^{XC} é dividido em duas partes, correspondentes ao funcional de troca (E^X) e de correlação (E^C), ambos funções da densidade eletrônica ρ (FORESMAN, FRISCH, 1996):

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (2.15)$$

A energia de correlação, conforme a Equação (2.16) é definida como sendo a diferença entre a energia exata de um sistema e a energia de Hartree-Fock, na qual não é incluída a interação instantânea elétron-elétron, que é aproximada por uma interação média da distribuição eletrônica. A principal consequência desta aproximação é não descrever a correlação eletrônica apropriadamente (VIANNA et al., 2004).

$$E_{\text{correlação}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}} \quad (2.16)$$

Na Equação (2.16), E_{HF} é a energia do sistema calculada pelo método de Hartree-Fock, e E_{exata} é a energia do sistema para uma solução exata não relativística da equação de Schrödinger. Assim, os funcionais de correlação têm o objetivo de se aproximar da energia exata do sistema (ATKINS; FRIEDMAN, 1997).

A aproximação mais simples para o funcional de troca e correlação E^{XC} é o funcional LDA (*Local Density Approximation*), proposto no mesmo trabalho por Kohn e Sham. Posteriormente, foram propostas outras aproximações para o funcional E^{XC} , como por exemplo, o GGA (*Generalized Gradient Approximation*), que é uma aproximação mais rigorosa, a qual considera o gradiente da densidade eletrônica (MARQUES, BOTTI, 2006).

Um dos grandes avanços da teoria do funcional de densidade foi a introdução dos funcionais GGA nos anos 80 do século passado, pelos quais Becke encontrou energias de dissociação precisas, que até então eram estimadas com ineficiência. Também, em 1988, foram introduzidos gradientes analíticos na DFT, facilitando bastante os cálculos de geometrias de equilíbrio. Em 1989, os autores Parr e Yang chamaram a atenção dos químicos quânticos à teoria do funcional de densidade. Em 1993, a teoria DFT foi implementada no programa computacional *Gaussian*. Nos anos 90 em diante, os cálculos moleculares DFT experimentaram um grande crescimento. Os métodos DFT possuem a vantagem de incluir os efeitos de correlação em seus cálculos levando aproximadamente o mesmo tempo de um cálculo em nível Hartree-Fock (LEVINE, 2000).

2.2.4.1 – Funcionais híbridos

Os funcionais híbridos consistem em aproximações para os funcionais de troca-correlação que incorporam uma parte do termo de troca exata da teoria de Hartree-Fock aos termos de troca e correlação, como LDA, GGA, ou empíricos. Esta hibridização com o termo de troca exata de Hartree-Fock fornece melhores estimativas de propriedades como energia de atomização, comprimento de ligações e frequências vibracionais, as quais tendem a ser estimadas sem eficiência pelos funcionais *ab initio* (POPLE; CURTISS, 1999).

Um exemplo de funcional híbrido é o funcional a três parâmetros de Becke, que pode ser definido pela seguinte expressão (FORESMAN, FRISCH, 1996):

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_X \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_C(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.21)$$

Nesta equação, o parâmetro c_0 permite a mistura das trocas de Hartree-Fock e LDA. A correção gradiente de Becke é também incluída, escalonada pelo parâmetro c_X . Similarmente, o funcional de correlação VWN3 (funcional III de Vosko, Wilk e Nusair) é usado, e é corrigido pelo funcional de correlação de LYP (Lee, Yang e Parr) via parâmetro c_C . No funcional B3LYP, os valores dos parâmetros são os especificados por Becke, os quais foram determinados por ajustes às energias de atomização, potenciais de ionização, afinidades por próton e energias atômicas da primeira linha (*first-row atomic energies*) no conjunto de moléculas G1: $c_0=0,20$; $c_X=0,72$ e $c_C=0,81$.

2.2.5 – Métodos semi-empíricos

Os métodos semi-empíricos são normalmente formulados com os mesmos conceitos dos métodos *ab initio* (THIEL, 2000), tendo o operador hamiltoniano e funções de onda. Porém, algumas informações são aproximadas, negligenciando os elétrons internos (*core electrons*) e utilizando um conjunto de base mínimo. Além disso, algumas integrais de dois elétrons são omitidas (YOUNG, 2001). Os métodos semi-empíricos reduzem o custo computacional reduzindo o número destas integrais a serem calculadas (JENSEN, 2007).

Para compensar os erros causados por estas aproximações, parâmetros semi-empíricos são ajustados de acordo com dados experimentais confiáveis ou dados teóricos de referência (THIEL, 2000). A grande vantagem dos cálculos semi-empíricos é a rapidez em que são realizados, porém os resultados obtidos podem ser erráticos e algumas poucas propriedades podem ser estimadas com confiabilidade (YOUNG, 2001).

O primeiro problema em se reduzir o cálculo computacional se deve ao fato de se tratar apenas os elétrons de valência de forma explícita (omitindo os elétrons internos). Além disso, um conjunto mínimo de funções de base (o número mínimo de funções de base

necessárias para acomodar os elétrons em um átomo neutro) é usado para os elétrons de valência (JENSEN, 2007).

Em geral os erros apresentados pelos métodos semi-empíricos são pouco sistemáticos, e dependem altamente da parametrização de cada método, ao contrário dos métodos *ab initio*, os quais possuem erros sistemáticos de origem previsível, tornando-os mais fáceis de serem corrigidos do que os erros aleatórios dos métodos semi-empíricos. Assim, a melhoria dos resultados nestes métodos depende da criação de novas metodologias (LASCHUK, 2005).

As principais características dos diferentes métodos semi-empíricos são definidas de acordo com as especificações abaixo (THIEL, 2000):

- O embasamento teórico: a maioria dos métodos semi-empíricos é baseada na teoria dos orbitais moleculares e empregam um conjunto de base mínimo para os elétrons de valência;
- A aproximação das integrais e os tipos de interações incluídas: tradicionalmente existem três tipos principais de aproximações integrais – CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*), INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) e NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*);
- A estimativa das integrais: em um dado nível de aproximação das integrais, estas podem ser determinadas diretamente de dados experimentais ou calculados por expressões paramétricas ajustadas;
- Parametrização: os métodos semi-empíricos são parametrizados de forma a reproduzirem dados experimentais de referência. As referências experimentais são escolhidas da melhor maneira para que tenham representatividade nas aplicações. A qualidade dos resultados dos métodos semi-empíricos depende fortemente de uma boa parametrização.

2.2.5.1 – Método AM1

O método AM1 (*Austin Model 1*) é um método semi-empírico desenvolvido sobre método MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*), o qual se tornou bastante popular (LASCHUK, 2005). As experiências com o método MNDO mostraram alguns erros sistemáticos na predição das energias de ativação, que foram corrigidas adicionando funções gaussianas às funções núcleo-núcleo e re-parametrizando todo o modelo, dando origem ao método AM1 (JENSEN, 2007).

Este método é popular na modelagem de compostos orgânicos e prevê entalpias de formação de forma mais precisa em relação ao MNDO. Algumas vantagens e desvantagens do método AM1 são listadas abaixo (JENSEN, 2007; YOUNG, 2001):

- As ligações de hidrogênio são previstas com o comprimento correto, porém com orientação geométrica geralmente errada;

- Há uma melhoria na predição das energias de ativação em relação ao MNDO
- Estimativas ruins de entalpia de formação em moléculas com alta localização de cargas;
- A energia dos grupos alquila possuem erros sistemáticos em suas energias (demasiadamente estáveis).

2.2.6 – Métodos compostos

Um grande avanço nas últimas décadas foi o desenvolvimento de métodos compostos, nos quais os efeitos mais pronunciados do sistema são computados com precisão elevada, e os termos menores calculados com menos precisão. Dentre os mais populares métodos compostos estão os da família Gaussian-n, como os métodos G1, G2 e G3 e também os da família CBS (*Complete Basis Set*), como por exemplo, os métodos CBS-4, CBS-Q e CBS-APNO (SUMATHI, GREEN, 2002).

Nestes métodos compostos, os cálculos realizados em diferentes níveis de teoria são combinados para produzir resultados dentro de uma precisão química de 1 kcal/mol, aproximadamente. Os métodos foram calibrados de acordo com propriedades moleculares que requerem alta precisão, como energias de atomização, potenciais de ionização, afinidade eletrônica e de prótons, em um conjunto de moléculas usualmente referido como G2-set (JENSEN, 2007).

Os métodos compostos surgiram da constatação que os métodos *ab initio* possuem uma tendência em apresentar erros sistemáticos no cálculo da energia de moléculas orgânicas. Estas observações resultaram em uma equação de correção que utiliza várias energias calculadas em diferentes níveis *ab initio* para se extrapolar um resultado de alta precisão (YOUNG, 2001).

O cálculo eficiente das energias de atomização permite a estimativa precisa das entalpias de formação. A principal diferença entre os métodos Gn e CBS reside na maneira como a energia de correlação é extrapolada, a qual depende da combinação dos métodos utilizados (JENSEN, 2007). A Tabela 2.2 mostra os diferentes níveis de teoria aplicados pelos métodos G2 e CBS-Q.

Tabela 2.2 – Níveis de teoria aplicados aos métodos G2 e CBS-Q.

Método	Geometria	Energia (Correlação de alta ordem)	Frequências [fator de escala]
G2	MP2/6-31G(d)	MP4/6-311G(d,p) MP4/6-311+G(d,p) MP4/6-311G(2df,p) QCISD(T)/6-311G(d,p)	HF/6-31G(d) 6.2 [0.893]
CBS-Q	MP2/6-31G(d)	MP4(SDQ)/6-311G(d,p) QCISD(T)/6-311G(d)	HF/6-31G(d) [0.918]

As geometrias obtidas pelos dois métodos resultam da otimização em nível MP2 (Møller-Plesset de segunda ordem). A energia de correlação é calculada em um nível de ordem superior, como o método MP4 (Møller-Plesset de quarta ordem) com adições de funções difusas e de polarização (no método G2), e o método QCISD(T) (*Quadratic Configuration Interaction*). As correções térmicas e a energia do ponto zero são calculadas no nível HF/6-31G(d) em ambos os casos, multiplicadas por um fator de escala.

Os métodos da família G2 utilizam uma série de cálculos de correlação de alto nível com conjuntos de base moderados e incluem parâmetros adicionais de correção que dependem do número de elétrons emparelhados e desemparelhados (SUMATHI, GREEN, 2002). Já os métodos da família CBS se aproveitam da tendência de que as sucessivas contribuições para a energia total geralmente diminuem com a ordem da teoria da perturbação, enquanto o custo computacional aumenta rapidamente. Desta forma, os métodos CBS utilizam progressivamente conjuntos de bases menores à medida que crescem os níveis de teoria no cálculo (FORESMAN, FRISCH, 1996).

2.2.7 – Método de solvatação

Os métodos computacionais descritos nos itens anteriores são utilizados na fase gasosa. As estimativas na fase gasosa são apropriadas para vários propósitos, porém são inadequadas para descrever sistemas em solução. As propriedades de uma molécula podem diferir consideravelmente entre a fase gasosa e em solução (FORESMAN, FRISCH, 1996).

2.2.7.1 – Modelo PCM

No modelo de solvatação PCM (*Polarized Continuum Model*), a estrutura do solvente não é considerada, sendo este caracterizado como um contínuo dielétrico de extensão infinita, no qual o soluto é envolvido por uma cavidade formada no contínuo dielétrico do solvente.

Esta cavidade envolve o raio de van der Waals de cada átomo da molécula do soluto, conforme mostra a Figura 2.3 (MARYASIN; ZIPSE, 2011).

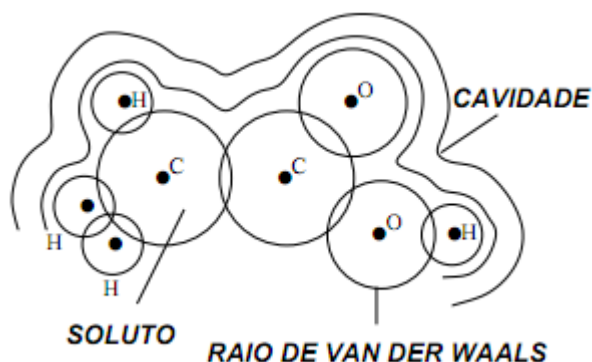


Figura 2.3 – Ação do solvente na sob o raio de van der Waals dos átomos.

A aproximação soluto-solvente induz um momento dipolo permanente. Por sua vez, o solvente polarizado produz um campo elétrico, denominado campo de reação, que envolve o soluto (MARYASIN; ZIPSE, 2011).

A implementação computacional do modelo PCM é obtida por uma convergência auto-consistente deste campo de reação, pelo processo iterativo denominado SCRF (*Self-Consistent Reaction Field*), o qual realiza uma busca pela função de onda do soluto até ser alcançada a auto-consistência entre a distribuição de carga do soluto e o campo de reação do solvente (LEVINE, 2000).

2.3 – Aplicações da modelagem molecular

A química computacional permite o estudo de propriedades não somente em moléculas estáveis, mas também em moléculas cujo “tempo de vida” é pequeno em reações, como os compostos intermediários, instáveis e de transição. Desta forma, a química computacional fornece meios de conseguir informações sobre moléculas e reações em condições que seriam impossíveis a partir de simples observação experimental (FORESMAN, FRISCH, 1996).

O cálculo da geometria de uma molécula é uma das funções mais básicas de qualquer programa de química computacional. Apesar disso, a otimização desta geometria não é um processo trivial. Os cálculos são realizados de forma que as energias e os gradientes de energia encontrem a geometria molecular que corresponde ao nível energético mais baixo (YOUNG, 2001). A maneira como a energia de um sistema molecular varia devido a pequenas alterações em sua estrutura é especificada pela sua superfície de energia potencial PES (*Potential Energy Surface*). A PES é uma relação matemática que relaciona a estrutura

molecular e sua energia resultante. Uma representação da PES é mostrada abaixo (FORESMAN, FRISCH, 1996):

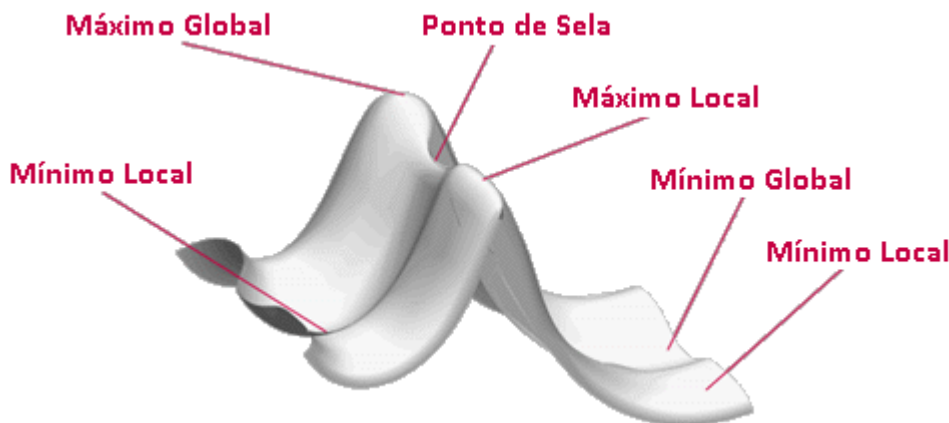


Figura 2.4 – Representação típica da superfície de energia potencial (FORESMAN, FRISCH, 1996).

Como pode ser visto na Figura 2.4, há três pontos de mínimo, sendo dois deles pontos de mínimo local, os quais representam o ponto mais baixo de uma região limitada da superfície, e o ponto de mínimo global representando o ponto mais baixo de toda a superfície. Os pontos de mínimo representam as estruturas de equilíbrio do sistema, com os diferentes pontos correspondendo a diferentes conformações ou isômeros estruturais. O ponto de sela, o qual representa um máximo em uma direção, e um mínimo em outra direção, corresponde a uma estrutura de transição conectando duas estruturas de equilíbrio (FORESMAN, FRISCH, 1996).

Apesar da otimização da geometria resultar na energia mínima na superfície de energia potencial, a molécula é impossibilitada de possuir esta energia mínima devido à existência de movimentos vibracionais. A energia do ponto zero ZPE (*Zero-Point Energy*) é calculada através das frequências vibracionais e adicionada como uma correção à energia obtida na otimização. A entalpia e entropia do sistema podem ser quebradas dentro das contribuições dos movimentos vibracionais, translacionais e rotacionais e da energia eletrônica. Estes resultados são geralmente mostrados ao longo do cálculo de frequências dos programas computacionais. Uma vez conhecidas estas frequências, o cálculo destas propriedades termodinâmicas é relativamente trivial (YOUNG, 2001).

Desde 1970 quando os cálculos de orbitais moleculares *ab initio* se tornaram rotineiros, um dos maiores objetivos da química quântica tem sido a predição de dados termodinâmicos de moléculas dentro da precisão química (1 kcal/mol) (CURTISS et al., 1992). O método de contribuição de grupos de Benson prevê um erro global de 1 a 2 kcal/mol (BENSON, 1976) na predição de entalpias de formação de compostos orgânicos. Já para os

métodos da modelagem molecular, a Tabela 2.3 apresenta os desvios calculados para um determinado conjunto de moléculas (chamado de conjunto G2, ou G2 *set*) em relação aos valores experimentais destas moléculas. As quatro quantidades calculadas são quantidades termodinâmicas que exigem grande precisão do método, como a energia de atomização (usada no cálculo da entalpia de formação), afinidade eletrônica, potencial de ionização e afinidade de próton.

Tabela 2.3 – Desvios em relação à valores experimentais dos métodos da modelagem molecular (FORESMAN, FRISCH, 1996).

Modelo	Desvio absoluto médio (MAD) (kcal/mol)	Erro absoluto máximo (kcal/mol)
AM1	18,8	95,5
HF/3-21G(d)	58,4	215,2
B3LYP/6-311+(2d,p)	3,1	19,7
G2	1,2	5,1
CBS-Q	1,0	3,8

Na Tabela 2.3, percebe-se que o método AM1, por exemplo, possui um desvio absoluto médio de 18,8 kcal/mol, ou seja, o método difere em média do experimental por 18,8 kcal/mol, baseado no conjunto de moléculas estudado (G2 *set*). O método AM1 ainda apresenta um erro absoluto máximo de 95,5 kcal/mol, indicando que o pior caso foi uma super-estimativa do valor experimental de 95,5 kcal/mol. O desempenho do método HF para estas grandezas termodinâmicas estudadas, utilizando um conjunto de base pequeno (3-21G) é pior que o método semi-empírico.

2.3.1 – Modelagem molecular em biomoléculas

Existem na literatura inúmeros trabalhos que utilizam estas técnicas computacionais para estudar sistemas químicos de interesse. Dentro da área de biomoléculas, alguns trabalhos podem ser destacados pela dificuldade de se encontrar as propriedades destas moléculas, devido a suas complexidades.

Como por exemplo, no trabalho de DOS SANTOS et al. (2011), são estudados alguns os mecanismos da reação de oxidação de compostos do biodiesel aplicando a teoria do funcional de densidade (DFT). As estruturas foram otimizadas no ponto mínimo para encontrar as geometrias estáveis das moléculas, e também foram realizados os cálculos de frequência. A partir disso, a variação da energia livre de Gibbs das reações foi calculada para as etapas das reações de oxidação, para avaliar a espontaneidade dos processos. Os autores concluíram que a primeira etapa da reação de oxidação para vários compostos estudados não é

espontânea, porém as etapas seguintes que levam a produtos secundários da reação são espontâneas. Também sugeriram misturas de biodiesel feitas a partir do óleo de rícino (cujos ésteres obtidos apresentaram pouca espontaneidade) como aditivo para o biodiesel obtido de outras fontes.

