

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE FORMAÇÃO DE PROFESSORES
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
LICENCIATURA EM QUÍMICA

**ESTUDO *AB INITIO* DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DO
BIOCOMBUSTÍVEL PROVENIENTE DO ÓLEO DE SOJA**

CAJAZEIRAS-PB

2018

JOSÉ AGRIPINO DE ARAÚJO

**ESTUDO *AB INITIO* DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DO
BIOCOMBUSTÍVEL PROVENIENTE DO ÓLEO DE SOJA**

Monografia apresentada à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), como requisito básico para a conclusão do curso de Licenciatura em Química.

ORIENTADO: Prof. Dr. Carlos Davidson Pinheiro
COORIENTADOR Prof. Dr. Luciano Leal Morais Salles

CAJAZEIRAS-PB

2018

FOLHA DE APROVAÇÃO

JOSÉ AGRIPINO DE ARAÚJO

**ESTUDO *AB INITIO* DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DO BIOCOMBUSTÍVEL
PROVENIENTE DO ÓLEO DE SOJA**

Monografia apresentada à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), como requisito básico para a conclusão do curso de Licenciatura em Química.

Aprovada em: ____/03/2018

Examinadores:

Prof. Dr. Carlos Davidson Pinheiro - Orientador

Prof. Dr. Luciano Leal Moraes Salles - Coorientador

Prof. Dr. João Maria da Silva - Membro

Prof. Dr. Gilberto Fernandes Vieira - Membro

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação - (CIP)
Denize Santos Saraiva - Bibliotecária CRB/15-1096
Cajazeiras – Paraíba

A659e Araújo, José Agripino de.
Estudo ab initio dos principais componentes do biocombustível proveniente do óleo de soja / José Agripino de Araújo. - Cajazeiras, 2018.
29f.: il.
Bibliografia.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Davidson Pinheiro.
Coorientador: Prof. Dr. Luciano Leal Moraes Salles.
Monografia (Licenciatura em Química) UFCG/CFP, 2018.

1. Insaturação. 2. Biodiesel. 3. Moléculas dos ésteres metílicos. 4. Combustíveis fósseis. 5. Programa Gaussian 03 - estudo teórico. I. Pinheiro, Carlos Davidson. II. Salles, Luciano Leal Moraes. III. Universidade Federal de Campina Grande. IV. Centro de Formação de Professores. V. Título.

UFCG/CFP/BS

CDU - 543.632.57

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter conseguido um dos meus objetivos, segundo a minha avó Francisca Ernestina de Lima, e *in memoriam* ao meu avô Enoque Agripino de Lima, por estes me ajudarem nos momentos mais difíceis que passei durante curso.

Ao meu orientador, professor Dr. Carlos Davidson Pinheiro, por este ter ficado sempre a disposição para me auxiliar na concretização deste projeto.

Agradeço em especial a Professora Dra. Albaneide Fernandes Wanderley, por me auxiliar na conclusão do trabalho, e esclarecer pontos relevantes com relação ao estudo realizado.

Ao meu colega de classe, Eriklys Darlan, por me ajudar e estar sempre a disposição para discutirmos a respeito de muitos assuntos acadêmicos decorrente de todo curso.

RESUMO

O presente trabalho foi realizado utilizando o pacote computacional Gaussian 03, onde procurou-se mostrar algumas propriedades que envolvem as principais moléculas dos ésteres metílicos, derivados dos ácidos graxos presentes no óleo vegetal de soja. Foram analisados dados obtidos em relação a energia do sistema em kJ/mol, e cargas de Mulliken sobre os átomos que estão sendo analisados. Buscou-se expor a problemática dos combustíveis fósseis em decorrência dos impactos ambientais. Realizou-se, análises teóricas das moléculas dos ésteres resultantes da reação de transesterificação com metanol, usando o método *ab initio*, para os cálculos, destas foram utilizados três conjuntos de base: Sto-3g, 3-21g e 6-31g, mas os resultados foram colhidos apenas do 6-31g. Os resultados mostram em termos de análise conformacional, que a conformação mais estável é a conformação estrelada, e em termos de isomeria, a que prevalece nas estruturas é a E, em preferência a Z. Levando em consideração o aumento da cadeia carbônica, esta causa uma perturbação no Aldo C18:0, em relação ao C16:0. A análise das insaturações mostra uma mudança em alguns parâmetros da molécula. Concluiu-se assim, que o estudo teórico dos sistemas investigados, utilizando como ferramenta o programa Gaussian 03, satisfaz alguns parâmetros relevantes da química.

