



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE
REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS A PARTIR DA
MODELAGEM MOLECULAR**

Uberlândia – MG

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE REAÇÕES DE
ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS A PARTIR DA MODELAGEM MOLECULAR

Marcos Vinícius Domingues Silva

Orientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis

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

Uberlândia – MG

2017

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

S586d
2016 Silva, Marcos Vinícius Domingues, 1984-
Determinação de propriedades termodinâmicas de reações de
esterificação de ácidos graxos a partir da modelagem molecular / Marcos
Vinícius Domingues Silva. - 2016.
113 f. : il.

Orientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

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

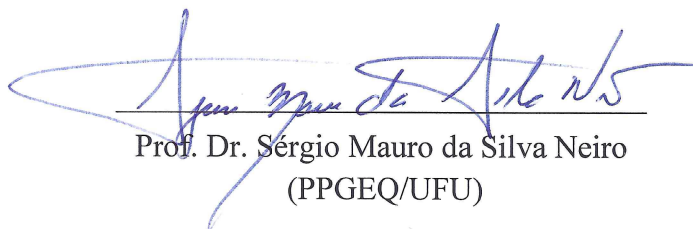
CDU: 66.0

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR
EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 22/02/2017

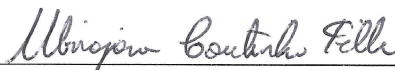
BANCA EXAMINADORA:



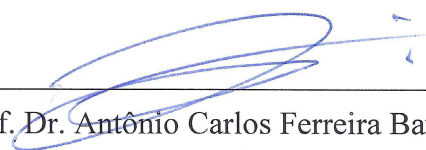
Prof.^ª Dr.^ª Miria Hespanhol Miranda Reis
Orientadora (PPGEQ/UFU)



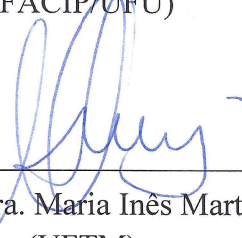
Prof. Dr. Sérgio Mauro da Silva Neiro
(PPGEQ/UFU)



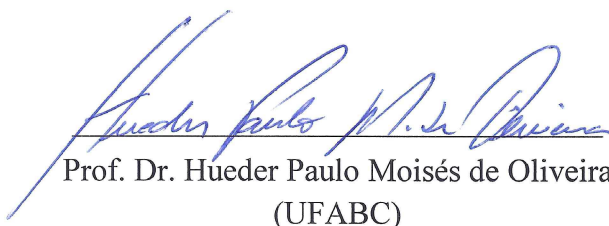
Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho
(PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. Antônio Carlos Ferreira Batista
(FACIP/UFU)



Profa. Dra. Maria Inês Martins
(UFTM)



Prof. Dr. Hueder Paulo Moisés de Oliveira
(UFABC)

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	v
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Introdução geral.....	1
1.2. Objetivos do trabalho	3
1.3. Referências	4
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1. Fundamentos teóricos da modelagem molecular	6
2.2. Biodiesel e reações de esterificação	18
2.3. Referências	21
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA.....	23
3.1. <i>Hardware</i> e <i>software</i> utilizados.....	23
3.2. Cálculo das energias moleculares.....	23
3.3. Cálculo da entalpia de formação	28
3.4. Referências	29
CAPÍTULO 4 - DETERMINAÇÃO DE ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS E ÉSTERES A PARTIR DE CÁLCULOS DFT COM CORREÇÃO EMPÍRICA.....	30
4.1. Introdução.....	30
4.2. Metodologia.....	32
4.3. Resultados e discussões	35
4.4. Conclusões.....	41
4.5. Referências	42

CAPÍTULO 5 - CÁLCULO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO UTILIZANDO MECÂNICA QUÂNTICA: COMPARAÇÃO DE DIFERENTES ALCOOIS E ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA.....	45
5.1. Introdução.....	45
5.2. Metodologia.....	47
5.3. Resultados e discussões.....	50
5.4. Conclusões.....	58
5.5. Referências.....	59
CAPÍTULO 6 - APLICAÇÃO DE REDE NEURAL ARTIFICIAL PARA CORREÇÃO DE ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS E ÉSTERES CALCULADAS PELA TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE	63
6.1. Introdução.....	63
6.2. Metodologia.....	65
6.3. Resultados e discussões.....	71
6.4. Conclusões.....	77
6.5. Referências.....	77
CAPÍTULO 7 - ESTUDO DA TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO E ÁCIDO OLEICO PELA APLICAÇÃO DO MODELO DE SOLVATAÇÃO SMD	80
7.1. Introdução.....	80
7.2. Metodologia.....	81
7.3. Resultados e discussões.....	85
7.4. Conclusão	91
7.5. Referências	92
CAPÍTULO 8 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	95
8.1. Conclusões gerais	95
8.2. Sugestões para trabalhos futuros	96

APÊNDICE A - Método de mínimos quadrados.....	97
APÊNDICE B - Algoritmo da rede neural artificial.....	100

RESUMO

As reações de esterificação de ácidos graxos, no contexto da produção de ésteres de biodiesel, são um relevante sistema químico a ser estudado, dada a própria importância do biodiesel como combustível alternativo, renovável, pouco poluente e de eficiência comparável ao diesel de petróleo. Os estudos destas reações, sob o ponto de vista termodinâmico, são escassos na literatura. Os dados termoquímicos das moléculas mais comumente encontradas nas matérias-primas de produção do biodiesel são igualmente escassos. A modelagem molecular permite que se calcule com relativa precisão as grandezas termoquímicas de moléculas em geral; porém, há sempre a dicotomia entre a precisão do cálculo realizado e do custo computacional que ele exige; quanto maior a precisão, maior o custo. Para moléculas de muitos átomos, como a maioria dos ácidos graxos, a precisão exige bastante tempo de cálculo, e às vezes o cálculo sequer é possível pela falta de capacidade de processamento do computador. Visando contornar estas dificuldades, este trabalho apresenta algumas técnicas semi-empíricas para o cálculo de entalpias de formação na fase gasosa de ácidos graxos e ésteres. Estas técnicas consistem em definir modelos paramétricos que se ajustem a dados experimentais conhecidos do conjunto de moléculas estudados, que são os ácidos graxos e os ésteres metílicos formados a partir da reação de esterificação em metanol. Estes modelos visam adicionar correções às entalpias de formação calculadas pelo modelo B3LYP/6-311+G(d,p) pela inclusão de parâmetros, como o número de carbonos, hidrogênios e duplas ligações das moléculas, que foram escolhidos para contabilizar o efeito do aumento dos erros sistemáticos do método B3LYP quando se aumenta o tamanho das moléculas simuladas. Os modelos foram ajustados aos dados experimentais disponíveis por duas técnicas distintas: mínimos quadrados e redes neurais. A partir das entalpias de formação corrigidas, calculamos a energia livre de Gibbs e a constante de equilíbrio das reações para determinar as informações sobre a viabilidade e as condições energéticas requeridas por tais reações. Os modelos de correção propostos, tanto baseados no método de mínimos quadrados quanto em redes neurais, diminuíram significativamente o desvio entre o valor de entalpia de formação experimental e calculado pelo método B3LYP, atingindo precisão da ordem de 1 kcal mol⁻¹. Assim, com a utilização destes modelos, é possível predizermos as entalpias de formação das moléculas de interesse com elevada precisão e com custo computacional razoável. O método de correção com redes neurais possibilitou o cálculo da entalpia de formação com precisão superior ao método de correção com mínimos quadrados. A utilização destes dados termodinâmicos corrigidos possibilitou verificar que a reação de esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel é favorecida com o aumento da temperatura, sendo este o comportamento observado experimentalmente na literatura. Além disso, para uma melhor descrição da reação de esterificação, foi aplicado o método de solvatação SMD, em conjunto com o modelo M06-2X/cc-pVTZ, para simular a condição da reação em solução, tendo como solvente o reagente metanol, que usualmente é usado em excesso na condução das reações para deslocar o equilíbrio no sentido da formação de ésteres. A aplicação do modelo proposto mostrou que a reação de esterificação do ácido acético não é favorecida com o aumento da temperatura, e que as constantes de equilíbrio, comparativamente maiores no caso da reação em excesso de metanol, indicam que neste caso o equilíbrio da reação é mais deslocado para a formação de produtos, como esperado. De forma geral, a modelagem molecular mostrou ser uma ferramenta importante, e, apesar das limitações dos recursos computacionais disponíveis, forneceu, em conjunto com as técnicas de correção semi-empíricas, resultados confiáveis a respeito dos sistemas estudados.

Palavras-chave: modelagem molecular, B3LYP, esterificação, biodiesel, solvatação

ABSTRACT

The esterification reactions of fatty acids, in the context of biodiesel production, are a relevant chemical system to be studied, given the very importance of biodiesel as an alternative, renewable and low polluting fuel, and also a diesel fuel of efficiency comparable to petroleum diesel. The thermodynamic study of these reactions is scarce in the literature. Moreover, the thermochemical data of the most commonly molecules found in raw materials for biodiesel production are equally scarce. Molecular modeling allows the accurate calculation of thermochemical quantities of molecules in general; but there is a dichotomy between accuracy and computational cost; the higher the accuracy, the great the cost. For molecules of many atoms, like most fatty acids, accurate calculations require a great calculation time, and sometimes the calculation is not even possible because of the lack of computer resources. In order to overcome these difficulties, this work presents some semi-empirical techniques for calculating enthalpies of formation in the gas phase for large molecules, such as fatty acids and esters. These techniques consist of defining parametric models that fit well-known experimental data of the proposed set of molecules, which are the fatty acids and the methyl esters formed from the esterification reaction in methanol. These models aim to add corrections to the enthalpies of formation calculated by the B3LYP/6-311+G(d,p) model, whose parameters, such as the number of carbons, hydrogens and double bonds of the molecules are chosen to account for the effect of increasing systematic errors of the B3LYP method when the size of the simulated molecules is increased. The models were adjusted to available experimental data by applying two different techniques: least squares method and neural networks. With the corrected enthalpies of formation, we can calculate the Gibbs free energy and the equilibrium constant of the reactions, to determine the information about the viability and the energetic conditions required by such reactions. The proposed correction models decreased significantly the deviation between the experimental data and the B3LYP calculated enthalpies of formation, and the required precision of 1 kcal mol⁻¹ was achieved. Thus, the application of these models enabled the accurate calculation of enthalpy of formation with reasonable computational cost. The neural network correction method made possible the calculation of enthalpy of formation with higher precision than the least squares method correction method. The application of the corrected values of enthalpy of formation enabled to verify the expected behavior of esterification reactions for biodiesel production, which is the favoring of the reaction by the temperature increase. In addition, for a better description of the esterification reaction, the SMD solvation method with the M06-2X/cc-pVTZ model were used to simulate the reaction condition in solution, with the methanol reagent as the solvent, which is usually used in excess to conduct esterification reactions and to shift the equilibrium towards of ester formation. The application of the proposed model showed that the esterification of acetic acid is not favored by the temperature increase but it is favored by the methanol excess. In a general sense, the molecular modeling proved to be an important tool, and in spite of the limitations of the available computational resources, it provided, together with semi-empirical correction techniques, reliable results regarding the studied systems.

Keywords: molecular modeling, B3LYP, esterification, biodiesel, solvation

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Modelo de solvatação implícito: soluto em meio contínuo com constante dielétrica ϵ	17
Figura 2.2 – Reação de esterificação de ácidos graxos.	21
Figura 3.1. Representação da superfície de energia potencial.....	24
Figura 3.2. Comparação entre estruturas otimizadas por um modelo quântico e não otimizada.	25
Figura 4.1. Erro absoluto experimental – calculado dos valores de entalpia de formação calculados a 298,15 K pelos diferentes métodos para os ácidos (a) e ésteres (b).	38
Figura 5.1. Esquema da reação de esterificação do ácido oleico em metanol, etanol e propanol.	47
Figura 5.2. Capacidade calorífica em função da temperatura do ácido oleico e oleatos de metila, etila e propila, em (a) fase gasosa e (b) fase líquida.....	51
Figura 5.3. Entalpia padrão de reação em função da temperatura para as reações em metanol (reação M), etanol (reação E) e propanol (reação P).....	54
Figura 5.4. Energia livre de Gibbs padrão de reação em função da temperatura para as reações em metanol (reação M), etanol (reação E) e propanol (reação P).	55
Figura 5.5. Constante de equilíbrio químico em função da temperatura para as reações em metanol (reação M), etanol (reação E) e propanol (reação P).	56
Figura 5.6. Distribuições do potencial eletrostático e valores de cargas parciais das moléculas de ácido oleico, metanol, etanol e propanol.	57
Figura 6.1. Esquema geral da rede neural artificial: <i>input layer</i> com 7 variáveis descritivas de entrada (X_1, X_2, \dots, X_7), <i>hidden layer</i> com j neurônios (y_1, y_2, \dots, y_j) e <i>output layer</i> com apenas uma saída.	66

Figura 6.2. Erro absoluto médio (MAE) da rede neural artificial em função do número de neurônios da camada oculta.....	71
Figura 6.3. Valores de entalpia padrão de formação a 298,15 K experimental versus calculado: (a) B3LYP/6-311+G(d,p), sem correção; (b) após as correções da rede neural artificial.	72
Figura 6.4. Erro absoluto (experimental – calculado) das entalpias padrão de formação a 298,15 K em função do número de carbonos.	74
Figura 6.5. Importância relativa das variáveis descritivas: entalpia padrão de formação B3LYP ($\Delta H_{f,B3LYP}^{\circ}$); número de carbonos (n_C); número de hidrogênios (n_H); número de duplas ligações (n_d); tipo de grupo funcional (FG): ácido, éster ou hidrogênio.	74
Figura 7.1. Interações moleculares na reação de esterificação do ácido acético em metanol. .	82
Figura 7.2. Ciclo termodinâmico da reação de esterificação do ácido acético.....	82
Figura 7.3. Diferentes conformações referentes a posição da molécula de água (solvente explícito) em torno do ácido acético (soluto) para (a) $n=1$ (uma molécula de solvente nas posições 1, 2 ou 3) e (b) $n=2$ (duas moléculas de solvente nas posições 1 e 2).	86
Figura 7.4. Constante de equilíbrio da reação de esterificação do ácido acético em solução e em fase líquida em função da temperatura.	89
Figura 7.5. Constante de equilíbrio da reação de esterificação do ácido acético em solução e em fase líquida em função da temperatura.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição (em %) de ácidos graxos em alguns óleos vegetais (SHAY, 1993).	19
Tabela 3.1 – Valores das entalpias de formação para as espécies atômicas.....	29
Tabela 4.1. Descrição dos conjuntos I e II de variáveis descritivas adotadas para o método de correção.	33
Tabela 4.2. Parâmetros ótimos da Equação 4.2 (em kcal mol ⁻¹) para a correção das entalpias calculadas pelo modelo B3LYP/6-311+G(d,p).	36
Tabela 4.3. Comparação entre o erro (experimental – calculado) dos métodos adotados (B3LYP, G3(MP2//B3-CEP e contribuição de grupos de Benson) e das correções (Conjunto I e II).	36
Tabela 4.4. Propriedades calculadas pelo método de contribuição de grupos de Marrero e Gani para as ácidos e ésteres do estudo de casos.	39
Tabela 4.5. Entalpia e entropia padrão de formação a 298,15 K na fase líquida para as moléculas participantes das reações de esterificação do ácido oleico e linoleico.	40
Tabela 4.6. Propriedades de reação a 298,15 K em fase líquida.	40
Tabela 5.1. Propriedades preditas por métodos de contribuição de grupos.	50
Tabela 5.2. Parâmetros ajustados de capacidade calorífica em fase gasosa.....	51
Tabela 5.3. Parâmetros ajustados de capacidade calorífica em fase líquida.	52
Tabela 5.4. Comparação entre os valores de entalpias padrão de formação em fase líquida calculados e experimentais a 298,15 K.	52
Tabela 5.5. Entalpia padrão de formação e entropia padrão na fase líquida a 298,15 K.	53
Tabela 5.6. Entalpia e entropia padrão de reação em fase líquida a 298,15 K.....	54

Tabela 6.1. Conjunto de valores de entalpia padrão de formação a 298,15 K (divididos em conjunto de treino e teste) experimentais e calculados pelo modelo B3LYP/6-311+G(d,p) (sem correção).	69
Tabela 6.2. Erro absoluto médio (MAE) dos métodos aplicados.....	73
Tabela 6.3. Resultados comparativos entre os métodos B3LYP, correção da rede neural, correção por mínimos quadrados e dados de referência (fase líquida + vaporização) das entalpias de formação a 298,15 K.	76
Tabela 7.1. Valores experimentais na fase gasosa de entalpia de formação e entropia à 298,15 K e de capacidade calorífica a pressão constante.	84
Tabela 7.2. Energia livre de solvatação (ΔG^*_{solv}) do ácido acético e metil acetato em água à 298,15 K: erro absoluto calculado em relação aos valores experimentais.	85
Tabela 7.3. Comparação entre a energia de solvatação (ΔG^*_{solv}) do ácido acético sem solvente explícito ($n = 0$), com uma molécula de água como solvente explícito ($n = 1$) e com duas moléculas de água como solvente explícito ($n = 2$).	87
Tabela 7.4. Valores de energia livre de Gibbs da reação e energia livre de Gibbs de solvatação dos componentes da reação de esterificação do ácido acético entre as temperaturas de 298,15 a 348,15 K.	88
Tabela 7.5. Valores de energia livre de Gibbs da reação e energia livre de Gibbs de solvatação dos componentes da reação de esterificação do ácido oleico entre as temperaturas de 298,15 a 348,15 K.	90

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. Introdução geral

A modelagem molecular compreende métodos teóricos e computacionais usados para modelar ou simular o comportamento das moléculas em geral. Estes métodos são usados em diversas técnicas da química computacional, que por sua vez lida com problemas das áreas de química, farmacêutica, biotecnologia e de ciência dos materiais. Estas técnicas são formuladas a partir da química teórica incorporada à códigos computacionais, que tentam calcular da forma mais eficiente possível diversas propriedades das moléculas. Muitas vezes, a química computacional é utilizada para prever fenômenos químicos inacessíveis de serem observados experimentalmente (HIRST, 1990; HINCHCLIFFE, 2000).

A química computacional é capaz de prever propriedades como energias e estruturas moleculares, energias e estruturas de estados de transição, energias de ligação e de reação, orbitais moleculares, frequências vibracionais, propriedades termoquímicas, caminhos de reação, quantidades espectroscópicas e muitas outras propriedades, em estado fundamental ou excitado, e tanto para sistemas em fase gasosa ou em solução (LEACH, 2001).

Todas estas técnicas da química computacional têm, porém, um custo; em geral, quanto mais sofisticado é um modelo, mais “caro” ele é, em termos de recursos computacionais exigidos. Neste cenário deve entrar em cena o conhecimento e a habilidade do pesquisador para maximizar a precisão do resultado desejado com o menor custo computacional possível. Quando falamos dos recursos computacionais, nos referimos, basicamente, à capacidade de processamento, geralmente medida em FLOPS (*Floating-point Operations per Second*), à capacidade de memória, que está ligada a quantidade de informação à qual o processador tem acesso instantâneo e à capacidade de armazenamento, que, apesar de armazenar informação como na memória, o faz numa taxa muito mais lenta. Cálculos que necessitam de a todo momento “ler” ou “escrever” no disco são mais lentos que aqueles que se realizam inteiramente sobre a memória. Estes recursos descritos compreendem o que chamamos de *hardware*, mas a eficiência de um cálculo computacional também depende do *software*, que contém as instruções que são transmitidas ao processador e o informa como proceder para implementar este cálculo de forma eficiente (CRAMER, 2004).

Apesar do grande avanço dos recursos computacionais nas últimas décadas, muitos sistemas químicos complexos continuam difíceis de serem tratados computacionalmente. Os métodos *ab initio* mais sofisticados, como a maioria dos métodos compostos, muitas vezes são inviáveis para tais sistemas. Usualmente se considera como objetivo dos métodos *ab initio* obter uma precisão química de 1 kcal mol⁻¹ no cálculo das energias de um dado sistema químico, porém, existe um fator limitante que ainda persiste: atingir a precisão química para moléculas com mais de 10 ou 15 átomos não-hidrogênios (CURTISS, REDFERN e RAGHAVACHARI, 2005). O alto custo computacional dos métodos *ab initio* podem ser atribuídos ao *N-scaling*, onde N é o número de funções de base usado no cálculo; a ordem deste escalonamento pode variar de N⁴, como no método HF, a N⁷ (método CCSDT). Desta forma, quanto maior o número de átomos, maior será o número de funções de base utilizadas para descrever os orbitais atômicos e, conseqüentemente, maior será o custo computacional, que se torna muito grande para métodos com maior ordem (JENSEN, 2007). A relação entre o custo computacional e a precisão dos diversos métodos computacionais mais comuns obedecem razoavelmente a linha diagonal traçada no gráfico da Figura 1.1:

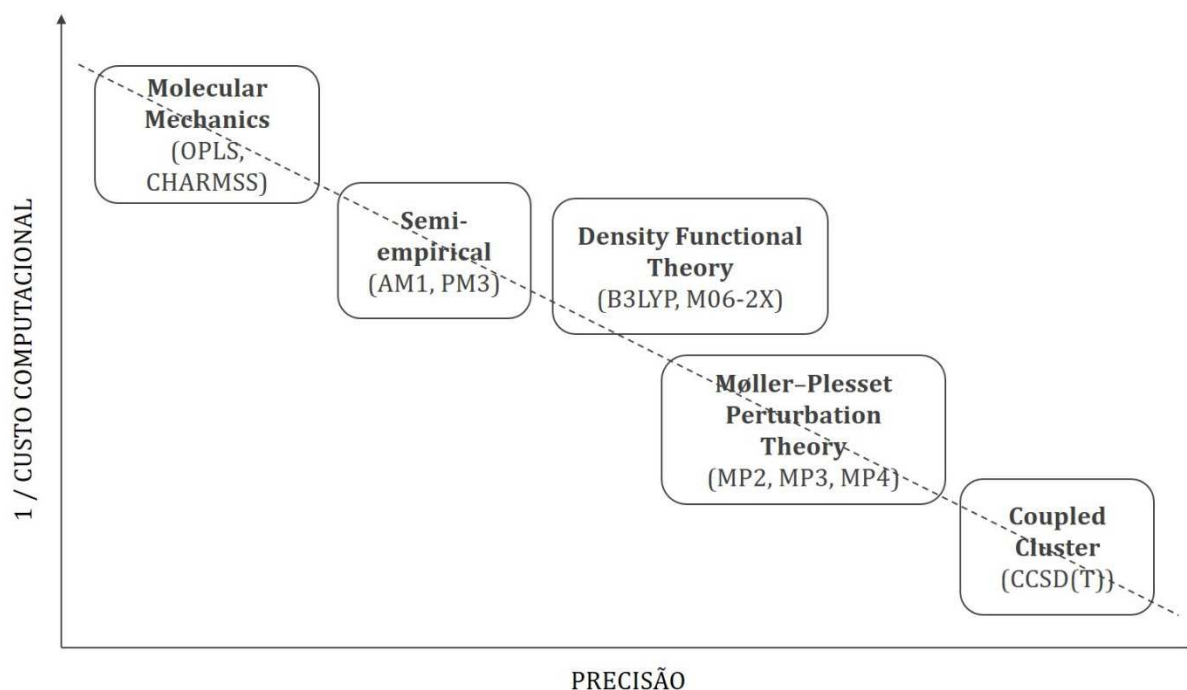


Figura 1.1. Relação custo computacional versus precisão de métodos computacionais usuais (JENSEN, 2007).

Nota-se que os métodos DFT (*Density Functional Theory*) de certa forma escapam da regra definida pela linha diagonal, e conseguem, com menor custo computacional, prever as propriedades dos sistemas com maior precisão, e por isso são bastante populares (JENSEN, 2007).

Em se tratando de moléculas de muitos átomos, como as mais comuns envolvidas nas reações de esterificação para produção do biodiesel, o custo computacional se torna as vezes bastante elevado, devido ao *N-scaling* dos métodos *ab initio* mais robustos. Torna-se, portanto, um desafio a simulação computacional destas moléculas (que podem chegar a ter cadeias de mais de 20 carbonos) pelos métodos computacionais da química quântica, e, neste ponto, os métodos DFT são os mais viáveis em termos de tempo computacional. O estudo da produção de biodiesel via transesterificação torna-se computacionalmente inviável mesmo pelos métodos DFT, uma vez que envolvem moléculas de triglicerídeos, que são demasiadamente grandes e requerem novas metodologias computacionais ou unidades de processamento avançadas. Somada ao custo computacional está a escassez de dados termoquímicos experimentais na literatura das moléculas envolvidas nas reações de esterificação de ácidos graxos, que limita ou mesmo impede o estudo da viabilidade de tais reações. Neste sentido, este trabalho tenta preencher estas lacunas na literatura enquanto desenvolve metodologias semi-empíricas para o cálculo destas propriedades.

1.2. Objetivos do trabalho

1.2.1. Objetivos gerais

No presente trabalho apresentam-se dois objetivos principais: contornar esta dificuldade de simularmos computacionalmente sistemas químicos que envolvem moléculas de muitos átomos e determinar as propriedades termodinâmicas destes sistemas químicos, que na maioria dos casos não são encontradas na literatura. Foram propostas metodologias de correção de entalpias de formação calculadas pelo método B3LYP da teoria do funcional de densidade (DFT) e *basis set* moderados, e a partir destas entalpias corrigidas calcular outras propriedades, como a energia livre de Gibbs e a constante de equilíbrio das reações estudadas, sempre visando

uma precisão próxima a precisão química de 1 kcal mol^{-1} , que tais propriedades requerem. Os sistemas químicos escolhidos são reações de esterificação de ácidos graxos, que são importantes na indústria química na produção de biodiesel.

1.2.2. Objetivos específicos

- Desenvolvimento de métodos de correção semi-empíricos para predição de entalpias de formação de ácidos graxos e seus respectivos ésteres metílicos;
- Aplicação dos métodos de mínimos quadrados e redes neurais para desenvolvimento dos modelos;
- Análise de dois conjuntos diferentes de descritores para composição do modelo de correção de entalpia de formação (Conjunto I: número de carbonos, número de hidrogênios e número de ligações duplas; Conjunto II: número de elétrons ligantes, número de elétrons internos (*core electrons*) e número de elétrons desemparelhados);
- Cálculo das propriedades termodinâmicas das reações de esterificação do ácido oleico com diferentes álcoois e em diferentes temperaturas;
- Estudo da termodinâmica da reação de esterificação do ácido acético pela aplicação do modelo de solvatação SMD.

1.3. Referências

CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**. 2^a. ed. West Sussex, England: John Wiley & Sons., 2004.

CURTISS, L. A.; REDFERN, P. C.; RAGHAVACHARI, K. Assessment of Gaussian-3 and density-functional theories on the G3/05 test set of experimental energies. **J. Chem. Phys.**, v. 123, p. 124107/1, 2005.

HINCHCLIFFE, A. **Modelling Molecular Structure**. Wiley. 2^a. ed. Chichester, England: John Wiley & Sons, 2000.

HIRST, D. M. **A Computational Approach to Chemistry**. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1990.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. Chichester, England: John Wiley & Sons, 2007.

LEACH, A. R. **Molecular Modeling: Principle and Applications**. 2^a. ed. London: Prentice Hall, 2001.

OLIVEIRA, J. F. G. et al. Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: the effect of water removal by adsorption. **Renewable Energy**, v. 35, p. 2581–2584, 2010.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresentaremos a fundamentação teórica dos métodos computacionais aplicados ao longo do trabalho, além da descrição dos sistemas químicos estudados, que são as reações de esterificação de ácidos graxos para produção do biodiesel.

2.1. Fundamentos teóricos da modelagem molecular

2.1.1. Química quântica: definições e um breve histórico

A química quântica pode ser definida como o uso da mecânica quântica para a solução de problemas químicos, e tem sido utilizada por vários ramos da química, como a físico-química, a química orgânica, a química inorgânica e a química analítica para lidar com uma enorme variedade de problemas. A mecânica quântica surgiu da necessidade de descrever corretamente pequenas partículas, como os elétrons e os núcleos dos átomos, uma vez que a mecânica clássica, que até então funcionava bem para sistemas macroscópicos, falhava em descrever estes sistemas microscópicos (LEVINE, 1999).

Até o final do século 19, já havia a distinção das duas principais entidades nos fenômenos físicos: a matéria e a radiação. A matéria, até então, era descrita pela mecânica newtoniana, enquanto que a teoria do eletromagnetismo e as equações de Maxwell produziram uma interpretação unificada de fenômenos elétricos, magnéticos e ópticos, os quais eram tidos como diferentes domínios da radiação. No entanto, no começo do século 20, a física em geral sofreu uma grande reviravolta com a introdução da mecânica relativística, a qual acabou por invalidar as leis clássicas para corpos viajando em altas velocidades (em comparação com a velocidade da luz) e também com a introdução da mecânica quântica, que invalidou as antigas leis para corpos no nível atômico e subatômico. A partir daí a física clássica passou a ser vista

como uma aproximação das novas teorias, sendo ainda válida para a maioria dos problemas práticos (COHEN-TANNOUDJI, 1992).