Em outro trabalho, ROUX et al. (2005) utilizaram resultados de entalpia de formação calculados nos níveis G2 e G2(MP2) para estudar os contrastes estruturais e reatividades de ácidos carboxílicos aromáticos, e comparar com os resultados obtidos experimentalmente. A partir dos resultados obtidos estudou-se a estabilidade dos isômeros pela comparação das energias obtidas de cada isômero. Os resultados de entalpia de formação tiveram uma boa concordância com os dados experimentais obtidos pelo calorímetro de combustão.

No trabalho de EMEL'YANENKO et al. (2008), as entalpias de formação de uma série de ésteres de ácidos carboxílicos foram obtidas pelo calorímetro de combustão e as entalpias de vaporização pelo método de transpiração aplicando a equação de Clausius-Clapeyron. Para verificar os dados experimentais, cálculos de modelagem molecular utilizando o método G3(MP2) foram realizados para o cálculo das entalpias de formação, obtendo uma excelente concordância entre os métodos. As isomerizações *cis-trans* também foram estudadas utilizando os métodos G3 e DFT. Os autores discutem as correções obtidas para as energias devido às isomerizações, sugerindo-as como melhorias nos métodos de contribuição de grupos, para a predição de propriedades termodinâmicas de compostos do biodiesel. Este trabalho indica a tendência em se utilizar a prática computacional como uma referência para a prática experimental, utilizando-se métodos da química computacional de alta precisão.

Nesta mesma linha, visando o estudo de ésteres metílicos e etílicos que compõem o biodiesel, o trabalho de LAPUERTA et al. (2010) obteve as entalpias de formação de uma grande quantidade de ésteres de ácidos graxos pelos métodos de contribuição de grupo de Benson e Joback, além do método G3. De posse dos resultados, os autores sugerem que o método de Benson e o método G3 possuem estimativas mais precisas das entalpias de formação. Além disso, o método G3 leva em consideração a posição da dupla ligação existente em alguns dos ésteres ao longo da cadeia alquílica, enquanto os outros métodos não. Os resultados obtidos pelo autor são consistentes com outros trabalhos da literatura, como os artigos de COHEN e BENSON (1993), que afirmam que o método de Benson é mais preciso em relação a outros métodos de contribuição de grupos, uma vez que considera os efeitos de interação de cada grupo com suas vizinhanças.

A reação de transesterificação também foi estudada utilizando a modelagem molecular, no trabalho de ASAKUMA et al. (2009), no qual a reação de transesterificação de vários triglicerídeos foi considerada em termos de energia de ativação. Foi utilizado nas otimizações das moléculas o modelo HF/STO-3G. O autor conclui que o efeito da estrutura do triglicerídeo sobre a reatividade não é grande, e a reação de transesterificação se completa por meio de uma estrutura intermediária. Também é analisado o caminho da reação, no qual se concluiu que a ligação central do éster é preferencialmente transesterificado em relação aos periféricos.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

As reações de esterificação e transesterificação foram estudadas a fim de estimar propriedades termodinâmicas de interesse. Propriedades como entalpia de formação, entalpia de reação, energia livre de Gibbs da reação e constante de equilíbrio da reação foram calculadas computacionalmente através das teorias baseadas na química quântica e também por métodos de contribuição de grupos.

Os diversos métodos utilizados foram comparados entre si, tendo-se como referência principal os dados experimentais obtidos na literatura. Ressalta-se que mesmo os dados experimentais podem estar suscetíveis a erros. Os valores experimentais termodinâmicos apresentados pela literatura para moléculas complexas e pouco estudadas, como é o caso de alguns dos ácidos graxos apresentados neste trabalho, podem não corresponder com fidelidade à realidade dada a dificuldade de obtenção experimental destes valores. Porém, mesmo assim, estes valores são tidos como referência e são um meio de se comparar os resultados obtidos computacionalmente e experimentalmente.

O primeiro passo deste trabalho foi analisar a validade dos métodos propostos pelas diversas teorias empregadas. Teorias semi-empíricas, como o método AM1, métodos *ab initio*, como Hartree-Fock e DFT e métodos compostos como Gaussian-2 e CBS (*Complete Basis Set*) foram avaliados primeiramente com moléculas relativamente simples e de baixo custo computacional. Esta primeira análise foi necessária para que se pudesse averiguar a precisão de cada método e também para ampliar a abrangência dos cálculos para moléculas maiores.

As simulações computacionais foram aplicadas primeiramente às reações de esterificação de ácidos graxos de cadeia curta, envolvendo moléculas com poucos átomos, no intuito de compreender e comparar os diversos métodos utilizados. A partir deste ponto, moléculas maiores foram avaliadas, envolvendo muitos átomos e elétrons, e consequentemente, aumentando consideravelmente o custo computacional.

As etapas da modelagem molecular utilizadas nas simulações consistiram basicamente nas três etapas descritas abaixo, as quais foram aplicadas em todas as moléculas estudadas:

- Pré-otimização;
- Otimização;
- Cálculo de frequências.

A pré-otimização foi realizada com o método de menor custo computacional, o método semi-empírico AM1. Nas etapas seguintes de otimização e cálculo de frequências utilizou-se os outros métodos de maior nível de teoria. Estas etapas serão discutidas detalhadamente no item 3.2.

3.1 – Casos de estudo

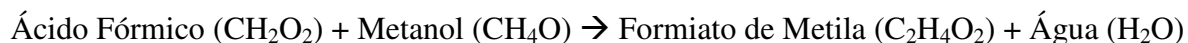
Como dito anteriormente, foram escolhidas moléculas menores para um estudo preliminar dos métodos aplicados. A grandeza escolhida nesta primeira etapa de análise foi a entalpia de formação dos compostos a 298,15 K. Esta escolha se baseia em dois principais motivos: a disponibilidade de dados experimentais de entalpia de formação nesta temperatura para comparação dos resultados e a necessidade de uma predição precisa da energia eletrônica das moléculas e dos átomos isolados para o cálculo da entalpia de formação. Esta exigência de uma boa estimativa das energias eletrônicas torna a entalpia de formação um bom parâmetro de comparação, quando o assunto é a precisão destes métodos. As moléculas escolhidas para estes cálculos são listadas abaixo, nas quais se encontram ácidos graxos e ésteres metílicos de cadeia curta, assim como o metanol e a água, presente nas reações de esterificação:

- Metanol;
- Água
- Ácido fórmico;
- Ácido acético;
- Ácido propanóico;
- Ácido butanóico
- Formiato de metila;
- Acetato de metila;
- Propanoato de metila;
- Butanoato de metila.

Também se fez necessária uma análise nas propriedades de reação, como a variação da entalpia da reação e a variação da energia livre de Gibbs da reação. Esta análise permite averiguar quais métodos são os mais indicados para o estudo de sistemas maiores. Foram escolhidas para uma análise preliminar, as reações de esterificação dos dois ácidos graxos mais simples, o ácido fórmico e o ácido acético. Os itens abaixo descrevem detalhadamente os casos de estudo adotados.

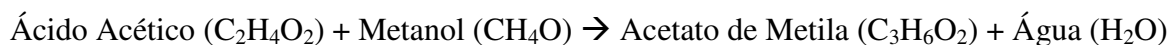
3.1.1 – Reação de esterificação do ácido fórmico em metanol

A primeira reação estudada foi a reação de esterificação do ácido fórmico em metanol. Esse ácido graxo é o mais simples e essa reação resulta também no éster mais simples, o formiato de metila. Desta forma, foi possível averiguar em diferentes níveis de teoria, a aproximação dos resultados obtidos pelas simulações dos valores experimentais disponíveis na literatura. A reação de esterificação do ácido fórmico em metanol é dada pela seguinte equação química:



3.1.2 - Reação de esterificação do ácido acético em metanol

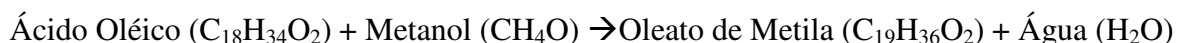
A segunda reação estudada foi a reação de esterificação envolvendo a molécula de ácido acético em metanol, resultando no éster acetato de metila e água. O ácido acético possui um grupo $-\text{CH}_3$ a mais em relação ao ácido fórmico, assim como o acetato de metila em relação ao formiato de metila. As moléculas envolvidas nesta reação também são consideradas de pequeno tamanho, e possuem um custo computacional relativamente pequeno. A reação é descrita desta forma:



3.1.3 - Reação de esterificação do ácido oléico em metanol

A molécula de ácido oléico e de oleato de metila, o ácido graxo e o éster da reação de esterificação, respectivamente, são moléculas cujas estruturas são difíceis de serem otimizadas, devido às suas complexidades. O custo computacional neste caso é um fator preponderante e a alta precisão de um método mais robusto pode não ser atingida por insuficiência de recursos computacionais.

A reação de esterificação do ácido oléico se dá pela seguinte equação química:

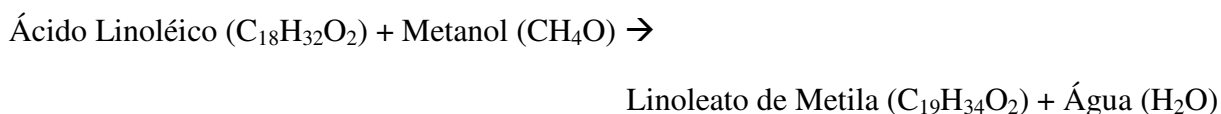


O cálculo da energia eletrônica da molécula e da correlação eletrônica é demasiadamente dispendioso neste caso, principalmente nos métodos compostos, que possuem etapas de cálculo de energia pelos métodos de perturbação de Møller-Plesset (Tabela 2.2) de segunda e quarta ordem (MP2 e MP4). Neste contexto, somente os métodos DFT e Hartree-Fock foram utilizados no cálculo das propriedades termodinâmicas desta reação. As simulações foram feitas em um computador *desktop* Intel i7 com processador de 2,93Ghz e 4 Gb de memória RAM. Métodos CBS e G2 aplicados às moléculas de oleato de metila e ácido oléico acusaram insuficiência de recursos computacionais para esta máquina. Outras tentativas foram feitas para o método G2 no Instituto de Química - Laboratório de Fotoquímica da Universidade Federal de Uberlândia, o qual se dispõe de unidades de alto

processamento (disponível em <http://www.lafot.iq.ufu.br/node/83>). Porém, novamente não foi obtida uma convergência final para a molécula de ácido oléico.

3.1.4 - Reação de esterificação do ácido linoléico em metanol

A reação de esterificação do ácido oléico se dá pela seguinte equação química:

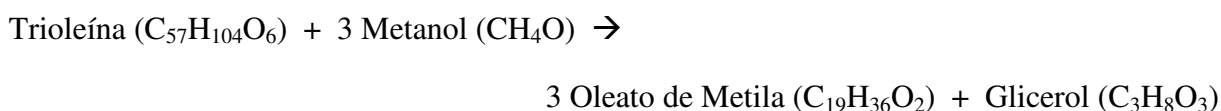


Os ácidos linoléico e oléico possuem estruturas semelhantes, tendo como diferença principal o número de insaturações, uma vez que o ácido linoléico possui duas insaturações no carbono 9 e 12 (também denominado ácido 9-12-octadecadienóico), enquanto o ácido oléico possui apenas uma insaturação no carbono 9 (ácido (9Z)-octadecenóico), no qual (9Z) se refere ao isômero *cis*. A mesma coisa acontece entre os ésteres linoleato de metila e oleato de metila, ambos com estruturas semelhantes possuindo esta diferença no número de insaturações. Por ter uma insaturação a mais, ácido linoléico e linoleato de metila possuem apenas dois átomos de hidrogênio a menos. Neste sentido, o custo computacional para o cálculo destas moléculas é parecido.

3.1.5 - Reação de transesterificação do ácido oléico em metanol

Devido ao custo computacional, foram escolhidos para a reação de transesterificação os modelos AM1 e HF/3-21G, os quais representam os métodos de menor custo computacional utilizados neste trabalho. Para os cálculos termodinâmicos foram utilizados o método de Hartree-Fock para obter um mínimo de precisão na predição das energias eletrônicas e das correções térmicas. O método AM1 foi utilizado principalmente para se obter as entalpias de formação das moléculas, já que neste método a energia calculada na verdade corresponde à entalpia de formação da molécula simulada.

A reação geral de transesterificação é descrita como na equação abaixo:



3.1.6 – Sumário dos casos de estudo

A Tabela 3.1 apresenta detalhadamente para quais casos de estudos cada uma das propriedades foram calculadas, apresentando também os métodos utilizados em cada caso.

Tabela 3.1 – Casos de estudo, propriedades calculadas e métodos utilizados.

Casos de estudo	Propriedades	Métodos
Esterificação do ácido fórmico	Comprimentos e ângulos de ligação	AM1, G2
	$\Delta H_{r,298K}^0$	AM1, HF, B3LYP, G2, CBS-QB3, Benson
Esterificação do ácido acético	Comprimentos e ângulos de ligação	AM1, G2
	$\Delta H_{r,298K}^0$	AM1, HF, B3LYP, G2, CBS-QB3, Benson
Esterificação do ácido oléico	$\Delta H_{f,298K}^0$	Joback, Benson, B3LYP
	ΔH_{vap}	Joback
	$\Delta H_{r,298K}^0$	AM1, HF, B3LYP (com e sem solvatação), Benson, Joback
	$\Delta G_{f,298K}^0, \Delta G_{r,298K}^0, \Delta G_{r,T}^0$	Joback, B3LYP, B3LYP (solv)
	$\ln K(T)$	B3LYP, B3LYP (solv), eq. van't Hoff
	$\Delta H_{f,298K}^0$	Joback, Benson, B3LYP
Esterificação do ácido linoléico	ΔH_{vap}	Joback
	$\Delta H_{r,298K}^0$	AM1, HF, B3LYP (com e sem solvatação), Benson, Joback
	$\Delta G_{f,298K}^0, \Delta G_{r,298K}^0, \Delta G_{r,T}^0$	Joback, B3LYP, B3LYP (solv)
	$\ln K(T)$	B3LYP, B3LYP (solv), eq. van't Hoff
	ΔH_{vap}	Joback
Transesterificação da trioleína	$\Delta H_{f,298K}^0$	AM1, Benson, Joback
	$\Delta H_{r,298K}^0$	AM1, HF, Benson, Joback

3.2 – Cálculos Aplicando a Modelagem Molecular

Os cálculos da modelagem molecular foram realizados utilizando o pacote computacional Gaussian 09W. O programa Gaussian 09W é um programa de código fechado, o qual inclui diversos métodos baseados nas teorias da mecânica quântica em suas rotinas de cálculo. Alguns destes métodos foram utilizados neste trabalho para obter as propriedades de interesse das moléculas de estudo. Para o desenho das moléculas e a visualização dos resultados, foi utilizado o programa GaussView 5.0. As simulações consistem principalmente na otimização geométrica e no cálculo das frequências vibracionais das moléculas. A partir das estruturas otimizadas e do cálculo das frequências é possível obter as energias das moléculas e levantar propriedades termodinâmicas das mesmas. As simulações foram realizadas em um computador *desktop* Intel i7 com processador de 2,93Ghz e 4 Gb de memória RAM.

3.2.1 – Otimização geométrica

As otimizações geométricas tiveram como objetivo localizar os pontos de mínimo ou mesmo pontos de transição (de sela). Neste trabalho, todas as estruturas foram otimizadas para a estrutura de mínima energia.

A otimização começa a partir da estrutura fornecida como entrada. A partir deste ponto, o cálculo da energia e do gradiente determinam em qual direção será a próxima etapa. O gradiente irá indicar a direção ao longo da superfície na qual a energia decresce mais rapidamente em relação ao ponto atual.

3.2.1.1 – Pré-otimização

A pré-otimização consiste em otimizar as moléculas inicialmente desenhadas no programa GaussView, o qual não tem o compromisso de fornecer com precisão os parâmetros geométricos da molécula, sendo um programa apenas para facilitar a montagem da molécula em uma interface gráfica.

A pré-otimização das moléculas é uma boa alternativa para fornecer dados de entrada da estrutura da molécula. Esta etapa é importante, pois pode economizar algumas etapas de cálculos mais complexos nas otimizações subsequentes, que envolvem um maior nível de teoria. Em alguns casos, a estrutura fornecida inicialmente pode até mesmo não convergir para uma estrutura de mínima energia, uma vez que o cálculo se constitui de um processo iterativo que procura o ponto de mínimo (ponto estacionário) na superfície de energia potencial da molécula.

Foi escolhido o método AM1 em todas as pré-otimizações das moléculas estudadas, por ser um método de baixo custo computacional e que fornece estruturas iniciais corrigidas em relação à estrutura inicialmente desenhada.

3.2.1.2 – Arquivo de entrada (*input*) para otimização

O arquivo de entrada para o programa deve conter o comando necessário para realizar a otimização (comando *Opt*), além da especificação do método e do conjunto de base escolhido. Abaixo é mostrado como exemplo, um arquivo de entrada para a otimização da molécula de ácido acético:

```
# Opt AM1

Acido acetico

0 1
C1
C2 1 r2
O3 1 r3 2 a3
O4 1 r4 2 a4 3 180.0
H5 4 r5 1 a5 3 0.0
H6 2 r6 1 a6 3 0.0
H7 2 r7 1 a7 6 d7
H8 2 r7 1 a7 6 -d7

r2=1.51
r3=1.21
r4=1.36
r5=0.98
r6=1.09
r7=1.09
a3=126.
a4=111.
a5=105.
a6=109.
a7=109.
d7=-120.
```

Neste caso, a otimização é feita pelo método AM1. Na sessão de especificação da molécula, o sistema de coordenadas pode ser dado em coordenadas cartesianas, *Z-matrix* ou coordenadas misturadas. Neste exemplo, observa-se que as coordenadas são definidas pelos comprimentos de ligação e os ângulos entre os átomos constituintes da molécula. Por exemplo, o comprimento r2 é definido como a distância entre os átomos de carbono C1 e C2, a3 é o ângulo formado pelos átomos C1, C2 e O3 e d7 o ângulo diedro formado entre os átomos H7 (ou H8) e C1, C2 e H6. A partir destas coordenadas são encontradas novas coordenadas da molécula, as quais correspondem à estrutura de equilíbrio e representam o ponto de mínimo na PES.

3.2.2 – Cálculo de frequências vibracionais

O cálculo de frequências tem diferentes propósitos, entre eles:

- Estimar as frequências e suas intensidades;
- Calcular as constantes de força para otimizações de geometria;
- Identificar a natureza dos pontos estacionários na superfície de energia potencial;
- Calcular a vibração no ponto-zero e correções térmicas da energia para a energia total assim como outras quantidades termodinâmicas de interesse como a entalpia e entropia do sistema.

O cálculo de frequências é válido somente em pontos estacionários da superfície da energia potencial, ou seja, o cálculo deve ser realizado em estruturas previamente otimizadas. A maneira mais prática de se garantir esta condição é realizar a otimização e o cálculo de frequências na mesma rotina de cálculo, incluindo no arquivo de entrada os comandos (Opt e Freq), os quais solicitam a otimização da estrutura seguida imediatamente pelo cálculo de frequências (FORESMAN, FRISCH, 1996). Este comando pode ser especificado no “*route section*” do arquivo de entrada, como por exemplo,

```
# Opt Freq B3LYP/6-311+G(d,p)
```

o qual especifica a solicitação da otimização e seguidamente o cálculo de frequências, ambos pelo método B3LYP com base 6-311+G(d,p).