Ainda em 1801, o experimento da fenda dupla de Thomas Young demonstrou o comportamento ondulatório da luz; em 1860, as equações de Maxwell previram que cargas elétricas aceleradas produziam radiação de energia na forma de ondas eletromagnéticas; em 1888, Heinrich Hertz produziu ondas de rádio a partir de cargas elétricas aceleradas, confirmando as previsões das equações de Maxwell e concluindo que a luz se tratava de uma onda eletromagnética. Porém, ao final do século 19, este modelo da luz como onda eletromagnética falhou em medir a curva de intensidade *versus* frequência da radiação emitida por um corpo-negro aquecido. Foi então em 1900 que Max Planck desenvolveu uma teoria que fornecia resultados concordantes com o experimento da radiação do corpo-negro (LEVINE, 1999).

O estudo da radiação do corpo negro levou Max Planck a sugerir a quantização da energia, alegando que a energia da radiação assume valores discretos, e não contínuos, como se supunha anteriormente. A radiação seria emitida ou absorvida, segundo ele, em pacotes de energia, os quais ele denominou de “quanta”, cujos valores se davam em múltiplos de $h\nu$, onde ν é a frequência da radiação, e h a constante de proporcionalidade, chamada constante de Planck; neste ponto surgia, portanto, uma nova abordagem de estudo, que viria a ser a mecânica quântica (POLKINGHORNE, 2002; COHEN-TANNOUDJI, 1992). Einstein, em 1905, viria a adotar os conceitos da quantização da energia de Planck para explicar o efeito fotoelétrico, redefinindo-a de forma mais generalizada, pela introdução do conceito do “fóton”, que seria a quantidade mínima emitida pela luz, de valor $h\nu$ (TRINDLE e SHILLADY, 2008).

Em 1913, Niels Bohr propôs um novo modelo atômico, que viria a substituir o modelo de Rutherford, no qual aplicou o conceito de quantização de energia para o átomo de hidrogênio. Bohr assumiu que a energia do elétron do átomo de hidrogênio fosse quantizada, e que seu movimento estivesse restringido apenas entre orbitas permitidas. Quando o elétron se movesse de uma orbita para outra, ou, em outros termos, de um estado para outro, a energia liberada ou absorvida seria a energia do fóton, de forma que,

$$E_{sup} - E_{inf} = h\nu \quad , \quad (2.1)$$

onde E_{sup} e E_{inf} são as energias do estado superior e inferior, respectivamente. Bohr então reproduziu a representação numérica do espectro do hidrogênio, formulado inicialmente por

Balmer, em 1885, adotando a quantização do momento angular do elétron, e verificando que a emissão e absorção e os níveis energéticos do átomo de hidrogênio eram discretos (LEVINE, 1999; HOLLAUER, 2008).

Apesar dos avanços do modelo de Bohr, que ainda utilizava a mecânica clássica para descrever alguns aspectos do movimento eletrônico, a origem desta discretização da energia permanecia desconhecida. Foi apenas em 1929 que de Broglie introduziu a hipótese de que partículas (incluindo os fótons) tem aspecto ondulatório, e daí formulou a relação entre o *momentum* de uma partícula (p) de massa m e velocidade v e seu comprimento de onda associado, λ (TRINDLE e SHILLADY, 2008; COHEN-TANNOUDJI, 1992):

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (2.2)$$

Todo este desenvolvimento, desde a teoria da quantização de energia de Planck até a relação do comportamento ondulatório da matéria de de Broglie, contribuiu para a posterior fundamentação da química quântica, a partir da equação de Schrödinger.

2.1.2. O princípio de incerteza

Mesmo após o estabelecimento dos conceitos de quantização da energia e do comportamento ondulatório das partículas, ainda seria necessário a definição de um último ponto para a consolidação da teoria quântica até o momento. O comportamento aparentemente contraditório das partículas, ora ondulatório, ora corpuscular, tornava impossível medir simultaneamente posição e *momentum* sem que a medida estivesse sujeita a erros fundamentais (FITTS, 1999). Esta relação de incerteza afirma que o produto dos erros de medidas simultâneas da posição x e do *momentum* p_x deve ser maior ou igual a \hbar ,

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi} \quad , \quad (2.3)$$

Por esta definição, medidas isoladas de x ou de p_x podem ser feitas precisamente, mas não simultaneamente. Tal definição não se aplica apenas à posição e ao *momentum*, mas à vários pares de observáveis físicos, ou propriedades.

Um dos aspectos mais importantes deste princípio é o de aquilo que existia antes da interação entre o observador e o objeto observado é desfeito, quando se faz uma medida física. Em outras palavras, o próprio ato de medição altera o sistema medido, tornando impossível tal medição. Esta realidade remete a um pensamento antigo, de Heráclito de Éfeso (540-475 a.C.), que dizia que “ninguém pode se banhar duas vezes em um mesmo rio”. Esta nova concepção filosófica fez com que uma nova geração de físicos teóricos elaborasse conceitos como a interpretação probabilística, o princípio da incerteza e a mecânica matricial (HOLLAUER, 2008).

2.1.3. Equação de Schrödinger

Na mecânica clássica, determinar o estado de uma partícula significa definir a posição e a velocidade desta partícula em um dado momento de tempo, considerando-se as forças que atuam nela (LEVINE, 1999). O princípio da incerteza de Heisenberg representou uma ruptura fundamental com o determinismo clássico, na medida em que esse princípio afirma não ser possível determinar simultaneamente a posição e o *momentum* (ou 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 e PETERSON, 2006).

Em 1926, Erwin Schrödinger publicou seus trabalhos para descrever o estado de um sistema quântico, nos quais 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 $\psi = \psi(t, x)$. 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 das coordenadas espaciais (LEVINE, 1999). A equação de Schrödinger independente do tempo tem a seguinte definição:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad , \quad (2.4)$$

onde o primeiro termo da equação corresponde a energia cinética, o segundo a energia potencial, e E é a energia do sistema. A Equação 2.4 pode ser escrita simplificadamente como:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad , \quad (2.5)$$

na qual \hat{H} é o operador hamiltoniano (ou simplesmente, Hamiltoniano). O Hamiltoniano corresponde a soma do termo cinético e do termo potencial (CRAMER, 2002).

A Equação 2.4 é uma equação diferencial de segunda ordem, que pode ser resolvida pelo método da separação de variáveis para sistemas monoelétrônicos, como o átomo de hidrogênio. Para sistemas multieletrônicos não existe resolução analítica. As ferramentas matemáticas analíticas, até o presente momento, não são suficientes para resolução das equações quânticas, sendo preciso recorrer a métodos numéricos de aproximação (SZABO e OSTLUND, 1989).

2.1.4. Aproximação de Born-Oppenheimer

A mais simples aproximação para resolver a equação de Schrödinger é a chamada aproximação de Born-Oppenheimer, que representou uma das simplificações mais fundamentais da mecânica quântica, facilitando o caminho para a resolução desta equação. Este método contém duas etapas; a primeira etapa é reconhecer que o núcleo é muito mais pesado que o elétron, e conseqüentemente, se move mais lentamente em relação ao movimento eletrônico. Portanto, a parte eletrônica da equação de Schrödinger pode ser resolvida considerando o núcleo estático; na segunda etapa, a equação de Schrödinger é resolvida contabilizando-se o movimento do núcleo no campo de potencial médio criado pelo rápido movimento dos elétrons (FITTS, 1999).

Para um sistema poliatômico e desconsiderando as interações relativísticas, o Hamiltoniano é dado como,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

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 distância entre os elétrons i e j (LEVINE, 1999).

A aproximação de Born-Oppenheimer torna possível desacoplar o movimento eletrônico do movimento nuclear, 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 Equação 2.6, obtendo-se o Hamiltoniano eletrônico,

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad , \quad (2.7)$$

no qual o termo de repulsão nuclear se torna constante e pode ser calculado separadamente da seguinte forma:

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} \quad ; \quad (2.8)$$

Portanto, a equação de Schrödinger, se consideramos apenas o Hamiltoniano eletrônico e desconsiderarmos o termo de repulsão nuclear, seria,

$$\hat{H}_{el} \psi_{el} = E_{el} \psi_{el} \quad , \quad (2.9)$$

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

$$U = E_{el} + V_{NN} \quad , \quad (2.10)$$

Desta forma, pode-se omitir o termo de repulsão nuclear e, após encontrar E_{el} para uma dada configuração nuclear resolvendo a Equação 2.9, a energia eletrônica total U é calculada pela Equação 2.10 na qual o termo constante V_{NN} é facilmente calculado pela Equação 2.8 utilizando a localização nuclear assumida (LEVINE, 1999; YOUNG, 2004).

Uma vez que a função de onda foi determinada, qualquer propriedade de uma molécula em particular pode ser também determinada, tomando-se o valor esperado do operador para aquela propriedade (denotado por colchetes, *i. e.*, valor esperado do operador “P”: $\langle P \rangle$). Por exemplo, a energia é dada como o valor esperado do operador hamiltoniano, da seguinte forma:

$$\langle E \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi \quad , \quad (2.11)$$

Para uma função de onda aproximada, esta equação resulta numa aproximação da energia, que é a base para a maioria das técnicas computacionais para aproximar a solução exata da equação de Schrödinger (YOUNG, 2004).

2.1.5. Teoria de Hartree-Fock (HF)

Mesmo com as simplificações da aproximação de Born–Oppenheimer no operador hamiltoniano, o termo de repulsão eletrônica impede a solução analítica da Equação 2.9 para sistemas multieletrônicos (FORESMAN e FRISCH, 1996). A próxima aproximação necessária está relacionada com a função de onda, a chamada LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Essencialmente, esta aproximação assume que a função de onda total do orbital molecular pode ser representada pelo somatório de funções menores, chamadas funções de base,

$$\psi = \sum_i^N c_i \phi_i \quad , \quad (2.12)$$

onde ϕ_i são funções que descrevem os orbitais atômicos e c_i os coeficientes que ponderam a contribuição de cada orbital atômico ao orbital molecular total, ψ . O conjunto das N funções de base, chamado de *basis set*, é de fundamental importância no cálculo eletrônico; a escolha do *basis set* se relaciona tanto à forma destas funções de base quanto ao número de funções a serem

utilizadas para se descrever o orbital molecular. Em tese, o número mínimo de funções de base deve ser aquele que possa acomodar todos os elétrons de um sistema. Em contrapartida, para um cálculo mais sofisticado, devem ser empregadas também funções de base para representar orbitais não ocupados, o que pode elevar bastante o custo computacional deste cálculo (CRAMER, 2002).

No método de Hartree, as funções ϕ_i são soluções de um sistema de equações de Schrödinger. Porém, o método não leva em consideração a anti-simetria referida pelo princípio de exclusão de Pauli, o qual afirma que dois férmions (partícula elementar de spin semi-inteiro, como o próprio elétron) não podem estar em um mesmo estado quântico simultaneamente. 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). O determinante de Slater é um determinante normalizado,

$$\psi(r_1 \dots r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{pmatrix} \phi_1(r_1)\alpha_1 & \phi_1(r_1)\beta_1 & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(r_1)\alpha_1 & \phi_{\frac{n}{2}}(r_1)\beta_1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(r_n)\alpha_n & \phi_1(r_n)\beta_n & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(r_n)\alpha_n & \phi_{\frac{n}{2}}(r_n)\beta_n \end{pmatrix}, \quad (2.13)$$

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 (FITTS, 1999).

Com a definição do orbital molecular dada pela Equação 2.12, tornou-se necessário encontrar a solução para os coeficientes c_i da equação. Esses coeficientes são encontrados a partir do princípio variacional, o qual afirma que para um estado fundamental uma função de onda qualquer, denotada por Ξ , o valor esperado para a energia correspondente à Ξ será sempre maior que a energia da função de onda exata, ψ :

$$E(\Xi) > E(\psi); \quad \Xi \neq \psi; \quad (2.14)$$

Isso implica que 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 passa a ser encontrar o conjunto dos coeficientes que minimizam a energia da função de onda resultante (FORESMAN e FRISCH, 1996).

Aplicando-se, portanto, o princípio variacional em relação aos coeficientes c_i , temos um conjunto de equações algébricas não-lineares, quem em sua forma matricial é descrita pela equação de Roothaan,

$$FC = SC\varepsilon \quad , \quad (2.15)$$

na qual 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. Estas equações não-lineares são denominadas equações SCF (*Self-Consistent Field*), e são resolvidas iterativamente até a convergência da energia mínima. 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, 1999).

2.1.6. Teoria do funcional de densidade (DFT)

A DFT (*Density Functional Theory*) se tornou bastante popular devido ao seu menor custo computacional e precisão similar aos métodos precedentes, e por isto tem sido mais desenvolvida que outros métodos *ab initio*. A premissa básica por trás da DFT é a de que a energia de uma molécula pode ser determinada por sua densidade eletrônica, ao invés de sua função de onda (YOUNG, 2004). Esta ideia foi introduzida pelo teorema de Hohenberg-Khon, cuja aplicação prática foi formulada posteriormente por Khon e Sham, estruturalmente similar a teoria de Hartree-Fock. Nesta formulação, a densidade eletrônica é expressa como uma combinação linear de funções de base, similarmente a forma matemática dos orbitais de HF (LOWE e PETERSON, 2006):

$$\rho = \sum_i^N |\phi_i|^2 \quad ; \quad (2.16)$$

A teoria de Kohn-Sham propõe que a energia eletrônica seja dividida em vários funcionais,

$$E(\rho) = E^T(\rho) + E^V(\rho) + E^J(\rho) + E^{XC}(\rho) \quad , \quad (2.17)$$

onde 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. O termo 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 e FRISCH, 1996):

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad ; \quad (2.18)$$

A energia de troca-correlação E^{XC} 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,

$$E^{XC} = E_{exata} - E_{HF} \quad ; \quad (2.19)$$

Desta forma, os funcionais de troca-correlação têm sido desenvolvidos entre as diversas teorias DFT, com o objetivo de se aproximar o melhor possível da energia exata do sistema (YOUNG, 2004).

Um dos funcionais de troca-correlação mais simples, o LDA (*Local Density Approximation*), a densidade eletrônica é assumida como tendo comportamento de um gás eletrônico uniforme. Geralmente esta definição não leva a uma descrição precisa das propriedades moleculares, porém, se E^X e E^C depender também do gradiente da densidade, como nos funcionais GGA (*Generalized Gradient Approximation*) ou outros métodos de gradiente corrigido, os resultados são muito mais precisos (LOWE e PETERSON, 2006). Vale lembrar que o desenvolvimento dos funcionais de troca-correlação tem em si mesmos algumas contribuições empíricas, como ocorre na parametrização do funcional híbrido B3LYP, o qual mistura contribuições de diferentes funcionais, ajustados por parâmetros empíricos,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_X \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_C(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad ; \quad (2.20)$$

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 $c_C=0,81$ (FORESMAN e FRISCH, 1996).

2.1.7. Métodos compostos

Os métodos compostos são aqueles que combinam os resultados de uma variedade de níveis de teoria de estrutura eletrônica, incluindo energias vibracionais *zero-point*, e correções spin-orbital, numa tentativa de desenvolver uma estratégia computacional geral que possa atingir uma precisão química ≤ 1 kcal mol⁻¹. Esta ideia de que várias contribuições para a energia de um sistema podem ser calculadas em diferentes níveis de teoria combinados, atingindo-se a precisão requerida, foi primeiramente introduzida pela teoria *Gaussian-1* (G1) (POPLE, HEAD-GORDON, *et al.*, 1989). A partir daí o método G1 foi estendido para compostos contendo átomos do segundo período (Na – Cl), e desde então, vários outros métodos compostos têm sido desenvolvidos, como os próprios métodos Gn, (*Gaussian-n*, $n = 1 \dots 4$), o método ccCA (*Correlation-Consistent Composite Approach*), o método CBS (*Complete Basis Set*), os métodos Wn (*Weizmann-n*, $n = 1 \dots 4$), entre outros. Em todas essas abordagens, vários métodos *ab initio* ou DFT e expansões de *basis set* são combinados para determinar as estruturas de equilíbrio, frequências vibracionais e outras contribuições para a energia eletrônica da molécula. (HELGAKERA, KLOPPERB e DAVID, 2008).

Como exemplo, temos o método G4, que foi testado num grupo de 287 moléculas (G3/05 *test set*), o qual inclui átomos do primeiro, segundo e terceiro períodos, obtendo um erro absoluto médio de aproximadamente 0,84 kcal mol⁻¹. Apesar da boa precisão, o método W4 é considerado ainda mais preciso, porém com custo computacional muito maior. A energia do método G4 (E_{G4}) é calculada tomando como base a energia do método *ab initio* MP4, à qual vão sendo adicionadas sucessivas correções (CURTISS, REDFERN e RAGHAVACHARI, 2007):

$$E_{G4} = E_{MP4} + \Delta E_{HF} + \Delta E_{CCDT(T)} + \Delta E_{diffuse} + \Delta E_{polarization} ; \quad (2.21)$$

$$+ \Delta E_{G3LargeXP} + \Delta E_{HLC} + \Delta E_{SO} + \Delta E_{ZPVE}$$

2.1.8. Modelo de solvatação implícita

Os modelos de solvatação implícita consideram o solvente como um meio contínuo polarizado, com uma constante dielétrica ϵ , no qual o soluto está inserido dentro de uma cavidade (geralmente moldada pelo raio de van der Waals dos átomos da molécula do soluto), cuja interface separa o soluto do solvente, como ilustrado na Figura 2.1:

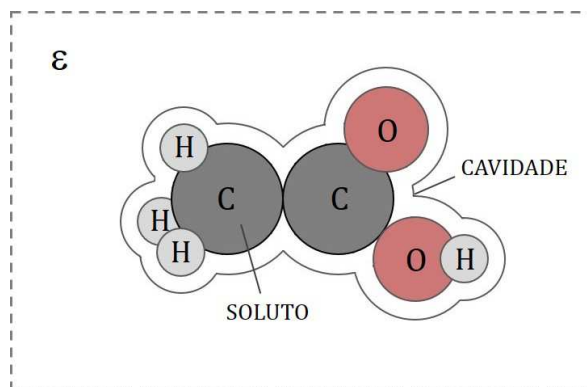


Figura 2.1. Modelo de solvatação implícito: soluto em meio contínuo com constante dielétrica ϵ .

Nestes modelos, considera-se que a adição do solvente ao soluto causa alterações na energia do sistema, pela própria criação da cavidade no meio, pelas interações de dispersão/repulsão entre soluto e solvente e pelas forças eletrostáticas criadas pela distribuição de cargas da molécula de soluto, que polarizam o meio solvente, induzindo os momentos-dipolo. A energia livre de solvatação pode ser então escrita como:

$$\Delta G_{solv} = \Delta G_{cavidade} + \Delta G_{dispersão} + \Delta G_{elec} ; \quad (2.22)$$

Todo este conjunto de fatores definem o que se chama de campo de reação (*reaction field*), cujos modelos que o representa podem diferir em alguns aspectos fundamentais, como o tamanho e o formato da cavidade, a forma como as contribuições de cavidade/dispersão são calculadas, como a distribuição eletrostática da molécula do soluto é representada, como a

molécula do soluto é descrita (se por métodos *ab initio* ou semi-empíricos) e como o próprio meio dielétrico é descrito (JENSEN, 2007).

Na descrição da molécula de soluto por métodos computacionais quânticos, o que ocorre é que a o momento eletrônico calculado induz as cargas do meio dielétrico, que, por sua vez, age de volta na função de onda da molécula e muda os momentos elétricos. A interação entre soluto e solvente deve ser calculada por um processo iterativo, que são resolvidos por vários modelos SCRF (*Self-Consistent Reaction Field*).

2.2. Biodiesel e reações de esterificação

2.2.1. Definições sobre o biodiesel

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 (KRAWCZYK, 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 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 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 (% composição)			
	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, GERPEN, *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. 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, GERPEN, *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;

2.2.2. Reação de esterificação

Muitas matérias primas contêm 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, COSTA DALLA, *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 e 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, COSTA DALLA, *et al.*, 2010). A reação de esterificação ocorre pela seguinte equação química da Figura 2.2:

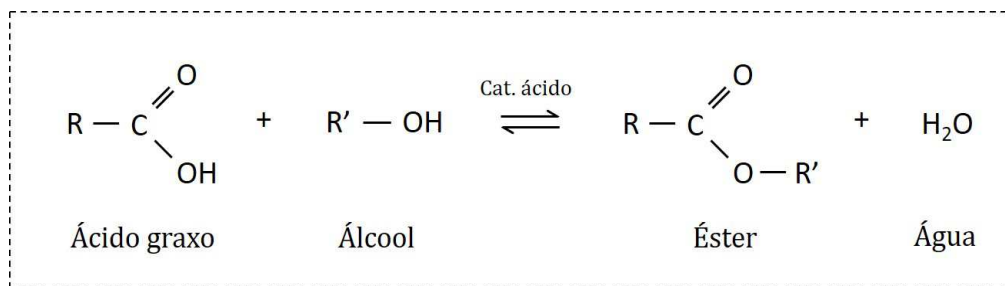


Figura 2.2 – Reação de esterificação de ácidos graxos.

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, LUCENA, *et al.*, 2010)

2.3. Referências

COHEN-TANNOUDJI, C. **Quantum Mechanics**. 1ª. ed. [S.l.]: Wiley, v. 1, 1992.

CRAMER, C. J. **Essentials of computational chemistry**. New York: Wiley, 2002.

CURTISS, L. A.; REDFERN, P. C.; RAGHAVACHARI, K. Gaussian-4 theory. **J. Chem. Phys.**, v. 126, p. 084108, 2007.

FITTS, D. D. **Principles of Quantum Mechanics: As Applied to Chemistry and Chemical Physics**. 1ª. ed. [S.l.]: Cambridge University Press; , 1999.

FORESMAN, J. B.; FRISCH, E. **Exploring chemistry with electronic structure methods**. 2ª. ed. Pittsburg: Gaussian Inc., 1996.

HELGAKERA, T.; KLOPPERB, W.; DAVID, P. T. Quantitative quantum chemistry. **Mol. Phys. Vol.**, v. 106 , p. 2107–2143, 2008.

HOLLAUER, E. **Química quântica**. 1ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2ª. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007.

KNOTHE, G. et al. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KRAWCZYK, T. Biodiesel: Alternative fuel makes inroads but hurdles remain. **Inform**, v. 7, p. 801-829, 1996.

LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 5^a. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 1999.

LOWE, J. P.; PETERSON, K. A. **Quantum chemistry**. 3^a. ed. [S.l.]: Elsevier Academic Press, 2006.

OLIVEIRA, J. F. G. et al. Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: The effect of water removal by adsorption. **Renew. Energ.**, v. 35, p. 2581–2584, 2010.

PISARELLO, M. L. et al. Volumetric Method for Free and Total Glycerin Determination in Biodiesel. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, p. 8935–8941, 2010.

POLKINGHORNE, J. **Quantum Theory: A Very Short Introduction**. 1^a. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2002.

POPLE, J. A. et al. Gaussian-1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies. **J. Chem. Phys.**, v. 90, p. 5622, 1989.

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. **Biomass Bioenerg.**, v. 4, p. 227-242, 1993.

SONNTAG, N. O. V. **Structure and composition of fats and oils**: Bailey's industrial oil and fat products. New York: John Wiley & Sons, v. 1, 1979.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry**: Introduction to advanced electronic structure theory. New York: Dover Publications, 1989.

TRINDLE, C.; SHILLADY, D. **Electronic Structure Modeling**: Connections Between Theory and Software. 1^a. ed. [S.l.]: CRC Press, 2008.

VAN GERPEN, J.; CANAKCI, M. Biodiesel production via acid catalysis. **Transactions of the ASAE**, v. 42, p. 1203-1210, 1999.

YOUNG, D. **Computational Chemistry**: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems. 1^a. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

Neste capítulo apresentaremos a metodologia geral do trabalho, que é comum a todos os capítulos de resultados, que possuem metodologias específicas. Mostraremos de forma resumida a prática computacional aplicada ao estudo das reações de esterificação de ácidos graxos.

3.1. *Hardware e software utilizados*

Todas as simulações foram realizadas em um computador *desktop* com processador Intel i7 2,93Ghz, 8 Gb RAM. O programa Gaussian 09w Rev. B.01 (FRISCH, TRUCKS, *et al.*, 2009) foi utilizado para os cálculos quânticos; para construção e visualização das moléculas, foi utilizado o programa GaussView 5.0. Os algoritmos de rede neural foram escritos em linguagem R no ambiente R-Studio v. 0.99.896; o pacote AMORE (LIMAS, MERE, *et al.*, 2014). Demais cálculos, como resoluções de sistemas de equações diferenciais e não lineares foram realizados a partir do programa Maple v. 13.0.

3.2. Cálculo das energias moleculares

O cálculo quântico das energias das moléculas pode ser dividido em duas etapas básicas: a otimização da estrutura e geometria da molécula no estado fundamental e o cálculo das frequências vibracionais em estado excitado.

3.2.1. Otimização geométrica

A otimização geométrica consiste basicamente em localizar os pontos de mínimo na superfície de energia potencial (PES), sendo que o ponto de mínimo global corresponde à energia mínima da molécula no seu estado fundamental a 0 K (Figura 3.1). A otimização

começa a partir da estrutura fornecida como dado de 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.

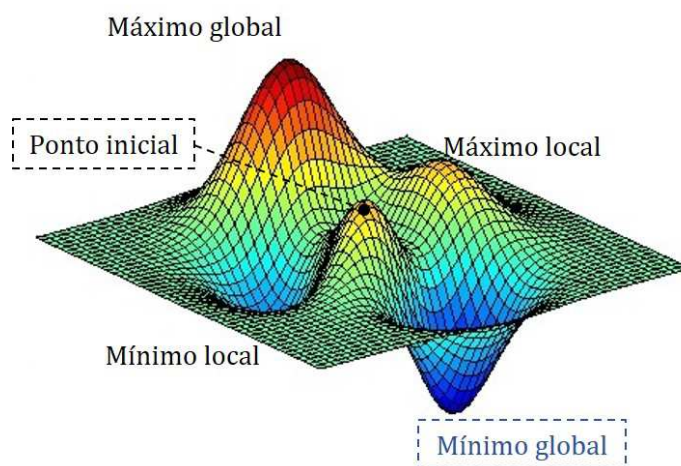


Figura 3.1. Representação da superfície de energia potencial.

A otimização geométrica encontra, portanto, as novas coordenadas da estrutura molecular que satisfazem estas condições de mínimo global. É claro que, a depender do nível de teoria aplicado, este mínimo poderá ser ainda menor, se levarmos em conta o princípio variacional; em outras palavras, quanto mais sofisticado é o método aplicado, mais próxima será a energia molecular encontrada da energia mínima possível, que corresponde à função de onda exata. A comparação entre uma estrutura não-otimizada (na verdade há uma otimização de mecânica molecular, considerado de baixo nível de teoria, que serve apenas como estimativa inicial quando se constrói a molécula) e uma estrutura otimizada é mostrada na Figura 3.2:

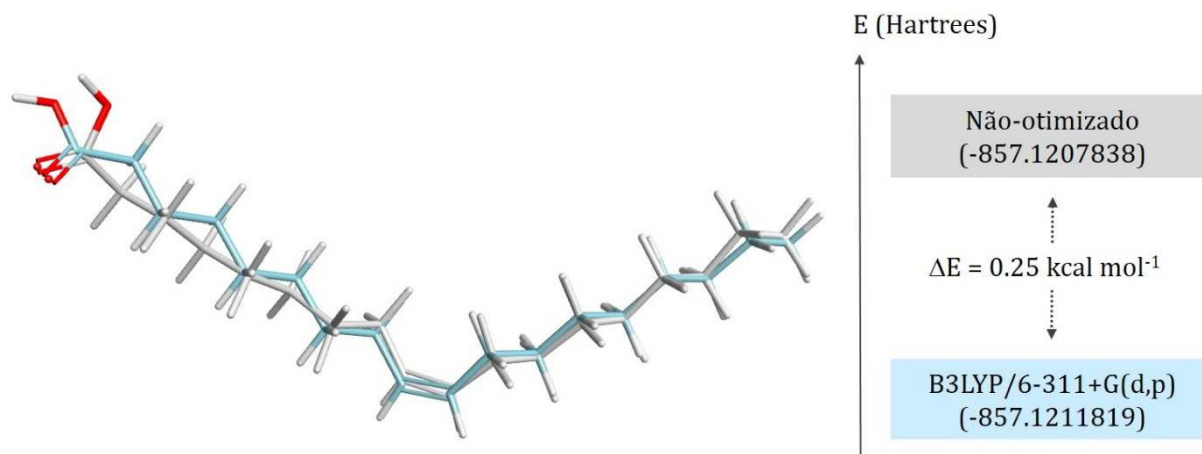


Figura 3.2. Comparação entre estruturas otimizadas por um modelo quântico e não otimizada.

3.2.2. Frequências vibracionais

No cálculo de frequências vibracionais são determinadas as energias *ZPE* (*zero point energy*) e as correções térmicas da energia para a temperatura de simulação, que são somadas à energia eletrônica fundamental calculada na otimização geométrica, para resultar na energia total de molécula. Desta energia total são derivadas outras quantidades, como a entalpia e entropia do sistema.

3.2.3. Arquivo de entrada (*input*)

O arquivo de entrada contém as informações iniciais para a simulação. No quadro abaixo é mostrado um exemplo de *input* para a molécula de ácido acético:

```

%chk=Acetic Acid.chk
# opt freq b3lyp/6-311+g(d,p) SCRF=(SMD,Solvent=Water) scale=0.968

Acido acetico

0 1
C      0.76490000    0.96270000    1.00510000
C      2.04220000    1.73810000    0.91440000
O      3.12250000    1.02600000    0.51220000
O      2.24240000    2.91660000    1.14810000
H      0.00000000    1.52400000    1.55650000
H      0.37420000    0.75520000    0.00000000
H      0.91400000    0.00000000    1.51120000
H      3.88820000    1.59070000    0.47460000

1 2 1.0 5 1.0 6 1.0 7 1.0
2 3 1.0 4 2.0
3 8 1.0
4
5
6
7
8

```

Inicialmente é especificado o local de armazenamento do arquivo *checkpoint*, que armazena informações intermediárias do cálculo, e em seguida as rotinas a serem executadas. O comando `opt` indica para que seja realizada a otimização geométrica da molécula, e o comando `freq` o cálculo das frequências vibracionais, ambos pelo método DFT B3LYP com *basis set* 6-311+G(d,p), e posterior cálculo de solvatação SCFR pelo modelo SMD, tendo como solvente a água (alguns solventes comuns têm parâmetros já estabelecidos pelo programa), e por fim, um fator de escala (*scale factor*) para correção de erros sistemáticos associados aos efeitos de anarmonicidade sobre as frequências vibracionais. Em seguida, tem-se as coordenadas geométricas iniciais da molécula, que servem como uma estimativa para a busca do cálculo iterativo SCF da energia mínima do sistema. Quando não especificados, a temperatura e a pressão padrão de simulação é de 298,15 K e 1 atm.

3.2.4. Arquivo de saída (*output*)

Dentre as diversas informações contidas no extenso arquivo de saída, a primeira a ser considerada para o nosso propósito é a energia eletrônica mínima no estado fundamental, a 0 K, calculada pela etapa de otimização da estrutura da molécula:

```
SCF Done: E(RB3LYP) = -229.175433187 A.U. after 1 cycles
          Convg = 0.7882D-09 -V/T = 2.0038
SMD-CDS (non-electrostatic) energy (kcal/mol) = 3.85
```

A energia calculada pelo método B3LYP ao final do processo iterativo SCF é mostrada em unidade atômicas (Hartrees), assim como as informações sobre os critérios de convergência e a contribuição energética do modelo de solvatação SMD. A segunda parte de informações diz respeito a um sumário das grandezas termoquímicas calculadas:

```
-----
- Thermochemistry -
-----
Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.
Thermochemistry will use frequencies scaled by 0.9680.

...

Zero-point correction= 0.059582 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.063400
Thermal correction to Enthalpy= 0.064345
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.033537
Sum of electronic and zero-point Energies= -229.115851
Sum of electronic and thermal Energies= -229.112033
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -229.111089
Sum of electronic and thermal Free Energies= -229.141896


```

	E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	39.784	12.636	64.840
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	38.196
Rotational	0.889	2.981	23.849
Vibrational	38.007	6.675	2.795
Vibration 1	0.795	1.395	0.843
Vibration 2	0.892	1.169	0.573
Vibration 3	0.938	1.073	0.484

Entre as informações contidas neste sumário está a correção ZPE, que é a correção à energia eletrônica da molécula para contabilizar os efeitos das vibrações moleculares que persistem mesmo a 0 K, além das demais correções térmicas para a energia interna, entalpia e energia

livre de Gibbs de 0 K para 298,15 K. Em seguida estas correções térmicas são somadas a energia eletrônica mínima fundamental calculada previamente na etapa otimização. Desta forma, temos que cada termo pode ser descrito como:

- *Sum of eletronic and zero-point energies:*

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

- *Sum of eletronic and thermal energies:*

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

- *Sum of eletronic and thermal enthalpies:*

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

- *Sum of eletronic and thermal free-energies:*

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

3.3. Cálculo da entalpia de formação

A entalpia de formação das moléculas foi calculada a partir da entalpia absoluta obtida do cálculo de frequências vibracionais (Equação 3.3), através do procedimento descrito por (WINGET e CLARK, 2004). Neste procedimento, primeiramente é calculada a energia de atomização da molécula,

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

onde 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 recomendado na literatura).

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

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

Finalmente, é calculada a entalpia de formação a 298,15 K,

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

Os valores recomendados para as entalpias de formação a 0 K das espécies atômicas constam na Tabela 3.3, retirados do banco de dados NIST (LINSTROM e MALLARD, 2016):

Tabela 3.1 – Valores das entalpias de formação para as espécies atômicas.

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

3.4. Referências

FRISCH, M. J. et al. Gaussian 09, Revision B.01. **Gaussian, Inc.**, Wallingford CT, 2009.

LIMAS, M. C. et al. AMORE: A MORE flexible neural network package. **The Comprehensive R Archive Network**, 2014. Acesso em: 2016.

LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. NIST Chemistry WebBook. **NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899**. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov>>. Acesso em: 2016.

WINGET, P.; CLARK, T. Enthalpies of formation from B3LYP calculations. **J. Comput. Chem.**, v. 25, p. 725–733, 2004.

CAPÍTULO 4

DETERMINAÇÃO DE ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS E ÉSTERES A PARTIR DE CÁLCULOS DFT COM CORREÇÃO EMPÍRICA¹

4.1. Introdução

O biodiesel é um importante combustível renovável obtido a partir de matérias-primas como óleos vegetais e gordura animal, e usualmente produzido pela reação de transesterificação de triglicerídeos em álcoois de curta cadeia, na presença de um catalisador básico. É importante considerar que uma das maiores limitações para o uso difundido do biodiesel é o seu custo de produção, sendo que o preço da matéria-prima representa 95% do seu custo final (VYAS, VERMA e SUBRAHMANYAM, 2010). Além do custo, a aplicação de óleos vegetais para a produção do biodiesel levanta algumas questões relacionadas ao uso destes óleos para fins de produção de energia, ao invés do uso exclusivamente alimentício. A utilização de óleos usados, ou óleos de descarte, é uma alternativa promissora, mas que requer, porém, uma etapa de purificação prévia para se atingir a conversão necessária na reação catalítica. Esta etapa prévia pode ser realizada por reação de esterificação ácido-catalisada para reduzir a composição de ácidos graxos livres na etapa posterior de transesterificação (BANKOVIC-ILIE, STOJKOVIC, *et al.*, 2014).

A análise termoquímica das reações de produção do biodiesel não é uma tarefa trivial, uma vez que algumas propriedades termoquímicas não são disponíveis (GUIMARAES, MACHADO, *et al.*, 2012). Os cálculos computacionais baseados em química quântica e os métodos de contribuição de grupos têm sido utilizados para o cálculo destas propriedades (SABBE, DE VLEESCHOUWER, *et al.*, 2008; MATHIEU e SIMONETTI, 2002; HERNDON, 1995; O'CONNELL, GANI, *et al.*, 2009; SANDLER, 2003).

Métodos de contribuição de grupos e o método composto G3 (da teoria Gaussian-n) foram usados para estimar entalpias de formação de uma grande variedade de ésteres metílicos e etílicos (LAPUERTA, RODRIGUEZ-FERNANDEZ e OLIVA, 2010). De acordo com estes

¹ Referente ao artigo publicado: Marcos V. D. Silva; Rogério Custodio; Miria H. M. Reis. Determination of Enthalpies of Formation of Fatty Acids and Esters by Density Functional Theory Calculations with an Empirical Correction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54, 9545–9549, 2015. DOI: [10.1021/acs.iecr.5b02580](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02580)

resultados, o método G3 forneceu valores de entalpia de formação mais precisos em relação aos valores obtidos por métodos de contribuição de grupos.

De fato, os métodos Gaussian-n (G_n) e Complete Basis Set (CBS) foram desenvolvidos para o cálculo preciso de quantidades termoquímicas em fase gasosa, pela combinação de diferentes níveis de teoria *ab initio*, no intuito de simular o cálculo em alto nível de teoria. As correções internas destes métodos compostos se baseiam essencialmente no *basis set*, na correlação eletrônica e nos efeitos térmicos. Ademais, os métodos G_n levam em consideração uma compensação empírica interna dos erros sistemáticos no cálculo da energia eletrônica. No entanto, mesmo tendo sido desenvolvido para a aplicação em moléculas relativamente grandes, estes métodos podem ser impraticáveis em cálculos de energia de moléculas grandes, devido ao alto custo computacional (REDFERN, ZAPOL, *et al.*, 2000)

Alguns estudos têm sugerido alternativas para a redução do custo computacional na modelagem de sistemas químicos. Um deles consiste na combinação da pseudo-potencial CEP (*Compact Effective Potential*), no qual os elétrons internos são tratados implicitamente pela adição do pseudo-potencial, enquanto o cálculo eletrônico é feito nos elétrons da camada externa) com a teoria G3, preservando a precisão do cálculo eletrônico total (PEREIRA, RAMOS, *et al.*, 2011; ROCHA, PEREIRA, *et al.*, 2013).

Outros autores partem de abordagens que usam dados empíricos, a fim de corrigir erros sistemáticos de métodos de menor nível de teoria. Hu et al. (HU, WANG, *et al.*, 2003) propuseram um algoritmo de redes neurais para reduzir os erros sistemáticos do funcional B3LYP no cálculo de entalpias de formação de 180 moléculas orgânicas de pequeno e médio tamanho. O método, chamado de DFT-neuron, reduziu o erro médio de 21,44 para 3,11 kcal mol⁻¹ para o modelo B3LYP/6-311+G(d,p) e de 12,02 para 3,30 kcal mol⁻¹ para o modelo B3LYP/6-311+G(3df,2p). Liu e Cheng (LIU e CHENG, 2006) calcularam as entalpias de formação de um grupo de 35 moléculas de ácidos e ésteres pelos métodos B3LYP e Hartree-Fock, ambos com *basis set* 4-31G(d). Para obter entalpias de formação precisas, estes autores propuseram uma correção a partir de um ajuste paramétrico, no qual os parâmetros foram o número de carbonos e hidrogênios de cada molécula. Os autores verificaram que o método de correção proposto resultou em valores mais precisos de entalpia, com melhora no erro relativo médio em relação ao experimental de 0,90% para 0,03%. Similarmente, Shafagh et al. (SHAFAGH, HUGHES e POURKASHANIAN, 2011) aplicaram um modelo de três parâmetros para minimizar o erro no cálculo da entalpia de formação de 50 hidrocarbonetos por

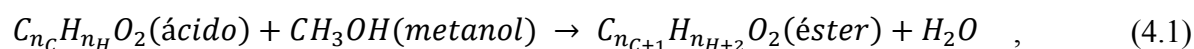
diferentes métodos *ab initio* e DFT. Duan et al. (DUAN, SONG, *et al.*, 2004) também propuseram uma correção a partir de regressão linear para contabilizar os efeitos de correlação eletrônica negligenciados pelo método Hartree-Fock e reduzir os erros sistemáticos do funcional B3LYP. Todas estas tentativas de melhoria das predições teóricas de entalpias são relativamente simples e reduzem significativamente o erro em relação aos dados experimentais. Vale a pena mencionar que, apesar disso, estes métodos de correção são limitados aos grupos de moléculas aplicados e não levam em consideração as especificidades de moléculas fora do grupo selecionado.

O principal objetivo desta etapa do trabalho é desenvolver uma equação paramétrica para corrigir entalpias padrão de formação de ácidos graxos e ésteres calculados no nível de teoria B3LYP/6-311+G(d,p). Para fins comparativos, dois conjuntos de variáveis descritivas da molécula foram escolhidos para descrever os parâmetros da equação de correção: (a) número de carbonos, número de hidrogênios e número de duplas ligações; (b) número de elétrons ligantes, número de elétrons internos (*core electrons*) e número de elétrons desemparelhados (considerando que os átomos da molécula estejam no estado fundamental). Estas variáveis foram escolhidas baseadas no conceito de que o erro do cálculo computacional aumenta proporcionalmente ao tamanho das moléculas. Além das correções de entalpia, foram estudados neste capítulo dois casos de reação de esterificação: a esterificação do ácido oleico e do ácido linoleico em metanol, em fase líquida, usando as entalpias previamente corrigidas.

4.2. Metodologia

4.2.1. Cálculo computacional e correção empírica

Dois grupos de moléculas foram analisados individualmente: o primeiro consiste de ácidos graxos variando de 1 a 18 carbonos; o segundo, dos ésteres metílicos provenientes da esterificação dos ácidos do primeiro grupo, conforme a reação,



na qual n_C é o número de carbonos e n_H o número de hidrogênios de cada molécula.

A entalpia padrão de formação na fase gasosa ($\Delta H_{f,G}^{\circ}$) dos ácidos e dos ésteres a 298,15 K foram calculadas pelo funcional B3LYP com *basis set* 6-311+G(d,p). As geometrias das moléculas foram otimizadas neste nível e o cálculo das frequências vibracionais foi usado para estimar as entalpias de formação na fase gás, levando em conta a energia zero-point e as correções térmicas, pelo esquema da energia de atomização descrito por Winget e Clark (WINGET e CLARK, 2004) e exposto na metodologia do Capítulo 3, Item 3.3.

Um grupo de dados de 31 entalpias padrão de formação experimentais (15 ácidos carboxílicos e 16 ésteres) foi selecionado da literatura (ROWLEY, WILDING, *et al.*, 2003) para realizar o ajuste paramétrico da equação de correção das entalpias. A Equação 4.2 corresponde à equação paramétrica usada para corrigir a entalpia padrão de formação calculada pelo modelo B3LYP/6-311+G(d,p),

$$\Delta H_{f,G(corr)}^{\circ} = \Delta H_{f,G(B3LYP)}^{\circ} + A + n_1 B + n_2 C + n_3 D \quad , \quad (4.2)$$

onde $\Delta H_{f,G(corr)}^{\circ}$ é a entalpia padrão de formação na fase gasosa corrigida, $\Delta H_{f,G(B3LYP)}^{\circ}$ é a entalpia padrão de formação na fase gasosa calculada pelo modelo B3LYP/6-311+G(d,p), A , B , C e D são os parâmetros de ajuste da equação e n_1 , n_2 e n_3 são as variáveis descritivas das moléculas, resumidas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Descrição dos conjuntos I e II de variáveis descritivas adotadas para o método de correção.

Variáveis descritivas	Descrição	
	Conjunto I	Conjunto II
n_1	Número de carbonos	Número de elétrons ligantes
n_2	Número de hidrogênios	Número de elétrons internos (core electrons)
n_3	Número de duplas ligações	Número de elétrons desemparelhados

Os parâmetros A , B , C e D da Equação 2 foram determinados pelo método de mínimos quadrados, minimizando o erro (ε) entre o valor experimental esperado, $\Delta H_{f,G(exp)}^{\circ}$, e a entalpia de formação calculada, $\Delta H_{f,G(B3LYP)}^{\circ}$, de acordo com a Equação 4.3,

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^n [\Delta H_{f,G(exp)}^{\circ}(i) - (\Delta H_{f,G(B3LYP)}^{\circ}(i) + A + n_1 B(i) + n_2 C(i) + n_3 D(i))]^2 \quad ; \quad (4.3)$$

A metodologia detalhada do método de mínimos quadrados está disposta no capítulo Apêndice A. Estas entalpias de formação corrigidas foram finalmente comparadas com as entalpias de formação calculadas tanto pelo método G3(MP2)//B3-CEP (ROCHA, PEREIRA, *et al.*, 2013) quanto pelo método de contribuição de grupos de Benson (BENSON, 1968).

4.2.2. Estudos de caso

Como exposto anteriormente, as reações de esterificação podem ser conduzidas para reduzir o conteúdo de ácidos graxos livres das matérias primas para a produção de biodiesel. A maioria dos óleos vegetais de descarte e gordura animal possuem alta composição de ácido oleico e ácido linoleico (BORUGADDA e GOUD, 2014), e, portanto, as reações de esterificação destes dois ácidos em metanol foram escolhidas como estudos de caso em particular.

As constantes de equilíbrio químico destas duas reações foram determinadas a partir das entalpias de formação previamente corrigidas ($\Delta H_{f,G}^{\circ}(\text{corr})$) e de valores de entropia (S_G°) obtidas do cálculo de frequências vibracionais a 298,15 K. A entropia padrão de formação ($\Delta S_{f,G}^{\circ}$) foi obtida pela Equação 4.4,

$$\Delta S_{f,G}^{\circ} = S_G^{\circ} - \sum S_e^{\circ} \quad , \quad (4.4)$$

na qual S_e° é a entropia dos átomos da molécula: $S_e^{\circ}(\text{C}) = 1,37 \text{ kcal mol}^{-1}$; $S_e^{\circ}(\text{H}_2) = 31,25 \text{ kcal mol}^{-1}$; $S_e^{\circ}(\text{O}_2) = 49,08 \text{ kcal mol}^{-1}$, cujos dados foram retirados do banco de dados NIST (LINSTROM e MALLARD, 2016).

No entanto, as reações de esterificação de ácidos graxos para a produção de biodiesel ocorrem em fase líquida, e por isto as propriedades de vaporização foram consideradas para o cálculo de mudança de fase, uma vez que as entalpias de formação e entropias calculadas até então estão em fase gasosa. A entalpia de vaporização ($\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$) das moléculas de ácido oleico, ácido linoleico, oleato de metila e linoleato de metila foram estimadas pelo método proposto por Ceriani et al. (CERIANI, GANI e LIU, 2013). Já as entropias de vaporização foram calculadas a partir da Equação 4.5,

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_n} \quad , \quad (4.5)$$

na qual T_n é a temperatura normal de ebulição da substância. Outras propriedades necessárias para calcular ΔH_{vap} , como temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c), foram estimadas pelo método de contribuição de grupos de Marrero e Gani (MARRERO e GANI, 2001).

A partir das propriedades de vaporização calculou-se, então, a entalpia padrão de formação na fase líquida ($\Delta H_{f,L}^o$) e entropia padrão de formação na fase líquida ($\Delta S_{f,L}^o$) para as moléculas de ácido oleico, ácido linoleico, oleato de metila e linoleato de metila. A energia livre de Gibbs padrão de reação de ambas reações foi calculada a partir da relação da Equação 4.6,

$$\Delta G_{r,L}^o = \Delta H_{r,L}^o - T \Delta S_{r,L}^o \quad ; \quad (4.6)$$

No cálculo das propriedades de reação, foram usados os valores experimentais de $\Delta H_{f,L}^o$ e $\Delta S_{f,L}^o$ para o metanol e água. Por fim, a constante de equilíbrio químico das reações a 298,15 K foi determinada segundo a Equação 4.7:

$$\ln K = \frac{-\Delta G_{r,L}^o}{RT} \quad (4.7)$$

4.3. Resultados e discussões

4.3.1. Valores corrigidos de entalpia padrão de formação de ácidos carboxílicos e ésteres

A Tabela 4.2 apresenta os valores dos parâmetros de correção obtidos pela minimização quadrática do erro experimental, para os dois conjuntos de variáveis descritivas adotados.

Tabela 4.2. Parâmetros ótimos da Equação 4.2 (em kcal mol⁻¹) para a correção das entalpias calculadas pelo modelo B3LYP/6-311+G(d,p).

Parâmetros	Conjunto I		Conjunto II	
	Ácidos graxos	Ésteres	Ácidos graxos	Ésteres
A	-1,97	-4,37	-38,47	12,74
B	1,42	-2,39	-13,85	1,82
C	-2,37	-0,21	6,37	-4,55
D	-10,43	-3,28	16,74	-1,19

Todos os valores de entalpia de formação calculados pelo modelo B3LYP/6-311+G(d,p), corrigidos pela Equação 2 e os dados experimentais seguem na Tabela 4.3:

Tabela 4.3. Comparação entre o erro (experimental – calculado) dos métodos adotados (B3LYP, G3(MP2)//B3-CEP e contribuição de grupos de Benson) e das correções (Conjunto I e II).

Molécula *	Cx:y**	$\Delta H_{f,G}^{\circ}(exp)$ (kcal mol ⁻¹)	Erro [$\Delta H_{f,G}^{\circ}(exp) - \Delta H_{f,G}^{\circ}(calculado)$] (kcal mol ⁻¹)				
			B3LYP/6-311+G(d,p)	Benson	(Conj. I)	(Conj. II)	G3(MP2)//B3-CEP
Ácido fórmico	C1:0	-90,5	-8,03	-0,16	-2,74	-3,20	0,67
Ácido acético	C2:0	-103,4	-10,81	0,32	-2,20	-2,58	-0,11
Ácido propanoico	C3:0	-108,4	-13,04	0,33	-1,11	-1,41	0,02
Ácido butanoico	C4:0	-113,7	-17,11	0,76	-1,86	-2,08	-0,56
Ácido valérico	C5:0	-117,4	-18,84	1,55	-0,27	-0,41	0,63
Ácido caproico	C6:0	-122,3	-21,84	1,5	0,05	-0,01	0,61
Ácido enântico	C7:0	-128,2	-25,73	0,55	-0,52	-0,50	-0,32
Ácido caprílico	C8:0	-132,9	-28,55	1,08	-0,02	0,08	-0,17
Ácido pelargônico	C9:0	-138,0	-31,74	0,62	0,11	0,29	-0,38
Ácido cáprico	C10:0	-142,0	-33,88	1,37	1,29	1,55	0,45
Ácido undecanoico	C11:0	-146,9	-36,83	1,39	1,66	2,00	0,45
Ácido láurico	C12:0	-153,0	-40,99	-0,16	0,82	1,24	-
Ácido acrílico	C3:1	-85,1	-20,06	-0,3	-2,44	-2,65	-6,51
Ácido oleico	C18:1	-169,7	-71,04	-15,74	-3,62	-5,63	-
Ácido linoleico	C18:2	-134,6	-60,48	-9,28	-0,17	0,91	-
A. fórmico ME	C1:0	-84,2	-8,06	0,63	1,93	0,76	0,74
A. acético ME	C2:0	-98,4	-12,70	0,54	0,10	-0,94	0,35
A. propanoico ME	C3:0	-102,2	-14,37	1,63	1,24	0,33	1,71
A. butanoico ME	C4:0	-107,7	-18,09	0,98	0,33	-0,45	1,45
A. valérico ME	C5:0	-112,7	-21,12	1,2	0,11	-0,54	1,38
A. caproico ME	C6:0	-118,0	-24,48	1,05	-0,44	-0,96	1,00

Tabela 4.3 (cont.)							
A. enântico ME	C7:0	-123,5	-28,08	0,38	-1,23	-1,62	0,40
A. caprílico ME	C8:0	-127,3	-29,93	1,03	-0,27	-0,53	1,54
A. pelargônico ME	C9:0	-131,9	-32,69	1,37	-0,22	-0,35	1,77
A. cáprico ME	C10:0	-136,7	-35,55	1,49	-0,27	-0,27	1,89
A. undecanoico ME	C11:0	-141,6	-38,53	1,51	-0,44	-0,31	-
A. láurico ME	C12:0	-147,6	-42,59	1,56	-1,69	-1,43	-
A. acrílico ME	C3:1	-79,6	-21,20	-5,59	-2,73	-5,14	4,35
A. palmitoleico ME	C16:1	-140,1	-57,93	-0,83	-0,23	-1,05	-
A. oleico ME	C18:1	-149,6	-63,61	-0,42	-0,27	-0,83	-
A. linoleico ME	C18:2	-122,6	-61,24	-2,09	1,54	-0,62	-
MAE** (kcal mol ⁻¹)	Ácidos		29,27	2,34	1.26	1.64	0.73
	Ésteres		31,89	1,39	0.82	1.01	1.04

* ME: metil éster, correspondente a cada ácido esterificado em metanol.

** x = número de carbonos; y = número de ligações duplas.

** MAE (*Mean Absolute Error*): erro absoluto médio.

Devido às limitações de CPU (Intel Core i7-3770 3.4 GHz, 8 Gb RAM, 500 Gb disco), o método G3(MP2)//B3-CEP não foi possível de ser aplicado as moléculas maiores, e por isso alguns dados estão incompletos na Tabela 4.3. Como vemos na tabela, os erros do modelo B3LYP/6-311+G(d,p) foram reduzidos consideravelmente em todos os métodos adotados, incluindo as correções propostas, tanto para o grupo de ácidos quanto de ésteres. Duan et al. (DUAN, SONG, *et al.*, 2004) propuseram um método de correção com variáveis descritivas similares às variáveis do Conjunto II, porém para um grupo de hidrocarbonetos; usando o método de correção destes autores para os ácidos e ésteres aqui propostos, o erro absoluto médio (MAE) é de 4,47 kcal mol⁻¹, o que é alto para os objetivos de precisão química (estabelecido por volta de 1 kcal mol⁻¹ para a maioria dos estudos atuais).

As correções a partir dos dois conjuntos de variáveis descritivas resultaram em MAE similares, o que indica que ambas podem ser usadas para corrigir as entalpias de formação. Além disso, os valores corrigidos estão em boa concordância com os valores obtidos pelo método composto de maior nível de teoria, G3(MP2)//B3-CEP, porém por um custo computacional bem mais baixo. Os valores corrigidos também estão próximos dos valores obtidos pelo método de contribuição de grupos de Benson, o qual, no entanto, resultou em um MAE mais alto.

A Figura 4.1 mostra que a tendência de acúmulo dos erros sistemáticos do método B3LYP com o aumento da cadeia carbônica das moléculas não é observada nos outros métodos e correções.

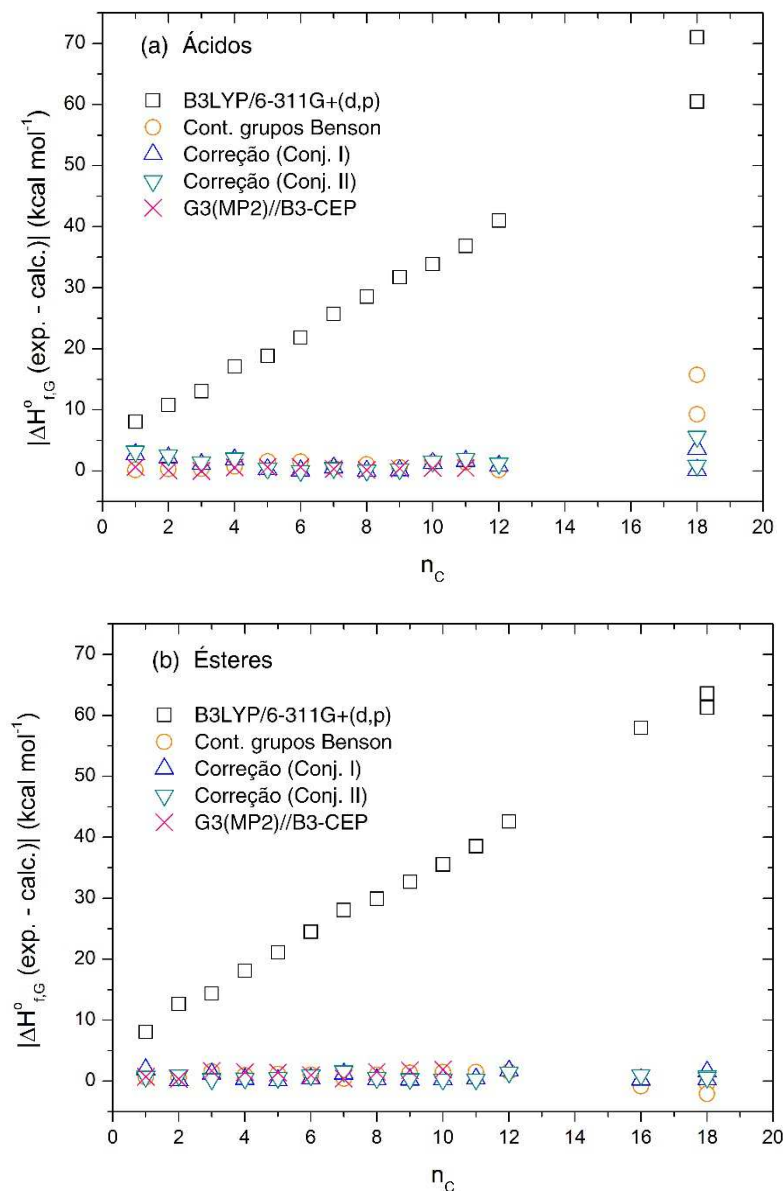


Figura 4.1. Erro absoluto | experimental – calculado | dos valores de entalpia de formação calculados a 298,15 K pelos diferentes métodos para os ácidos (a) e ésteres (b).