3.2.2.1 – Energia do ponto-zero e energia térmica

A energia do ponto-zero ZPE é uma correção à energia eletrônica da molécula para contabilizar os efeitos das vibrações moleculares que persistem mesmo a 0 K. Esta energia é calculada após o cálculo de frequências na sessão “*Thermochemistry*” do arquivo de saída do Gaussian. Para estimar a energia do sistema a uma maior temperatura, uma correção térmica deve ser adicionada à energia total, a qual inclui os efeitos de translação, rotação e vibração molecular na temperatura dada (FORESMAN, FRISCH, 1996). No arquivo de saída, a ZPE e a energia térmica são apresentadas como no exemplo abaixo, para a molécula de ácido oléico, calculada no nível HF/3-21G:

Zero-point correction=	0.530187 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.554526
Thermal correction to Enthalpy=	0.555470
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.468317
Sum of electronic and zero-point Energies=	-845.925670
Sum of electronic and thermal Energies=	-845.901331
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-845.900387
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-845.987540

Os termos de correção térmica já incluem a correção ZPE. Os quatro últimos termos “*sum of eletronic and...*” são representados pelas quatro equações abaixo, respectivamente:

$$E_0 = E_e + ZPE \quad (3.1)$$

$$E = E_0 + E_{vib} + E_{rot} + E_{transl} \quad (3.2)$$

$$H = E + RT \quad (3.3)$$

$$G = H - TS \quad (3.4)$$

As Equações (3.1) a (3.4) são sucessivas correções à energia eletrônica, para obter a energia térmica (E), a entalpia (H) e a energia livre de Gibbs (G) do sistema. A energia eletrônica (E_e) é obtida na última etapa do cálculo iterativo SCF e também é encontrada no arquivo de saída:

SCF Done:	E (RHF) =	-846.455857228	A.U. after	1 cycles
	Convrg	= 0.2905D-08	-V/T =	2.0016

As frequências e a energia do ponto-zero ZPE calculadas pelos vários métodos são multiplicadas por um fator de escala (*scale factor*) para corrigir erros sistemáticos associados aos efeitos de anarmonicidade conhecidos de cada modelo utilizado. Os fatores de escala variam de acordo com o método e o conjunto de base utilizado. A Tabela 3.2 mostra os fatores de escala utilizados neste trabalho:

Tabela 3.2 – Valores de fatores de escala (STEIN; BROWN, 2003).

Modelo	Fator de escala
HF/3-21G	0,9056
B3LYP/6-31+G(d,p)	0,9642
B3LYP/6-311+G(d,p)	0,9668

3.2.2.2 – Simulação em diferentes temperaturas

Por padrão, o programa Gaussian 09W realiza as simulações na temperatura de 298,15 K e 1 atm. Para realizar os cálculos em diferentes temperaturas ou pressões, deve-se informar a nova temperatura pelo comando “*Temperature*” ou a nova pressão pelo comando “*Pressure*”. Porém, é importante ressaltar que não é necessária a realização das simulações em cada temperatura em rotinas distintas. Estas simulações podem ser realizadas em um único trabalho de multi-etapas (*multi-step job*). A seguir é mostrado um arquivo de entrada montado para que o cálculo seja feito em diferentes níveis vibracionais, sem a necessidade de realizar uma nova otimização e cálculo de frequências a cada nível simulado:

```

%nprocshared=2
%mem=1GB
%chk=C:\Gaussian Jobs\metanol.chk
# Opt Freq B3LYP/6-311+G(d,p) geom=connectivity Temperature=298.15
Scale=0.9668

Metanol 298K

0 1
H          0.24530000    0.83860000    1.60560000
C          0.67760000    0.98030000    0.60740000
H          0.00000000    1.58690000    0.00000000
H          0.81330000    0.00000000    0.13380000
O          1.86310000    1.71420000    0.64640000
H          2.48560000    1.22160000    1.16600000

1 2 1.0
2 3 1.0 4 1.0 5 1.0
3
4
5 6 1.0
6

--Link1--
%nprocshared=2
%mem=1GB
%chk=C:\Gaussian Jobs\metanol.chk
# Freq=(ReadFC) B3LYP/6-311+G(d,p) Geom=Check Guess=Read Temperature=308.15
Scale=0.9668

Metanol 308K

--Link1--
%nprocshared=2
%mem=1GB
%chk=C:\Gaussian Jobs\metanol.chk
# Freq=(ReadFC) B3LYP/6-311+G(d,p) Geom=Check Guess=Read Temperature=318.15
Scale=0.9668

Metanol 318K

```

Por este *input* notamos que as coordenadas da estrutura molécula de metanol foram especificadas apenas na primeira etapa, cujo título é “Metanol 298K”. Apesar de ter sido especificada, a temperatura na primeira etapa poderia ser omitida, já que por padrão o programa realiza a simulação nesta temperatura. Nas etapas seguintes, foram especificadas as temperaturas de 308,15 K e 318,15 K e também um fator de escala. Nestas duas últimas simulações, a geometria da molécula foi “aproveitada” da etapa anterior pelo comando Geom=Check, o qual irá recuperar a estrutura obtida pela otimização armazenada no arquivo metanol.chk (do termo *checkpoint file*).

As etapas são separadas pelo termo “--Link1--”, o qual indica o começo de um novo procedimento que será descrito pelas linhas de comando subsequentes. Nas novas etapas, alguns cálculos podem ser economizados recuperando-se os cálculos da etapa anterior. Semelhantemente ao comando Geom=Check, temos neste *input* os comandos Guess=Read e Freq=ReadFC. O primeiro economiza um cálculo de “chute inicial” da função de onda de

Hartree-Fock ao usar o arquivo metanol.chk na estimativa inicial, e o segundo também recupera do *checkpoint file* as constantes de força previamente calculadas.

Vale ressaltar que a especificação do número de processadores utilizados e a quantidade de memória dinâmica (memória RAM) utilizada nas rotas de comando “%nprocshared” e “%mem”, respectivamente, não devem ultrapassar os recursos computacionais disponíveis do computador, uma vez que, se este limite é ultrapassado, a simulação pode ser interrompida por insuficiência destes recursos estipulados.

3.3 – Cálculos termodinâmicos

3.3.1 – Equações para modelagem molecular

A entalpia de formação das moléculas foi calculada a partir do procedimento descrito por OCHTERSKY (2000). Neste procedimento, primeiramente é calculada a energia de atomização da molécula:

$$\sum D_0(M) = \sum_{\text{átomos}} [xE_e(X)] - [E_e(M) + ZPE(M)] \quad (3.5)$$

Nesta equação, x é o número de átomos da espécie atômica X, e M é a molécula. A energia de atomização consiste na diferença entre o somatório das energias eletrônicas calculadas dos átomos individuais e a energia eletrônica da molécula, corrigida pela energia do ponto zero (ZPE) (multiplicada pelo fator de escala adequado).

Em seguida é calculada a entalpia de formação da molécula a 0 K, de acordo com a Equação (3.6):

$$\Delta H_f^0(M, 0K) = \sum_{\text{átomos}} [x\Delta H_f^0(X, 0K)] - \sum D_0(M) \quad (3.6)$$

Finalmente, é calculada a entalpia de formação a 298,15 K, como mostra a Equação (3.7):

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0(M, 298K) &= \Delta H_f^0(M, 0K) + [H_M^0(298K) - H_M^0(0K)] \\ &\quad - \sum_{\text{átomos}} x[\Delta H_X^0(298K) - \Delta H_X^0(0K)] \end{aligned} \quad (3.7)$$

Os valores recomendados para as entalpias de formação a 0 K das espécies atômicas constam na Tabela 3.3:

Tabela 3.3 – Valores das entalpias de formação para as espécies atômicas (OCHTERSKY, 2000).

Elemento	$\Delta H_f^0(0K)$ (kcal/mol)	$H^0(298K) - H^0(0K)$ (kcal/mol)
H	51,63	1,01
C	169,98	0,25
O	58,99	1,04

As propriedades de reação, como a variação da entalpia e energia livre de Gibbs da reação, possuem uma maneira mais simples de serem calculadas, tomando-se a diferença entre as energias (corrigidas termicamente para a entalpia) dos reagentes e produtos. Porém, esta consideração só é feita nos casos em que o número de átomos é o mesmo em ambos os lados da reação. Sendo assim, toda a informação atômica é cancelada, necessitando-se apenas dos resultados moleculares. As Equações (3.8) e (3.9) mostram como é feito este cálculo:

$$\Delta H_{r,T}^0 = \sum_{prod} \nu(E_e + H_{corr}) - \sum_{reag} \nu(E_e + H_{corr}) \quad (3.8)$$

$$\Delta G_{r,T}^0 = \sum_{prod} \nu(E_e + G_{corr}) - \sum_{reag} \nu(E_e + G_{corr}) \quad (3.9)$$

nas quais ν é o coeficiente estequiométrico, E_e é a energia eletrônica, e H_{corr} e G_{corr} são as correções térmicas na temperatura estudada para a entalpia e energia livre de Gibbs, respectivamente. H_{corr} e G_{corr} são referenciados no arquivo de saída como “*Thermal correction to Enthalpy*” e “*Thermal correction to Gibbs Free Energy*”, respectivamente. Ambas já incluem a correção ZPE. Os termos entre parênteses nas Equações (3.8) e (3.9) representam a soma destas correções à energia eletrônica. No arquivo de saída esta soma já é calculada no termo “*Sum of electronic and thermal Enthalpies*” para a entalpia e no termo “*Sum of electronic and thermal Free Energies*” para a energia livre de Gibbs. Os valores obtidos nas duas equações acima são dados em unidades atômicas (Hartrees). Para se obter estes valores em kcal/mol, estes devem ser multiplicados pelo fator de conversão: 1 Hartree = 627,5095 kcal/mol.

A constante de equilíbrio da reação é calculada pela Equação (3.10):

$$\ln K(T) = \frac{-\Delta G_{r,T}^0}{RT} \quad (3.10)$$

As simulações em várias temperaturas, como descrito no Item 3.2.2.2, facilitam o cálculo da constante de equilíbrio a várias temperaturas, uma vez que o resultado da simulação fornece no arquivo de saída as energias livres de Gibbs de cada molécula nas diversas temperaturas estipuladas. Portanto, a aplicação destas energias diretamente na Equação (3.9) fornece a energia livre de Gibbs em cada temperatura estudada ($\Delta G_{r,T}^0$).

3.3.2 – Métodos de contribuição de grupos

3.3.2.1 – Método de Benson

O método de Benson foi utilizado principalmente para o cálculo das entalpias de formação padrão a 298,15 K. A metodologia para este cálculo é apresentada em BENSON et al. (1969), a qual consiste na soma das contribuições individuais dos grupos que constituem a molécula. Os valores destas contribuições estão publicadas na literatura em tabelas, que podem ser encontradas em BENSON et al. (1969), REID et al. (1988) e STEIN; BROWN (2003).

3.3.2.2 – Método de Joback

As estimativas pelo método de Joback das entalpias padrão de formação e das energias livres de Gibbs padrão de formação das moléculas foram realizadas seguindo a metodologia apresentada em JOBACK; REID (1987). A entalpia padrão de formação de cada componente da reação foi estimada pela Equação (3.11), na qual o termo G_i do somatório corresponde à contribuição individual do grupo à propriedade da molécula. As unidades estão em kJ/mol.

$$\Delta H_{f,298}^0 = 68,29 + \sum_i G_i \quad (3.11)$$

Pelo método de Joback estimou-se também a entalpia de vaporização dos compostos, conforme a Equação (3.12).

$$\Delta H_v = 15,30 + \sum_i G_i \quad (3.12)$$

Da mesma forma, a energia livre de Gibbs padrão de formação foi calculada à 298,15 K pela Equação (3.13), de acordo com o método de Joback.

$$\Delta G_{f,298}^0 = 53,88 + \sum_i G_i \quad (3.13)$$

A partir disto, foram calculadas a entalpia e a energia livre de Gibbs padrão da reação à 298,15 K, que consiste na diferença entre o somatório das energias de formação calculadas pelas Equações (3.11) e (3.13) dos produtos e reagentes. As Equações (3.14) e (3.15) mostram estes cálculos.

$$\Delta H_{r,298}^0 = \sum_{prod} (v \Delta H_{f,298}^0) - \sum_{reag} (v \Delta H_{f,298}^0) \quad (3.14)$$

$$\Delta G_{r,298}^0 = \sum_{prod} (v \Delta G_{f,298}^0) - \sum_{reag} (v \Delta G_{f,298}^0) \quad (3.15)$$

3.3.3 – Equação de van't Hoff

A equação de van't Hoff foi utilizada neste trabalho para calcular valores da constante de equilíbrio em temperaturas diferentes à temperatura de 298,15 K e complementar os resultados obtidos pela modelagem molecular e métodos de contribuição de grupos. A equação possui a seguinte forma (ATKINS; DE PAULA, 2006):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (3.16)$$

Porém, se for assumido que o calor da reação não varia com a temperatura, a resolução desta equação diferencial é conduzida por:

$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.17)$$

Nesta equação, K_1 é a constante de equilíbrio na temperatura T_1 e K_2 é a constante de equilíbrio na temperatura T_2 . Das relações termodinâmicas,

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3.18)$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln K \quad (3.19)$$

segue que,

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3.20)$$

Portanto, ao plotarmos o logaritmo natural da constante de equilíbrio pelo inverso da temperatura obtém-se uma linha reta. A inclinação da reta é igual a $-\Delta H^0/R$, a qual intercepta o eixo das ordenadas em $\Delta S^0/R$. A diferenciação da Equação (3.20) leva à equação de van't Hoff (ATKINS; DE PAULA, 2006).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Comparação das entalpias de formação

Como foi dito no Capítulo 3, uma análise preliminar das entalpias de formação padrão a 298,15 K foi realizada, para averiguar a precisão de cada método utilizado. Na modelagem molecular, para que a estimativa da entalpia de formação seja consistente, o cálculo da energia de atomização da molécula deve ser o mais preciso possível, o que implica que as energias da molécula e dos seus átomos sejam calculadas precisamente. Com isso, a entalpia de formação serve como um bom parâmetro de comparação. Foram escolhidas as moléculas de menor custo computacional e que dispõem de dados experimentais.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos para o cálculo da entalpia padrão de formação a 298,15 K dos ácidos graxos e ésteres formados a partir destes, assim como do metanol, o álcool da reação, e a água, subproduto da reação. Foram utilizados além dos métodos da modelagem molecular, os métodos de contribuição de grupos de Benson e de Joback. A média dos desvios absolutos (MAD) também é apresentada, servindo como parâmetro principal de comparação entre os métodos.

Tabela 4.1 – Entalpias padrão de formação à 298,15 K calculadas pelos métodos da modelagem molecular e contribuição de grupos. Desvios (experimental – calculado) em parênteses. Valores experimentais retirados do NIST (STEIN; BROWN, 2003).

Molécula	$\Delta H_{f,298K}^0$ (kcal/mol)							Exp.
	AM1	HF/3-21G	B3LYP /6-31+G(d,p)	CBS-QB3	G2	Benson	Joback	
Água	-59,23 (1,43)	49,76 (-107,56)	-54,03 (-3,77)	-57,42 (-0,38)	-57,29 (-0,51)	-57,80
Metanol	-57,07 (8,07)	127,05 (-176,05)	-46,65 (-2,35)	-48,88 (-0,12)	-49,43 (0,43)	-48,10 (-0,90)	-51,67 (2,67)	-49,00
Ácido fórmico	-97,39 (6,90)	135,76 (-226,25)	-83,50 (-6,99)	-91,17 (0,68)	-91,75 (1,26)	-90,20 (-0,29)	...	-90,49
Formiato de metila	-91,10 (4,50)	211,15 (-297,75)	-79,38 (-7,22)	-87,90 (1,30)	-88,84 (2,24)	-85,40 (-1,20)	...	-86,60
Ácido acético	-103,02 (-0,48)	198,11 (-301,61)	-95,33 (-8,17)	-104,31 (0,81)	-104,97 (1,47)	-103,40 (-0,10)	-103,94 (0,44)	-103,50
Acetato de metila	-96,49 (-1,51)	274,03 (-372,03)	-90,55 (-7,45)	-100,82 (2,82)	-101,83 (3,83)	-98,60 (0,60)	-100,98 (2,98)	-98,00
Ácido propanóico	-109,14 (0,24)	268,18 (-377,08)	-98,97 (-9,93)	-110,14 (1,24)	-110,91 (2,01)	-108,60 (-0,30)	-108,87 (-0,03)	-108,90
Propanoato de metila	-102,61 (-2,29)	344,17 (-449,07)	-94,09 (-10,81)	-106,63 (1,73)	-107,76 (2,86)	-103,80 (-1,10)	-105,92 (1,02)	-104,90
Ácido butanóico	-116,04 (2,34)	340,13 (-453,83)	-102,32 (-11,38)	-115,56 (1,86)	-116,58 (2,88)	-113,50 (-0,20)	-113,80 (0,10)	-113,70
Butanoato de metila	-109,50 (-1,20)	416,15 (-526,85)	-97,44 (-13,26)	-112,06 (1,36)	-113,44 (2,74)	-108,70 (-2,00)	-110,85 (0,15)	-110,70
MAD	2,90	328,81	8,13	1,23	2,02	0,74	1,06	

Analisando primeiramente os métodos de contribuição de grupos de Benson e Joback na Tabela 4.1, percebemos que estes possuem desvios pequenos, aproximadamente dentro da precisão química de 1 kcal/mol. O método de Benson em especial mostra-se capaz de estimar com boa precisão as entalpias de formação destas moléculas. As moléculas de água, ácido fórmico e formiato de metila não foram calculadas pela ausência de grupos específicos para o cálculo.

Na modelagem molecular, obtiveram-se desempenhos variados nas estimativas. Os métodos compostos (G2 e CBS-QB3) tiveram os melhores resultados, como esperado. O método CBS-QB3 obteve um desvio médio absoluto (MAD) menor em relação ao G2. Este ponto é importante já que o método CBS-QB3 possui um custo computacional razoavelmente menor que o método G2.

O método semi-empírico AM1 também produziu bons resultados, indicando que os parâmetros do método estão bem ajustados para os tipos de moléculas estudados em geral. Porém, vale observar que estes desvios são aleatórios, e não estão relacionados com o tamanho da molécula. As moléculas estão dispostas em ordem crescente de número de átomos, porém os desvios do método AM1 para o metanol, por exemplo, é maior que para o ácido propanóico.

O ponto mais relevante da Tabela 4.1 são os grandes desvios apresentados pelo método de Hartree-Fock, utilizando um pequeno conjunto de base, 3-21G. O método de Hartree-Fock, como foi discutido no Capítulo 2, não contabiliza plenamente os efeitos de correlação eletrônica. Este fato associado ao uso de um pequeno número de funções de base, que descrevem matematicamente os orbitais moleculares, pode gerar um grande erro na estimativa da energia de correlação, e consequente na energia eletrônica total da molécula. Porém, ao contrário do observado para o método AM1, o método HF possui erros sistemáticos bem definidos, que aumentam com o tamanho da molécula. Como veremos a seguir, nos casos de estudo em geral, estes erros se anulam na diferença entre produtos e reagentes, no cálculo das variações de entalpia da reação, obtendo assim bons resultados para esta propriedade.

O método B3LYP, com uma base moderada 6-31+G(d,p), apresentou estimativas um pouco distantes das experimentais, com MAD de 8,13 kcal/mol. Da mesma forma que o método HF, os desvios são provenientes de erros sistemáticos, o que acaba gerando bons resultados nas estimativas de propriedades de reação.