4.3.2. Estudo de caso: esterificação do ácido oleico e linoleico em metanol

As reações de esterificação do ácido oleico e linoleico em metanol foram consideradas como dois casos de estudo neste capítulo, devido as altas composições destes dois ácidos graxos

em matérias primas para produção de biodiesel. Não estão disponíveis na literatura consultada todos os dados termoquímicos e de equilíbrio químico destas reações.

Primeiramente, algumas propriedades características das moléculas foram estimadas por métodos de contribuição de grupos (Tabela 4.4). Estas propriedades são usadas para estimar as entalpias de vaporização.

Tabela 4.4. Propriedades calculadas pelo método de contribuição de grupos de Marrero e Gani para os ácidos e ésteres do estudo de casos.

Molécula	T_n (K)	T_c (K)	P_c (bar)	ΔH_{vap} (kcal mol ⁻¹)
Ácido oleico	637,18	841,68	14,14	30,71
Ácido linoleico	638,84	844,14	14,33	30,44
Oleato de metila	610,37	784,95	13,13	24,32
Linoleato de metila	612,25	788,10	13,29	24,30

A literatura apresenta o dado experimental de ΔH_{vap} do oleato de metila, o qual difere do valor calculado em apenas 0,68 kcal mol⁻¹. Para o ácido oleico, o dado experimental de ΔH_{vap} reportado é de 20 kcal mol⁻¹, para a faixa de temperatura de 443 - 633 K. Se calcularmos a ΔH_{vap} nestas duas temperaturas por contribuição de grupos, obtemos os valores de 16 e 25 kcal mol⁻¹, respectivamente, dos quais o valor médio está próximo ao dado experimental.

Em sequência, os valores de $\Delta H_{f,L}^\circ$ foram calculados pela soma $\Delta H_{f,G}^\circ + \Delta H_{vap}$, utilizando-se os valores corrigidos pela Equação 4.2 e pelas variáveis descritivas do conjunto I (que obteve o menor MAE); da mesma forma os valores de $\Delta S_{f,L}^\circ$ foram obtidos pela soma $\Delta S_{f,G}^\circ + \Delta S_{vap}$. Estes resultados na fase líquida estão dispostos na Tabela 4.5, assim como os dados experimentais do metanol e água, utilizados posteriormente no cálculo das propriedades das reações.

Tabela 4.5. Entalpia e entropia padrão de formação a 298,15 K na fase líquida para as moléculas participantes das reações de esterificação do ácido oleico e linoleico.

Molécula	$\Delta H_{f,L}^{\circ}$ (kcal mol ⁻¹)		$\Delta S_{f,L}^{\circ}$ (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	
	Experimental *	Corrigido (Conj. I)	Experimental *	B3LYP/6-311+G(d,p)
Ácido oleico	-182,80	-196,79	-	-445,96
Ácido linoleico	-151,70	-164,87	-	-421,57
Oleato de metila	-173,91	-174,35	-	-501,24
Linoleato de metila	-144,57	-148,43	-	-459,49
Metanol	-56,97	-	-57,90	-
Água	-68,32	-	-39,00	-

* Dados retirados do banco de dados NIST (LINSTROM e MALLARD, 2016)

O erro absoluto entre o dado experimental e o valor calculado de $\Delta H_{f,L}^{\circ}$ é de 14,03 kcal mol⁻¹ para o ácido oleico, 13,15 kcal mol⁻¹ para o ácido linoleico, 0,44 kcal mol⁻¹ para o oleato de metila e 3,86 kcal mol⁻¹ para o linoleato de metila. Os maiores erros absolutos são os dos ácidos, os quais podem ser atribuídos à dois fatores: a correção da entalpia na fase gasosa e a estimativa da entalpia de vaporização; estes dois fatores acumulados podem gerar um erro significativo. Há ainda que se considerar que o dado experimental não é absolutamente indiscutível, uma vez que só há este único dado e não existe uma maneira de verifica-lo.

A partir dos valores da Tabela 4.5, as entalpias e entropias padrão de reação a 298,15 K foram calculadas, e subsequentemente a energia livre de Gibbs de reação e a constante de equilíbrio de ambas as reações foram avaliadas. Na Tabela 4.6 estão sumarizadas estas quantidades.

Tabela 4.6. Propriedades de reação a 298,15 K em fase líquida.

Reação	$\Delta H_{r,L}^{\circ}$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta S_{r,L}^{\circ}$ (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta G_{r,L}^{\circ}$ (kcal mol ⁻¹)	K_{eq}
Ácido oleico / metanol	11,13	-36,38	21,98	$7,75 \times 10^{-17}$
Ácido linoleico / metanol	5,07	-19,02	10,74	$1,34 \times 10^{-8}$

Se considerarmos os dados experimentais de $\Delta H_{f,L}^{\circ}$ teremos valores de $\Delta H_{r,L}^{\circ}$ de -2,46 e -4,22 kcal mol⁻¹ para as reações do ácido oleico e linoleico, respectivamente. No entanto, a

literatura relata estas reações como sendo endotérmicas (HASSAN e VINJAMUR, 2013). Já as entalpias padrão de reação da Tabela 4.6, que, cabe lembrar, foram calculadas pelo modelo B3LYP/6-311+G(d,p), corrigidas pelo conjunto I de variáveis descritivas e somadas às entalpias de vaporização do método de contribuição de grupos, têm valor positivo e denotam reações endotérmicas de fato. Nestas condições, devemos analisar com mais rigor estes dados experimentais, uma vez que estão relacionados a determinações únicas e antigas (conforme consta no banco de dados NIST).

Pela Tabela 4.6 vemos também que os valores de ΔH_{fL}° são positivos para ambas as reações, indicando que são reações não-espontâneas e requerem condições energéticas adicionais, como a agitação vigorosa dos reagentes. Esta característica de não-espontaneidade das reações de formação do biodiesel são também reportadas por Zeng et al. (ZENG, LI, *et al.*, 2014). Bonet et al. (BONET, PLESU, *et al.*, 2014) usaram propriedades termoquímicas providas por um simulador comercial para mostrar que a energia livre de Gibbs de reações de formação do biodiesel se torna negativa apenas para temperaturas acima de 55°C e razão molar álcool/óleo maior que 11:1.

As constantes de equilíbrio químico da Tabela 4.6, em ambas as reações, indicam que a 298,15 K a concentração de produtos no equilíbrio será baixa; logo, estas reações exigem que a posição de equilíbrio seja constantemente deslocada aplicando-se condições favoráveis ao sistema de reação, como o uso em excesso do álcool reagente e a agitação da mistura.

4.4. Conclusões

O funcional B3LYP com um *basis set* moderado, 6-311+G(d), permite o cálculo de propriedades termoquímicas com custo computacional relativamente baixo. No entanto, este modelo contém erros sistemáticos que precisam ser corrigidos quando são consideradas as propriedades termoquímicas de moléculas grandes, como os ácidos graxos presentes nas matérias primas típicas para produção do biodiesel, assim como os ésteres resultantes das reações de esterificação destes ácidos. Neste capítulo, correções empíricas foram desenvolvidas para o cálculo da entalpia padrão de formação de um grupo específico de moléculas de ácidos carboxílicos e ésteres. O erro absoluto médio destas correções mostrou uma grande melhoria na predição das entalpias de formação, reduzindo o erro inicial de 29,27 para 1,26 kcal mol⁻¹ para o grupo dos ácidos. Os resultados obtidos por estas correções são similares aos obtidos por

um método computacional de maior precisão, porém por um tempo computacional menor. O método de correção empírica proposto também se mostrou mais preciso para o grupo de moléculas específico de ácidos e ésteres do que outros métodos de correção da literatura, que são mais abrangentes no escopo de moléculas. Precisão similar se as correções são baseadas em variáveis descritivas em termos de número de átomos ou em termos de número de elétrons.

A característica endotérmica das reações de esterificação do ácido oleico e linoleico em metanol foram corretamente previstas quando as correções propostas foram aplicadas para se calcular as entalpias de formação dos ácidos e ésteres das reações. Além disso, as constantes de equilíbrio destas reações têm valores menores que 1, sugerindo que condições energéticas adicionais são necessárias para promover as reações.

4.5. Referências

BANKOVIC-ILIE, I. B. et al. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. **Renewable Sustainable Energy Rev.**, v. 32, p. 238-254, 2014.

BENSON, S. W. **Thermochemical Kinetics; Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters**. New York: [s.n.], 1968.

BONET, J. et al. Thermodynamic study of batch reactor biodiesel synthesis,. **Rev. Chim.**, v. 65, p. 358–361, 2014.

BORUGADDA, V. B.; GOUD, V. V. Thermal, oxidative and low temperature properties of methyl esters prepared from oils of different fatty acids composition: A comparative study. **Thermochim. Acta** , v. 577, p. 33-40, 2014.

CERIANI, R.; GANI, R.; LIU, Y. A. Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution. **Fluid Phase Equilib.** , v. 337, p. 53–59, 2013.

DUAN, X. M. et al. Accurate prediction of heat of formation by combining Hartree–Fock/density functional theory calculation with linear regression correction approach,. **J. Chem. Phys.** , v. 121, p. 7086-7095., 2004.

GUIMARAES, A. O. et al. Investigating thermal properties of biodiesel/diesel mixtures using photopyroelectric technique. **Thermochim. Acta**, v. 527, p. 125-130, 2012.

HASSAN, S. Z.; VINJAMUR, M. Analysis of sensitivity of equilibrium constant to reaction conditions for esterification of fatty acids with alcohols. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 52, p. 1205–1215, 2013.

HERNDON, W. C. Hydrocarbon Enthalpies of Formation and Ab- Initio Calculations. **Chem. Phys. Lett.** , v. 234, p. 82-86, 1995.

HU, L. H. et al. Combined first-principles calculation and neural-network correction approach for heat of formation. **J. Chem. Phys.**, v. 119, p. 11501, 2003.

LAPUERTA, M.; RODRIGUEZ-FERNANDEZ, J.; OLIVA, F. Determination of enthalpy of formation of methyl and ethyl esters of fatty acids. **Chem. Phys. Lipids**, v. 163, p. 172-181., 2010.

LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. NIST Chemistry WebBook. **NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899**. Disponivel em: <<http://webbook.nist.gov>>. Acesso em: 2016.

LIU, M. H.; CHENG, S. R. Determination modified enthalpy of formation of straight alkyl-chained carboxylic acids and esters. **J. Mol. Struct.: THEOCHEM** , v. 763 , p. 149-154, 2006.

MARRERO, J.; GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties,. **Fluid Phase Equilib.** , v. 183, p. 183–208, 2001.

MATHIEU, D.; SIMONETTI, P. Evaluation of solid-state formation enthalpies for energetic materials and related compounds. **Thermochim. Acta** , v. 384 , p. 369-375, 2002.

O'CONNELL, J. P. et al. Thermodynamic property modeling for chemical process and product engineering: some perspectives. **Ind. Eng. Chem. Res.**, p. 4619-4637, 48 2009.

PEREIRA, D. H. et al. Implementation of pseudopotential in the G3 theory for molecules containing first-, second-, and non-transition third-row atoms. **J. Chem. Phys.**, v. 135, p. 034106, 2011.

REDFERN, P. C. et al. Assessment of Gaussian-3 and density functional theories for enthalpies of formation of C-1-C-16 alkanes. **J. Phys. Chem. A**, v. 104, p. 5850-5854, 2000.

ROCHA, C. M. R. et al. Assessment of G3(MP2)//B3 theory including a pseudopotential for molecules containing first-, second-, and third-row representative elements. **J. Chem. Phys.**, v. 139, p. 184108, 2013.

ROWLEY, R. L. et al. **Eds. Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: DIPPR**. [S.l.]: Taylor & Francis: London, 2003.

SABBE, M. K. et al. First Principles Based Group Additive Values for the Gas Phase Standard Entropy and Heat Capacity of Hydrocarbons and Hydrocarbon Radicals. **J. Phys. Chem. A** , v. 112, p. 12235-12251, 2008.

SANDLER, S. I. Quantum mechanics: a new tool for engineering thermodynamics. **Fluid Phase Equilib.** , v. 210, p. 147-160, 2003.

SHAFAGH, I.; HUGHES, K. J.; POURKASHANIAN, M. Modified enthalpies of formation for hydrocarbons from DFT and *ab initio* thermal energies. **Comput. Theor. Chem.** , v. 964, p. 100-107, 2011.

VYAS, A. P.; VERMA, J. L.; SUBRAHMANYAM, N. A review on FAME production processes. **Fuel**, v. 89, p. 1-9, 2010.

WINGET, P.; CLARK, T. Enthalpies of formation from B3LYP calculations. **J. Comput. Chem.** , v. 25, p. 725–733, 2004.

ZENG, D. et al. Calculating the thermodynamic characteristics and chemical equilibrium of the stepwise transesterification of triolein using supercritical lower alcohols. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 53, p. 7209–7216, 2014.

CAPÍTULO 5

CÁLCULO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO UTILIZANDO MECÂNICA QUÂNTICA: COMPARAÇÃO DE DIFERENTES ALCOOIS E ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA²

5.1. Introdução

A crescente demanda energética global, além das preocupações ambientais relacionadas ao uso em larga escala dos combustíveis fósseis, tem fomentado a necessidade de combustíveis alternativos (VYAS, VERMA e SUBRAHMANYAM, 2010). O biodiesel é um combustível renovável obtido principalmente de óleos vegetais e gordura animal, e pode substituir o diesel de petróleo sem requerer quaisquer modificações em motores de combustão convencionais (MEHER, SAGAR e NAIK, 2006).

O biodiesel é normalmente produzido pela reação de transesterificação entre um triglicerídeo e um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador básico (VYAS, VERMA e SUBRAHMANYAM, 2010). A matéria prima utilizada deve conter menos de 1% m/m de ácidos graxos livres, para prevenir a formação de sabão e a desativação do catalisador durante a reação alcalina (CHUNG e PARK, 2009). No entanto, a maior parte da matéria prima de baixo custo, como óleos de cozinha e gordura animal, contém altas concentrações de ácidos graxos livres, que podem ser removidas por uma reação prévia de esterificação com catalisador ácido (VELJKOVIC, LAKICEVIC, *et al.*, 2000). Os álcoois comumente utilizados nas reações de esterificação de ácidos carboxílicos e ácidos graxos são de cadeia curta, do metanol ao butanol, e alguns resultados apontam para o melhor desempenho dos álcoois menores, metanol e etanol, sendo que os outros álcoois maiores podem ser utilizados por questões de solubilidade do catalisador, por exemplo (MARCHETTI e ERRAZU, 2008; LILJA, WARNA, *et al.*, 2005)

² Referente ao artigo publicado: Marcos V. D. Silva; Carla E. Hori; Miria H. M. Reis. Thermochemical data of the oleic acid esterification reaction: A quantum mechanics approach, *Fluid Phase Equilib.*, 406, 168–174, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2015.07.050>

A determinação de propriedades termodinâmicas e cinéticas de reação é importante para entender o comportamento da reação estudada. Porém, a disponibilidade de dados experimentais das moléculas envolvidas nas reações de produção do biodiesel é escassa na literatura. Em muitos estudos são utilizados métodos de contribuição de grupos ou correlações empíricas para prever as propriedades de moléculas de biodiesel (ALTUN e LAPUERTA, 2014)

As ferramentas da modelagem molecular têm sido aplicadas com relativo sucesso em cálculos termodinâmicos (SANDLER, 2003; REIS, DE OLIVEIRA, *et al.*, 2005). O'Connell *et al.* (O'CONNELL, GANI, *et al.*, 2009) destaca o uso da química quântica computacional, que, a princípio, não requer dados experimentais, como em modelos de regressão, como uma alternativa para prever parâmetros termodinâmicos com resultados de alta qualidade.

Alguns trabalhos publicados mostram como a modelagem molecular vem sendo aplicada no estudo de moléculas de triglicerídeos, ácidos graxos e ésteres de biodiesel. Santos *et al.* (SANTOS, SILVA, *et al.*, 2011) utilizaram a teoria do funcional de densidade (DFT) para calcular a energia das espécies envolvidas em reações de oxidação de ésteres de biodiesel, e concluíram que os ésteres oleato e ricinoleato foram os menos suscetíveis a oxidação. Zaramello *et al.* (ZARAMELLO, KUHNEN, *et al.*, 2012) aplicaram cálculos DFT para prever o caminho de reação mais provável para a reação de etanolise do triglicerídeo de ácido butírico. Osmont *et al.* (OSMONT, CATOIRE e DAGAUT, 2010) calcularam dados termoquímicos de várias espécies para modelar a cinética da decomposição térmica e combustão do biodiesel usando o modelo B3LYP/6-31G(d,p).

A qualidade dos parâmetros calculados certamente depende do nível de teoria aplicado. Lapuerta *et al.* (LAPUERTA, RODRIGUEZ-FERNANDEZ e OLIVA, 2010) verificaram que os valores de entalpia de formação de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos calculados com o método G3 são mais precisos que aqueles calculados por métodos de contribuição de grupos, como o método de Joback e o método de Benson, especialmente nos casos de moléculas com dupla ligação. No entanto, é importante considerar que altos níveis de teoria demandam altos custos computacionais, que podem ser inviáveis para grandes moléculas. Usando níveis de teoria menores, Duan *et al.* (DUAN, SONG, *et al.*, 2004) propuseram uma correção por regressão linear com o intuito de contabilizar as contribuições energéticas de correlação eletrônica ausentes no método Hartree-Fock e reduzir os erros de cálculos DFT para moléculas de pequeno e médio tamanhos. Silva *et al.* (SILVA, CUSTODIO e REIS, 2015) apresentaram

uma equação paramétrica para corrigir entalpias padrão de formação de ácidos graxos e ésteres calculados no nível de teoria B3LYP/6-311+G(d,p), conforme apresentado no Capítulo 4 deste trabalho. A utilização desta equação reduziu o erro absoluto médio no cálculo da entalpia de formação das moléculas consideradas de 29,27 para 1,26 kcal mol⁻¹.

O objetivo principal deste capítulo é o de determinar parâmetros termodinâmicos da reação de esterificação do ácido oleico em metanol, etanol e propanol, a partir de cálculos DFT, usando o modelo B3LYP/6-311+G(d,p) em conjunto com métodos de correção de entalpia, e compará-los, quando possível, com alguns dados de referência disponíveis. Os novos parâmetros obtidos servirão de referência e suplemento à literatura, onde tais dados estão indisponíveis. Além disso, será avaliada a influência da temperatura para a reação considerada utilizando os dados termodinâmicos calculados.

5.2. Metodologia

Matérias primas de baixo custo usualmente contém em suas composições grandes concentrações de ácido oleico (CHO, KIM, *et al.*, 2012), e sendo assim, a reação esterificação do ácido oleico foi tomada como estudo de caso. As reações de esterificação podem ser conduzidas usando-se álcoois de curta cadeia, sendo metanol e etanol os mais comuns na produção de biodiesel. Entretanto, o propanol também é referido na literatura em reações de esterificação (WEE, JANSSENS, *et al.*, 2011). Portanto, tanto as reações de esterificação do ácido oleico em metanol e etanol (reação M e reação E, respectivamente) quanto em propanol (reação P) foram consideradas, como mostrado na Figura 5.1:

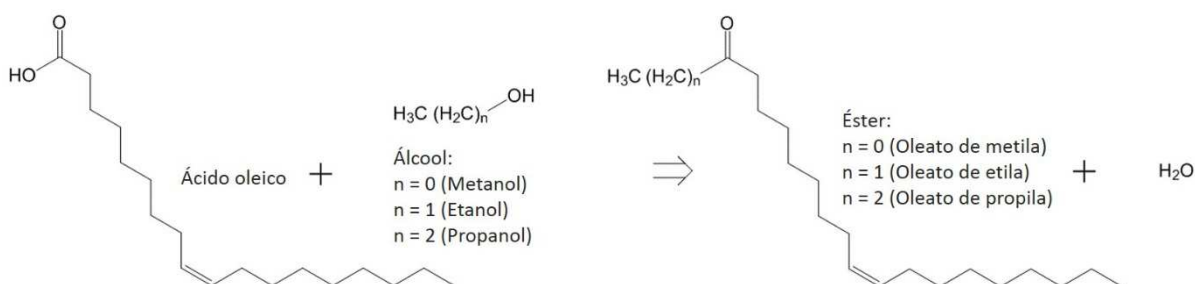


Figura 5.1. Esquema da reação de esterificação do ácido oleico em metanol, etanol e propanol.

Os parâmetros termodinâmicos do ácido oleico, oleato de metila, oleato de etila e oleato de propila foram calculados em fase gasosa computacionalmente e corrigidos para a fase líquida por métodos de contribuição de grupos. Para as moléculas de álcool e água, foram usados dados experimentais.

5.2.1. Propriedades de formação em fase gasosa

Os parâmetros termodinâmicos em fase gasosa foram estimados por cálculos DFT a partir do funcional B3LYP (BECKE, 1988; LEE, YANG e PARR, 1988) com basis set 6-311+G(d,p). A otimização geométrica de cada molécula consistiu em calcular a estrutura molecular mais estável, que corresponde ao estado de mínimo de energia da molécula no estado fundamental. Este estado de mínimo pode ser verificado a partir da ausência de frequências harmônicas imaginárias. Subsequentemente, o cálculo de frequências foi efetuado, com *scale factor* de 0,9679 (ANDERSSON e UVDAL, 2005), para se avaliar as energias vibracionais térmicas das moléculas na pressão de 1 atm e temperatura de 298,15 K.

A entropia padrão na fase gasosa (S°_G) foi obtida do cálculo de frequências a 298,15 K, assim como a capacidade calorífica na fase gasosa ($C_{p,G}$), porém na faixa de temperatura de 273,15 K a 1773,15 K, que foi ajustada num polinômio de terceira ordem como função da temperatura. Esta equação de capacidade calorífica como função da temperatura será utilizada para calcular os valores de entalpia e entropia em diferentes temperaturas. A entalpia padrão de formação na fase gasosa ($\Delta H^\circ_{f,G}$) a 298,15 K foi também avaliada a partir do cálculo de frequências, de acordo com a metodologia descrita por Winget e Clark (WINGET e CLARK, 2004) e exposta no Capítulo 3, Item 3.3. As correções da entalpia na fase gasosa foram realizadas por dois métodos distintos: 1) o método de correção proposto por Duan et al (DUAN, SONG, *et al.*, 2004); 2) o método de correção proposto no Item 4.2.1.

5.2.2. Propriedades de formação na fase líquida

Uma vez que a reação de esterificação do ácido oleico para formação do biodiesel não ocorre em fase gasosa, e sim em fase líquida, as propriedades na fase líquida foram avaliadas a partir das propriedades na fase gasosa, pela adição de dados de mudança de fase.

Os valores de capacidade calorífica na fase líquida ($C_{p,L}$) foram estimados pela Equação 5.1, a qual se baseia no princípio dos estados correspondentes (POLING, PRAUSNITZ e O'CONNELL, 2001),

$$\frac{C_{p,L} - C_{p,G}}{R} = 1,586 + \frac{0,49}{1 - T_r} + \omega \left[4,2775 + \frac{6,3(1 - T_r)^{1/3}}{T_r} + \frac{0,4355}{1 - T_r} \right] , \quad (5.1)$$

onde R é a constante dos gases ideais, T_r é a temperatura reduzida e ω é o fator acêntrico. Estes valores de $C_{p,L}$ foram calculados na faixa de temperatura de 273,15 K a 373,15 K e ajustados em um polinômio de segunda ordem como função da temperatura.

A temperatura crítica (T_c), a temperatura normal de ebulição (T_n) e o fator acêntrico (ω) foram estimados pelos métodos de contribuição de grupos de Marrero e Gani (MARRERO e GANI, 2001) e Constantinou et al. (CONSTANTINO, GANI e O'CONNELL, 1995), respectivamente. A entalpia padrão de formação ($\Delta H_{f,L}^\circ$) e entropia padrão (S_L°) na fase líquida foram calculados, por sua vez, levando em conta as entalpias e entropias de vaporização (ΔH_{vap} e ΔS_{vap}) a 298,15 K. A entalpia de vaporização foi estimada pelo método de contribuição de grupos recentemente proposto por Ceriani e Gani (CERIANI, GANI e LIU, 2013) para compostos de óleos vegetais. Já a entropia de vaporização foi calculada pela Equação 5.2,

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_n} , \quad (5.2)$$

onde T_n é a temperatura normal de ebulição.

A entalpia e entropia padrão de reação ($\Delta H_{r,L}^\circ$ e $\Delta S_{r,L}^\circ$) das reações de esterificação do ácido oleico em metanol (reação M), etanol (reação E) e propanol (reação P) foram obtidas dos valores calculados de $\Delta H_{f,L}^\circ$ e S_L° do ácido oleico, oleato de metila, oleato de etila e oleato de propila, além dos valores experimentais da água, metanol, etanol e propanol, a 298,15 K. Os valores de $\Delta H_{r,L}^\circ$ e $\Delta S_{r,L}^\circ$ foram extrapolados para outras temperaturas na faixa de 273,15 K a 373,15 K, usando-se os valores calculados de $C_{p,L}(T)$ para o ácido e ésteres e valores experimentais de $C_{p,L}$ para os álcoois e água. Subsequentemente, a constante de equilíbrio químico das três reações (M, E e P) nesta mesma faixa de temperatura.

5.3. Resultados e discussões

5.3.1. Propriedades físicas e de mudança de fase

Como dito anteriormente, algumas propriedades das moléculas consideradas (ácido oleico e oleatos de metila, etila e propila) estão indisponíveis na literatura e são necessárias para prever o comportamento termodinâmico das reações de esterificação em fase líquida. A Tabela 5.1 apresenta os dados estimados pelos métodos de contribuição de grupos.

Tabela 5.1. Propriedades preditas por métodos de contribuição de grupos.

Molécula	ω	T_n (K)	T_c (K)	ΔH_{vap}° (kcal mol ⁻¹)	ΔS_{vap}° (kcal mol ⁻¹)
Ácido oleico	1,1563	637.18	841,68	30,71	48,19
Oleato de metila	1,0193	610.37	784,95	24,32	39,85
Oleato de etila	1,0573	620.38	795,06	25,58	41,23
Oleato de propila	1,0948	629.95	804,76	26,85	42,62

A literatura apresenta um dado experimental de ΔH_{vap} para a molécula de oleato de metila, no banco de dados NIST (LINSTROM e MALLARD, 2016), o qual difere do valor calculado em 0,68 kcal mol⁻¹. Para o ácido oleico, o dado experimental reportado de ΔH_{vap} é de 20 kcal mol⁻¹ para a faixa de temperatura de 441 a 633 K. Nesta faixa, os valores calculados variam de 16 a 25 kcal mol⁻¹, os quais estão em boa concordância com o dado experimental.

Os ajustes de $C_{p,G}$ e $C_{p,L}$ em equações polinomiais são apresentados na Figura 5.2. Todos os ajustes obtiveram valores de R^2 acima de 0,999; os parâmetros das equações ajustadas para a fase gasosa e líquida estão dispostos nas Tabelas 5.2 e 5.3, respectivamente. Estes valores de capacidade calorífica não estão disponíveis na literatura e podem servir para outros estudos sobre moléculas de biodiesel. Além disso, este mesmo procedimento pode ser realizado para se calcular capacidades caloríficas de outras moléculas.

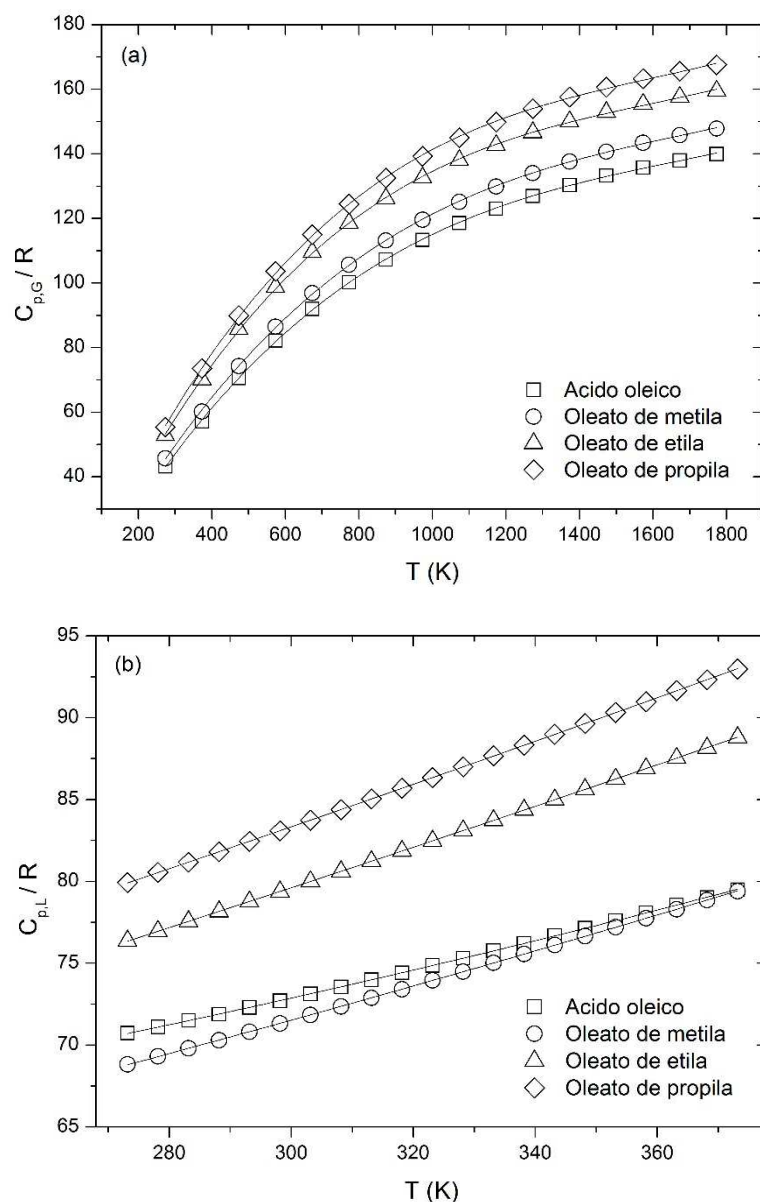


Figura 5.2. Capacidade calorífica em função da temperatura do ácido oleico e oleatos de metila, etila e propila, em (a) fase gasosa e (b) fase líquida.

Tabela 5.2. Parâmetros ajustados de capacidade calorífica em fase gasosa.

Equação: $C_{p,G}/R = A + BT + CT^2 + DT^3$

Molécula	A	B	C	D
Ácido oleico	-6,8692	$2,1157 \times 10^{-1}$	$-1,1174 \times 10^{-4}$	$2,2118 \times 10^{-8}$
Metil oleato	-6,7289	$2,2078 \times 10^{-1}$	$-1,1517 \times 10^{-4}$	$2,2505 \times 10^{-8}$
Etil oleato	-6,4190	$2,5549 \times 10^{-1}$	$-1,4462 \times 10^{-4}$	$3,0157 \times 10^{-8}$
Propil oleato	-6,9421	$2,6856 \times 10^{-1}$	$-1,5194 \times 10^{-4}$	$3,1669 \times 10^{-8}$

Tabela 5.3. Parâmetros ajustados de capacidade calorífica em fase líquida.
Equação: $C_{p,L} / R = A + BT + CT^2$

Molécula	A	B	C
Ácido oleico	56,7640	$2,3814 \times 10^{-2}$	$9,9673 \times 10^{-5}$
Metil oleato	46,3797	$6,4350 \times 10^{-2}$	$6,4892 \times 10^{-5}$
Etil oleato	46,5140	$9,7941 \times 10^{-2}$	$4,1360 \times 10^{-5}$
Propil oleato	48,5239	$1,0315 \times 10^{-1}$	$4,3007 \times 10^{-5}$

5.3.2. Propriedades de formação

As propriedades de formação na fase gasosa foram inicialmente calculadas no nível B3LYP/6-311+G(d,p). Devido aos erros sistemáticos do método B3LYP no cálculo da energia eletrônica, erros estes relacionados a negligência de energias de correlação eletrônica de alta ordem, foram utilizados dois métodos distintos de correções de entalpia: o método de Duan et al. (DUAN, SONG, *et al.*, 2004), e o método de mínimos quadrados de Silva et al. (SILVA, CUSTODIO e REIS, 2015) apresentado no Item 4.2.1.

Aos valores de $\Delta H_{f,G}^\circ$ corrigidos foram adicionados os valores de ΔH_{vap} da Tabela 5.1, obtendo-se assim os valores de $\Delta H_{f,L}^\circ$. A Tabela 5.4 apresenta os valores de entalpia de formação na fase líquida do ácido oleico e oleato de metila. Estes valores são então comparados com valores experimentais. Os valores de entalpia do oleato de etila e oleato e propila são omitidas na Tabela 5.4, por enquanto, pois não há dados experimentais dessas moléculas para comparação.

Tabela 5.4. Comparação entre os valores de entalpias padrão de formação em fase líquida calculados e experimentais a 298,15 K.

Molécula	$\Delta H_{f,L}^\circ$ (kcal mol ⁻¹)			
	B3LYP	B3LYP-LRC Duan et al. (2004)	B3LYP-corr Silva et al (2015)	Experimental
Ácido oleico	-126,41	-196,83	-194,82	-191,80 *
Oleato de metila	-108,40	-186,88	-173,11	-173,91 **

* Ref: (WESTRUM, STULL e SINKE, 1969)

** Ref: (ROGERS e SIDDIQUI, 1975)

Considerando o método B3LYP, por si mesmo (sem correções), erro relativo médio em relação ao experimental foi de 34,1% para o ácido oleico e 37,7% para o oleato de metila, um valor bastante alto, porém esperado, uma vez que é sabido que os erros sistemáticos do método B3LYP são maiores para as moléculas de muitos átomos. Com a correção B3LYP-LRC, estes erros caem para 2,6% e 6,9% para o ácido oleico e oleato de metila, respectivamente. Já a correção B3LYP-corr obteve resultados ainda melhores, reduzindo o erro relativo médio do ácido oleico para 1,6% e do oleato de metila para 0,5%. Consequentemente, os valores obtidos pela correção B3LYP-corr foram adotados para os demais cálculos em sequência. Na Tabela 5.5 são apresentados os resultados obtidos de $\Delta H_{f,L}^\circ$ e S_L° para todas as moléculas das reações estudadas.

Tabela 5.5. Entalpia padrão de formação e entropia padrão na fase líquida a 298,15 K.

Molécula	$\Delta H_{f,L}^\circ$ (kcal mol ⁻¹)	S_L° (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)
Ácido oleico	-194,82 ^a	141,48 ^b
Metanol	-56,97 ^c	30,40 ^c
Etanol	-66,10 ^c	38,21 ^c
Propanol	-72,31 ^c	46,08 ^c
Oleato de metila	-173,11 ^a	159,26 ^b
Oleato de etila	-176,23 ^a	166,23 ^b
Oleato de propila	-181,84 ^a	172,85 ^b
Água	-68,32 ^c	16,72 ^c

a Valor obtido da $\Delta H_{f,G}^\circ$ (B3LYP-corr) + ΔH_{vap}

b Valor obtido da S_G° (B3LYP) + ΔS_{vap} .

c Valor experimental do banco de dados NIST (LINSTROM e MALLARD, 2016)

5.3.3. Propriedades de reação

Tendo em mãos as propriedades da Tabela 5.5, os valores de entalpia padrão de reação ($\Delta H_{r,L}^\circ$) e entropia padrão de reação ($\Delta S_{r,L}^\circ$) em fase líquida foram calculados para as três reações estudadas (reações M, E e P) a 298,15 K. Os valores de entalpia apresentados na Tabela 5.6, e representam corretamente a natureza endotérmica de tais reações (HASSAN e VINJAMUR, 2013).

Tabela 5.6. Entalpia e entropia padrão de reação em fase líquida a 298,15 K.

Reação	$\Delta H_{r,L}^{\circ}$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta S_{r,L}^{\circ}$ (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)
M	10,35	4,10
E	16,37	3,26
P	16,97	2,01

As propriedades calculadas até aqui, a 298,15 K, foram extrapoladas para outras temperaturas, na faixa entre 273,15 a 373,15 K, usando os parâmetros de $C_{p,L}$ da Tabela 5.3; no caso das moléculas de água, metanol, etanol e propanol foram usados dados de $C_{p,L}$ experimentais do banco de dados NIST (LINSTROM e MALLARD, 2016).

As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam os valores de $\Delta H_{r,L}^{\circ}$ e $\Delta G_{r,L}^{\circ}$ em função da temperatura, respectivamente. Notamos que a reação de esterificação é pouco influenciada pela temperatura, dentro do intervalo de temperatura considerado. A reação M é menos endotérmica que as reações E e P (Figura 5.3). A entalpia das reações E e P aumenta sensivelmente com o aumento da temperatura, enquanto que o oposto é observado para a reação M.

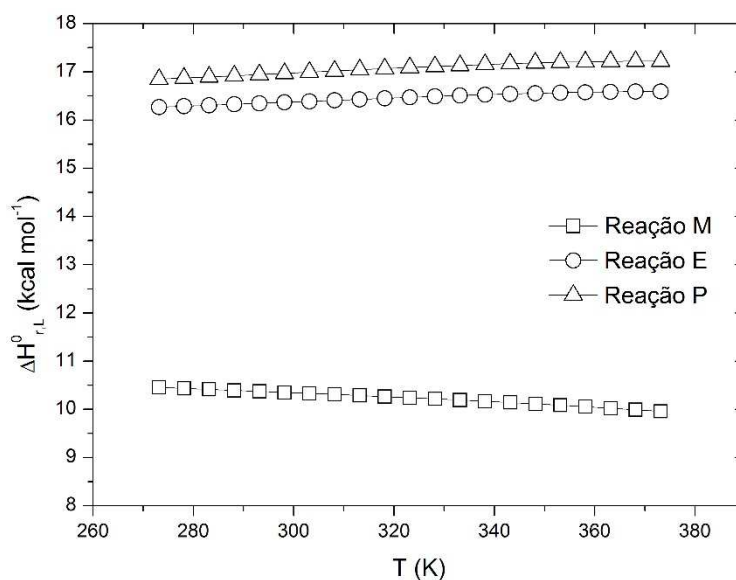


Figura 5.3. Entalpia padrão de reação em função da temperatura para as reações em metanol (reação M), etanol (reação E) e propanol (reação P).

Figura 5.3. Entalpia padrão de reação em função da temperatura para as reações em metanol (reação M), etanol (reação E) e propanol (reação P).

No entanto, os valores de $\Delta G^{\circ}_{r,L}$ diminuem sensivelmente com a temperatura, para as três reações (Figura 5.4), devido as contribuições entrópicas. Notamos também que os valores de $\Delta G^{\circ}_{r,L}$ da reação M são menores em relação as reações E e P; podemos, portanto, justificar o metanol como a melhor escolha entre os álcoois para conduzir reações de esterificação, pois é o que leva à maior espontaneidade. Mesmo assim, no geral, as reações são não espontâneas ($\Delta G > 0$), indicando que algumas condições energéticas devem ser impostas a reação para promover a reação, como a agitação vigorosa do meio reacional.

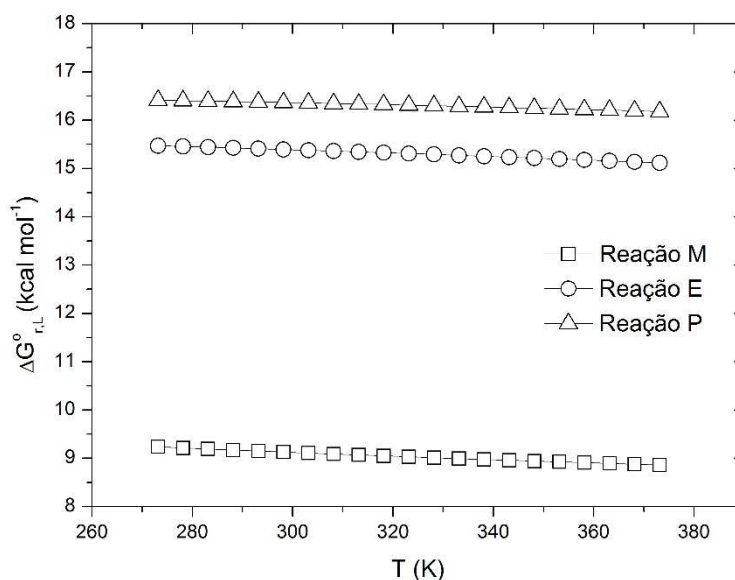


Figura 5.4. Energia livre de Gibbs padrão de reação em função da temperatura para as reações em metanol (reação M), etanol (reação E) e propanol (reação P).

A característica de não espontaneidade das reações de produção do biodiesel são também reportadas por Zeng et al. (ZENG, LI, *et al.*, 2014), mesmo em condições supercríticas. Estes autores calcularam as propriedades termoquímicas das moléculas de estudo apenas por métodos de contribuição de grupos. Baseado em resultados de simulação, Bonet et al. (BONET, PLESU, *et al.*, 2014) mostraram que a reação de formação do biodiesel passa a ser favorável

(com valores negativos de ΔG°_r) apenas em temperaturas acima de 55°C e razão molar metanol/óleo maior que 12:1, devido a imiscibilidade do óleo em metanol.

Na Figura 5.5 é apresentada as constantes de equilíbrio químico calculadas em função da temperatura para as três reações M, E e P. O ajuste de Arrhenius, que determina a reta entre a relação de $\ln K$ versus $1/T$, obteve valores de R^2 (coeficiente de ajuste) acima de 0,999 para as três retas.

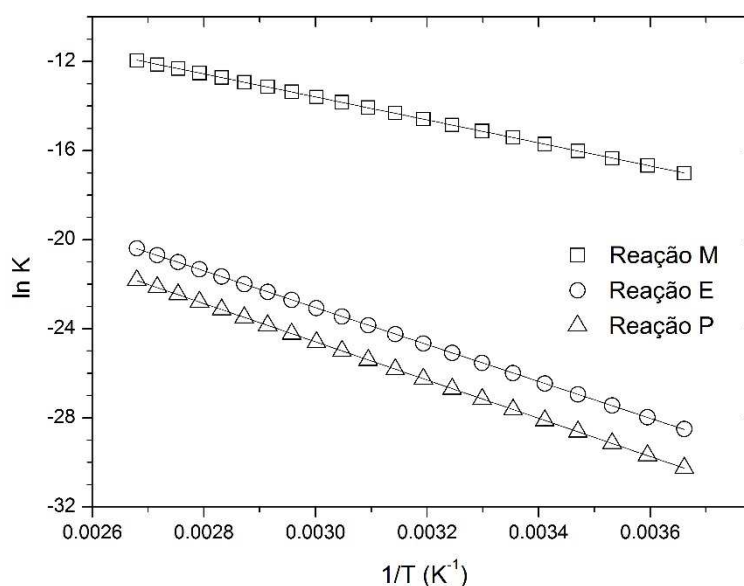


Figura 5.5. Constante de equilíbrio químico em função da temperatura para as reações em metanol (reação M), etanol (reação E) e propanol (reação P).

A Figura 5.5 mostra o comportamento esperado do favorecimento do equilíbrio da reação com o aumento da temperatura, no sentido da formação de produtos. Ademais, as constantes de equilíbrio da reação M apresentou maiores constantes de equilíbrio, seguida pelas reações E e P, o que significa que o metanol é o álcool mais favorável para a esterificação do ácido oleico. No entanto, os valores de $\ln K$ são negativos, indicando baixa concentração de ésteres no equilíbrio. Reações ácido-catalisadas com adicional agitação de mistura, além do aumento da razão molar álcool/óleo são condições que possibilitam deslocar a posição de equilíbrio para a formação de produtos e aumentar a cinética das reações, como é observado experimentalmente por Hassan e Vinjamur (HASSAN e VINJAMUR, 2013). Estes autores determinaram as constantes de equilíbrio da reação de esterificação do ácido oleico em metanol

a partir do ajuste dos dados experimentais da cinética da reação, e observaram que os valores de $\ln K$ aumentaram de 0,42 para 0,65 com o aumento da temperatura de 313 para 338 K.

5.3.4. Análise do potencial eletrostático e da distribuição parcial de cargas

Os valores de cargas parciais atômicas são, de forma prática, medidas quantitativas da densidade eletrônica de um átomo em particular em uma molécula polarizada devido as diferenças de eletronegatividade. Neste sentido, a vantagem do metanol sobre os demais álcoois na reação de esterificação do ácido oleico foi também verificada pela distribuição do potencial eletrostático e valores de carga parcial dos três álcoois, como mostrado na Figura 5.6.

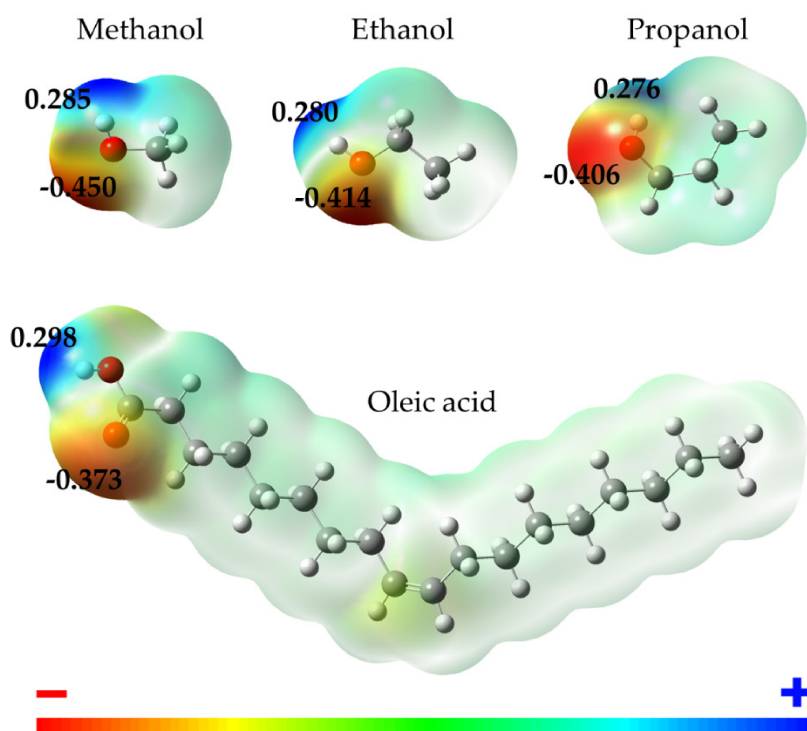


Figura 5.6. Distribuições do potencial eletrostático e valores de cargas parciais das moléculas de ácido oleico, metanol, etanol e propanol.

A Figura 5.6 mostra o sítio reativo do ácido oleico está no grupo carboxila. De acordo com o mecanismo da reação de esterificação, um intermediário tetraédrico é formando quando

o álcool ataca o grupo carboxila do ácido oleico (ASAKUMA, MAEDA, *et al.*, 2009). Deste modo, quando as moléculas do ácido e do álcool se aproximam, as forças eletrostáticas são possivelmente mais fortes que as ligações naturais das moléculas. Neste sentido, o metanol é mais reativo que o etanol e o propanol devido a sua maior carga parcial, que implicará em uma maior força de interação eletrostática e fará do metanol o melhor doador-receptor de elétrons. Este resultado é consistente com os resultados anteriores e com outros estudos que mostram que reações de esterificação de ácidos graxos em metanol levam a maiores rendimentos (ARANDA, SANTOS, *et al.*, 2008; CANAKCI e GERPEN, 2001).

5.4. Conclusões

Valores precisos de propriedades termodinâmicas das moléculas de ácido oleico, oleato de metila, oleato de etila e oleato de propila foram apresentados, calculados por métodos computacionais de química quântica computacional e corrigidos (no caso das entalpias de formação), com um método de correção empírico. Todos estes valores apresentados podem ser úteis para suprir dados experimentais ausentes na literatura, além de serem importantes para o estudo e compreensão da termodinâmica da reação de esterificação do ácido oleico, que por sua vez é um dos principais compostos envolvidos na produção de biodiesel.

As energias de reação calculadas para as reações de esterificação do ácido oleico em metanol, etanol e propanol mostraram que estas reações não são espontâneas. Apesar do favorecimento da reação com o aumento da temperatura, este aumento não é o suficiente para tornar a reação espontânea, indicando que uma energia adicional é requerida por estes sistemas reacionais. Além disso, certas condições adicionais, como catalisadores, agitação e o uso de álcool em excesso são necessárias para deslocar a posição de equilíbrio da reação para a formação de produtos.

De acordo com os valores calculados de constante de equilíbrio e de cargas parciais, o metanol foi considerado o álcool mais favorável para conduzir a produção de éster a partir da esterificação do ácido oleico.

5.5. Referências

- ALTUN, S.; LAPUERTA, M. Properties and emission indicators of biodiesel fuels obtained from waste oils from the Turkish industry. **Fuel**, v. 128, p. 288-295, 2014.
- ANDERSSON, M. P.; UVDAL, P. New scale factors for harmonic vibrational frequencies using the B3LYP density functional method with the triple- ξ basis set 6-311 + G(d,p). **J. Phys. Chem. A**, v. 109, p. 2937–2941, 2005.
- ARANDA, D. A. G. et al. Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. **Catal. Lett.**, v. 122, p. 20–25, 2008.
- ASAKUMA, Y. et al. Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel,. **Fuel**, v. 88, p. 786–791, 2009.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. **Phys. Rev. A**, v. 38, p. 3098–3100, 1988.
- BONET, J. et al. Thermodynamic study of batch reactor biodiesel synthesis,. **Rev. Chim.**, v. 65, p. 358–361, 2014.
- CANAKCI, M.; GERPEN, J. V. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Trans. Am. Soc. Agric. Eng.**, v. 44, p. 1429–1436, 2001.
- CERIANI, R.; GANI, R.; LIU, Y. A. Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution. **Fluid Phase Equilib.**, v. 337, p. 53–59, 2013.
- CHO, H. J. et al. A single step non-catalytic esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) for biodiesel production,. **Fuel**, v. 93, p. 373-380, 2012.
- CHUNG, K. H.; PARK, B. G. Esterification of oleic acid in soybean oil on zeolite catalysts with different acidity. **J. Ind. Eng. Chem.**, v. 15, p. 388–392, 2009.
- CONSTANTINOU, L.; GANI, R.; O'CONNELL, J. P. Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K using a new group-contribution method. **Fluid Phase Equilib.**, v. 103, p. 11–22, 1995.

DUAN, X. M. et al. Accurate prediction of heat of formation by combining Hartree–Fock/density functional theory calculation with linear regression correction approach,. **J. Chem. Phys.** , v. 121, p. 7086-7095., 2004.

HASSAN, S. Z.; VINJAMUR, M. Analysis of sensitivity of equilibrium constant to reaction conditions for esterification of fatty acids with alcohols. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 52, p. 1205–1215, 2013.

LAPUERTA, M.; RODRIGUEZ-FERNANDEZ, J.; OLIVA, F. Determination of enthalpy of formation of methyl and ethyl esters of fatty acids. **Chem. Phys. Lipids**, v. 163, p. 172-181., 2010.

LEE, C. T.; YANG, W. T.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlationenergy formula into a functional of the electron-density. **Phys. Rev. B**, v. 37, p. 785–789, 1988.

LILJA, J. et al. Esterification of propanoic acid with ethanol, 1-propanol and butanol over a heterogeneous fiber catalyst. **Chem. Eng. J.**, v. 115, p. 1–12, 2005.

LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. NIST Chemistry WebBook. **NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899**. Disponivel em: <<http://webbook.nist.gov>>. Acesso em: 2016.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. **Fuel**, v. 87, p. 3477–3480 , 2008.

MARRERO, J.; GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties,. **Fluid Phase Equilib.** , v. 183, p. 183–208, 2001.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, v. 10, p. 248-268, 2006.

O’CONNELL, J. P. et al. Thermodynamic property modeling for chemical process and product engineering: some perspectives. **Ind. Eng. Chem. Res.**, p. 4619-4637, 48 2009.

OSMONT, A.; CATOIRE, L.; DAGAUT, P. Thermodynamic data for the modeling of the thermal decomposition of biodiesel. 1. Saturated and monounsaturated FAMES. **J. Phys. Chem. A** , v. 114, p. 3788-3795, 2010.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. New York, USA: McGraw-Hill, 2001.

REIS, M. H. M. et al. Density functional theory applied to thermochemical calculations for phenol reactions. **Fluid Phase Equilib.**, v. 228, p. 459-464, 2005.

ROGERS, D. W.; SIDDIQUI, N. A. Heats of hydrogenation of large molecules.1. Esters of unsaturated fatty-acids. **J. Phys. Chem.** , v. 79, p. 574–577, 1975.

SANDLER, S. I. Quantum mechanics: a new tool for engineering thermodynamics. **Fluid Phase Equilib.**, v. 210, p. 147-160, 2003.

SANTOS, V. M. L. et al. Thermochemistry of biodiesel oxidation reactions: a DFT study. **Fuel**, v. 90, p. 811-817, 2011.

SILVA, M. V. D.; CUSTODIO, R.; REIS, M. H. M. Determination of Standard enthalpies of Formation of Fatty Acids and Esters by Density Functional Theory Calculations with an Empirical Correction. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 54, p. 9545-9549, 2015.

VELJKOVIC, V. B. et al. Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids. **Fuel**, v. 85, p. 2671-2675, 2000.

VYAS, A. P.; VERMA, J. L.; SUBRAHMANYAM, N. A review on FAME production processes. **Fuel**, v. 89, p. 1-9, 2010.

WEE, L. H. et al. Heteropolyacid encapsulated in Cu-3(BTC)(2) nanocrystals: an effective esterification catalyst,. **Catal. Today** , v. 171, p. 275–280.

WESTRUM, E. F. J.; STULL, D. R.; SINKE, G. C. **The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds**. New York: John Wiley and Sons, 1969.

WINGET, P.; CLARK, T. Enthalpies of formation from B3LYP calculations. **J. Comput. Chem.** , v. 25, p. 725–733, 2004.

ZARAMELLO, L. et al. DFT study of gas phase acid-catalyzed ethanolysis of butyric acid triglyceride. **Fuel**, v. 94, p. 473-479, 2012.

ZENG, D. et al. Calculating the thermodynamic characteristics and chemical equilibrium of the stepwise transesterification of triolein using supercritical lower alcohols. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 53, p. 7209–7216, 2014.

CAPÍTULO 6

APLICAÇÃO DE REDE NEURAL ARTIFICIAL PARA CORREÇÃO DE ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS E ÉSTERES CALCULADAS PELA TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE³

6.1. Introdução

A entalpia padrão de formação é uma importante propriedade termodinâmica para o projeto e operação de processos químicos. A predição de dados termodinâmicos a partir da química computacional tem se tornado uma prática comum entre trabalhos teóricos e mesmo experimentais (O'CONNELL, GANI, *et al.*, 2009). Há inúmeros métodos computacionais disponíveis e a escolha entre eles está quase sempre baseada na relação entre o custo computacional e a precisão do método. Os métodos Gaussian-n estão entre os mais usados entre os autores da área de química computacional para se calcular a energia das moléculas (CURTISS, REDFERN e FRURIP, 2000), mas existem algumas desvantagens destes mesmos métodos com relação a demanda de recursos computacionais e tempo consumido.

Neste sentido, o método B3LYP (BECKE, 1988; LEE, YANG e PARR, 1988) tem sido aplicado em muitos sistemas químicos de interesse devido a sua razoável relação custo-eficiência. No entanto, os resultados do método B3LYP não suficientemente precisos para as moléculas maiores (CHECK e GILBERT, 2005; SILVA, CUSTODIO e REIS, 2015; WODRICH, CORMINBOEUF e SCHLEYER, 2006).

Diferentes abordagens são propostas na literatura para a correção de erros conhecidos dos métodos DFT. Duan et al. (DUAN, SONG, *et al.*, 2004) desenvolveram um método de regressão linear para minimizar os erros relacionados ao cálculo de entalpias de formação a partir dos métodos de Hartree-Fock e B3LYP. Friesner et al. (FRIESNER, KNOLL e CAO, 2006) propuseram o método de correção LOC (*Localized Orbital Correction*) para corrigir erros típicos no cálculo de energias de métodos DFT. Liu e Cheng (LIU e CHENG, 2006) apresentaram uma equação paramétrica para a correção de entalpias de formação de ácidos carboxílicos e ésteres, cujos parâmetros foram obtidos pela minimização do erro experimental. Da mesma forma, Shafagh et al. (SHAFAGH, HUGHES e POURKASHANIAN, 2011)

³ Artigo preparado para submissão futura

utilizaram uma equação de três parâmetros obtida a partir do método de mínimos quadrados para reduzir o erro entre os valores calculados e experimentais de entalpias de formação de hidrocarbonetos. Silva et al. (SILVA, CUSTODIO e REIS, 2015) também aplicaram o método de mínimos quadrados para a correção de entalpias de formação de ácidos carboxílicos e ésteres calculados pelo método B3LYP.

Apesar destes métodos de correção de energias — desde a regressão linear ou método de mínimos quadrados — serem satisfatórios, as correções feitas pela abordagem das redes neurais artificiais podem melhorar ainda mais os resultados. Gharagheizi e Abbasi (GHARAGHEIZI e ABBASI, 2010) desenvolveram um método de contribuição de grupos a partir de um esquema de rede neural artificial para prever o ponto de fulgor de compostos puros, baseado num amplo grupo de dados experimentais. Duan et al. (DUAN, LI, *et al.*, 2005) usaram a abordagem de rede neural artificial para corrigir os erros sistemáticos do método B3LYP e prever com maior precisão as entalpias de formação de 393 moléculas orgânicas e inorgânicas.