4.2 – Esterificação do ácido fórmico

4.2.1 – Pré-otimização

A pré-otimização foi feita a partir da molécula inicialmente desenhada com o software GaussView 5. Esta estrutura inicial geralmente não corresponde ao estado de mínima energia e as correções de sua geometria devem ser feitas considerando todos os efeitos eletrônicos pertinentes.

Todas as moléculas estudadas foram pré-otimizadas pelo método AM1 antes das otimizações e dos cálculos de frequência por métodos mais robustos. Para fim ilustrativo serão apresentados apenas os resultados referentes à molécula de ácido fórmico, visto que o comportamento para as demais moléculas é semelhante. A Figura 4.1 apresenta as diferenças entre a estrutura inicial desenhada, sem otimização (A), e a estrutura otimizada pelo método AM1 (B) para a molécula de ácido fórmico. A molécula (A) possui os átomos 1 (carbono), 2 (oxigênio), 4 e 5 (hidrogênio) em um mesmo plano, enquanto o átomo 3 (oxigênio), da dupla ligação, encontra-se fora deste plano. Já a molécula B, possui todos os seus átomos no mesmo plano, sendo então uma molécula planar. O comprimento da ligação dupla também é visivelmente diferente, sendo superestimado na molécula não otimizada.

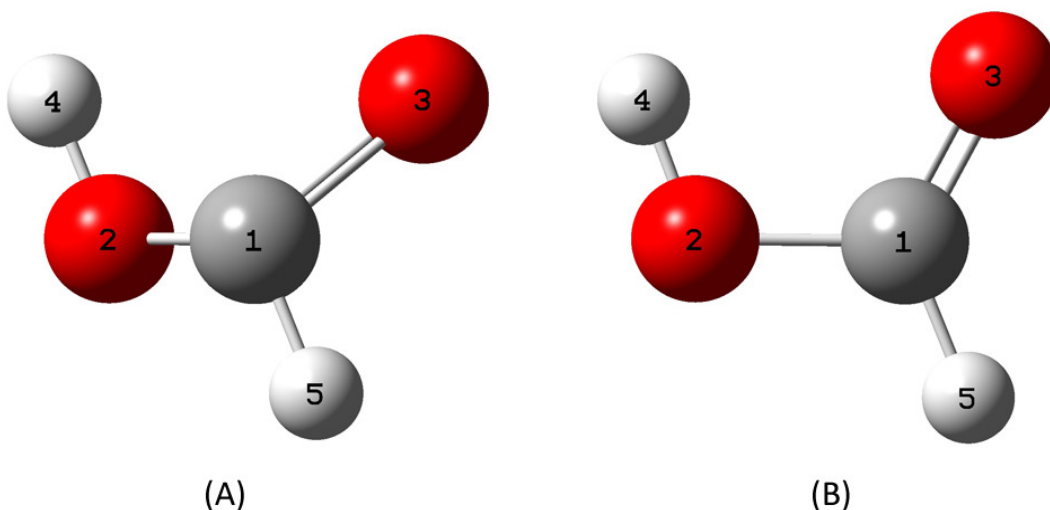


Figura 4.1 - Estruturas da molécula de ácido fórmico inicial não otimizada (A) e otimizada pelo método AM1 (B).

A Tabela 4.2 mostra os comprimentos das ligações da molécula de ácido fórmico, na qual é possível perceber as diferenças entre estes comprimentos que não são visíveis na Figura 4.1. São comparadas as estruturas inicial (sem otimização), pré-otimizada pelo método

AM1 e finalmente otimizada com o método composto G2, no qual a etapa de otimização é realizada pelo método MP2/6-31G(d) (Tabela 2.2). Todos os resultados são comparados com os dados experimentais.

Tabela 4.2 – Comparação dos comprimentos de ligação entre as estruturas inicial, otimizadas e experimentais do ácido fórmico. Desvios absolutos em parênteses.

Método	C-H (Å)	C-O (Å)	C=O (Å)	O-H (Å)
Inicial	1,070 (0,027)	1,430 (0,087)	1,430 (0,228)	0,960 (0,012)
AM1	1,103 (0,006)	1,357 (0,014)	1,230 (0,028)	0,971 (0,001)
MP2/6-31G(d)	1,096 (0,001)	1,350 (0,007)	1,212 (0,010)	0,980 (0,008)
Experimental*	1,097	1,343	1,202	0,972

* Referência: (HERZBERG, 1966).

Pela Tabela 4.2 nota-se que, de fato, a molécula desenhada inicialmente possui comprimentos de ligações com desvios grandes em relação aos comprimentos de ligação experimentais e otimizados pela modelagem molecular. Nota-se, por exemplo, que na estrutura inicial as ligações entre carbono e oxigênio simples e dupla (C-O e C=O) possuem o mesmo comprimento, o que não é verdade, já que a natureza destas ligações são diferentes. Na pré-otimização aplicando o método AM1, esse erro geométrico é corrigido, e há um encurtamento da ligação C=O, como esperado, uma vez que esta ligação é considerada mais forte. Observa-se também que os valores obtidos pelo método MP2 têm os menores desvios absolutos, se aproximando melhor dos valores experimentais.

Esta mesma análise pode ser feita considerando os ângulos de ligação da molécula de ácido fórmico. A Tabela 4.3 apresenta os ângulos de ligação obtidos na estrutura inicialmente desenhada sem otimização e pelos métodos AM1 e MP2. Também é feita a comparação com dados experimentais.

Tabela 4.3 – Comparação dos ângulos de ligação entre as estruturas inicial, otimizadas e experimentais do ácido fórmico. Desvios absolutos em parênteses.

Método	$\angle\text{O-C-H}$ (2,1,5)	$\angle\text{C-O-H}$ (1,2,4)	$\angle\text{O-C=O}$ (2,1,3)	$\angle\text{O=C-H}$ (3,1,5)
Inicial	109,5° (1,5°)	109,5° (3,2°)	109,5° (15,4°)	167,0° (42,9)
AM1	112,3° (1,3°)	110,6° (4,3°)	117,6° (7,3°)	130,1° (6,0°)
MP2/6-31G(d)	109,4° (1,6°)	106,0° (0,3°)	125,1° (0,2°)	125,5° (1,4°)
Experimental*	111,0°	106,3°	124,9°	124,1°

* Referência: (HERZBERG, 1966).

Novamente, os ângulos da molécula inicial não correspondem aos ângulos das moléculas otimizadas pelos métodos AM1 e MP2 e não representam, portanto, a estrutura mais estável do ácido fórmico. Observa-se que o ângulo de ligação O-C-H (2,1,5) é praticamente igual ao ângulo C-O-H (1,2,4). Porém, espera-se que estes ângulos sejam diferentes, uma vez que há a presença da dupla ligação com o oxigênio próxima à ligação O-C-H, exercendo sua repulsão eletrônica e influenciando o ângulo desta ligação. Novamente, o método MP2 forneceu estimativas mais próximas dos parâmetros geométricos em relação aos experimentais. O método AM1 obteve uma melhoria significativa em relação à molécula não otimizada, e em geral pode fornecer uma boa primeira estimativa da estrutura da molécula com um baixo custo computacional.

No trabalho de FRISCH et al. (1985), são relatados por exemplo, os comprimentos e ângulos de ligação da molécula de malonaldeído, obtidos pelos métodos PM3 (semi-empírico), HF e MP2. Os resultados obtidos mostram uma excelente concordância do método MP2 com os valores experimentais, enquanto que as geometrias dos métodos PM3 e HF se diferem significativamente da estrutura experimental.

4.2.2 – Cálculo de frequências vibracionais

Uma das utilidades do cálculo de frequências (além dos cálculos termodinâmicos) é o estudo da natureza do ponto estacionário encontrado pela otimização (Figura 2.4), para averiguar se, de fato, o ponto estacionário corresponde a um ponto de mínimo ou um ponto de sela (um estado de transição entre dois mínimos). Estruturas de transição são caracterizadas por possuir uma das frequências como frequência imaginária, representadas por um número de frequência negativo (FORESMAN, FRISCH, 1996). Como exemplo, a Tabela 4.4 apresenta os valores de frequência calculados pelo método B3LYP com base 6-311+G(d,p) para a molécula de ácido fórmico.

Tabela 4.4 – Valores de frequências vibracionais calculados e experimentais do ácido fórmico à 298,15 K.

B3LYP/ 6-311+G(d,p)	Frequências (cm ⁻¹); Fator de Escala = 0,9668								
Calculado	3614	2943	1776	1364	1267	1095	1023	678	612
Experimental*	3570	2943	1770	1387	1229	1105	1033	638	625

* Referência: (HERZBERG, 1966).

Os valores de frequências calculados são todos positivos, indicando que não existem pontos de sela na superfície de energia potencial da molécula, ou seja, o ponto estacionário encontrado pela otimização através do modelo B3LYP corresponde a um ponto de mínimo nesta superfície. Os valores encontrados também possuem uma boa concordância com os valores experimentais. Esta mesma análise foi realizada para as moléculas de metanol, formiato de metila e água, cujos resultados também apontam para estruturas estáveis de mínima energia.

4.2.3 – Cálculos termodinâmicos

Para analisar a precisão dos métodos aplicados a sistemas reacionais em geral, foram calculadas as variações de entalpia padrão da reação. A disponibilidade de entalpias de formação experimentais facilita esta análise, o que não acontece, por exemplo, com energias livres de Gibbs de formação experimentais, que são escassas.

A Tabela 4.5 apresenta os resultados obtidos nas simulações feitas para a reação de esterificação do ácido fórmico a 298,15 K pelos métodos AM1, Hartree-Fock com base 3-21G, B3LYP com base 6-311+G(d,p), CBS e G2. Além disso, foi calculada também a entalpia da reação pelo método de contribuição de grupos de Benson.

Tabela 4.5 – Valores calculados e experimentais da variação da entalpia padrão da reação de esterificação do ácido fórmico à 298,15 K.

Modelo	$\Delta H^0_{r,298K}$ (kcal/mol)	$\Delta H^0_{r,298K}$ (experimental)* (kcal/mol)	Desvio (exp. – teórico) (kcal/mol)	Erro Relativo (%)
AM1	4,12		-9,04	183,94
HF/3-21G	-1,98		-2,94	59,75
B3LYP/6-311+G(d,p)	-3,36		-1,56	31,67
G2	-4,96	-4,91	0,05	1,03
CBS-QB3	-5,27		-0,36	7,37
Benson	-4,90		-0,01	0,26

*Referências: ácido fórmico (GUTHRIE, 1974); metanol (STEIN; BROWN, 2003); formiato de metila (HINE, KLUEPPET, 1974); água (CHASE, 1988).

A Tabela 4.5 mostra, conforme esperado, que o método semi-empírico AM1 possui o maior desvio em relação ao valor experimental. Isso pode ser explicado pelo fato de este método utilizar parâmetros semi-empíricos em seus cálculos que são ajustados para determinadas classes de moléculas e que podem não corresponder à molécula estudada em questão. Já quando se aplica o método de Hartree-Fock nota-se uma melhoria na estimativa da entalpia da reação, que, como dito anteriormente, possui erros sistemáticos que pressupostamente se anulam quando se toma a diferença entre produtos e reagentes, o que não acontece com o método semi-empírico. Com o método B3LYP também se obteve uma melhoria nos resultados em relação ao método HF, que pode ser explicada pela melhor contabilização dos efeitos de correlação eletrônica através dos funcionais de correlação.

O método de Joback para esta reação não foi utilizado, devido ao fato de que no cálculo da molécula de formiato de metila, o grupo referente ao éster (-COO-) estar ligado apenas a um átomo de hidrogênio em uma das extremidades. Como o átomo de hidrogênio não representa um grupo específico, existe a impossibilidade de se realizar o cálculo na molécula como um todo. Isto também ocorre de modo semelhante com a molécula de água, uma vez que o grupo (-OH) é ligado a um hidrogênio. Diferentemente, o método de Benson considera o grupo (C=O(O)(H)), no qual o grupo central (C=O) interage com os átomos “vizinhos” O e H. Observa-se que o resultado do método de Benson foi bastante preciso neste caso de estudo.

Dentro da precisão química de 1 kcal/mol (CURTISS et al., 1992), apenas os métodos compostos CBS-QB3 e G2 e o método de contribuição de grupos de Benson poderiam ter seus resultados considerados como satisfatórios. Contudo, o método B3LYP tem resultados também próximos aos valores experimentais.

A Tabela 4.5 corresponde à tendência apresentada na Tabela 2.3, mesmo que alguns dos métodos se diferenciem no conjunto de base aplicada. Porém, para o cálculo da variação

da entalpia da reação, o método HF apresenta uma melhoria significativa nas suas predições, em consequência dos erros sistemáticos do método presentes em cada molécula serem compensados na diferença entre produtos e reagentes.

4.2 – Esterificação do ácido acético

4.2.1 – Pré-otimização

Uma otimização prévia também foi realizada para as moléculas da reação de esterificação do ácido acético utilizando o método semi-empírico AM1. Esta otimização, ao ajustar os parâmetros geométricos das moléculas da reação, fornece um arquivo de entrada mais correto às simulações seguintes, uma vez que no arquivo de entrada devem constar as coordenadas geométricas da molécula a ser simulada. A Figura 4.2 apresenta as estruturas inicial e pré-otimizada.

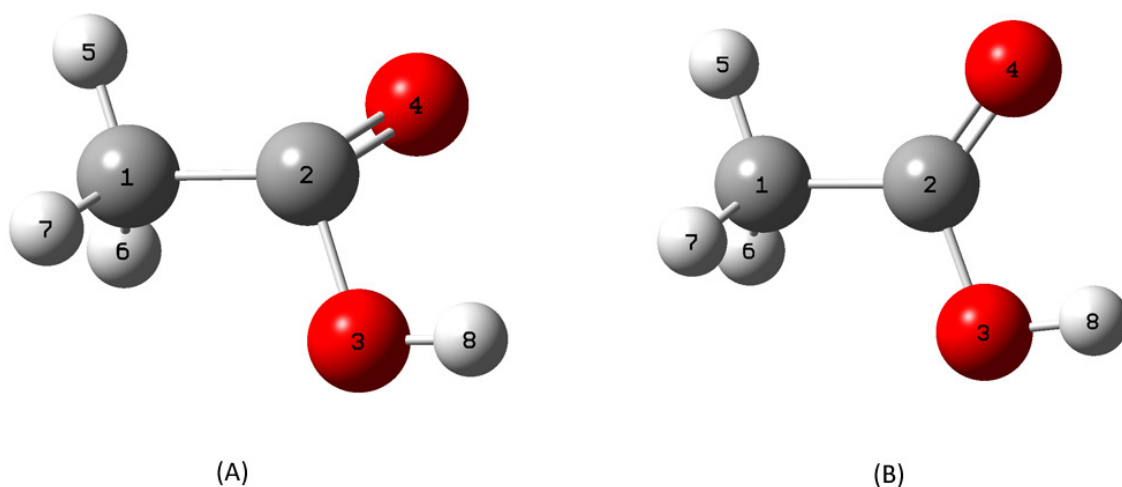


Figura 4.2 – Estruturas da molécula de ácido acético inicial não otimizada (A) e otimizada pelo método AM1 (B).

Na Figura 4.2, a molécula não otimizada (A) possui os átomos 5-1-2-3-8 no mesmo plano, e o átomo de oxigênio da dupla ligação (átomo 4) fora deste plano, assim como os átomos de hidrogênio 6 e 7. Já na molécula otimizada, o oxigênio 4 pertence ao mesmo plano dos átomos 5-1-2-3-8, tendo apenas os hidrogênios 6 e 7 fora deste. Visualmente nota-se, portanto, que a otimização por AM1 corrigiu o ângulo diedro 5-1-2-4 para um ângulo nulo, enquanto que na estrutura (A) este ângulo diedro é de 120°.

A Tabela 4.6 mostra os comprimentos de ligação obtidos antes e após a otimização com AM1 da molécula de ácido acético e também compara com os valores de maior precisão obtidos pelo método G2 e também com valores experimentais.

Tabela 4.6 - Comparação dos comprimentos de ligação entre as estruturas inicial, otimizadas e experimentais do ácido acético. Desvios absolutos em parênteses.

Ligação	Método			
	Inicial	AM1	G2	Experimental*
C-C [R(1,2)]	1,540 Å (0,023)	1,486 Å (0,031)	1,500 Å (0,017)	1,517 Å
C-O [R(2,3)]	1,430 Å (0,069)	1,364 Å (0,003)	1,361 Å (0,000)	1,361 Å
C=O [R(2,4)]	1,430 Å (0,218)	1,234 Å (0,022)	1,217 Å (0,005)	1,212 Å
C-H [R(1,5)]	1,070 Å (0,030)	1,117 Å (0,017)	1,089 Å (0,011)	1,100 Å
C-H [R(1,6)]	1,070 Å	1,118 Å	1,092 Å	...
C-H [R(1,7)]	1,070 Å	1,117 Å	1,092 Å	...
O-H [R(3,8)]	0,960 Å	0,971 Å	0,979 Å	...

*Referência: (HELLWEGE et al., 1976).

A comparação dos dados da Tabela 4.6 mostra novamente, assim como na molécula de ácido fórmico, que a estrutura inicial sem otimização possui parâmetros geométricos simplificados, e trata as ligações entre os mesmos átomos de forma que elas tenham o mesmo comprimento. Isso pode ser visto nas ligações entre carbono e hidrogênio e entre carbono e oxigênio. Essa simplificação é corrigida nas otimizações com AM1 e posteriormente G2. A otimização com G2 obteve comprimentos de ligação mais próximos aos valores experimentais.

Com relação aos ângulos de ligação, alguns deles também foram estudados a fim de se averiguar a correspondência entre as estruturas calculadas. A Tabela 4.7 apresenta estes resultados.

Tabela 4.7 – Comparação dos ângulos de ligação entre as estruturas inicial, otimizadas e experimentais do ácido acético. Desvios absolutos em parênteses.

Método	$\angle\text{C-C-O}$ (1,2,3)	$\angle\text{C-C=O}$ (1,2,4)	$\angle\text{O-C=O}$ (3,2,4)
Inicial	109,5° (1,1°)	109,5° (17,1°)	109,5° (13,5°)
AM1	114,1° (3,5°)	129,6° (3,0°)	116,6° (6,4°)
G2	111,0° (0,4°)	126,4° (0,2°)	122,6° (0,4°)
Experimental*	110,6°	126,6°	123,0°

*Referência: (HELLWEGE et al., 1976).

A otimização realizada pelo método G2 resultou em valores muito próximos aos experimentais, enquanto que, apesar de não ter grande precisão, o método AM1 corrigiu de certa forma os ângulos de ligação da estrutura inicial. Os ângulos contendo a dupla ligação C=O tiveram seus valores subestimados seriamente na estrutura inicial, que também possui todos os ângulos de ligação como iguais entre si. Esta estrutura inicial poderia ser considerada apenas uma aproximação bastante primária da estrutura mais estável da molécula.

4.2.2 – Cálculo de frequências vibracionais

A análise das frequências vibracionais também foi realizada para a molécula de ácido acético para demonstrar que a estrutura otimizada encontrada é uma estrutura cujo ponto estacionário representa um ponto de mínimo na superfície de energia potencial da molécula, não sendo por ventura uma estrutura de transição. Esta análise é feita a partir dos valores de frequências, uma vez que estruturas de transição apresentam um valor de frequência negativo.

De fato, as frequências vibracionais calculadas pela modelagem molecular da molécula de ácido acético, assim como das moléculas envolvidas na reação possuem todos os valores positivos, indicando que são todas estruturas de mínima energia. Estes valores calculados também foram comparados com valores experimentais, obtendo boa concordância entre eles. A Tabela 4.8 lista uma parte das frequências da molécula de ácido acético obtidas pelo modelo B3LYP/6-311+G(d,p) e experimentais.

Tabela 4.8 – Valores de frequências vibracionais calculados e experimentais do ácido acético à 298,15 K.

B3LYP/ 6-311+G(d,p)	Frequências (cm ⁻¹); Fator de Escala = 0,9668										
Calculado	3635	3057	2951	1777	1425	1362	1300	1172	965	832	568
Experimental*	3583	3051	2944	1788	1430	1382	1264	1182	989	847	657

*Referência: (SHIMANOUCI, 1985).

4.2.3 – Cálculos termodinâmicos

Da mesma forma que a reação do ácido fórmico, foram realizadas as simulações para a reação de esterificação do ácido acético para calcular a entalpia da reação a 298,15 K. Foram utilizados os métodos AM1, Hartree-Fock com base 3-21G, B3LYP com base 6-311+G(d,p), CBS-QB3 e G2, além dos métodos de contribuição de grupos de Benson e de Joback. Os valores obtidos para cada método usado são comparados entre si e com os valores experimentais, e são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Valores calculados e experimentais da variação da entalpia padrão da reação de esterificação do ácido acético à 298,15 K.

Modelo	$\Delta H_{r,298K}^0$ (kcal/mol)	$\Delta H_{r,298K}^0$ (experimental)* (kcal/mol)	Desvio (exp. – teórico)	Erro Relativo (%)
AM1	4,63	-4,29	-8,92	208,06
HF/3-21G	-1,47		-2,82	65,75
B3LYP/6-311+G(d,p)	-2,78		-1,50	35,01
CBS-QB3	-5,05		0,76	17,85
G2	-4,73		0,44	10,31
Benson	-4,90	-4,29	0,61	14,34
Joback	-3,17		-1,11	25,93

*Referências: ácido acético e acetato de metila (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85.ed., 2005); metanol (STEIN; BROWN, 2003); água (CHASE, 1988).

Pela Tabela 4.9 percebe-se novamente que com os métodos compostos CBS-QB3 e G2 obtêm-se os melhores resultados em comparação aos valores experimentais. Da mesma forma, nota-se mais uma vez que há uma melhoria significativa na mudança do método semi-empírico AM1 para o método *ab initio* de Hartree-Fock, e seguidamente para o método B3LYP. No trabalho de PICKARD et al. (2005), é estudada a reação de formação de

aglomerados iônicos de íons hidrônio e hidroxódo, através dos métodos G2, G3 e CBS-QB3 e CBS-APNO. Os autores compararam os resultados obtidos com os resultados experimentais, obtendo uma ótima concordância entre eles. Foi concluído que a alta precisão destes métodos os tornam confiáveis no cálculo das entalpias de reação, e, além disso, estes métodos podem ser usados para conferir a precisão de dados experimentais.

Entre os métodos de contribuição de grupos, o método de Benson obteve menor erro em comparação ao método de Joback, que pode ser explicado pelo fato de o método de Benson representar melhor a interação dos grupos com as vizinhanças, e consequentemente, realizar melhores estimativas da entalpia de formação (POLING et al., 2000).

4.3 – Esterificação do ácido oléico

4.3.1 – Métodos de contribuição de grupos

Primeiramente foram calculadas as entalpias padrão de formação das moléculas presentes na reação de esterificação do ácido oléico a 298,15 K pelos métodos de contribuição de grupos de Joback e de Benson. Além da comparação com dados experimentais, os resultados obtidos com esses métodos de contribuição de grupos foram comparados aos valores reportados por LAPUERTA et al. (2010), no qual são calculadas as entalpias de formação de ésteres formados a partir da transesterificação de ácidos graxos. LAPUERTA et al. (2010) calcularam as entalpias de formação pelo método de Benson e também pelo método G3 (uma extensão do método G2). A Tabela 4.10 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.10 – Entalpias padrão de formação dos compostos da reação de esterificação do ácido oléico à 298,15 K calculadas pelos métodos de contribuição de grupos.

Molécula	$\Delta H_{f,gas}^0$ (kcal/mol)			
	Joback	Benson	G3*	Experimental**
Ácido Oléico	-154,85	-154,00
Metanol	-51,67	-48,10	...	-49,00
Oleato de Metila	-151,90	-149,20	-148,93	-155,33
Água	-57,80

*Referências: (LAPUERTA et al., 2010)

**Referências: oleato de metila (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85.ed., 2005); metanol (STEIN; BROWN, 2003); água (CHASE, 1988).

Pela Tabela 4.10 pode-se observar que os métodos de contribuição de grupos possuem boa concordância entre si e com os valores experimentais. O valor obtido pelo método G3 reportado por LAPUERTA et al. (2010) é próximo ao valor calculado pelos métodos de contribuição de grupos. Os erros relativos para o oleato de metila em relação ao dado experimental estão abaixo de 4%. A molécula de água não possui um grupo respectivo para o cálculo de suas propriedades. Para a molécula de ácido oléico não foi encontrado um valor de entalpia de formação na fase gasosa experimental, estando este valor disponível apenas na fase líquida.

A entalpia de vaporização também foi calculada pelo método de contribuição de grupos de Joback e somada às entalpias de formação da fase líquida experimentais. Este procedimento foi realizado para obter-se a entalpia de formação da fase gasosa para a molécula de ácido oléico, no intuito de se comparar este valor posteriormente com os resultados da modelagem molecular, visto que, em princípio, as simulações são realizadas considerando as moléculas em estado gasoso. Também foram calculadas as entalpias de vaporização das outras moléculas da reação para averiguar a consistência deste procedimento. A Tabela 4.11 mostra os valores calculados para a entalpia de vaporização, assim como as entalpias de formação gasosas resultantes do cálculo efetuado.

Tabela 4.11 – Entalpias padrão de formação na fase gasosa à 298,15 K calculadas a partir da entalpia de vaporização calculadas pelo método de Joback.

Molécula	$\Delta H_{f,liq}^0$ (kcal/mol) Experimental*	ΔH_{vap} (kcal/mol) Joback	$\Delta H_{f,gas}^0 = \Delta H_{f,liq}^0 + \Delta H_{vap}$ (kcal/mol)
Ácido Oléico	-182,80	17,39	-165,41
Metanol	-57,24	8,25	-48,99
Oleato de Metila	-173,91	15,60	-158,31

*Referências: ácido oléico e oleato de metila (ROGERS et al., 1975); metanol (STEIN; BROWN, 2003)

Pode-se observar pela Tabela 4.11 que ao somar os valores de entalpia de vaporização calculados aos valores experimentais de entalpia de formação na fase líquida, obtêm-se entalpias de formação na fase gasosa semelhantes às experimentais (Tabela 4.10). Para o metanol, por exemplo, cuja entalpia de vaporização experimental encontrada vale 8,42 kcal/mol (MAJER; SVOBODA, 1985), a estimativa da entalpia de formação na fase gasosa por este procedimento foi quase exata. Para o oleato de metila, obteve-se um erro relativo de 1,9%.

A disponibilidade das entalpias de formação e de reação na fase gasosa permite comparar com mais facilidade os resultados obtidos pela modelagem molecular, uma vez que a modelagem em fase líquida requer conhecimentos mais avançados sobre os efeitos de solvatação e pode não gerar os resultados esperados se o solvente não for caracterizado com parâmetros bem definidos.

4.3.2 – Modelagem molecular

4.3.2.1 – Otimização e frequências vibracionais

Nas moléculas de ácido oléico e oleato de metila tem-se a possibilidade de ocorrência dos dois isômeros geométricos *cis* e *trans*, devido à presença de uma insaturação entre os átomos de carbono.

Foram feitas as otimizações considerando as duas conformações geométricas possíveis para as duas moléculas, do ácido e do éster. As Figuras 4.3 e 4.4 mostram as estruturas otimizadas obtidas pelo método B3LYP, e também suas respectivas energias eletrônicas, em unidades atômicas de energia (Hartrees). A diferença de energia entre as estruturas é obtida em kcal/mol pelo fator de conversão: 1 Hartree = 627,5095 kcal/mol.

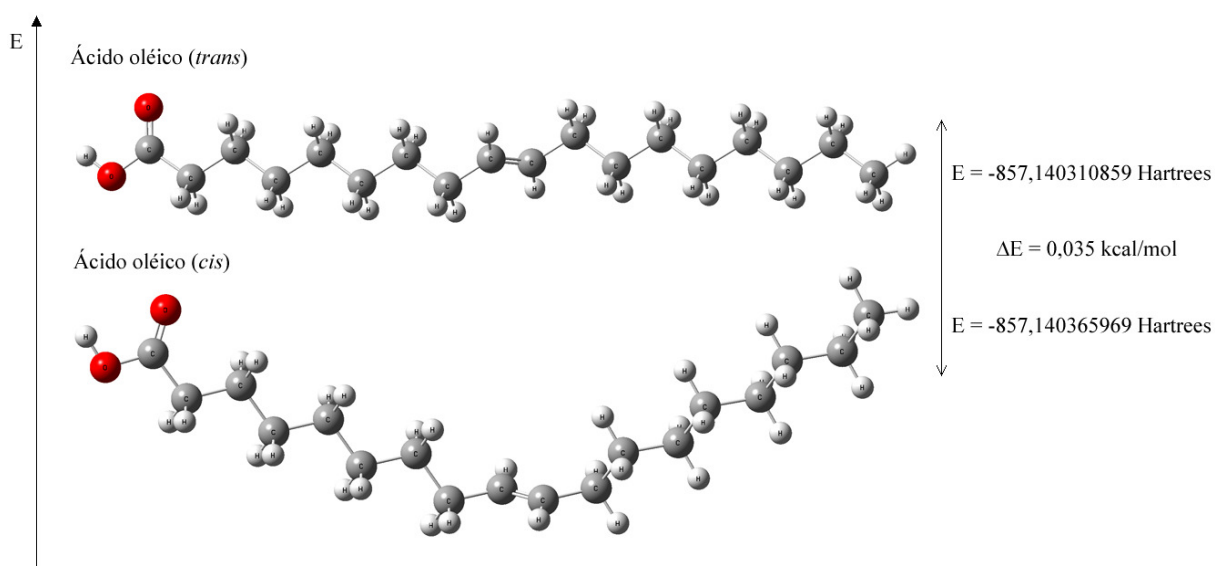


Figura 4.3 – Estruturas otimizadas e energias calculadas das moléculas de ácido oléico nas geometrias *cis* e *trans*.

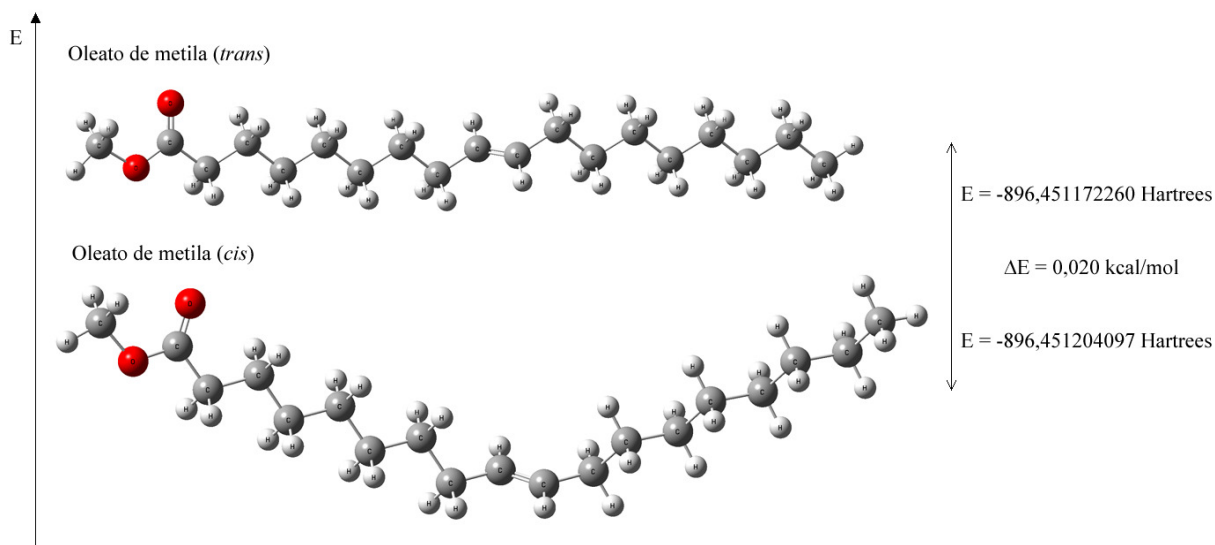


Figura 4.4 – Estruturas otimizadas e energias calculadas das moléculas de oleato de metila nas geometrias cis e trans.

Pelas Figuras 4.3 e 4.4 se observam que as moléculas *cis* e *trans* possuem energias praticamente iguais¹, com uma diferença mínima que estaria dentro da faixa de erro do próprio método no cálculo da energia eletrônica. Na natureza, os isômeros *cis* são formados preferencialmente na biossíntese de lipídios, devido à característica da estereoespecificidade das enzimas (FOX et al., 2004). Devido a isso, foram consideradas as estruturas em conformação *cis* neste trabalho.

Foi possível averiguar também, assim como nas reações de esterificação do ácido fórmico e acético, a natureza do ponto estacionário encontrado pela otimização das moléculas de ácido oléico e oleato de metila, pela análise das frequências vibracionais. Esta análise pode ser feita diretamente no sumário de resultados no programa GaussView, que lista entre os resultados, o número de frequências imaginárias, como mostra a Figura 4.5.

¹ O sinal negativo da energia eletrônica denota apenas uma convenção referencial da energia potencial do elétron em relação ao núcleo.

Ácido Oleico			Acido Oleico Metil Ester		
File Name	ACIDO_OLEICO		File Name	ACIDO_OLEICO_METIL_ETER	
File Type	.log		File Type	.log	
Calculation Type	FREQ		Calculation Type	FREQ	
Calculation Method	RB3LYP		Calculation Method	RB3LYP	
Basis Set	6-311G(d,p)		Basis Set	6-311G(d,p)	
Charge	0		Charge	0	
Spin	Singlet		Spin	Singlet	
E(RB3LYP)	-857.14036597	a.u.	E(RB3LYP)	-896.45120409	a.u.
RMS Gradient Norm	0.00000184	a.u.	RMS Gradient Norm	0.00000222	a.u.
Imaginary Freq	0		Imaginary Freq	0	
Dipole Moment	1.9328	Debye	Dipole Moment	2.1181	Debye
Point Group	C1		Point Group	C1	
Job cpu time: 0 days 16 hours 14 minutes 19.0 seconds.			Job cpu time: 0 days 18 hours 25 minutes 56.0 seconds.		

Figura 4.5 – Sumário dos resultados obtidos para as simulações do ácido oléico e oleato de metila.

Para ambas as moléculas não ocorreram frequências imaginárias, como pode ser visto na Figura 4.5, no termo em destaque “*Imaginary Freq*”. Outros resultados também são mostrados como a energia calculada pelo método B3LYP, o momento de dipolo, dentre outros. Vale ressaltar que o tempo de CPU previsto pelo programa em alguns casos se difere consideravelmente do tempo de simulação. Para o caso da molécula de ácido oléico, por exemplo, a simulação em um computador com processador Intel I7 2.93 GHz com 4 Gb de memória RAM demorou aproximadamente 2 dias.

4.3.2.2 – Entalpia da reação

Foram calculadas a partir da modelagem molecular, as variações da entalpia padrão da reação à 298,15 K com métodos AM1, HF e B3LYP. A comparação dos resultados da modelagem molecular foi feita com os valores experimentais e com valores calculados pelos métodos de Benson e de Joback. Foram feitas as simulações na fase gasosa e para o método B3LYP também foi adicionado o cálculo de solvatação para simular a reação em fase líquida, como mostra a Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Valores calculados e experimentais da variação da entalpia padrão da reação de esterificação do ácido oléico à 298,15 K.

Modelo	$\Delta H_{r,298K}^0$ (kcal/mol)	$\Delta H_{r,298K}^0$ (experimental) (kcal/mol)	Desvio (exp. – teórico)	Erro Relativo (%)
AM1	4,37		-6,07	357,29
HF/3-21G	-1,35		-0,35	20,53
B3LYP/6-311+(d,p)	-0,57	-1,70 (gás)*	-1,13	66,47
Benson	-4,90		3,20	188,24
Joback	-3,17		1,48	86,96
B3LYP/6-311+(d,p) (solv. PCM)	-1,49	-2,43 (líq.)**	-0,94	38,84

*Referências: ácido oléico e oleato de metila (Tabela 4.10); metanol (STEIN; BROWN, 2003); água (CHASE, 1988).

**Referências: ácido oléico e oleato de metila (ROGERS et al., 1975); metanol (STEIN; BROWN, 2003); água (CHASE, 1988).

Os resultados mostram que os desvios dos métodos HF e B3LYP foram pequenos comparados ao método AM1 e aos métodos de contribuição de grupos de Joback e Benson. Quanto a estes dois últimos, foram obtidas novamente entalpias de reação iguais à -3,17 kcal/mol e a -4,90 kcal/mol para Joback e Benson, respectivamente, cujos valores são iguais aos obtidos para as reações de esterificação do ácido fórmico e do ácido acético. Isso se deve ao fato de que, nestas reações, os grupos acrescentados em ambos os lados da reação (produtos e reagentes) nas moléculas do ácido e do éster são os mesmos, fazendo com que suas contribuições se anulem na diferença entre reagentes e produtos no cálculo da entalpia da reação. Devido a isso, os métodos de contribuição de grupos, tanto de Benson quanto de Joback, tratam estas reações de esterificação de forma igual nas propriedades termodinâmicas de reação, e suas validades neste contexto seriam questionáveis. Porém, os métodos de contribuição de grupos mostraram boa eficácia na predição de entalpias de formação e vaporização, como pôde ser visto nas Tabelas 4.10 e 4.11.

Ainda na Tabela 4.12, a última linha mostra o resultado obtido para o método B3LYP com o modelo de solvatação PCM, em uma tentativa de simular a reação em fase líquida, e comparar este resultado com a entalpia de reação experimental em fase líquida, cujo valor é de -2,43 kcal/mol. Neste caso, foi considerada uma aproximação de que a reação estaria em excesso do solvente metanol. Nota-se que, apesar da aproximação, o método B3LYP (solv.) se aproximou melhor do valor experimental da fase líquida (desvio de -0,94 kcal/mol) do que método B3LYP sem solvatação (desvio de -1,86 kcal/mol).

Para fins de cálculo da constante de equilíbrio da reação, a consideração de se ter o metanol como solvente pode ser válida, uma vez que, na prática, a reação ocorre na fase líquida em excesso deste solvente. Portanto, os dados de equilíbrio neste contexto poderiam ser mais realistas do que se a reação fosse considerada na fase gasosa.

4.3.2.3 – Influência da temperatura

A energia livre de Gibbs da reação foi estimada pelo modelo B3LYP/6-311+G(d,p) com e sem solvatação na faixa de temperaturas entre 298,15 e 348,15 K. A Tabela 4.13 contém os valores calculados pelos dois métodos.

Tabela 4.13 – Valores calculados da variação da energia livre de Gibbs padrão da reação nas temperaturas entre 298,15 K a 348,15 K.