A maioria dos métodos de correção são desenvolvidos para grandes grupos de moléculas, e por isso não levam em consideração as características intrínsecas do grupo funcional de cada molécula. Para o grupo funcional de ácidos graxos e ésteres, há ainda uma ausência crítica de dados experimentais nos bancos de dados públicos e na literatura em geral. Estas moléculas são de particular interesse para a produção de biodiesel a partir da esterificação de ácidos graxos em metanol (ou álcoois maiores) em presença de catalisadores ácidos, para daí produzir ésteres (biodiesel) e água.

No presente capítulo é desenvolvido um algoritmo de rede neural artificial para corrigir a entalpia de formação de ácidos graxos e ésteres calculados pelo modelo B3LYP/6-311+G(d,p). Um grupo de ácidos carboxílicos, ésteres e hidrocarbonetos com dados experimentais disponíveis de entalpia de formação em fase gasosa foram considerados para o ajuste da rede neural. A rede neural ajustada foi então aplicada para prever entalpias de formação de ácidos graxos e ésteres cujos dados experimentais estão ausentes nos bancos de dados de referência.

6.2. Metodologia

6.2.1. Detalhes computacionais

Os cálculos de energia eletrônica foram realizados pelo método B3LYP com basis set 6-311+G(d,p) através da otimização geométrica no estado fundamental, a 0 K e as correções térmicas feitas a 298,15 K através do cálculo de frequências vibracionais. Para o cálculo de frequências foi usado um scale fator de 0,968 (ALECU, ZHENG, *et al.*, 2010). As entalpias de formação foram calculadas pelo esquema de energia de atomização (WINGET e CLARK, 2004), conforme exposto na metodologia do Capítulo 3, Item 3.3.

6.2.3. Esquema da rede neural artificial

Uma rede neural artificial do tipo BP (*Back-Propagation*) com três camadas foi adotada: a camada de entrada (*input layer*), que contém as variáveis descritivas como *inputs* da rede neural; a camada intermediária, chamada camada oculta (*hidden layer*), que contém os neurônios ocultos; a camada de saída (*output layer*) que contém os valores de saída corrigidos pelo algoritmo da rede neural (Figura 6.1). O algoritmo completo, escrito em linguagem R, pode ser consultado no Apêndice B.

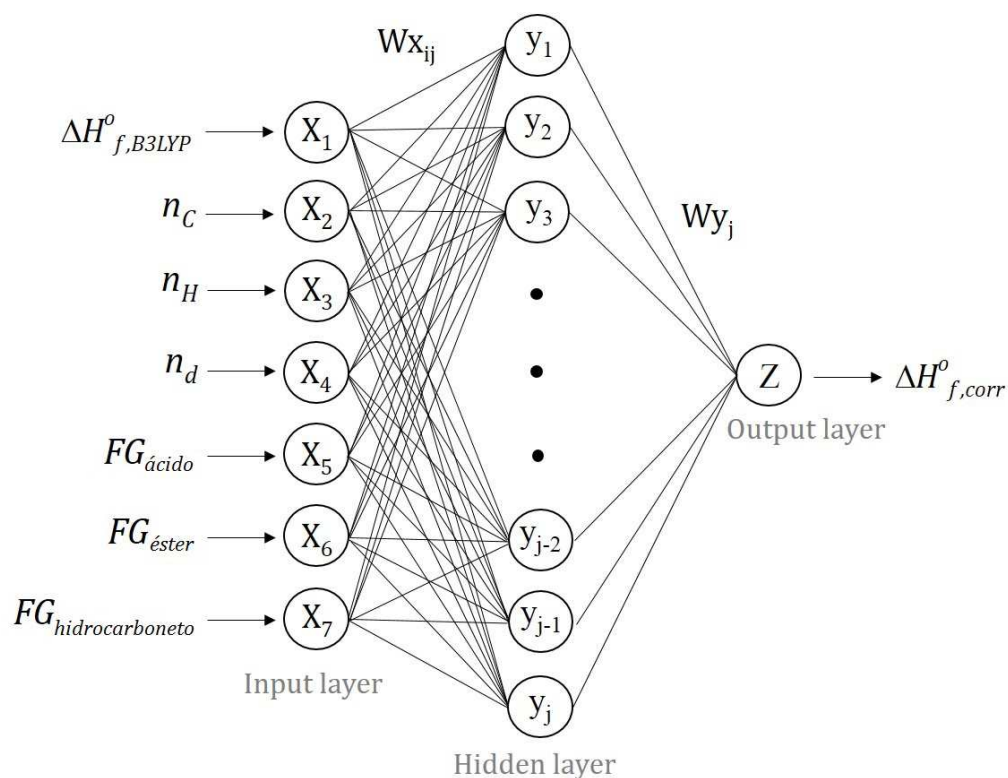


Figura 6.1. Esquema geral da rede neural artificial: *input layer* com 7 variáveis descritivas de entrada (X_1, X_2, \dots, X_7), *hidden layer* com j neurônios (y_1, y_2, \dots, y_j) e *output layer* com apenas uma saída.

A escolha das variáveis descritivas é um importante passo para a aplicação apropriada da rede neural. Baseado em variáveis sugeridas por outros autores (HU, WANG, *et al.*, 2003; GRIFFIN e DARSEY, 2013; WU e XU, 2009) e adaptadas ao sistema químico escolhido, foram escolhidas as seguintes variáveis descritivas de entrada:

- Entalpia padrão de formação calculada pelo modelo B3LYP/6-311+G(d,p) ($\Delta H_{f,B3LYP}^o$);
- Número de carbonos da molécula (n_C);
- Número de hidrogênios da molécula (n_H);
- Número de duplas ligações (n_d);
- Tipo de grupo funcional (FG): ácido, éster ou hidrogênio;

Os valores dos grupos funcionais de cada molécula foram definidos como 1 ou 0 de acordo com o seu tipo (e.g., se a molécula é um ácido, logo $FG_{ácido} = 1$ and $FG_{éster}$ e $FG_{hidrocarboneto} = 0$).

A importância relativa de cada variável de entrada na resposta de saída da rede neural foi avaliada através da equação de Garson (GARSON, 1991; ALEBOYEH, KASIRI, *et al.*,

2008), a qual aplica a matriz de pesos da rede neural para medir a influência da variável X_i na resposta Z , conforme a Equação 6.1,

$$I_j = \frac{\sum_{m=1}^{N_h} [(|W_{jm}^{ih}| / \sum_{k=1}^{N_i} |W_{km}^{ih}|) \times |W_{mn}^{ho}|]}{\sum_{k=1}^{N_i} \{ \sum_{m=1}^{N_h} [(|W_{km}^{ih}| / \sum_{k=1}^{N_i} |W_{km}^{ih}|) \times |W_{mn}^{ho}|] \}} , \quad (6.1)$$

na qual I_j é a significância relativa da j^{th} variável de entrada na variável de saída, N_i e N_h são o número de *inputs* e *hidden neurons* (neurônios da camada oculta), respectivamente; W são os pesos que conectam os neurônios; os sobrescritos i , h e o se referem às camadas de entrada (*input*), oculta (*hidden*) e saída (*output*), enquanto que os subscritos k , m e n se referem aos neurônios de entrada, ocultos e saída, respectivamente.

O número de neurônios da camada oculta foi ajustado pelo cálculo iterativo, variando-se o número de neurônios de 1 a 20 e tomando aquele que leva a melhor predição das entalpias de formação na saída da rede neural. As variáveis descritivas de entrada foram normalizadas entre -1 e 1 para o algoritmo da rede, conforme a Equação 6.2,

$$X_{i-norm} = \frac{2X_i - (X_{min} + X_{max})}{(X_{max} - X_{min})} , \quad (6.2)$$

na qual X_{i-norm} é o novo valor normalizado variável descritiva i , X_i é o valor atual da variável descritiva i e X_{max} e X_{min} são os valores máximo e mínimo da variável i dentro do conjunto de dados.

A função de transferência adotada no algoritmo da rede neural foi a função TANSIG (*hyperbolic tangent sigmoid*), cuja forma genérica é como descrita na Equação 6.3:

$$f(a) = \frac{2}{1 + e^{-2a}} - 1 \quad ; \quad (6.3)$$

A função de transferência foi usada para calcular os valores dos neurônios da camada oculta (y_j) e de output (Z) da rede neural,

$$y_j = f \left(\sum_{i=1}^7 W_{X_i} \times X_i + BiasX_i \right) , \quad (6.4)$$

$$Z = f \left(\sum_{j=1}^n W_{y_j} \times y_j + BiasY \right) , \quad (6.5)$$

onde $W_{x_{ij}}$ and W_{y_j} são os pesos que conectam as variáveis de entrada X_i aos neurônios y_j e os neurônios y_i ao output Z , respectivamente.

O conjunto de dados utilizado para o ajuste da rede neural consistiu em 51 moléculas, nas quais estão inclusos 17 ácidos carboxílicos, 16 ésteres metílicos e 18 n-alcanos/n-alcenos, que variam de 1 a 19 carbonos. As moléculas de ácidos e ésteres foram escolhidas de acordo com a disponibilidade de dados experimentais, os quais foram retirados do banco de dados NIST (LINSTROM e MALLARD, 2016) e DIPPR (ROWLEY, WILDING, *et al.*, 2003). Os hidrocarbonetos foram incluídos no conjunto de dados com o intuito de dar maior representatividade à cadeia carbônica presente nos ácidos e ésteres e aos efeitos do seu aumento linear no cálculo das entalpias. Este conjunto de dados foi randomizado e dividido em dois subconjuntos: o conjunto de treino, que consiste em 2/3 dos dados do conjunto total, e o conjunto de teste, que compreende o 1/3 restante. O primeiro conjunto foi usado para “treinar” a rede neural, de acordo com o esquema da Figura 6.1, enquanto que o segundo grupo foi usado para testar a rede neural já treinada. A precisão das predições da rede neural foi medida a partir do erro absoluto médio (MAE) entre os valores preditos e os dados experimentais. A Tabela 6.1 apresenta o conjunto de dados utilizados, assim como os valores calculados pelo método B3LYP a serem corrigidos.

Tabela 6.1. Conjunto de valores de entalpia padrão de formação a 298,15 K (divididos em conjunto de treino e teste) experimentais e calculados pelo modelo B3LYP/6-311+G(d,p) (sem correção).

Molécula *	C _x :y **	$\Delta H_{f,G(B3LYP)}^\circ$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta H_{f,G(exp)}^\circ$ (kcal mol ⁻¹)	Ref.***
CONJUNTO DE TREINO				
Ácido acético	C2:0	-92,63	-103,50	1
Ácido acrílico	C3:1	-65,00	-79,00	1
Ácido butanoico	C4:0	-96,61	-113,70	1
Ácido valérico	C5:0	-98,58	-117,00	1
Ácido caproico	C6:0	-100,51	-122,00	1
Ácido caprílico	C8:0	-104,34	-132,50	1
Ácido pelargônico	C9:0	-106,24	-137,48	2
Ácido cáprico	C10:0	-108,16	-149,20	1
Ácido láurico	C12:0	-111,97	-152,96	2
Ácido palmítico	C16:0	-131,35	-174,50	1
Ácido oleico	C18:1	-98,70	-169,74	2
Ácido linoleico	C18:2	-74,10	-134,58	2
A. fórmico ME	C1:0	-76,17	-84,97	1
A. acético ME	C2:0	-85,75	-98,00	1
A. acrílico ME	C3:1	-58,39	-79,59	1
A. propanoico ME	C3:0	-87,80	-102,17	2
A. cáprico ME	C10:0	-101,16	-136,71	2
A. undecanoico ME	C11:0	-103,06	-141,59	2
A. palmitoleico ME	C14:1	-82,20	-140,13	2
Metano	C1:0	-19,16	-17,89	1
Etano	C2:0	-20,33	-20,00	1
Propano	C3:0	-23,14	-25,02	1
Butano	C4:0	-25,82	-30,03	1
Pentano	C5:0	-28,45	-35,08	1
2-Penteno	C5:1	-0,14	-7,00	1
3-Hexeno	C6:1	-2,46	-11,00	1
Heptano	C7:0	-32,87	-44,89	1
3-Hepteno	C7:1	-5,23	-16,60	1
Octano	C8:0	-33,80	-49,88	1
Nonano	C9:0	-35,59	-54,57	1
Decano	C10:0	-38,08	-59,67	1

Tabela 6.1. (cont.)

Undecano	C11:0	-42,48	-64,60	1
Tetradecano	C14:0	-50,46	-79,38	1
Hexadecano	C16:0	-51,17	-89,60	1
CONJUNTO DE TESTE				
Ácido fórmico	C1:0	-82,50	-90,49	1
Ácido propanoico	C3:0	-95,35	-108,90	1
Ácido enântico	C7:0	-102,42	-128,20	1
Ácido undecanoico	C11:0	-110,06	-146,51	2
Ácido esteárico	C18:0	-136,63	-195,80	1
A. butanoico ME	C4:0	-89,63	-107,72	2
A. valérico ME	C5:0	-91,58	-112,70	1
A. caproico ME	C6:0	-93,52	-118,00	1
A. enântico ME	C7:0	-95,42	-123,50	1
A. caprílico ME	C8:0	-97,34	-127,27	2
A. pelargônico ME	C9:0	-99,24	-131,93	2
A. láurico ME	C12:0	-104,97	-146,44	2
A. oleico ME	C18:1	-86,01	-149,62	2
A. linoleico ME	C18:2	-61,35	-122,59	1
Hexano	C6:0	-28,51	-39,94	1
2-Buteno	C4:1	2,16	-1,83	1
Dodecano	C12:0	-43,40	-69,52	1

* ME: Metil éster correspondente ao ácido esterificado em metanol

** x = número de carbonos; y = número de duplas ligações.

*** Referência do banco de dados: (1) NIST; (2) DIPPR

6.3. Resultados e discussões

6.3.1. Predição das entalpias de formação corrigidas pela rede neural artificial

O número ótimo de neurônios na camada oculta foi ajustado dentro do processo iterativo da rede neural que levou ao menor MAE do conjunto de teste. Como mostra a Figura 6.2, as predições da rede neural resultaram em um menor MAE com 15 neurônios na camada oculta.

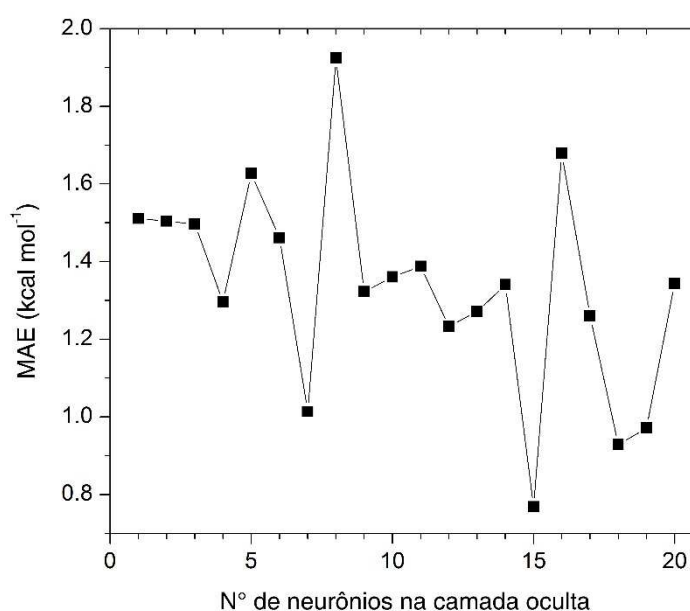


Figura 6.2. Erro absoluto médio (MAE) da rede neural artificial em função do número de neurônios da camada oculta.

A Figura 6.3 mostra a comparação entre os dados experimentais e os valores calculados de entalpia padrão de formação em fase gasosa a 298,15 K; na Figura 6.3 (a), são mostrados os resultados obtidos pelo modelo B3LYP/6-311+G(d,p); na Figura 6.3 (b), são mostrados os resultados obtidos pela correção da rede neural.

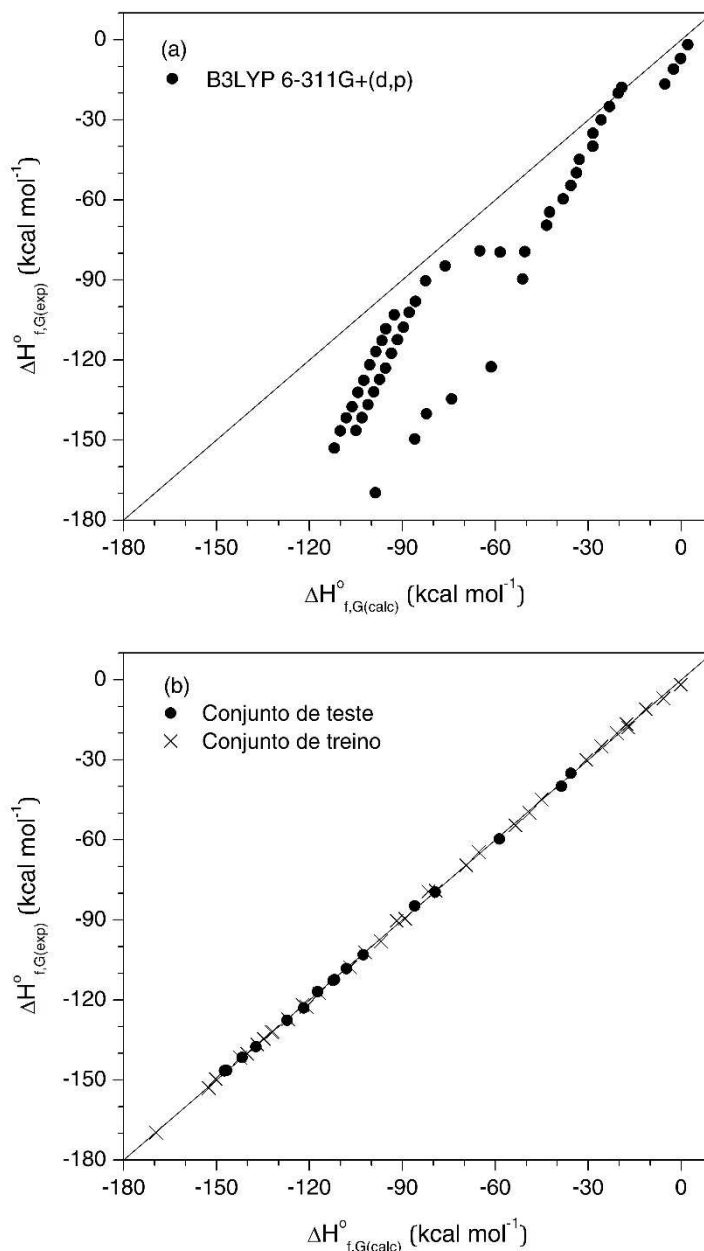


Figura 6.3. Valores de entalpia padrão de formação a 298,15 K experimental versus calculado: (a) B3LYP/6-311G(d,p), sem correção; (b) após as correções da rede neural artificial.

A Figura 6.3(a) mostra que o cálculo das entalpias de formação pelo modelo B3LYP/6-311+G(d,p) claramente subestima os valores experimentais. Estes erros sistemáticos são reportados por Hu et al. (HU, WANG, *et al.*, 2003) mesmo para conjuntos de moléculas mais amplos. Os erros sistemáticos do método B3LYP são também ressaltados quando observamos uma certa tendência linear nos desvios em relação ao experimental. A correção da rede neural diminuiu consideravelmente o erro dos cálculos B3LYP, como mostra a Figura 6.3(b). Os

valores de MAE antes e depois da correção da rede neural, para o conjunto de treino e teste, estão sumarizados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2. Erro absoluto médio (MAE) dos métodos aplicados.

	B3LYP/6-311+G(d,p)	Rede neural (Conjunto de teste)	Rede Neural (Conjunto de treino)
MAE (kcal mol ⁻¹)	30,18	0,59	0,68

A precisão obtida pela correção da rede neural está dentro da precisão química de 1 kcal mol⁻¹ (CURTISS, REDFERN e FRURIP, 2000). Wu e Xu (WU e XU, 2009) reportaram valores de MAE acima de 1,4 kcal mol⁻¹ após correções de rede neural aplicadas às entalpias de formação calculadas pelo modelo B3LYP/6-311+G(d,p) para um amplo grupo de moléculas. O melhor resultado obtido pela rede neural deste trabalho pode ser atribuído ao fato de que o grupo de moléculas escolhido é mais restrito e de que tais moléculas sejam mais similares entre si, o que causaria provavelmente uma maior habilidade da rede neural de se ajustar e corrigir as entalpias de formação.

Os valores de entalpia de formação sem correção demonstraram a já conhecida relação entre o erro experimental e o tamanho da molécula. O comportamento esperado é o de que o erro aumente com o aumento da cadeia carbônica dos ácidos graxos, ésteres ou hidrocarbonetos. Este comportamento, porém, foi anulado pela correção da rede neural, como mostra a Figura 6.4.

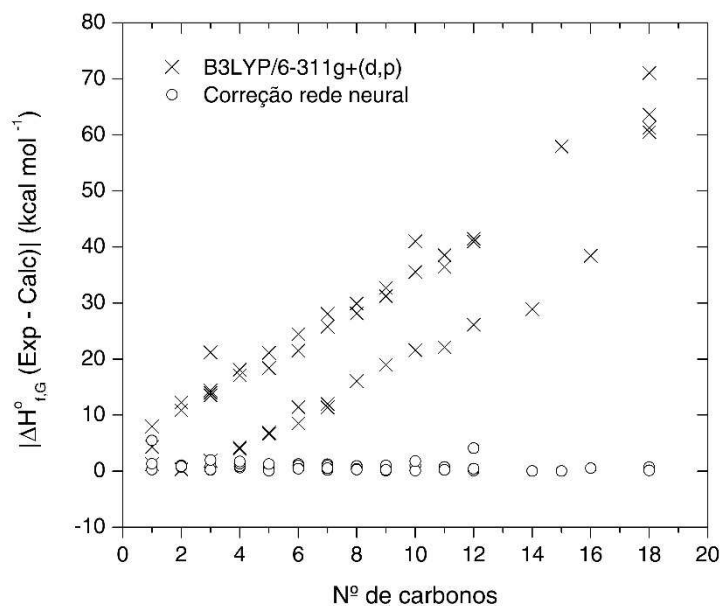


Figura 6.4. Erro absoluto |(experimental – calculado)| das entalpias padrão de formação a 298,15 K em função do número de carbonos.

A significância de cada variável descritiva de entrada (entalpia de formação calculada por B3LYP, número de carbonos, número de hidrogênios, número de duplas ligações e os tipos de grupo funcional: ácido carboxílico, éster e hidrogênio) foi avaliada pela Equação 6.1 e mostrada na Figura 6.5.

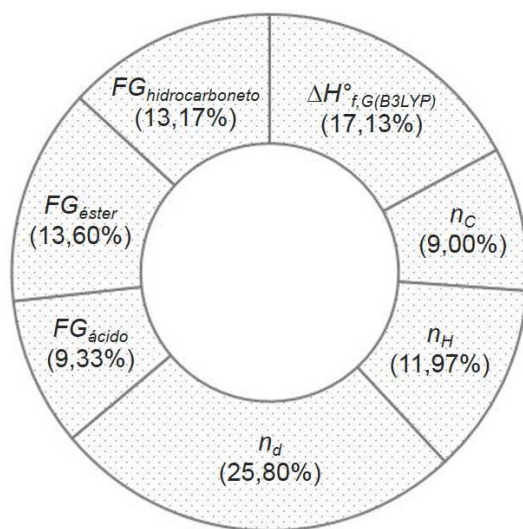


Figura 6.5. Importância relativa das variáveis descritivas: entalpia padrão de formação B3LYP ($\Delta H_{f,B3LYP}^\circ$); número de carbonos (n_C); número de hidrogênios (n_H); número de duplas ligações (n_d); tipo de grupo funcional (FG): ácido, éster ou hidrogênio.

Como vemos, todas as variáveis descritivas têm importância significativa na resposta produzida pela rede neural. O fator mais importante é o número de duplas ligações (n_d), seguido pela entalpia de formação calculada ($\Delta H_{f,B3LYP}^\circ$). Como apresentado também por Hu et al. (HU, WANG, *et al.*, 2003), o descritor $\Delta H_{f,B3LYP}^\circ$ certamente captura o essencial do valor exato de entalpia de formação e por isso é um descritor de importante contribuição. Estes valores de entalpias de formação são alterados significativamente com a presença da dupla ligação, que deve ser incluída também na descrição física da molécula.

6.3.2. Aplicação da rede neural artificial para moléculas de formação do biodiesel

Na produção de biodiesel geralmente são empregados óleos com ácidos graxos de longa cadeia, de 12 a 24 carbonos. Os dados experimentais de tais moléculas não são comumente reportados na literatura. A Tabela 6.3 apresenta valores de entalpia padrão de formação a 298,15 K de alguns ácidos graxos e ésteres, os quais foram calculados pelo modelo B3LYP/6-311+G(d,p) e corrigidos pelo algoritmo da rede neural desenvolvido neste capítulo. Para comparação, o método de correção de mínimos quadrados do Capítulo 4 também foi aplicado a estes ácidos graxos e ésteres. Os dois métodos de correção são comparados com alguns dados de referência, em fase gasosa, os quais são obtidos de dados experimentais de entalpia de formação em fase líquida + entalpias de vaporização; estas entalpias de vaporização, por sua vez, são obtidas diretamente de dados experimentais ou calculadas a partir do método de contribuição de grupos de Ceriani e Gani (CERIANI, GANI e LIU, 2013).

Tabela 6.3. Resultados comparativos entre os métodos B3LYP, correção da rede neural, correção por mínimos quadrados e dados de referência (fase líquida + vaporização) das entalpias de formação a 298,15 K.

Molécula	Cx:y	$\Delta H_{f,G(B3LYP)}^\circ$	$\Delta H_{f,G(corr)}^\circ$		$\Delta H_{f,G}^\circ$ (ref) (liq+vap)	Experimental ^a	
			Rede neural	Min. Quad.		$\Delta H_{f,liq}^\circ$	ΔH_{vap}
A. miristoleico	C14:1	-88,06	-144,78	-142,20	-	-	-
A. palmitoleico	C16:1	-91,89	-156,08	-152,67	-147,24	-170,50	23,26 ^c
A. linolênico	C18:3	-49,59	-91,06	-128,39	-96,17	-121,60	25,43 ^c
A. gadoleico	C20:1	-113,58	-188,98	-187,64	-	-	-
A. erúcico	C22:1	-118,92	-200,29	-199,62	-	-	-
Mirístico ME	C14:0	-119,08	-164,05	-170,85	-160,80	-181,50 ^b	20,70
Miristoleico ME	C14:1	-81,05	-134,28	-130,43	-138,38	-159,18 ^b	20,80
Palmitico ME	C16:0	-125,08	-175,17	-177,22	-	-	-
Estearico ME	C18:0	-130,33	-185,56	-188,09	-	-	-
Linolênico ME	C18:3	-43,36	-94,53	-109,70	-94,22	-117,77	23,55
Gadoleico ME	C20:1	-107,31	-171,57	-173,55	-161,30	-189,00 ^b	27,70
Erúcico ME	C22:1	-112,66	-180,90	-184,52	-182,09	-212,11 ^b	30,02

^a Dados experimentais retirados do banco de dados NIST (LINSTROM e MALLARD, 2016);

^b Valor reportado como calculado a partir da entalpia de combustão;

^c Valor calculado pelo método de contribuição de grupos de Ceriani and Gani (CERIANI, GANI e LIU, 2013).

O conjunto de moléculas utilizado na correção por mínimos quadrados do Capítulo 4 é bastante similar ao usado na correção atual da rede neural, o qual difere do primeiro essencialmente pela presença das moléculas de hidrocarboneto. Em ambos os casos, os métodos de correção foram desenvolvidos para o grupo de moléculas de ácidos graxos e ésteres; o grupo de hidrocarbonetos tem apenas um papel complementar no esquema da rede neural. Isto pode explicar a proximidade dos resultados de ambos os métodos de correção. Como vimos anteriormente, o valor de MAE da rede neural é de 0,68 kcal mol⁻¹, enquanto que para a correção de mínimos quadrados é de 1,04 kcal mol⁻¹.

No caso das moléculas de ácido linolênico e de linolenato de metila (linolênico ME), que possuem três duplas ligações, nota-se que a rede neural faz melhores extrapolações destes pontos quando comparada à correção dos mínimos quadrados, uma vez que em ambos os métodos não há moléculas Cx:3 em seus conjuntos de ajuste. Nota-se também que, em geral, os resultados da rede neural têm menores desvios em relação aos dados de referência.

Considerando todos estes fatores, tendemos a concluir que a rede neural fornece resultados mais confiáveis.

6.4. Conclusões

A rede neural artificial é uma ferramenta que pode ser associada a métodos computacionais de baixo custo, como neste caso, o método DFT no nível B3LYP/6-311+G(d,p), para melhorar a predição de propriedades termodinâmicas como a entalpia padrão de formação. Para o conjunto de moléculas selecionado, do qual do total de 51 moléculas, 17 são ácidos carboxílicos, 16 são ésteres e 18 são hidrocarbonetos, os resultados obtidos pela aplicação da rede neural são bastante satisfatórios, reduzindo o erro absoluto médio do método B3LYP de 30,18 para 0,68 kcal mol⁻¹. Estes cálculos podem ser estendidos para demais ácidos e ésteres de estrutura similar aos adotados no conjunto de 51 moléculas.