Método	$\Delta G^{\circ}_{r,T}$ (kcal/mol)					
	298,15 K	308,15 K	318,15 K	328,15 K	338,15 K	348,15 K
B3LYP	-0,095	-0,069	-0,045	-0,020	0,004	0,026
B3LYP (solv)	-0,897	-0,878	-0,859	-0,841	-0,824	-0,808

A partir destes dados calcularam-se os valores da constante de equilíbrio químico (K) nestas temperaturas. Os resultados obtidos foram comparados com resultados de referência. Estes valores de referência foram considerados da seguinte maneira, conforme também reportado por FABIANO et. al. (2007), para a reação de esterificação do ácido oléico:

- Tomou-se o valor experimental de $\Delta H^{\circ}_{r,298K}$, tanto para fase líquida quanto para fase gasosa, para o cálculo em ambas as fases. Estes valores utilizados são os mesmos da Tabela 4.12;
- Calculou-se pelo método de Joback o valor de $\Delta G^{\circ}_{r,298K}$ a partir dos valores de $\Delta G^{\circ}_{f,298K}$ de cada molécula da reação, conforme a Tabela 4.14. Este cálculo foi necessário devido à indisponibilidade deste dado experimental. Este valor de ΔG°_r corresponde ao valor da fase gasosa. Para a fase líquida foi considerado o valor de ΔG°_r igual a -3,80 kcal/mol, reportado em FABIANO et. al. (2007), o qual considera uma mistura líquida não ideal (mistura real), cujos coeficientes de atividade são calculados pelo método UNIFAC (SMITH et al., 2000);

Tabela 4.14 – Valores de energia livre de Gibbs padrão de formação calculados à 298,15 K pelo método de Joback.

Molécula	$\Delta G_{f,298}^0$ (kcal/mol)
Ácido oléico	-38,96
Metanol	-42,84
Oleato de metila	-28,93
Água*	-54,63
$\Delta G_{r,298}^0$ (kcal/mol)	-1,76

*Valor experimental (SMITH et al., 2000).

- Com os dados da Tabela 4.14 calculou-se o $\ln K_{298}$ para a fase gasosa, cujo valor é 2,96. Para a fase líquida o valor de $\ln K_{298}$ é igual a 6,42;
- Extrapolou-se os valores de $\ln K_{298}$ para as temperaturas de 308,15 K, 318,15 K, 328,15 K, 338,15 K e 348,15 K.

Na Tabela 4.15, são apresentados os valores da constante de equilíbrio químico da reação, calculados pelos métodos B3LYP e B3LYP com solvatação, além dos valores de referência calculados como descritos acima, para a fase gasosa e líquida.

Tabela 4.15 – Valores calculados do $\ln K$ da reação de esterificação do ácido oléico nas temperaturas de 298,15K à 348,15K.

Método	$\ln K$ (kcal/mol)					
	298,15 K	308,15 K	318,15 K	328,15 K	338,15 K	348,15 K
B3LYP	0,161	0,113	0,071	0,031	-0,006	-0,038
B3LYP (solv)	1,515	1,434	1,359	1,291	1,226	1,167
Ref. (gás)	2,958	2,865	2,778	2,696	2,619	2,546
Ref. (líq.)	6,424	6,291	6,166	6,049	5,939	5,835

A partir dos dados da Tabela 4.15 construiu-se o gráfico do $\ln K$ em função do inverso da temperatura ($1/T$). A Figura 4.6 apresenta estes resultados.

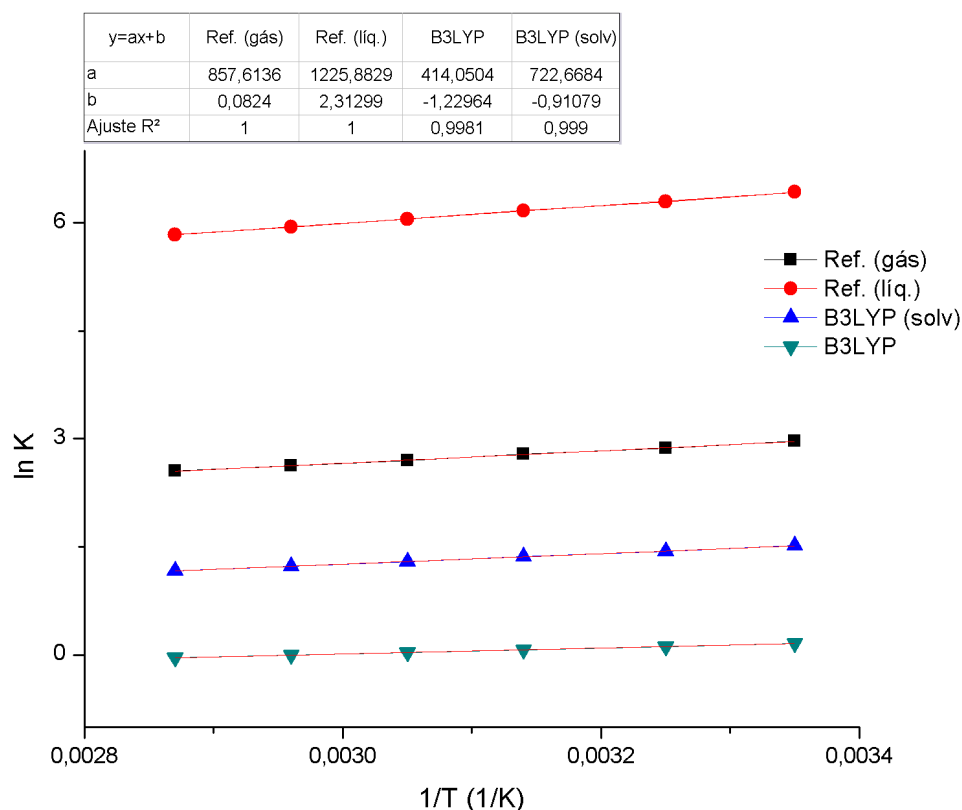


Figura 4.6 – Constante de equilíbrio químico da reação de esterificação do ácido oléico em função da temperatura.

Observa-se pela Figura 4.6 que as retas possuem inclinações semelhantes, indicando que o comportamento da reação com a variação da temperatura é semelhante entre os métodos. Os pontos dos métodos B3LYP são ajustados a uma reta com boa correlação, possibilitando dizer que os resultados estão de acordo com a equação de van't Hoff. Além disso, observa-se que a reação é ligeiramente exotérmica, com uma diminuição discreta da constante de equilíbrio com o aumento da temperatura. Este resultado também é observado no trabalho de FABIANO et al. (2007), no qual se obtém uma reação exotérmica com uma reta de inclinação pouco acentuada para a reação de esterificação do ácido oléico em metanol. Assim, esta reação seria favorecida em temperaturas mais baixas.

De acordo com a equação de van't Hoff integrada (Equação 3.20), o coeficiente angular da reta corresponde ao valor de $-\Delta H^0_r/R$, enquanto que o coeficiente linear corresponde ao valor de $\Delta S^0_r/R$. A comparação entre as entalpias da reação e entropias obtidas pelos coeficientes das retas é apresentada na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 – Comparação dos coeficientes lineares e angulares das retas obtidas.

Método	$\Delta H_r^0 = -a.R$ (kcal/mol)	$\Delta S_r^0 = b.R$ (cal/mol.K)
B3LYP	-0,82	-2,44
B3LYP (solv)	-1,44	-1,81
Ref. (gás)	-1,70	0,16
Ref. (líq.)	-2,43	4,60

Na Tabela 4.16 vemos que as entalpias da reação calculadas estão razoavelmente de acordo entre si. As entalpias obtidas das retas B3LYP e B3LYP (solv) correspondem à uma entalpia média entre as temperaturas de 298,15 à 348,15 K. Já as entalpias das retas de referência correspondem exatamente aos valores experimentais à 298,15 K, que foram usados na equação de van't Hoff. Vemos porém que, na Tabela 4.16, os valores de entropia não estão tão próximos. O uso do método de Joback em substituição de dados experimentais de energia livre de Gibbs na equação de van't Hoff pode ser o principal motivo destes maiores desvios.

4.4 – Esterificação do ácido linoléico

Uma análise semelhante à reação de esterificação do ácido oléico foi feita para a esterificação do ácido linoléico. Como dito anteriormente, estas duas moléculas são constituintes de uma variedade de óleos vegetais, como no óleo de soja, onde estes dois ácidos são dominantes em porcentagem. Os cálculos realizados seguiram a mesma metodologia, de pré-otimização e otimização seguida do cálculo de frequências em várias temperaturas para cada uma das moléculas da reação para obtenção de resultados comparáveis com os da literatura e com os métodos de contribuição de grupos.

4.4.1 – Métodos de contribuição de grupos

Os métodos de contribuição de grupos foram utilizados no cálculo das entalpias padrão de formação a 298,15 K. A indisponibilidade de dados experimentais para as moléculas do ácido e do éster dificultaram a análise comparativa dos valores obtidos. O valor obtido por LAPUERTA et al.(2010) para o linoleato de metila pelo método G3 foi usado como valor comparativo para esta molécula. A Tabela 4.17 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.17 – Entalpias padrão de formação dos compostos da reação de esterificação do ácido linoléico à 298,15 K calculadas pelos métodos de contribuição de grupos.

Molécula	$\Delta H^0_{f,gas}$ (kcal/mol)			
	Joback	Benson	G3*	Experimental**
Ácido Linoléico	-126,84	-125,30
Metanol	-51,67	-48,10	...	-49,00
Linoleato de Metila	-123,88	-120,50	-120,14	...
Água	-57,80

*Referências: (LAPUERTA et al., 2010)

**Referências: metanol (STEIN; BROWN, 2003); água (CHASE, 1988).

Os métodos de contribuição de grupos apresentaram boa concordância entre si. Para o caso da molécula de linoleato de metila, o método de Benson obteve uma ótima proximidade com o valor calculado pelo método G3. Devido à indisponibilidade de dados experimentais para o ácido e para o éster na fase gasosa, a mesma estratégia utilizada para se obter as entalpias de formação na fase gasosa para o ácido oléico foi usada aqui: somam-se os valores de entalpia de vaporização calculados pelo método de Joback às entalpias de formação na fase líquida experimentais, que são disponíveis. Assim é possível estabelecer um comparativo com as entalpias da modelagem molecular na fase gasosa. A Tabela 4.18 apresenta as entalpias de formação experimentais na fase líquida, as entalpias de vaporização do método de Joback e as entalpias de formação resultantes da soma destas duas.

Tabela 4.18 – Entalpias padrão de formação na fase gasosa à 298,15 K calculadas a partir da entalpia de vaporização do método de Joback.

Molécula	$\Delta H^0_{f,liq}$ (kcal/mol)	ΔH_{vap} (kcal/mol)	$\Delta H^0_{f,gas} = \Delta H^0_{f,liq} + \Delta H_{vap}$ (kcal/mol)
	Experimental*	Joback	
Ácido Linoléico	-151,70	17,39	-134,31
Linoleato de Metila	-144,77	15,59	-129,18

*Referências: ácido linoléico e linoleato de metila (ROGERS et al., 1975)

4.4.2 – Modelagem molecular

4.4.2.1 – Otimização e frequências vibracionais

As moléculas da reação foram pré-otimizadas pelo método AM1. Em seguida foram feitos os cálculos de otimização e frequência para estas moléculas. As estruturas otimizadas resultantes pelo modelo B3LYP/6-311+G(d,p) das moléculas de ácido linoléico e linoleato de metila são mostradas na Figura 4.7.

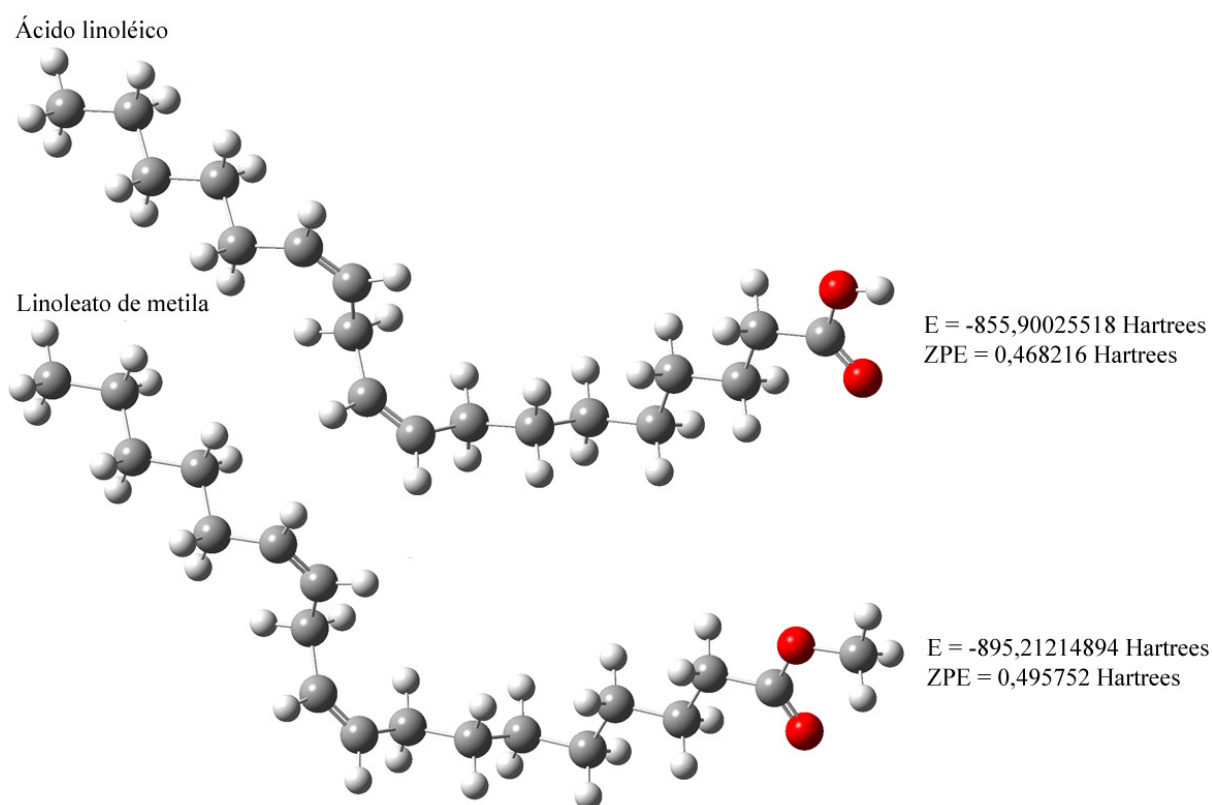


Figura 4.7 – Estruturas otimizadas e energias calculadas das moléculas de ácido linoléico e linoleato de metila.

Assim como nos casos de estudo anteriores, não foram constatadas frequências negativas (imaginárias) entre as frequências calculadas, para todas as moléculas da reação de esterificação do ácido linoléico.

4.4.2.2 – Entalpia da reação

A entalpia da reação foi calculada para cada método da modelagem molecular e também pelos métodos de contribuição de grupos e os resultados foram comparados com os valores experimentais. A Tabela 4.19 apresenta os resultados obtidos para a entalpia da reação para os vários métodos discutidos.

Tabela 4.19 - Valores calculados e experimentais da variação da entalpia padrão da reação de esterificação do ácido linoléico à 298,15 K.

Modelo	$\Delta H_{r,298K}^0$ (kcal/mol)	$\Delta H_{r,298K}^0$ (experimental) (kcal/mol)	Desvio (exp. – teórico)	Erro Relativo (%)
AM1	4,37		-8,04	219,17
HF/3-21G	-1,35		-2,32	63,19
B3LYP/6-311+(d,p)	-0,85	-3,67 (gás)*	-2,82	76,85
Benson	-4,90		1,23	33,51
Joback	-3,17		-0,49	13,40
B3LYP/6-311+(d,p) (solv. PCM)	-5,49	-4,19 (líq.)**	1,30	31,13

*Referências: ácido linoléico e linoleato de metila (Tabela 4.17); metanol (STEIN; BROWN, 2003); água (CHASE, 1988).

**Referências: ácido linoléico e linoleato de metila (ROGERS et al., 1975); metanol (STEIN; BROWN, 2003); água (CHASE, 1988).

Nota-se que, novamente, o resultado obtido com o método AM1 fica aquém das expectativas na predição da entalpia de reação. Os métodos HF e B3LYP não obtiveram resultados próximos ao valor experimental. Vale ressaltar que este valor não é completamente experimental, já que para a fase gasosa foi feita aproximação da adição das entalpias de vaporização de Joback às entalpias experimentais na fase líquida. Já para o modelo B3LYP com solvatação a estimativa foi razoavelmente boa (desvio quase próximo da precisão química de 1 kcal/mol), quando comparada ao valor experimental na fase líquida. Neste caso, o valor experimental é totalmente retirado da literatura, e não contém a aproximação feita para a fase gasosa.

Os métodos de contribuição de grupos novamente apresentaram os mesmos valores para a entalpia da reação, sendo iguais nas quatro reações estudadas até aqui. Como já foi discutido anteriormente, as estimativas para as propriedades de reação em reações de esterificação por estes métodos não levam a resultados coerentes, já que se tratam de reações distintas com entalpias de reação e energia livre de Gibbs da reação distintas.

4.4.2.3 – Influência da temperatura

A mesma metodologia empregada no estudo da reação de esterificação do ácido oléico foi empregada para esta reação. O cálculo da constante de equilíbrio em função da temperatura se deu pelos métodos de B3LYP com e sem solvatação, e os valores de referência através da equação de van't Hoff, utilizando em parte dados experimentais ($\Delta H^0_{r,298K}$, na fase líquida e gasosa) e cálculos do método de Joback (para o cálculo de $\Delta G^0_{r,298}$ na fase líquida e gasosa). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 – Valores calculados do $\ln K$ da reação de esterificação do ácido linoléico nas temperaturas de 298,15K à 348,15K.

Método	$\ln K$ (kcal/mol)					
	298,15 K	308,15 K	318,15 K	328,15 K	338,15 K	348,15 K
B3LYP	0,203	0,192	0,182	0,173	0,165	0,157
B3LYP (solv)	1,965	1,894	1,828	1,766	1,709	1,656
Ref. (gás)	2,958	2,757	2,569	2,392	2,226	2,069
Ref. (líq.)	6,424	6,195	5,979	5,777	5,587	5,408

Na Figura 4.8 os dados da Tabela 4.19 são representados graficamente plotando-se o $\ln K$ versus $1/T$.

y=ax+b	Ref. (gás)	Ref. (líq.)	B3LYP	B3LYP (solv)
a	1847,00554	2108,70659	95,23819	642,05021
b	-3,23646	-0,64861	-0,11712	-0,18942
Ajuste R ²	1	1	0,09996	0,99991

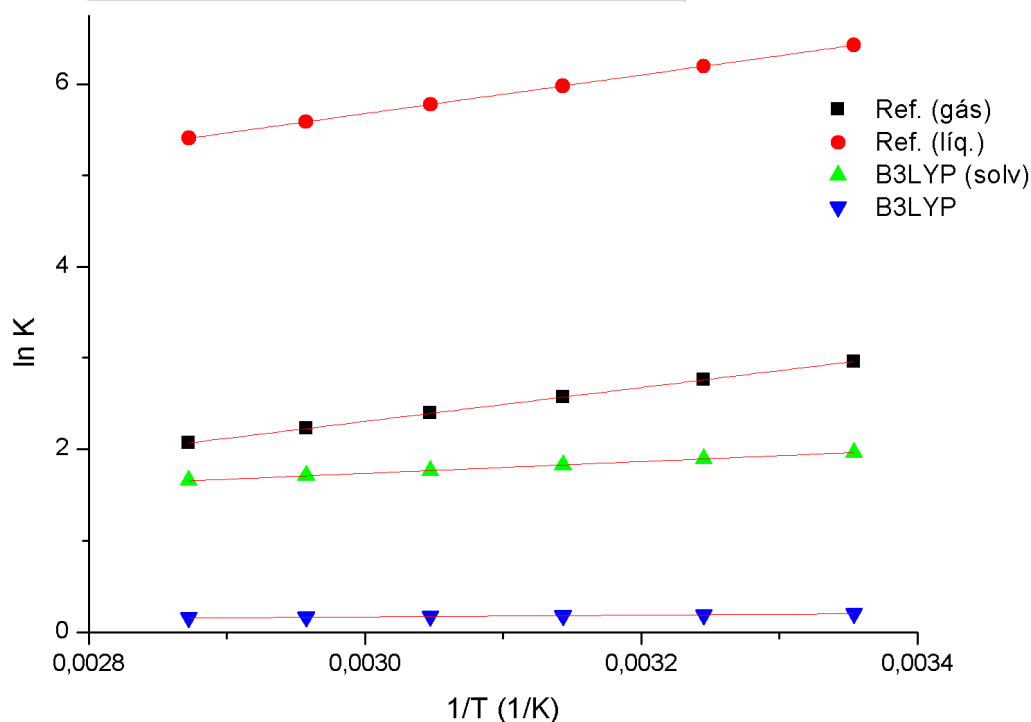


Figura 4.8 – Constante de equilíbrio químico da reação de esterificação do ácido linoléico em função da temperatura.

Diferentemente da reação do ácido oléico, na qual as retas possuíam inclinações mais próximas, neste caso vemos pela Figura 4.8 que as retas de referência obtidas pela equação de van't Hoff possuem inclinações diferentes das retas dos métodos B3LYP. Esta maior diferença pode ocorrer devido aos maiores desvios dos valores de $\Delta H_{r,298K}^0$ experimentais (utilizados nas retas de referência) e calculados pelos métodos B3LYP, uma vez que a inclinação da equação de van't Hoff é igual a $-\Delta H_r^0/R$, de acordo com a Equação 3.20. A Tabela 4.21 apresenta os resultados obtidos pelos coeficientes das retas.

Ainda na Figura 4.8 observa-se que a reação em todos os casos é exotérmica, com uma sensível diminuição da constante de equilíbrio com o aumento da temperatura, indicando que o equilíbrio da reação é deslocado no sentido da diminuição da temperatura.

Tabela 4.21 – Comparação dos coeficientes lineares e angulares das retas obtidas.

Método	$\Delta H_r^0 = -a.R$ (kcal/mol)	$\Delta S_r^0 = b.R$ (cal/mol.K)
B3LYP	-0,19	-0,22
B3LYP (solv)	-1,28	-0,38
Ref. (gás)	-3,67	-6,44
Ref. (líq.)	-4,19	-1,29

4.5 – Reação de transesterificação da trioleína

4.5.1 – Otimização das moléculas

A molécula de trioleína se caracteriza por ser uma biomolécula complexa, com um grande número de átomos e difícil de ser modelada. O tempo computacional é muito elevado e a geometria inicial das moléculas também é de difícil predição. Em alguns casos em que a geometria inicial fornecida contenha parâmetros geométricos muito irregulares, a convergência para o cálculo da mínima energia da molécula pode não ser atingida. Como por exemplo, a Figura 4.9 apresenta a o arquivo de entrada fornecido da molécula de trioleína para sua otimização, pelo método AM1, e o arquivo de saída gerado após a falha na convergência do método na tentativa da otimização da geometria da molécula.

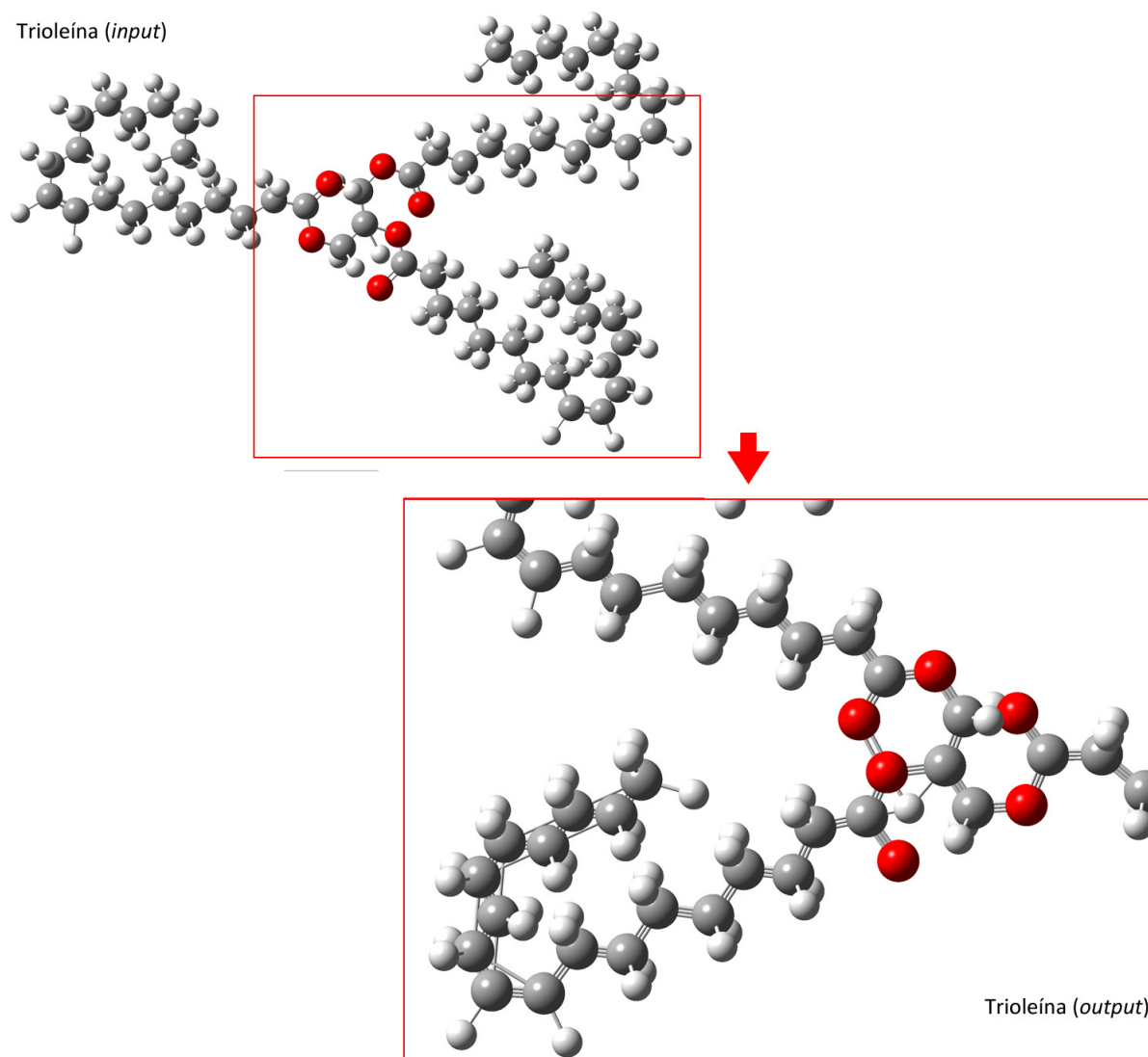


Figura 4.9 – Falha de convergência do processo iterativo na otimização da trioleína pelo método AM1.

Esta molécula de entrada é encontrada no banco de dados NIST como arquivo .mol (formato de arquivos para estruturas moleculares, que podem ser executados no GaussView 5.0). Pela aproximação do arquivo de saída feita no quadro da Figura 4.9 pode-se visualizar que a molécula “otimizada” na verdade contém muitas ligações não “reais”, como pode ser visto nos anéis formados entre os átomos de oxigênio e carbono, os quais são ligados por ligações triplas, e também ligações que tangenciando átomos, sem os ligá-los, como é visto no canto inferior esquerdo do quadro. Isto indica que a estrutura geométrica de entrada fornecida não representa uma boa estimativa inicial. Ao final da otimização desta estrutura, um aviso de falha da convergência pôde ser constatado no arquivo de saída:

```
SCF Done: E(RAM1) = 41.4997840657 A.U. after 129 cycles
          Convg = 0.1512D-04 -V/T = 1.1179
Convergence failure -- run terminated.
Error termination via Lnkle in D:\G09W\l502.exe
Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 27.0 seconds.
```

Como pode ser visto, o cálculo é rapidamente interrompido (27 segundos de tempo computacional) após a falha na convergência do processo iterativo SCF, no qual ocorreram 129 ciclos de cálculo. Esta energia computada é muito alta em relação à da estrutura otimizada de mínimo, cujo arquivo de entrada foi obtido desenhando-se a molécula, de forma a se obter uma estrutura mais representativa da estrutura de mínimo. A Figura 4.10 mostra as diferenças de energia obtidas entre estas estruturas calculadas pelo método AM1.

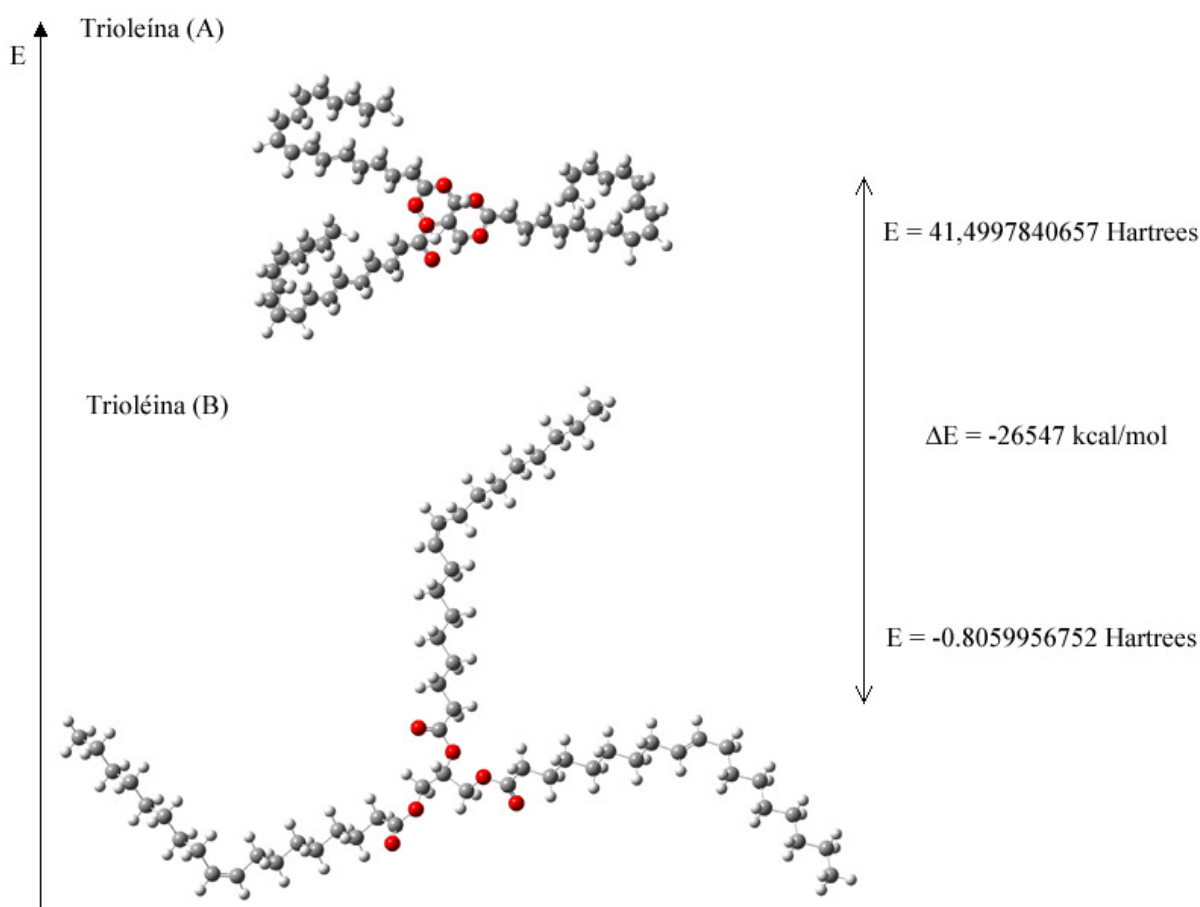


Figura 4.10 – Diferença de energia das estruturas da trioleína sem convergência (A) e otimizada para o ponto de mínimo (B) pelo método AM1.

Como curiosidade, nota-se pela Figura 4.10 que a diferença de energias entre as duas moléculas é muito grande, demonstrando que as energias de estruturas não otimizadas adequadamente para um ponto de mínimo são inválidas no cálculo das diversas propriedades da molécula. Vale ressaltar que a energia calculada pelos métodos semi-empíricos

corresponde à entalpia de formação da molécula diretamente, com as correções térmicas já incluídas, diferentemente das energias eletrônicas calculadas pelos métodos *ab initio*. Devido a isso, suas magnitudes são diferentes.

Pode-se notar pela Figura 4.10 que a molécula de trioleína é composta da molécula de glicerol, no centro, ligada à três ramificações de ácido graxo, no caso o ácido oléico na conformação *cis*. Esta geometria foi desenhada inicialmente tendo como referência o trabalho de ASAKUMA et al. (2008). Neste trabalho os autores consideram uma estrutura semelhante no estudo das estruturas de transição da reação de transesterificação.

4.5.2 – Entalpias de formação e reação

Primeiramente foram calculadas as entalpias padrão de formação das moléculas participantes da reação a 298,15 K, que estão relacionadas na Tabela 4.20 abaixo. O desvio absoluto médio (MAD) foi calculado em relação aos valores experimentais.

Tabela 4.22 – Valores de entalpia padrão de formação à 298,15 K e desvios (entre parênteses) das moléculas da reação de transesterificação da trioleína.

Método	$\Delta H_{f,298K}^0$ (kcal/mol)				MAD (kcal/mol)
	Trioleína	Metanol	Oleato de Metila	Glicerol	
AM1	-505,77 (-18,53)	-57,07 (8,07)	-176,31 (20,98)	-162,39 (24,09)	18,46
HF/3-21G	4275,00 (-4799,30)	127,05 (-176,05)	1432,43 (-1587,76)	336,78 (-474,88)	1749,69
Benson	-440,40 (-83,90)	-48,10 (-0,90)	-149,20 (-6,13)	-137,00 (-1,10)	13,20
Joback	-436,25 (-88,05)	-51,67 (2,67)	-151,90 (-3,43)	-135,57 (-2,53)	14,36
Experimental*	-485,06	-49,00	-155,33	-138,10	

*Referências: trioleína (FREEDMAN et al., 1989), glicerol (BASTOS et al., 1988), oleato de metila (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85.ed., 2005); metanol (STEIN; BROWN, 2003);

Para estimar a entalpia de formação da trioleína na fase gasosa, a entalpia de vaporização calculada pelo método de Joback (de 39,24 kcal/mol) foi adicionada a entalpia de formação da trioleína na fase líquida, de acordo com a equação abaixo,

$$\Delta H_{f,gas}^0 = \Delta H_{f,liq}^0 + \Delta H_{vap} = -524,30 + 39,24 = -485,06 \text{ kcal/mol}$$

na qual o valor experimental reportado da entalpia padrão de formação à 298,15 K por FREEDMAN et al. (1989) na fase líquida é de -524,30 kcal/mol.

Dentre os métodos abordados, o método de contribuição de grupos de Benson obteve os menores desvios. De forma geral, todos os métodos apresentaram resultados com grandes desvios para a molécula de trioleína. O método AM1 obteve estimativas ruins para moléculas bem mais simples, como o glicerol e metanol, demonstrando sua aleatoriedade na predição das entalpias de formação. O método HF apresentou o mesmo comportamento observado no estudo preliminar de entalpias de formação de compostos simples (Tabela 4.1), com desvios muito altos em relação aos valores experimentais. Porém, como visto anteriormente, estes erros são sistemáticos, e o método HF continua tendo sua utilidade no cálculo da variação da entalpia da reação.

As variações de entalpia da reação de transesterificação da trioleína foram calculadas pelos métodos AM1 e HF com base 3-21G, cujos resultados são mostrados na Tabela 4.21.

Tabela 4.23 – Valores calculados e experimentais da variação da entalpia padrão da reação de transesterificação da trioleína à 298,15 K.

Modelo	$\Delta H^0_{r,298}$ (kcal/mol)	$\Delta H^0_{r,298}$ Experimental* (kcal/mol)	Desvio (exp-teórico) (kcal/mol)
AM1	-14,15	27,97	42,12
HF/3-21G	-14,64		42,61
Benson	0,10		27,87
Joback	-0,01		27,98

*Referências: trioleína (FREEDMAN et al., 1989), glicerol (BASTOS et al., 1988), oleato de metila (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85.ed., 2005); metanol (STEIN; BROWN, 2003);

Todos os métodos da Tabela 4.21 obtiveram resultados ruins, com grandes desvios. Baseado nos casos de estudo anteriores esperava-se que o método HF obtivesse uma melhor estimativa da variação de entalpia da reação, porém isto não ocorreu. O dado experimental indica que a reação é endotérmica, porém os resultados calculados pela modelagem molecular indicam reações exotérmicas. Devido a isso, estes resultados não foram satisfatórios. Os cálculos utilizando os métodos de contribuição de grupos resultaram em valores próximos de zero. Apesar de terem se aproximado mais do valor experimental, os desvios continuam grandes, longe da precisão química de 1 kcal/mol.

Diante da dificuldade de se obter dados relativamente precisos da molécula de trioleína, o estudo do equilíbrio químico da reação fica comprometido. O aumento do nível de teoria e do conjunto de base aplicada implica também em um aumento considerável no custo computacional. Com os recursos computacionais atuais, estudos quantitativos de com grande precisão à cerca de biomoléculas complexas são bastante dificultados. Porém, estudos qualitativos e geométricos destas moléculas são passíveis de serem realizado.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que os métodos de contribuição de grupos são capazes de prever dados de entalpia de formação e vaporização com boa eficácia para moléculas mais simples, sendo uma saída fácil e segura para estimar dados que não são encontrados na literatura. A maior desvantagem dos métodos de contribuição de grupos está no cálculo das propriedades de reação, como a variação de entalpia e energia livre de Gibbs da reação, uma vez que os mesmos grupos são acrescentados em ambos os lados das reações de esterificação, fazendo com que suas contribuições se anulem na diferença entre produtos e reagentes. Como consequência, os mesmos valores destas propriedades são obtidos para todas as reações estudadas.

A modelagem molecular também apresentou resultados satisfatórios para o cálculo das entalpias de reação. Para os casos de estudo onde foi possível aplicar os métodos compostos CBS-QB3 e G2, notou-se que estes métodos possuem uma melhor precisão, de acordo como reportado na literatura. Os resultados menos precisos dos modelos AM1 e HF/3-21G sugerem que estes sejam utilizados como etapas iniciais da modelagem molecular, como por exemplo, a obtenção de estruturas geométricas melhores, uma vez que seus custos computacionais são relativamente baixos. O método B3LYP apresentou resultados intermediários aos métodos compostos e semi-empíricos. Este método pode ser utilizado em moléculas de maior complexidade, para se obter dados termodinâmicos com previsões de precisão razoável.

Os cálculos também mostraram que as reações de esterificação são em geral exotérmicas, pouco influenciadas pela temperatura. A análise do equilíbrio das reações em função da temperatura mostra um pequeno favorecimento das reações em temperaturas mais baixas. Já para a reação de transesterificação, os métodos de contribuição de grupos de Joback e Benson e também os métodos AM1 e HF obtiveram estimativas ruins para a entalpia de formação da trioleína. As variações de entalpias da reação também foram estimadas de forma insatisfatória, comprometendo o estudo do equilíbrio químico reacional.