6.5. Referências

ALEBOYEH, A. et al. Prediction of azo dye decolorization by UV/H₂O₂ using artificial neural networks. **Dyes Pigm.**, v. 77, p. 288-294, 2008.

ALECU, I. M. et al. Computational Thermochemistry: Scale Factor Databases and Scale Factors for Vibrational Frequencies Obtained from Electronic Model Chemistries. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 6, p. 2872–2887, 2010.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. **Phys. Rev. A**, v. 38, p. 3098–3100, 1988.

CERIANI, R.; GANI, R.; LIU, Y. A. Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution. **Fluid Phase Equilib.**, v. 337, p. 53–59, 2013.

CHECK, C. E.; GILBERT, T. M. Progressive Systematic Underestimation of Reaction Energies by the B3LYP Model as the Number of C-C Bonds Increases: Why Organic Chemists Should Use Multiple DFT Models for Calculations Involving Polycarbon Hydrocarbons. **J. Org. Chem.**, v. 70, p. 9828-9834, 2005.

CURTISS, L. A.; REDFERN, P. C.; FRURIP, D. J. Theoretical Methods for Computing Standard enthalpies of Formation of Gaseous Compounds. **Rev. Comput. Chem.**, v. 15, p. 147-211, 2000.

DUAN, X. M. et al. Accurate prediction of heat of formation by combining Hartree–Fock/density functional theory calculation with linear regression correction approach,. **J. Chem. Phys.** , v. 121, p. 7086-7095., 2004.

DUAN, X. M. et al. Neural network correction for heats of formation with a larger experimental training set and new descriptors. **Chem. Phys. Lett.**, v. 410 , p. 125-130, 2005.

FRIESNER, R. A.; KNOLL, E. H.; CAO, Y. A Localized Orbital Analysis of the Thermochemical Errors in Hybrid Density Functional Theory: Achieving Chemical Accuracy via a Simple Empirical Correction Scheme. **J. Chem. Phys.**, v. 125, p. 124107, 2006.

GARSON, G. D. Interpreting neural-network connection weights.. **AI Expert**, v. 6, p. 47-51, 1991.

GHARAGHEIZI, F.; ABBASI, R. A New Neural Network Group Contribution Method for Estimation of Upper Flash Point of Pure Chemicals. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, p. 12685-12695, 2010.

GRIFFIN, W. O.; DARSEY, J. A. Artificial neural network prediction indicators of density functional theory metal hydride models. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 38, p. 11920-11929, 2013.

HU, L. et al. Combined first-principles calculation and neural-network correction approach for heat of formation. **J. Chem. Phys.**, v. 119, p. 11501-11507, 2003.

LEE, C. T.; YANG, W. T.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlationenergy formula into a functional of the electron-density. **Phys. Rev. B**, v. 37, p. 785–789, 1988.

LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. NIST Chemistry WebBook. **NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899**. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov>>. Acesso em: 2016.

LIU, M. H.; CHENG, S. R. Determination modified enthalpy of formation of straight alkyl-chained carboxylic acids and esters. **J. Mol. Struct.: THEOCHEM** , v. 763 , p. 149-154, 2006.

O'CONNELL, J. P. et al. Thermodynamic Property Modeling for Chemical Process and Product Engineering: Some Perspectives. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 48, p. 4619-4637., 2009.

ROWLEY, R. L. et al. **Eds. Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: DIPPR.** [S.l.]: Taylor & Francis: London, 2003.

SHAFAGH, I.; HUGHES, K. J.; POURKASHANIAN, M. Modified enthalpies of formation for hydrocarbons from DFT and *ab initio* thermal energies. **Comput. Theor. Chem.** , v. 964, p. 100-107, 2011.

SILVA, M. V. D.; CUSTODIO, R.; REIS, M. H. M. Determination of Standard enthalpies of Formation of Fatty Acids and Esters by Density Functional Theory Calculations with an Empirical Correction. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 54, p. 9545-9549, 2015.

WINGET, P.; CLARK, T. Enthalpies of formation from B3LYP calculations. **J. Comput. Chem.** , v. 25, p. 725–733, 2004.

WODRICH, M. D.; CORMINBOEUF, C.; SCHLEYER, P. R. Systematic Errors in Computed Alkane Energies Using B3LYP and Other Popular DFT Functionals. **Org. Lett.**, v. 8, p. 3631-3634, 2006.

WU, J.; XU, X. Accurate prediction of heats of formation by a combined method of B3LYP and neural network correction. **J. Comput. Chem.**, v. 30, p. 1424-1444, 2009.

CAPÍTULO 7

ESTUDO DA TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO E ÁCIDO OLEICO PELA APLICAÇÃO DO MODELO DE SOLVATAÇÃO SMD⁴

7.1. Introdução

A modelagem molecular – cálculo das propriedades moleculares através de ferramentas computacionais da química quântica – tem se tornado cada vez mais presente nos estudos de reações químicas. O uso destas ferramentas vem adquirindo maior credibilidade à medida em que os recursos computacionais necessários para a simulação dos modelos químicos aumentam, implicando em uma maior precisão nas predições das energias das moléculas envolvidas nas reações. Dentre as várias aplicabilidades da modelagem molecular, uma de interesse crucial no estudo da termodinâmica das reações está na predição da entalpia, entropia e capacidade calorífica das moléculas em uma dada temperatura e pressão. O cálculo destas propriedades envolve questões adicionais quando estudadas em fases não-gasosas.

Em particular, as reações em solução são simuladas usando-se modelos que tratam o modelo implicitamente ou explicitamente. Os modelos implícitos tratam o solvente como um contínuo, representado por um meio dielétrico que envolve o soluto, enquanto que os modelos explícitos são representados pela adição de moléculas de solvente explicitamente em torno da molécula de soluto. (MARENICH, CRAMER e TRUHLAR, 2009). O cálculo computacional dos efeitos de solvatação é particularmente difícil para espécies iônicas, devido às fortes forças eletrostáticas provenientes de cargas desbalanceadas, as quais concentraram as densidades de carga com fortes interações locais soluto-solvente (SUTTON, FRANKS e SILVA, 2012). No caso de espécies iônicas, o tratamento explícito do solvente pode melhorar a predição da energia livre de solvatação, enquanto que espécies neutras são usualmente bem descritas pelos modelos de solvatação implícitos, que conseguem calcular as energias de solvatação dentro da precisão de 1 kcal mol⁻¹ (KELLY, CRAMER e TRUHLAR, 2005; CRAMER, 2004).

⁴ Referente ao trabalho publicado (com alterações adicionais): Marcos V. D. Silva; Miria H. M. Reis. Estudo da termodinâmica da reação de esterificação do ácido acético pela aplicação do modelo de solvatação SMD In: VIII Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, VIII CBTermo, 2015, Aracaju - SE

Dentre os diversos modelos de solvatação implícita, um que tem sido destaque no cálculo da energia livre de solvatação é o modelo SMD. O modelo foi desenvolvido por Marenich et al. (MARENICH, CRAMER e TRUHLAR, 2009), o qual parametrizado a partir de 2821 dados de solvatação, em 91 solventes (90 solventes orgânicos e água). O desvio absoluto médio de energia de solvatação usando o método DFT M05-2X com *basis set* cc-pVTZ para o grupo funcional dos ácidos carboxílicos é de 0.34 kcal/mol enquanto que para os ésteres é de 0.67 kcal/mol.

Neste trabalho será aplicado o modelo SMD para o cálculo de propriedades termodinâmicas da reação de esterificação do ácido acético em excesso de metanol. Os resultados obtidos para a reação em solução são comparados com resultados da reação em fase líquida em quantidade estequiométrica.

7.2. Metodologia

7.2.1. Definição da reação

A reação de esterificação do ácido acético em metanol pode ser interpretada como 1 mol de ácido acético e 1 mol de metanol, ambos em fase líquida, reagindo para formar 1 mol de acetato de metila e 1 mol de água. Nesta interpretação, a energia livre de Gibbs da reação deve ser calculada pela seguinte relação:

$$\Delta G_{r,L}^o = \Delta H_{r,L}^o - T \Delta S_{r,L}^o \quad , \quad (7.1)$$

e, portanto, os únicos dados necessários para se calcular $\Delta G_{r,L}^o$ seriam a entalpia padrão de formação e a entropia padrão das substâncias em fase líquida. Porém, esta definição pode não ser exata se considerarmos que o metanol é usado em excesso (para deslocar o equilíbrio da reação), agindo como solvente, como ilustrado na Figura 7.1. Desta forma, em adição às energias de reação, há também as energias resultantes das interações soluto-solvente, as quais não devem ser negligenciadas (HO e ERTEM, 2016; BRYANTSEV, DIALLO e GODDARD, 2008).

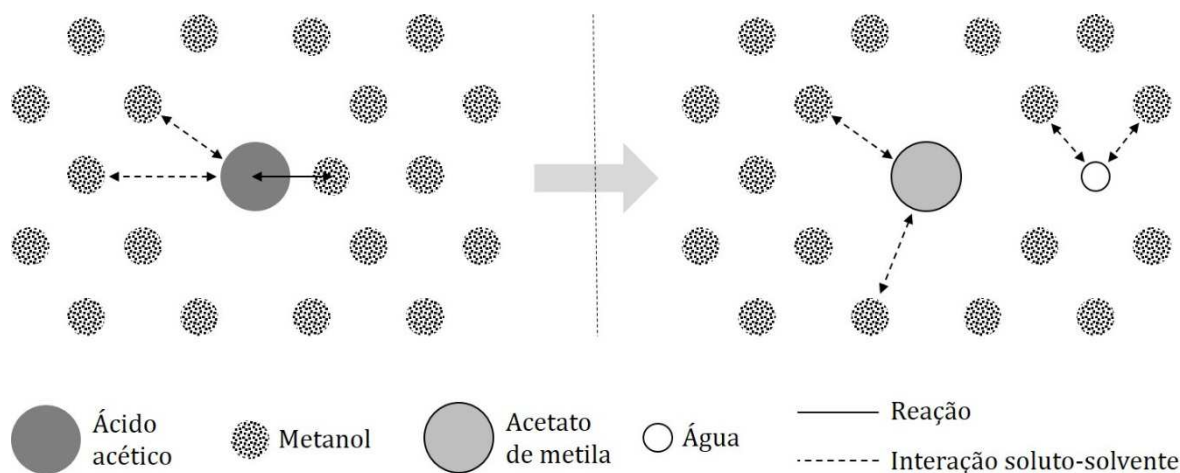


Figura 7.1. Interações moleculares na reação de esterificação do ácido acético em metanol.

Assim, baseando-se na interpretação da Figura 1, a energia livre de Gibbs da reação é calculada não em fase líquida, mas em solução, a qual, por sua vez, é obtida da energia livre de Gibbs da reação em fase gasosa e da energia livre de solvatação de cada componente. Este cálculo pode ser realizado de acordo com o ciclo termodinâmico mostrado na Figura 7.2, onde hipoteticamente cada componente da reação varia do estado gasoso para o estado em solução, e o metanol age como solvente e reagente simultaneamente.

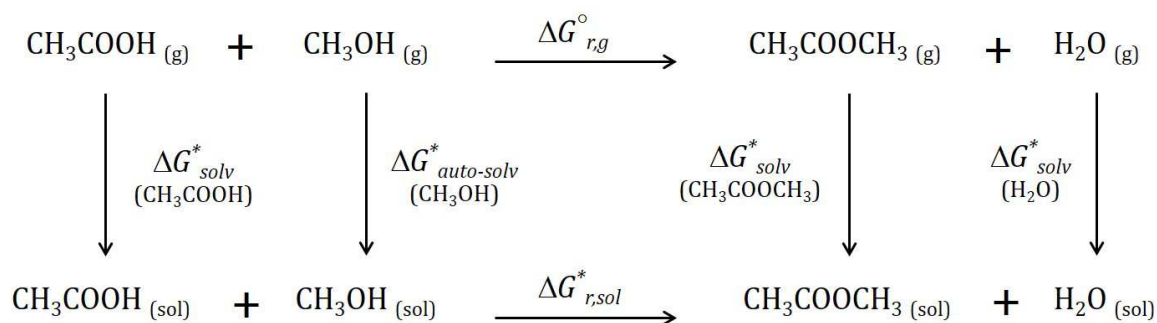


Figura 7.2. Ciclo termodinâmico da reação de esterificação do ácido acético.

Portanto, de acordo com o ciclo, o cálculo da energia livre de Gibbs da reação em solução ($\Delta G_{r,\text{sol}}^*$) é descrito pela Equação 7.2,

$$\Delta G_{r,sol}^* = \Delta G_{solv(CH_3COOCH_3)}^* + \Delta G_{solv(H_2O)}^* - \Delta G_{solv(CH_3COOH)}^* - \Delta G_{auto-solv(CH_3OH)}^* + \Delta G_{r,G}^{\circ} + \Delta G_r^{\circ \rightarrow *}, \quad (7.2)$$

na qual ΔG_{solv}^* é a energia livre de solvatação de cada espécie, $\Delta G_{r,G}^{\circ}$ é a energia livre de Gibbs da reação em fase gasosa e $\Delta G_r^{\circ \rightarrow *}$ corresponde a correção associada à mudança de estado-padrão de 1 atm para 1 M. Para o estado-padrão em solução (símbolo *) utiliza-se usualmente a definição que considera a solvatação como a transferência do soluto no estado de gás ideal de para o estado em solução, ambos em concentração de 1 M (BEN-NAIM, 1978), dada pela Equação 7.3:

$$\Delta G_r^{\circ \rightarrow *} = RT \ln(24,46) \quad ; \quad (7.3)$$

onde o termo $RT \ln(24,46)$ contabiliza a mudança do estado de referência do gás ideal de um estado padrão a 1 atm para um gás na concentração de 1 mol L⁻¹ (= 24,46 atm). No entanto, para reações em que não há variação no número de mols, o termo $\Delta G_r^{\circ \rightarrow *}$ é igual a zero.

Enquanto que os valores de ΔG_{solv}^* do ácido acético, acetato de metila e água foram calculados computacionalmente (Item 7.2.4), a energia livre de auto-solvatação do metanol, $\Delta G_{auto-solv}^*$, foi calculada a partir de dados experimentais de pressão de vapor do metanol em equilíbrio com o líquido puro, conforme a Equação 7.4 (WINGET, G.D., *et al.*, 2000),

$$\Delta G_{auto-solv}^* = -2,303RT \log \left(\frac{M_{liq}/M^{\circ}}{P_{vap}/P^{\circ}} \right) \quad , \quad (7.4)$$

onde $M_{liq} = \rho/MM = 24,69$ mol L⁻¹ é a molaridade do metanol enquanto soluto em seu próprio líquido puro, ρ é a densidade do líquido ($\rho = 791$ g L⁻¹) e $MM = 32,04$ é a massa molar; $M^{\circ} = 1$ mol L⁻¹ é a molaridade do estado padrão da solução; $P_{vap} = 0,166$ atm (WINGET, G.D., *et al.*, 2000), é o valor experimental da pressão de vapor em equilíbrio com o líquido puro e P° é a pressão do gás ideal no estado padrão a 1 M ($P^{\circ} = 24,16$ atm). Colocando todos estes valores na Equação 7.4 a 298,15 K obtemos $\Delta G_{auto-solv}^* = -4,86$ kcal mol⁻¹.

7.2.2. Equilíbrio químico da reação

A constante de equilíbrio químico da reação foi obtida a partir da energia livre de Gibbs da reação em solução ($\Delta G_{r,sol}^\circ$) para a faixa de temperatura comum desta reação, que vai de 298,15 a 348,15 K, conforme a Equação 7.5,

$$\ln K(T) = \frac{-\Delta G_{r,sol}^*(T)}{RT} \quad ; \quad (7.5)$$

os valores de $\Delta G_{r,sol}^\circ(T)$ foram obtidos pela Equação 7.2, cujo termo $\Delta G_{r,g}^\circ$ foi avaliado em cada temperatura foi avaliado a partir de dados experimentais de entalpia padrão de formação, entropia padrão e capacidade calorífica, todos em fase gasosa. A Tabela 7.1 apresenta um sumário dos dados utilizados das moléculas da reação de esterificação do ácido acético para o cálculo de $\Delta G_{r,g}^\circ$.

Tabela 7.1. Valores experimentais na fase gasosa de entalpia de formação e entropia à 298,15 K e de capacidade calorífica a pressão constante.

Molécula	$\Delta H_{f,g}^\circ$ (kcal mol ⁻¹)	S_g° (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	$C_{p,g}/R = A + BT + CT^2 + DT^3$			
			A	B	C	D
Ácido acético	-103,20 ^a	67,60 ^a	3,1301 ^a	1,658x10 ⁻²	5,322x10 ⁻⁷	-2,930x10 ⁻⁹
Metanol	-48,00 ^a	57,29 ^b	2,9839 ^a	1,018x10 ⁻²	-2,859x10 ⁻⁶	2,440x10 ⁻¹⁰
Metil acetato	-98,00 ^a	76,43 ^b	4,0802 ^a	2,294x10 ⁻²	-2,367x10 ⁻⁶	-2,501x10 ⁻⁹
Água	-57,80 ^a	45,13 ^a	3,8619 ^b	2,296x10 ⁻⁴	1,293x10 ⁻⁶	-4,273x10 ⁻¹⁰

^a NIST database (LINSTROM e MALLARD, 2016)

^b DIPPR database (ROWLEY, WILDING, *et al.*, 2003)

7.2.3. Detalhes computacionais

Os valores de ΔG_{sol}^* foram determinados inicialmente pelos métodos M06-2X (ZHAO e TRUHLAR, 2008) e B3LYP (BECKE, 1988; LEE, YANG e PARR, 1988), com *basis set* cc-pVTZ. O modelo de solvatação implícita SMD (MARENICH, CRAMER e TRUHLAR, 2009) foi usado para o cálculo das energias de solvatação. Alguns testes preliminares foram realizados usando-se a água como solvente, devido a disponibilidade de dados experimentais de ΔG_{sol}^* do ácido acético em solução aquosa. Nestes testes, foram adicionadas uma ou duas moléculas

de água como solvente explícito ao redor do soluto (ácido acético), em conjunto com o modelo de solvatação SMD, para averiguar se os efeitos das interações soluto-solvente são melhor contabilizados. Foram testadas também algumas conformações, nas quais variou-se a posição das moléculas de água, a fim de identificar-se a conformação mais estável.

7.3. Resultados e discussões

7.3.1. Análise preliminar

Os resultados dos testes preliminares de solvatação do ácido acético em água são apresentados na Tabela 7.2, nos quais foram utilizados os métodos B3LYP e M06-2X, com *basis set* cc-pVTZ. Os valores das energias de solvatação calculadas ($\Delta G^*_{solv(calc)}$) foram comparados aos dados experimentais ($\Delta G^*_{solv(exp)}$).

Tabela 7.2. Energia livre de solvatação (ΔG^*_{solv}) do ácido acético e metil acetato em água à 298,15 K: erro absoluto calculado em relação aos valores experimentais.

Molécula	$\Delta G^*_{solv(exp)}$ (kcal mol ⁻¹) ^a	Erro ($\Delta G^*_{solv(exp)} - \Delta G^*_{solv(calc)}$) (kcal mol ⁻¹)	
		B3LYP/cc-pVTZ	M06-2X/cc-pVTZ
Ácido Acético	-6,35	-1,00	0,63
Metil Acetato	-3,54	-0,17	0,12

^a (WANG, WANG, *et al.*, 2001)

Nota-se que o modelo M06-2X/cc-pVTZ obteve, em média, o menor desvio, e devido a isto o mesmo modelo foi utilizado para se calcular as energias de solvatação em metanol.

Em seguida foi testada a adição de moléculas de água ao modelo, de forma a tratar explicitamente o solvente na região próxima em que dá a interação soluto-solvente. Adicionou-se uma molécula de água ($n = 1$) e duas moléculas de água ($n = 2$) próximas à molécula de ácido acético, e averiguou-se as energias de solvatação. Na Figura 7.3 são mostradas as conformações testadas e as diferenças de energia entre elas:

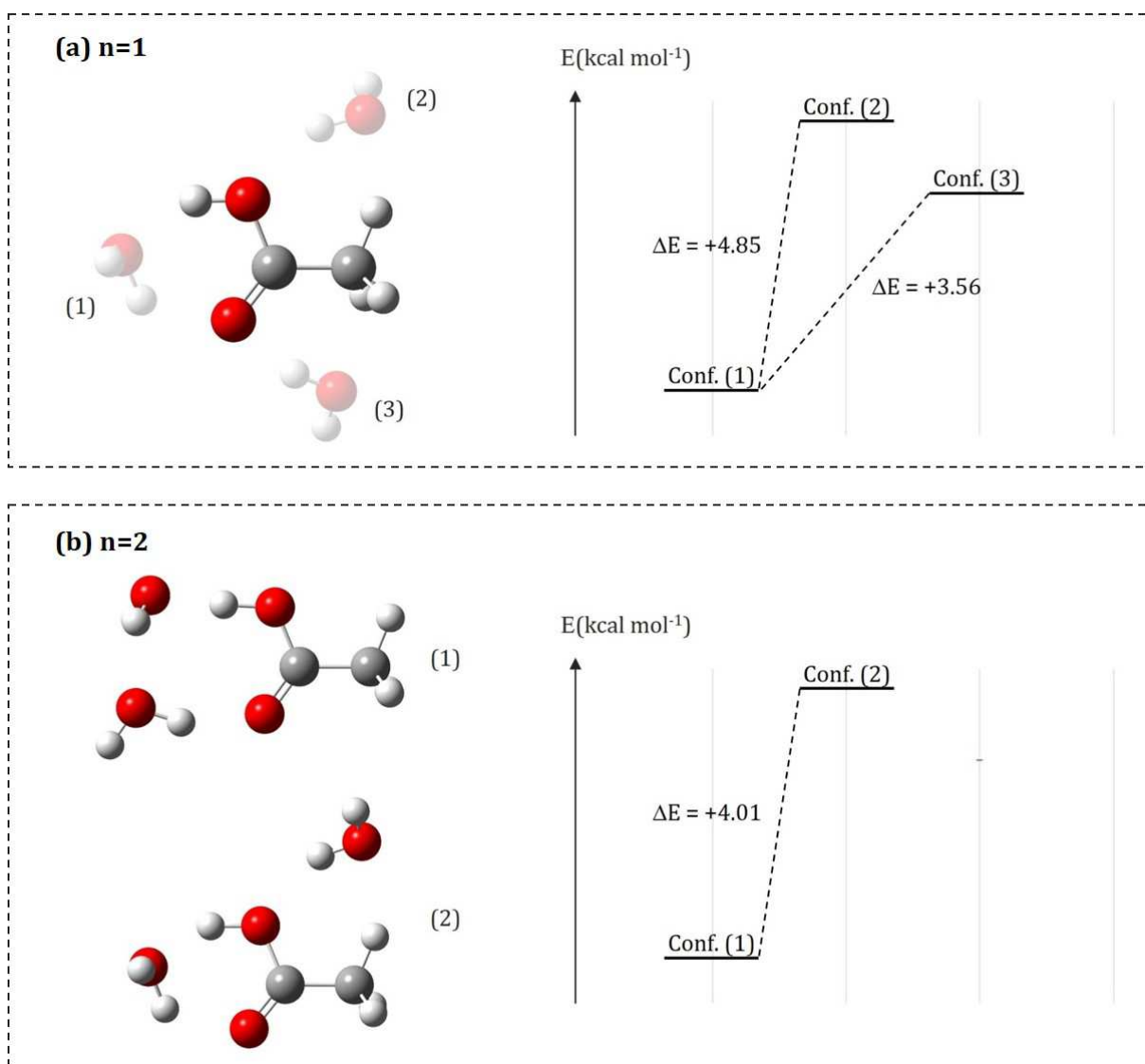


Figura 7.3. Diferentes conformações referentes a posição da molécula de água (solvente explícito) em torno do ácido acético (soluto) para (a) $n=1$ (uma molécula de solvente nas posições 1, 2 ou 3) e (b) $n=2$ (duas moléculas de solvente nas posições 1 e 2).

Vemos que, para $n = 1$, a posição da molécula de água que leva a menor energia, ou seja, a conformação mais estável, é a Conformação 1, com diferenças significativas entre as outras conformações (4,85 e 3,56 kcal mol^{-1}); para $n = 2$, a Conformação 1 também é a mais estável e com diferença de 4,01 kcal mol^{-1} para a outra conformação testada. Desta forma, foram calculadas as energias de solvatação (ΔG_{solv}^*) destas duas melhores conformações, pelo modelo M06-2X/cc-pVTZ. Os resultados são listados na Tabela 7.3.

Tabela 7.3. Comparação entre a energia de solvatação (ΔG^*_{solv}) do ácido acético sem solvente explícito ($n = 0$), com uma molécula de água como solvente explícito ($n = 1$) e com duas moléculas de água como solvente explícito ($n = 2$).

	Ácido acético ($n = 0$)	Ácido acético + 1 H ₂ O ($n = 1$)	Ácido acético + 2 H ₂ O ($n = 2$)
ΔG^*_{solv} (kcal mol ⁻¹)	-6,98	-9,43	-11,24

Por estes resultados da Tabela 7.3 notamos que a adição das moléculas de água, para o tratamento explícito dos efeitos de solvatação, não melhorou a estimativa da energia livre de solvatação, cujo valor experimental é de -6,35 kcal mol⁻¹. Para a molécula de ácido acético, portanto, o tratamento implícito do modelo SMD é suficiente, enquanto que as estimativas com moléculas de água explícitas superestimaram o valor da energia de solvatação. Isto confirma a informação de outros autores, que afirmam que a adição de moléculas de solvente explícitas são indicadas para o caso de solvatação de espécies iônicas. No caso da molécula neutra do ácido acético, o modelo SMD (implícito) por si só provê boas estimativas (KELLY, CRAMER e TRUHLAR, 2005; SUTTON, FRANKS e SILVA, 2012).

7.3.2. Reação de esterificação do ácido acético em solução

Na Tabela 7.4 são apresentados os valores de $\Delta G^o_{r,g}$, calculados a partir dos dados da Tabela 7.1, assim como os valores de ΔG^*_{solv} de cada componente da reação de esterificação do ácido acético, calculados pelo método M06-2X/cc-pVTZ, e também os valores de $\Delta G^*_{r,sol}$, todos na faixa de temperatura de 298,15 K a 348,15 K.

Tabela 7.4. Valores de energia livre de Gibbs da reação e energia livre de Gibbs de solvatação dos componentes da reação de esterificação do ácido acético entre as temperaturas de 298,15 a 348,15 K.

T (K)	$\Delta G_{r,g}^o$ (kcal mol ⁻¹)	ΔG_{solv}^* (kcal mol ⁻¹)				$\Delta G_{r,sol}^*$ (kcal mol ⁻¹)
		A. acético	Metanol	M. acetato	Água	
298,15	-3,61	-7,42	-4,86	-4,94	-7,89	-4,16
303,15	-3,25	-7,76	-4,94	-5,31	-8,12	-3,97
308,15	-2,88	-8,11	-5,02	-5,68	-8,34	-3,77
313,15	-2,49	-8,46	-5,10	-6,05	-8,57	-3,55
318,15	-2,09	-8,81	-5,18	-6,42	-8,80	-3,31
323,15	-1,66	-9,16	-5,27	-6,79	-9,03	-3,06
328,15	-1,22	-9,51	-5,35	-7,17	-9,25	-2,78
333,15	-0,75	-9,86	-5,43	-7,54	-9,48	-2,49
338,15	-0,27	-10,21	-5,51	-7,92	-9,71	-2,18
343,15	0,24	-10,57	-5,59	-8,30	-9,95	-1,85
348,15	0,76	-10,92	-5,67	-8,68	-10,18	-1,50

Vemos que a 298,15 K o valor de $\Delta G_{r,sol}^*$ é igual a -4,16 kcal mol⁻¹; caso os componentes da reação fossem considerados em fase líquida e a energia livre de Gibbs da reação fosse calculada pela Equação 7.1, teríamos o valor de $\Delta G_{r,L}^o$ igual a -2,82 kcal mol⁻¹ (que pode ser verificado a partir de dados de formação experimentais na fase líquida do banco de dados NIST (LINSTROM e MALLARD, 2016)). Disso conclui-se que a reação ocorrendo em solução, ou mais especificamente, do soluto reagindo com o solvente em excesso, é mais espontânea do que a reação ocorrendo em fase líquida.

Na Figura 7.4 temos o gráfico da constante de equilíbrio da reação em função da temperatura, cujos pontos foram obtidos pela Equação 7.5 e ajustados em uma reta, com boa correlação R², donde se verifica a relação com a forma linear da equação de Van't Hoff. Esta reta foi comparada com a reta obtida pela correlação empírica de Song et al (SONG, VENIMADHAVAN, *et al.*, 1998) através de dados cinéticos da reação.

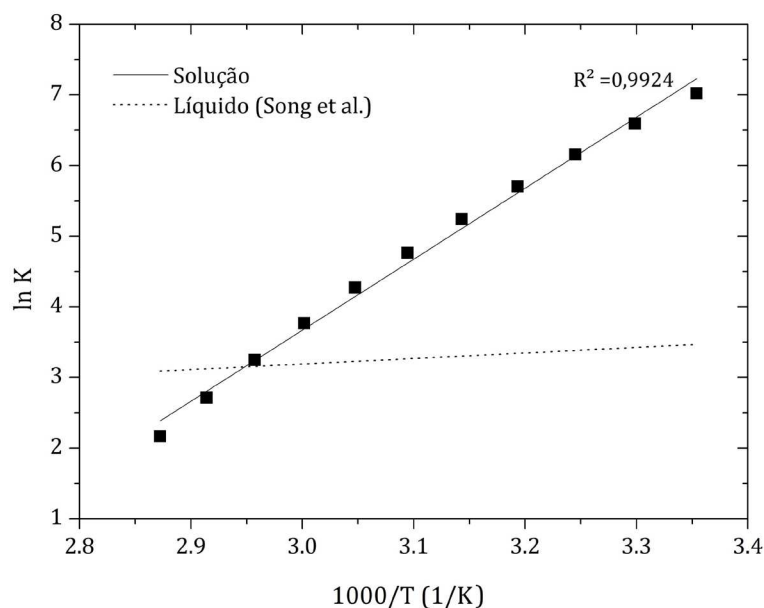


Figura 7.4. Constante de equilíbrio da reação de esterificação do ácido acético em solução e em fase líquida em função da temperatura.

Nota-se na Figura 7.4 que a inclinação das retas é diferente. A reta oriunda da correlação de Song et al. tem inclinação menor, o que indica, de acordo com a equação de Van't Hoff, uma menor entalpia da reação. Já a reta obtida por este trabalho mostra que o equilíbrio reação é mais sensível ao aumento da temperatura. A diferença entre as duas retas pode ser explicada pela própria diferença entre a definição das reações, como explicado no Item 7.2.1. Os dados de equilíbrio da correlação empírica de Song et al. foram obtidos a partir de dados cinéticos da reação, que foi conduzida em quantidade estequiométrica, caracterizando assim uma situação diferente da simulada neste trabalho, que considera a reação ocorrendo em excesso de metanol. Sabe-se também que, considerando meios reacionais diferentes, a constante dielétrica do meio reacional varia de acordo com a concentração do solvente, alterando assim as propriedades termodinâmicas (entalpia, entropia e energia livre de Gibbs) da reação (SWAMI, BHUSHANAVATHI, *et al.*, 2012; KIM, CRAMER e TRUHLAR, 2009), e, portanto, alterando também o equilíbrio químico. Espera-se, portanto, que o equilíbrio da reação em excesso de metanol esteja deslocado em relação a reação em quantidade estequiométrica, ou melhor dizendo, que os valores da constante de equilíbrio sejam de fato diferentes. De forma geral, se observa que a reação é desfavorecida com o aumento da temperatura. Este comportamento também é observado em outro trabalho (POPKEN, GOTZE e GMEHLING, 2000). Sendo assim, podemos sugerir que a reação seja promovida à temperatura ambiente, uma vez que seu aumento não deslocará o equilíbrio da reação no sentido da formação do éster.

7.3.3. Reação de esterificação do ácido oleico em solução

A metodologia aplicada previamente à reação de esterificação do ácido acético foi também empregada à reação de esterificação do ácido oleico em solução. Assim como na Tabela 7.4, os valores de energia livre de solvatação desta reação são apresentados na Tabela 7.5. Para se calcular os valores de $\Delta G^{\circ}_{r,g}$ na faixa de temperaturas de 298,15 a 348,15 K, foram utilizadas as equações de $C_{p,g}$ do ácido oleico e do oleato de metila de Silva et al. (SILVA, HORI e REIS, 2015), conforme estipuladas no Capítulo 5, na Tabela 5.2.

Tabela 7.5. Valores de energia livre de Gibbs da reação e energia livre de Gibbs de solvatação dos componentes da reação de esterificação do ácido oleico entre as temperaturas de 298,15 a 348,15 K.

T (K)	$\Delta G^{\circ}_{r,g}$ (kcal mol ⁻¹)	ΔG°_{solv} (kcal mol ⁻¹)				$\Delta G^{\circ}_{r,sol}$ (kcal mol ⁻¹)
		A. oleico	Metanol	M. oleato	Água	
298,15	7,10	-16,31	-4,86	-14,08	-7,89	6,30
303,15	7,11	-17,21	-4,94	-15,05	-8,12	6,10
308,15	7,11	-18,12	-5,02	-16,02	-8,34	5,89
313,15	7,11	-19,04	-5,10	-17,00	-8,57	5,69
318,15	7,11	-19,97	-5,18	-17,99	-8,80	5,47
323,15	7,10	-20,90	-5,27	-18,99	-9,03	5,26
328,15	7,09	-21,85	-5,35	-20,00	-9,25	5,03
333,15	7,08	-22,80	-5,43	-21,02	-9,48	4,81
338,15	7,06	-23,75	-5,51	-22,04	-9,71	4,57
343,15	7,04	-24,72	-5,59	-23,07	-9,95	4,34
348,15	7,02	-25,69	-5,67	-24,11	-10,18	4,10

A constante de equilíbrio químico da reação de esterificação do ácido oleico em solução foi então calculada nesta faixa de temperatura, e comparada com a reta obtida em Silva et al. (SILVA, HORI e REIS, 2015) para a reação de esterificação do ácido oleico em metanol em fase líquida, conforme mostrado na Figura 7.5.

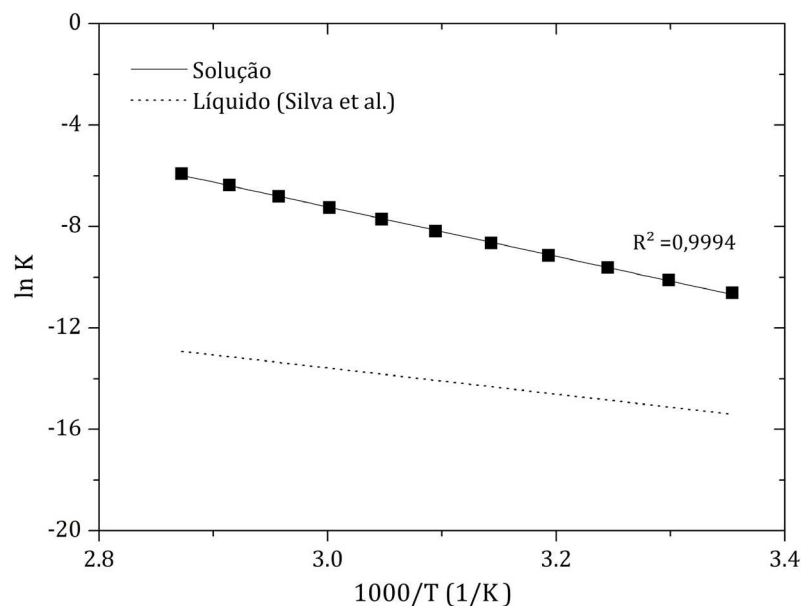


Figura 7.5. Constante de equilíbrio da reação de esterificação do ácido oleico em solução e em fase líquida em função da temperatura.

Como ocorre na reação considerada em fase líquida em proporção estequiométrica, a constante de equilíbrio da reação em solução com excesso de metanol aumenta com o aumento da temperatura, porém ainda com valores negativos da constante de equilíbrio na faixa de temperatura considerada, o que implica em baixa concentração de produtos (ésteres) formados. A reação em solução, como esperado, tem valores maiores de constante de equilíbrio, e, portanto, é mais favorável em relação a reação em fase líquida. Isto indica que a reação deva ser mesmo conduzida em excesso de metanol, para deslocar o equilíbrio da reação no sentido da formação de ésteres.

7.4. Conclusão

Os testes preliminares de solvatação em solução aquosa mostraram que o método SMD junto com um modelo de nível de teoria moderado (M06-2X/cc-pVTZ) produz previsões satisfatórias de ΔG^*_{solv} , e que podem ser estendidas para outros solventes como o metanol, que também é contemplado pelo método SMD. Os resultados obtidos das energias de Gibbs da reação em solução parecem ser confiáveis, já que apresentam o mesmo comportamento ao reportado em outros trabalhos, no que diz respeito à dependência com a temperatura. Contudo, a aplicação do modelo proposto mostrou que a reação de esterificação do ácido acético é mais

sensível a temperatura do que os resultados apresentados pela literatura. Observou-se que a reação não é favorecida com o aumento da temperatura, e que as constantes de equilíbrio comparativamente maiores no caso da reação em excesso de metanol indicam que o equilíbrio da reação é mais deslocado “para a direita”, como esperado. Em contrapartida, aplicando-se a mesma metodologia de análise da esterificação do ácido acético em solução para a esterificação do ácido oleico, verificou-se que esta reação é pouco favorável ao aumento da temperatura, e que a condição da reação em solução favorece o equilíbrio da reação para a formação dos produtos.

Em resumo, a metodologia aplicada no que se refere a diferenciação das condições de reação (fase líquida ou em solução) é de fato relevante, o que se mostrou pela diferença dos valores das constantes de equilíbrio em ambas as condições, diferença que é coerente com o comportamento esperado. Além disso, os métodos computacionais utilizados mostraram ser ferramentas interessantes e de boa confiabilidade para a estimativa de propriedades termodinâmicas em solução.

7.5. Referências

- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. **Phys. Rev. A**, v. 38, p. 3098–3100, 1988.
- BEN-NAIM, A. Standard thermodynamics of transfer. Uses and misuses. **J. Phys. Chem.**, v. 82, p. 792–803, 1978.
- BRYANTSEV, V. S.; DIALLO, M. S.; GODDARD, W. A. Calculation of Solvation Free Energies of Charged Solutes Using Mixed Cluster/Continuum Models. **J. Phys. Chem. B**, v. 112, p. 9709–9719, 2008.
- CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**. 2^a. ed. Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- HO, J.; ERTEM, M. Z. Calculating Free Energy Changes in Continuum Solvation Models. **J. Phys. Chem. B**, v. 120, p. 1319–1329, 2016.

KELLY, C. P.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. SM6: A density functional theory continuum solvation model for calculating aqueous solvation free energies of neutrals, ions, and solute-water clusters. **J. Chem. Theory. Comput.**, v. 1(6), p. 1133-1152., 2005.

LEE, C. T.; YANG, W. T.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation energy formula into a functional of the electron-density. **Phys. Rev. B**, v. 37, p. 785-789, 1988.

LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. NIST Chemistry WebBook. **NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899**. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov>>. Acesso em: 2016.

MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. **J. Phys. Chem. B**, v. 113, p. 6378-6396, 2009.

POPKEN, T.; GOTZE, L.; GMEHLING, J. Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 39, p. 2601-2611, 2000.

ROWLEY, R. L. et al. Eds. **Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: DIPPR**. [S.l.]: Taylor & Francis: London, 2003.

SONG, W. et al. Measurement of Residue Curve Maps and Heterogeneous Kinetics in Methyl Acetate Synthesis. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 37, p. 1917-1928, 1998.

SUTTON, C. R. C.; FRANKS, V. G.; SILVA, G. First Principles pKa Calculations on Carboxylic Acids Using the SMD Solvation Model: Effect of Thermodynamic Cycle, Model Chemistry, and Explicit Solvent Molecules. **J. Phys. Chem. B**, v. 116, p. 11999-12006, 2012.

WANG, J. et al. Solvation Model Based on Weighted Solvent. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, p. 5055-5067, 2001.

WINGET, P. et al. Prediction of Vapor Pressures from Self-Solvation Free Energies Calculated by the SM5 Series of Universal Solvation Models. **J. Phys. Chem. B**, v. 104, p. 4726-4734, 2000.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, G. D. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. **Theor. Chem. Acc.**, v. 120, p. 215-241, 2008.

CAPÍTULO 8

CONSIDERAÇÕES FINAIS

8.1. Conclusões gerais

No capítulo 4 foi desenvolvida uma correção empírica de entalpias de formação em fase gasosa, que conseguiu reduzir o erro absoluto médio do método B3LYP de 29,27 kcal mol⁻¹ para 1,26 kcal mol⁻¹ para o conjunto de moléculas considerado. No capítulo 5 foram usadas estas correções para se calcular as propriedades e o equilíbrio das reações de esterificação do ácido oleico com diferentes álcoois, concluindo que o metanol é o melhor álcool para se conduzir a reação, mas, contudo, a reação não é espontânea, mesmo com o aumento da temperatura, e o equilíbrio das reações exigem condições adicionais como o uso de álcool em excesso, catalisadores ou mistura vigorosa. No capítulo 6, uma nova metodologia para correção de entalpias de formação, baseada em redes neurais, foi aplicada no intuito de melhorar ainda mais as estimativas dadas pelo capítulo 4. Esta correção por rede neural conseguiu reduzir o erro absoluto médio do método B3LYP de 30,18 para 0,68 kcal mol⁻¹, quase a metade do método anterior. Foram calculadas as entalpias em fase líquida utilizando ambos os métodos de correção, e verificou-se que a correção por redes neurais obteve melhor desempenho, principalmente em moléculas que estavam fora do intervalo de aplicação destes métodos, como moléculas com 20 carbonos ou mais, ou com 3 ligações duplas. Por fim, no capítulo 7, é feito um estudo da reação de esterificação do ácido acético em solução, obtendo-se resultados satisfatórios de energias de solvatação e o comportamento do equilíbrio da reação similar ao da fase líquida; acredita-se, porém, que o modelo de solvatação SMD descreva o equilíbrio da reação de forma mais realista, uma vez que as reações de esterificação para produção do biodiesel, em geral, ocorrem em excesso de álcool.

De forma geral, as simulações computacionais, com o auxílio de metodologias empíricas, forneceram boas estimativas das propriedades termodinâmicas pretendidas para o estudo das reações de esterificação de ácidos graxos. Este sistema químico escolhido é particularmente trabalhoso no que concerne ao seu custo computacional. Este fator limitante impede que sejam usados os métodos *ab initio* mais robustos, como os que são utilizados pelos métodos compostos. As expectativas futuras para se trabalhar computacionalmente com grandes moléculas e sistemas químicos complexos são basicamente duas: o desenvolvimento

de novas teorias e técnicas que não exijam tantos recursos computacionais, ou o crescimento dos recursos computacionais avançados, hoje disponíveis apenas a usuários de grandes unidades de processamento e supercomputadores. Atualmente já há novas tecnologias, como a de processamento paralelo CUDA (*Compute Unified Device Architecture*), que se utilizam de unidades de processamento gráfico (GPUs) para auxiliar o processamento principal do computador, e cujo custo é mais acessível que os processadores convencionais. Ainda assim, o custo é elevado para usuários comuns, e muitos cálculos de alta precisão não são possíveis mesmo com o auxílio de tal tecnologia.

Além do fator limitante do custo computacional, há uma outra limitação a qual este trabalho se deparou: a ausência de dados experimentais dos sistemas químicos estudados, ou, mais especificamente, das moléculas de ácidos graxos e ésteres. Sem estes dados experimentais, a comparação dos resultados obtidos computacionalmente, principalmente em fase líquida, fica bastante comprometida. Há também a ausência de estudos similares aos nossos na literatura; as reações de esterificação raramente são estudadas do ponto de vista termoquímico e termodinâmico. Neste sentido, esperamos, com este trabalho, contribuir para novas pesquisas, tanto no que diz respeito ao sistema químico em si, quanto a novas abordagens e novas técnicas de cálculo das energias das moléculas e das reações de forma precisa.

8.2. Sugestões para trabalhos futuros

Para a continuação deste trabalho, sugerimos o cálculo das energias das moléculas utilizando-se métodos de alto nível de correlação eletrônica, como a maioria dos métodos compostos ou métodos que utilizam pseudo-potenciais (como o aplicado no capítulo 4) para confrontar com os resultados obtidos neste trabalho. Além disso, sugerimos que se faça um aprofundamento na abordagem das energias de solvatação, aplicando-se novos modelos para reações em solução. Esta abordagem pode ser confrontada com outras abordagens de simulação de meios solvatados, como as teorias da dinâmica molecular ou de Monte Carlo.

APÊNDICE A

Método de mínimos quadrados

A1. Equação paramétrica

O método de mínimos quadrados foi empregado para minimizar o somatório do quadrado do erro (ε) entre os valores de entalpia de formação experimentais e calculados de cada espécie i , para as n espécies do conjunto, conforme a Equação A1. Então, as primeiras derivadas de ε com relação aos parâmetros A, B, C e D foram igualadas a zero (Equações A2), formando um sistema de quatro equações que foram solucionadas simultaneamente para obter os valores dos quatro parâmetros:

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^n [\Delta H_{f,G(exp)}^o(i) - \Delta H_{f,G(B3LYP)}^o(i) - A - n_1 B(i) - n_2 C(i) - n_3 D(i)]^2 \quad (A1)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial A} = 0 \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial B} = 0 \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial C} = 0 \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial D} = 0 \quad (A2)$$

Exemplo: Equação A1 para a molécula de ácido linoleico;

(Conjunto I de descritores físicos: $n_1 = 18$ carbonos; $n_2 = 32$ hidrogênios, $n_3 = 2$ ligações duplas)

$$\varepsilon = -2[-60,48 - A - 18B - 32C - 2D]$$

A2. Algoritmo para os ácidos (linguagem Maple)

>

```

E1 := (-8.03 - A - B - (2·C))2;
E2 := (-10.81 - A - (2·B) - (4·C))2;
E3 := (-13.04 - A - (3·B) - (6·C))2;
E4 := (-17.11 - A - (4·B) - (8·C))2;
E5 := (-18.84 - A - (5·B) - (10·C))2;
E6 := (-21.84 - A - (6·B) - (12·C))2;
E7 := (-25.73 - A - (7·B) - (14·C))2;
E8 := (-28.55 - A - (8·B) - (16·C))2;
E9 := (-31.74 - A - (9·B) - (18·C))2;
E10 := (-33.88 - A - (10·B) - (20·C))2;
E11 := (-36.83 - A - (11·B) - (22·C))2;
E12 := (-40.99 - A - (12·B) - (24·C))2;
E13 := (-20.06 - A - (3·B) - (4·C) - D)2;
E14 := (-71.04 - A - (18·B) - (34·C) - D)2;
E15 := (-60.48 - A - (18·B) - (32·C) - (2·D))2;

```

```

E1 := (-8.03 - A - B - 2 C)2
E2 := (-10.81 - A - 2 B - 4 C)2
E3 := (-13.04 - A - 3 B - 6 C)2
E4 := (-17.11 - A - 4 B - 8 C)2
E5 := (-18.84 - A - 5 B - 10 C)2
E6 := (-21.84 - A - 6 B - 12 C)2
E7 := (-25.73 - A - 7 B - 14 C)2
E8 := (-28.55 - A - 8 B - 16 C)2
E9 := (-31.74 - A - 9 B - 18 C)2
E10 := (-33.88 - A - 10 B - 20 C)2
E11 := (-36.83 - A - 11 B - 22 C)2
E12 := (-40.99 - A - 12 B - 24 C)2
E13 := (-20.06 - A - 3 B - 4 C - D)2
E14 := (-71.04 - A - 18 B - 34 C - D)2
E15 := (-60.48 - A - 18 B - 32 C - 2 D)2

```

>

```

Et := E1 + E2 + E3 + E4 + E5 + E6 + E7 + E8 + E9 + E10
      + E11 + E12 + E13 + E14 + E15;

```

$$Et := (-8.03 - A - B - 2C)^2 + (-10.81 - A - 2B - 4C)^2 + (-13.04 - A - 3B - 6C)^2 + (-17.11 - A - 4B - 8C)^2 + (-18.84 - A - 5B - 10C)^2 + (-21.84 - A - 6B - 12C)^2 + (-25.73 - A - 7B - 14C)^2 + (-28.55 - A - 8B - 16C)^2 + (-31.74 - A - 9B - 18C)^2 + (-33.88 - A - 10B - 20C)^2 + (-36.83 - A - 11B - 22C)^2 + (-40.99 - A - 12B - 24C)^2 + (-20.06 - A - 3B - 4C - D)^2 + (-71.04 - A - 18B - 34C - D)^2 + (-60.48 - A - 18B - 32C - 2D)^2$$

> $S := \text{simplify}(Et);$

$$S := 877.9400000A + 9439.940000B + 18031.64000C + 424.1200000D + 15.A^2 + 234.AB + 452.AC + 1307.B^2 + 5000.BC + 4796.C^2 + 17252.02390 + 8.AD + 114.BD + 204.CD + 6.D^2$$

> $dA := \text{diff}(S, A);$
 $dB := \text{diff}(S, B);$
 $dC := \text{diff}(S, C);$
 $dD := \text{diff}(S, D);$

$$dA := 877.9400000 + 30.A + 234.B + 452.C + 8.D$$

$$dB := 9439.940000 + 234.A + 2614.B + 5000.C + 114.D$$

$$dC := 18031.64000 + 452.A + 5000.B + 9592.C + 204.D$$

$$dD := 424.1200000 + 8.A + 114.B + 204.C + 12.D$$

> $eqA := dA = 0; eqB := dB = 0; eqC := dC = 0; eqD := dD = 0;$

$$eqA := 877.9400000 + 30.A + 234.B + 452.C + 8.D = 0$$

$$eqB := 9439.940000 + 234.A + 2614.B + 5000.C + 114.D = 0$$

$$eqC := 18031.64000 + 452.A + 5000.B + 9592.C + 204.D = 0$$

$$eqD := 424.1200000 + 8.A + 114.B + 204.C + 12.D = 0$$

> $\text{fsolve}(\{eqA, eqB, eqC, eqD\}, \{A, B, C, D\});$

$$\{A = -1.965307015, B = 1.422306235, C = -2.366793708, D = -10.43121150\}$$

APÊNDICE B

Algoritmo da rede neural artificial (linguagem R)

```
#Limpeza de memória;
#Load do pacote AMORE;
#Leitura do arquivo de dados
#-----
rm(list=ls());
library(AMORE);

setwd("D:/.../Neural Network");

DATA=read.table("DADOS2.txt",header=T);
#Armazenando tabela original
DATA.OLD=DATA;

#Definição da função MAE e RMSE
#-----
MAE <- function(y,x)
{
  Num=length(y)
  MAE=(1/Num)*(sum(abs(y-x)))
}

RMSE <- function(y,x)
{
  Num=length(y)
  RMSE=((1/Num)*(sum(((y-x)^2))))^0.5
}

#Normalização dos dados entre -1 e 1
#-----
Num=ncol(DATA);
for(i in 1:Num)
{
  DATA[,i]=2*(DATA[,i]-min(DATA[,i]))/(max(DATA[,i])-min(DATA[,i]))-1;
}

#Randomização dos dados
#-----
n.seed=25;
MAE.best=1e8;

for (i in 0:n.seed)
{
  cat("\n \n SEED NUMBER=",i,"\n");
  set.seed(i);
  Num=nrow(DATA);
  DATA=DATA[order(runif(Num)),];

  #Definindo Training set e Test set
  #-----
  Part=round(2/3*Num);
  Index1=1:Part;
  Index2=(-1)*Index1;

  TRAINING.SET=DATA[Index1,];
  TEST.SET=DATA[Index2,];

  TARGET.TRAIN=TRAINING.SET$Exp;
  TARGET.TEST=TEST.SET$Exp;

  #Eliminando coluna Exp (Target)
  TRAINING.SET=DATA[Index1,-8];
  TEST.SET=DATA[Index2,-8];

  #Redefinindo em valores não normalizados
  TARGET.TEST=(TARGET.TEST+1)*(max(DATA.OLD$Exp)- min(DATA.OLD$Exp))*(1/2)+min(DATA.OLD$Exp);
```

```

#Definição e treino da rede neural
#Número de neurons variando de 1 a 20
#-----
Neurons=20;

for (k in 1:Neurons)
{
  NET=newff(n.neurons=c(7,k,1),
            learning.rate.global=1e-2,
            momentum.global=0.5,
            error.criterium="LMLS",
            Stao=NA,
            hidden.layer="tansig",
            output.layer="purelin",
            method="ADAPTgdm");

  RESULT=train(NET,TRAINING.SET,TARGET.TRAIN,
               error.criterium="LMLS",
               report=FALSE,
               show.step=120,
               n.shows=120,
               Stao=NA,
               prob=NULL);

  y.test=sim(RESULT$net,TEST.SET);
  #Redefinindo as respostas em valores não normalizados
  y.test=(y.test+1)*(max(DATA.OLD$Exp)-min(DATA.OLD$Exp))*(1/2)+min(DATA.OLD$Exp);

  MAE.test=MAE(TARGET.TEST,y.test);
  print("----MAE----");
  cat("Neurons=",k," MAE(Test set)=",MAE.test,"\n");

  if(MAE.test < MAE.best)
  { Neuron.best=k;
    MAE.best=MAE.test;
    SEED.best=i;
    TRAINING.SET.best=TRAINING.SET;
    TEST.SET.best=TEST.SET;
    NET.best=RESULT; }
}

cat("\n \n MAE mínimo=",MAE.best," ... Numero de neurons otimo=",Neuron.best," ... Seed
otimo=",SEED.best,"\n");

RESULT=NET.best;

#Resultados da rede neural de menor MAE
#-----

y.train=sim(RESULT$net,TRAINING.SET);
y.test=sim(RESULT$net,TEST.SET);

TARGET.TRAIN=(TARGET.TRAIN+1)*(max(DATA.OLD$Exp)-min(DATA.OLD$Exp))*(1/2)+min(DATA.OLD$Exp);
y.train=(y.train+1)*(max(DATA.OLD$Exp)-min(DATA.OLD$Exp))*(1/2)+min(DATA.OLD$Exp);
y.test=(y.test+1)*(max(DATA.OLD$Exp)-min(DATA.OLD$Exp))*(1/2)+min(DATA.OLD$Exp);

MAE.train=MAE(TARGET.TRAIN,y.train);
MAE.test=MAE(TARGET.TEST,y.test);
RMSE.train=RMSE(TARGET.TRAIN,y.train);
RMSE.test=RMSE(TARGET.TEST,y.test);

cat(" MAE(Training set)=",MAE.train," ... MAE(Test set)=",MAE.test,"\n");
cat(" RMSE(Training set)=",RMSE.train," ... RMSE(Test set)=",RMSE.test,"\n");

#Plot do gráfico
#-----

plot(TARGET.TEST,y.test,ylim=c(-180,10),xlim=c(-180,10),pch=19);
points(TARGET.TRAIN,y.train,pch=4);
legend(-45,-150,c("test set","training set"), pch=c(19,4))

#simulação da rede com o validation set
#-----

VALID.SET=read.table("VALIDATION SET.txt",header=T);
VALID.SET=VALID.SET[,-1];

```

```

#normalização
Num=ncol(VALID.SET);
for(i in 1:Num)
{
  VALID.SET[,i]=2*(VALID.SET[,i]-min(DATA.OLD[,i]))/(max(DATA.OLD[,i])-min(DATA.OLD[,i]))-1;
}

#simulando a rede
y.valid=sim(RESULT$net,VALID.SET);
y.valid=(y.valid+1)*(max(DATA.OLD$Exp)-min(DATA.OLD$Exp))*(1/2)+min(DATA.OLD$Exp);

print("Validation set output")
print(y.valid);

#=====
#GARSON EFEITOS
#=====

Thor=matrix(0,nrow=Neuron.best,ncol=7);
Influences=matrix(0,nrow=1,ncol=7);

for (k in 1:Neuron.best)
{
  Thor[k,]=RESULT$net$neurons[[k]]$weights;
}

Odin=RESULT$net$neurons[[Neuron.best+1]]$weights;

print("Pesos camada oculta");
print(Thor);
print("Pesos camada de saída");
print(Odin);

#-----
w.input=Thor;
w.output=Odin;

w.input=abs(w.input);
w.output=abs(w.output);
w.output=t(w.output);

Soma3=0;

for(k in 1:7)
{
  Soma2=0;

  for(m in 1:Neuron.best)
  {
    Soma1=0;

    for (ki in 1:7)
    {
      Soma1=Soma1+w.input[m,ki];
    }
    Soma2=Soma2+w.input[m,k]/Soma1*w.output[m];
  }
  Soma3=Soma3+Soma2;
}

Denominador=Soma3;

for (j in 1:7)
{
  Soma2=0;

  for(m in 1:Neuron.best)
  {
    Soma1=0;

    for (k in 1:7)
    {
      Soma1=Soma1+w.input[m,k];
    }
    Soma2=Soma2+w.input[m,j]/Soma1*w.output[m];
  }
  Influences[j]=Soma2/Denominador*100;
}

#-----
Influences=matrix(Influences,ncol=7);
colnames(Influences)=colnames(DATA[, -8]);
print(Influences);

```