As maiores dificuldades do trabalho, além do elevado custo computacional em alguns casos, consistiu na disposição de dados experimentais, principalmente na fase gasosa, para as moléculas maiores. Este fato limitou, de certa forma, a comparação dos resultados obtidos pela modelagem molecular, que são calculados na fase gasosa. A adição da solvatação às moléculas foi uma saída encontrada para simular as reações na fase líquida, cujos dados experimentais são menos escassos. Os resultados obtidos pela adição da solvatação melhoraram os resultados, se aproximando razoavelmente dos dados experimentais.

De forma geral, os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a modelagem molecular representa uma poderosa ferramenta para a predição das várias propriedades das moléculas. O custo computacional se mostrou um fator limitante à precisão destes resultados, e o estudo de biomoléculas complexas ainda representa um grande desafio à modelagem

molecular. A diminuição do custo computacional dos métodos mais avançados pode desencadear uma nova tendência, em que a prática computacional se torne mais precisa e confiável do que a prática experimental.

Sugestões para trabalhos futuros: identificação dos erros sistemáticos do método B3LYP no cálculo de propriedades termodinâmicas de biomoléculas e proposição de modelos paramétricos ajustados a valores experimentais, para correção destes erros e consequentemente para a obtenção de valores mais precisos destas propriedades, a partir destes métodos de menor custo computacional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTUNES, A.; SANTOS, A. S.; SILVA, M. F.; RAGI, R.; BAGNATOET, V. S. Método de Hartree-Fock: dois exemplos analiticamente solúveis. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v 21, n.2, São Carlos, 1999.
- ARROIO, A.; HONÓRIO, K. M.; WEBER, K. C.; HOMEM-DE-MELLO, P.; SILVA, A. B. *F. Química Nova*, 2005.
- ASAKUMA, Y.; KAWANAMI, O.; MAEDA, K.; KURAMOCHI, H.; FUKUI, K. Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. *International Journal of Thermodynamics*, North America, 2008.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. *Physical chemistry*. 8.ed. W.H. Freeman and Company, 2006.
- ATKINS, P.W.; FRIEDMAN, R.S. *Molecular quantum mechanics*. 3.ed. Oxford University Press, New York, 1997.
- BASSALO, J. M. F. *Nascimentos da física (1901-1950)*. EDUFPA, Belém, 2000.
- BASTOS, M.; NILSSON, S. O.; RIBEIRO DA SILVA, M. D. M. C.; RIBEIRO DA SILVA, M. A. V.; WADSO, I. Thermodynamic properties of glycerol enthalpies of combustion and vaporization and the heat capacity at 298.15 K. Enthalpies of solution in water at 288.15, 298.15, and 308.15 K, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v.20, p.1353-1359, 1988.
- BENSON, S.W. *Thermochemical Kinetics*. 2.ed. Wiley, New York, 1976.
- BENSON, S. W.; CRUICKSHANK, F. R.; GOLDEN, D. M.; HAUGEN, G. R.; O'NEAL, H. E.; RODGERS, A. S.; SHAW, R.; WALSH, R. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. *Chemical Reviews*, v.69, p.279-324, 1969.
- CAMARGO, A. J.; NAPOLITANO, H. B.; OLIVEIRA, S. S. Método de química quântica computacional aplicado a modelagem molecular. *Estudos*, v.32, p.1223-1252, 2005.
- CARVALHO, I.; PUPO M. T.; BORGES A. D. L.; BERNARDES L. S. C. Introdução à modelagem molecular de fármacos no curso experimental de química farmacêutica. *Química Nova*, v.26, p.428-438, 2003.
- CHASE, M.W.; JR., NIST-JANAF. Thermochemical tables. 4.ed. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, n.9, 1988.
- COHEN, N.; BENSON, S. W. Estimation of heats of formation of organic compounds by additivity methods. *Chemical Reviews*, v.93(7), p.2419-2438, 1993.
- CRAMER, C. J. *Essentials of computational chemistry*. Wiley, New York. 2002.
- CRC Handbook of chemistry and physics*. 85.ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2005.

- CURTISS, L. A.; CARPENTER, J. E.; RAGHAVACARI, K.; POPLE, A. J.; Journal of Chemical Physics, v.96, 9030, 1992.
- DABDOUB, M. J.; REIS, G. N. R.; LOPES, A.; FURLANI, C. E. A.; SILVA, R. P.; GROTTA, D. C. C.; CAMARA, F. T. Análise comparativa entre biodiesel filtrado e biodieseldestilado em tratoragrícola. Revista de Ciências Agroveterinárias, v.5, n.2, p.149-155, Lages, 2006.
- DOS SANTOS, V. M. L.; DA SILVA, J. A. B.; STRAGEVITCH, L.; LONGO, R. L. Thermochemistry of biodiesel oxidation reactions: a DFT study. Fuel, v.90, p.811-817, 2011.
- EMEL'YANENKO, V. N.; ALEXEY V.; SVETLANA, T.; KOZLOVA, A.; SERGEY P. Structure-energy relationships in unsaturated esters of carboxylic acids. Thermochemical measurements and ab initio calculations. The Journal of Physical Chemistry, v.112, n.17, p.4036-4045, 2008.
- FABIANO, D. P.; ROSA, C. A.; CARDOSO, D. Simulação da reação de esterificação para obtenção do biodiesel. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Brasília, 2007.
- FERRARI, R. A.; OLIVERIA, V.S.; SCABIO, O. A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. Química Nova, v.28, n.1, p.19-23, 2005.
- FITTS, D. Principles of quantum mechanics. Cambridge University Press, U. K., 1999.
- FORESMAN, J. B.; FRISCH, E. Exploring chemistry with electronic structure methods. 2.ed. Gaussian Inc., Pittsburg, 1996.
- FOX, B.G.; LYLE, K.S.; ROGGE, C.E. Reactions of the diiron enzyme stearoyl-acyl carrier protein desaturase. Accounts of Chemical Researches, v.37, n.7, p.421-429, 2004.
- FREEDMAN, B.; BAGBY, M.O.; KHOURY, H. Correlation of heats of combustion with empirical formulas for fatty alcohols. Journal of American Oil Chemists' Society, v.66, p.595-596, 1989.
- FRISCH M. J.; SCHEINER A. C.; SCHAEFER H. F. III; BINKLEY J. S. Journal of Chemical Physics, v.82, 4194, 1985.
- GAN S.; NG, H. K.; OOI, C. W.; MOTALA, N. O.; ISMAIL, M. A. F. Ferric sulphate catalysed esterification of free fatty acids in waste cooking oil. Bioresource Technology, v.101, n.19, 2010.
- GUTHRIE, J.P. Hydration of carboxamides: evaluation of the free energy change for addition of water to acetamide and formamide derivatives. Journal of the American Chemical Society, v.96, p.3608-3615, 1974.

- HELLWEGE, K.H.; HELLWEGE A.M. Structure data of free polyatomic molecules. Atomic and Molecular Physics, v.7, Springer-Verlag, Berlin. 1976.
- HERZBERG, G. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules. Van Nostrand, New York, 1966.
- HINE, J.; KLUEPPET, A.W. Structural effects on rates and equilibria: thermodynamic stability of ortho esters. Journal of the American Chemical Society, v.96, p.2924-2929, 1974.
- HOLLAUER, E. Química quântica. 1.ed. LTC, Rio de Janeiro, 2008.
- JENSEN, F. Introduction to computational chemistry. John Wiley & Sons, 1999.
- JOBACK, K.G., REID, R.C. Estimation of pure-component properties from group contributions. Chemical Engineering Communications, v.57, p.233-243, 1987.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual de biodiesel. Edgard Blucher, São Paulo, 2006.
- KRAWCZYK, T. Biodiesel: Alternative fuel makes inroads but hurdles remain. Inform 7, p.801-829, 1996.
- LAPUERTA M.; FERNÁNDEZ J. R.; OLIVA F. Determination of enthalpy of formation of methyl and ethyl esters of fatty acids. Chemistry and Physics of Lipids, v.163, n.7, p.720-727, 2010.
- LASCHUK, E. F. Novo formalismo semi-empírico para cálculos químico-quânticos. Tese de Doutorado, UFRGS, 2005.
- LEVINE, I. N. Quantum chemistry. 5.ed. Prentice Hall, New York, 2000.
- LOWE, J. P.; PETERSON, K. A. Quantum chemistry, 3.ed. Elsevier Academic Press, 2006.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. Bioresource Technology, Essex, v.70, n.10, p.1-15, 1999.
- MAJER, V.; SVOBODA, V. Enthalpies of vaporization of organic compounds: a critical review and data compilation. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1985.
- MARQUES M. A. L.; BOTTI, S. O que é a teoria dos funcionais da densidade? Gazeta de Física, v.29, n.4, p.10-15, 2006.
- MARYASIN B.; ZIPSE H. Theoretical studies of ³¹P NMR spectral properties of phosphanes and related compounds in solution. Physical Chemistry Chemical Physics, v.13, p.5150-5158, 2011.
- OCHTERSKY, J. W. Thermochemistry in gaussian, Gaussian Inc., 2000.

- OLIVEIRA, J. F. G.; LUCENA, I. L.; SABOYA, R. M. A.; RODRIGUES, M. L.; TORRES, A. E. B.; FERNANDES, F. A. N.; CAVALCANTE JR., C. L.; PARENTE JR., E. J. S. Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: the effect of water removal by adsorption. *Renewable Energy*, p.1-4, 2010.
- OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, W.L.P. Biodiesel: possibilidades e desafios. *Química Nova na Escola*, n.8, maio, p.3-8, 2008.
- PICKARD, F. C.; POKON, E. K.; LIPTAK, M. D.; SHIELDS, G. C. Comparison of CBS-QB3, CBS-APNO, G2, and G3 thermochemical predictions with experiment for formation of ionic clusters of hydronium and hydroxide ions complexed with water. *Journal of Chemical Physics*, v.122, 024302, 2005.
- PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C.; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.A.; LOPES, W.A.; PEREIRA, P.A.P. e ANDRADE, J.B. Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.16, n.6B, p.1313-1330, 2005.
- PISARELLO, M. L., B. O. Dalla Costa, N. S. Veizaga, and C. A. Querini; Volumetric method for free and total glycerin determination in biodiesel. *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, Santiago del Estero*, 2010.
- POLING, B.E., PRAUSNITZ, J.M., O'CONNELL, J.P. *The properties of gases and liquids*, 5.ed. McGraw-Hill, 2000.
- POPLE, J. A, *Quantum Chemical Models, Nobel Lecture*, 1988.
- POPLE, J. A.; CURTISS L. A. Recent advances in computational thermochemistry and challenges for the future impact of advances in computing and communications technologies on chemical science and technology: report of a workshop. *National Research Council (US) Chemical Sciences Roundtable. National Academies Press (US), Washington*, 1999.
- REID, R.; PRAUSNITZ, J.; SHERWOOD, T.K. *The properties of gases and liquids*. McGraw Hill, New York, 1988.
- ROGERS, D.W.; SIDDIQUI, N.A., Heats of hydrogenation of large molecules. I. Esters of unsaturated fatty acids. *Journal of Physical Chemistry*, v.79, p.574-577, 1975.
- ROUX M. V.; BUENO, R. N.; JIMENEZ, P.; TEMPRADO, M.; LIEBMAN, J. F. Thermochemical study of arenecarboxylic acids. *Arkivoc Journal*, v.9, p.364-374, 2005.
- SANTOS, H. F. O conceito da modelagem molecular. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola: Modelagem molecular*, n.4, maio, 2001.
- SHAY, E.G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. *Biomass and Bioenergy*, v.4, p.227-242, 1993.

- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à termodinâmica da engenharia química, 5.ed., LTC, Rio de Janeiro, 2000.
- SONNTAG, N.O.V. Structure and composition of fats and oils. Bailey's industrial oil and fat products, v.1, 4.ed., ed. Swern, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- STEIN S.E.; BROWN R.L. In: P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Editors, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2003), p. 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
- SUMATHI, W.; GREEN H. Jr. A priori rate constants for kinetic modeling. Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 2002.
- SZABO, A.; OSTLUND, N. S. Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory. Dover Publications. New York. 1989.
- THIEL W. Semiempirical methods published in modern methods and algorithms of quantum chemistry. John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series, v.3, p.261-283, 2000.
- VAN GERPEN, J.; CANAKCI, M. Biodiesel production via acid catalysis. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, v.42 , 1999.
- VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. Teoria quântica de moléculas e sólidos. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- YOUNG D. C. Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems. John Wiley & Sons, 2001.

APÊNDICE A

VALORES DAS ENERGIAS E CORREÇÕES TÉRMICAS CALCULADOS PELA MODELAGEM MOLECULAR

Tabela A.1 – Valores utilizados para o cálculo da entalpia padrão de formação dos compostos à 298,15 K.

Molécula	HF/3-21G				B3LYP/6-31+G(d,p)			
	E _c	ZPE	H _{corr}	G _{corr}	E _c	ZPE	H _{corr}	G _{corr}
Hidrogênio (átomo)	-0,496199	-0,500273
Carbono (átomo)	-37,481070	-37,851335
Oxigênio (átomo)	-74,393657	-76,434048
Água	-75,585960	0,021769	0,025547	0,003470	-76,434048	0,021287	0,025067	0,002984
Metanol	-114,398019	0,054487	0,058687	0,031775	-115,734872	0,051232	0,055511	0,028470
Ácido Fórmico	-187,700199	0,036043	0,040114	0,011973	-189,775495	0,033780	0,037896	0,009688
Formiato de Metila	-226,514275	0,066676	0,072119	0,039826	-229,080701	0,062019	0,067518	0,035171
Ácido Acético	-226,534237	0,065968	0,071267	0,039239	-229,105828	0,061656	0,067214	0,034189
Acetato de Metila	-265,347431	0,096297	0,103203	0,067017	-268,409919	0,089613	0,096769	0,059570
Ácido Propanóico	-265,356788	0,096838	0,103275	0,067938	-268,423610	0,090340	0,097055	0,060994
Propanoato de Metila	-304,169848	0,127108	0,135201	0,095711	-307,727558	0,118243	0,126607	0,086377
Ácido Butanóico	-304,176142	0,127387	0,135063	0,096287	-307,740890	0,118813	0,126829	0,087023
Butanoato de Metila	-342,989146	0,157624	0,166980	0,124049	-347,044819	0,146699	0,156380	0,112520

Tabela A.1 – Continuação.

Molécula	CBS-QB3			G2		AM1	
	E ₀	CBS-QB3 Enthalpy	CBS-QB3 Gibbs Free Energy	E ₀	G2 Enthalpy	G2 Gibbs Free Energy	E _c
Hidrogênio (átomo)	-0,499818	-0,500000
Carbono (átomo)	-37,785377	-37,784301
Oxigênio (átomo)	-74,987629	-74,982030
Água	-76,337489	-76,333709	-76,355790	-76,332055	-76,328276	-76,350307	-0,094384
Metanol	-115,539940	-115,535677	-115,562679	-115,534895	-115,530605	-115,557620	-0,090940
Ácido Fórmico	-189,527441	-189,523330	-189,551517	-189,516487	-189,512349	-189,540536	-0,155194
Formiato de Metila	-228,739239	-228,733704	-228,766178	-228,728092	-228,722580	-228,754824	-0,145179
Ácido Acético	-228,765390	-228,759849	-228,792648	-228,753809	-228,748270	-228,780825	-0,164179
Acetato de Metila	-267,977059	-267,969865	-268,007071	-267,965259	-267,958132	-267,994762	-0,153772
Ácido Propanóico	-267,991448	-267,984711	-268,020782	-267,979368	-267,972597	-268,008627	-0,173923
Propanoato de Metila	-307,203126	-307,194691	-307,235139	-307,190839	-307,182439	-307,222515	-0,163514
Ácido Butanóico	-307,204628	-307,196499	-307,248720	-307,216964	-307,208920	-307,236244	-0,184920
Butanoato de Metila	-346,428668	-346,418915	-346,462982	-346,416129	-346,406350	-346,450134	-0,174500

Observações:

1 – O termo E_0 dos métodos compostos já leva em consideração a correção da ZPE. Portanto $E_0 = E_e + ZPE$. Os termos de entalpia e energia livre de Gibbs correspondem à soma das correções térmicas à energia eletrônica.

2 – A energia calculada pelo método AM1 corresponde à entalpia de padrão de formação dos compostos a 298,15 K. O valor em kcal/mol é obtido pelo fator de conversão: 1 Hartree = 627,5095 kcal/mol.

Tabela A.2 – Valores utilizados para o cálculo da variação da entalpia padrão da reação dos casos de estudo à 298,15 K.

Molécula	HF/3-21G				B3LYP/6-311+G(d,p)				B3LYP/6-311G+(d,p) (solv)			
	E _e	ZPE	H _{corr}	G _{corr}	E _e	ZPE	H _{corr}	G _{corr}	E _e	ZPE	H _{corr}	G _{corr}
Água	-75,585960	0,021769	0,025547	0,003470	-76,448838	0,021359	0,025138	0,003711	-76,455460	0,021288	0,025067	0,003635
Metanol	-114,398019	0,054487	0,058687	0,031775	-115,760419	0,051169	0,055431	0,028428	-115,764959	0,051073	0,055354	0,028312
Ácido Fórmico	-187,700199	0,036043	0,040114	0,011973	-189,827712	0,033667	0,037783	0,009586
Formiato de Metila	-226,514275	0,066676	0,072119	0,039826	-229,138677	0,061666	0,067172	0,034804
Ácido Acético	-226,534237	0,065968	0,071267	0,039239	-229,164719	0,061415	0,066974	0,033973
Acetato de Metila	-265,347431	0,096297	0,103203	0,067017	-268,474727	0,089157	0,096318	0,059113
Ácido Oléico	-846,455857	0,530187	0,555470	0,468317	-857,132822	0,491873	0,518453	0,429854	-857,140366	0,490941	0,517518	0,429137
Oleato de Metila	-885,268847	0,560396	0,587386	0,496074	-896,444712	0,519320	0,547659	0,454728	-896,451204	0,518403	0,546755	0,453690
Ácido Linoléico	-845,271497	0,504551	0,529518	0,443571	-855,900255	0,468216	0,494337	0,406711	-855,894104	0,466968	0,491546	0,407327
Linoleato de Metila	-884,084488	0,534759	0,561434	0,471329	-895,212149	0,495752	0,523607	0,431608	-895,213940	0,495873	0,523443	0,430628
Trioleína	-2653,493957	1,640413	1,719118	1,486581
Glicerol	-340,917996	0,126836	0,134580	0,096440

Tabela A.2 – Continuação.

Molécula	CBS-QB3			G2		AM1	
	E ₀	CBS-QB3 Enthalpy	CBS-QB3 Gibbs Free Energy	E ₀	G2 Enthalpy	G2 Gibbs Free Energy	E _c
Água	-76,337489	-76,333709	-76,355790	-76,332055	-76,328276	-76,350307	-0,094384
Metanol	-115,539940	-115,535677	-115,562679	-115,534895	-115,530605	-115,557620	-0,090940
Ácido Fórmico	-189,527441	-189,523330	-189,551517	-189,516487	-189,512349	-189,540536	-0,155194
Formiato de Metila	-228,739239	-228,733704	-228,766178	-228,728092	-228,722580	-228,754824	-0,145179
Ácido Acético	-228,765390	-228,759849	-228,792648	-228,753809	-228,748270	-228,780825	-0,164179
Acetato de Metila	-267,977059	-267,969865	-268,007071	-267,965259	-267,958132	-267,994762	-0,153772
Ácido Oléico	-0,291383
Oleato de Metila	-0,280969
Ácido Linoléico	-0,244546
Linoleato de Metila	-0,234134
Trioleína	-0,805996
Glicerol	-0,258464