PALAVRAS-CHAVE: Estudo teórico; Biodiesel; Insaturações.

LISTA DE TABELAS

Tabela -1 Apresentação dos valores das cargas de Mulliken. Apenas para alguns dos átomos analisados dos sistemas investigados	21
Tabela -2 Energias dos sistemas investigados, utilizando os conjuntos de base sto-3g e 3-31	27
Tabela -3 Cargas de Mulliken obtidos com os conjuntos de base sto-3g para todos os sistemas investigados	27
Tabela-4 Cargas de Mulliken obtidos com os conjuntos de base 3-21g para todos os sistemas investigados	27

LISTA DE FIGURAS

Figura 01- Tri álcool.....	12
Figura 02- Triglicerídio	12
Figura 03- Reação de transesterificação	13
Figura 04- Visão frontal do C16:0	17
Figura 05- Visão frontal do C18:0	17
Figura 06- Visão frontal do C18:1	17
Figura 07- Visão frontal após a insaturação C18:1	17
Figura 08- Visão frontal do C18:2	18
Figura 09- Visão periférica do C18:2	18
Figura 10- Visão frontal do C18:3	18
Figura 11- Visão periférica do C18:3	18
Figura 12- Éster metílico, derivado do éster palmítico, contendo 16 átomos de Carbono e nenhuma insaturação. [Hexadecanoato de metila-C16:0]	19
Figura 13- Éster metílico, derivado do éster esteárico, contendo 18 átomos de carbono e nenhuma insaturação [Octadecanoato de metila-C18:0]	19
Figura 14- Éster metílico, derivado do éster oleico, contendo 18 átomos de Carbono e uma insaturação [(9E)-octadec-9,12-enoato de metila-C18:2]	19
Figura 15- Éster metílico, derivado do éster linoleico, contendo 18 átomos de Carbono e duas insaturação [(9E,12 E)-octadec-9,12-dienoato de metila-C18:2]	20
Figura 16- Éster metílico, derivado do éster linolênico, contendo 18 átomos de Carbono e três insaturação [(9E,12E,15E)-octadec-9,12,15-trienoato de metila-C18:2]	20
Figura 17- Gráfico de energia dos ésteres metílicos, em ordem de crescimento, usando o conjunto de base 6-31g	22
Figura 18- Ângulo provocado pela insaturação na molécula do C18:1	22

LISTA DE SIGLAS/ABREVIACÕES

C16:0 - Cadeia principal com 16 carbonos e nenhuma insaturação.

C18:0 - Cadeia principal com 18 carbonos e nenhuma insaturação.

C18:1 - Cadeia principal com 18 carbonos e uma insaturação.

C18:2 - Cadeia principal com 18 carbonos e duas insaturações.

C18:3 - Cadeia principal com 18 carbonos e três insaturações.

TOM – Teoria do orbital molecular.

SCF - Campo autoconsistente (Self Consistent Field).

A1 - Átomo um da molécula estudada.

A2- Átomo dois da molécula estudada.

A4- Átomo três da molécula estudada.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE SIGLAS/ABREVIACÕES	
1. INTRODUÇÃO	09
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1 PESQUISA DE NOVOS COMBUSTÍVEIS	11
2.2 ESTUDOS <i>AB INITIO</i>	14
2.3 CARGAS DE MULLIKEN	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
4.1 ANÁLISE DAS CARGAS DE MULLIKEN	20
4.2 ANÁLISE DA ENERGIA	21
5. CONCLUSÕES	23
6. REFERÊNCIAS	24
APÊNDICE I - Tabelas das cargas de Mulliken e energia dos conjuntos de base Sto-3g e 3-21g, que não foram utilizados nos resultados.	
ANEXO I - Comprovante de envio de trabalho.	

INTRODUÇÃO

As simulações computacionais têm sido uma ferramenta poderosa, e com crescente utilização para compreender alguns fenômenos moleculares e atômicos, motivos pelos quais justificam o grande avanço nesta área de pesquisa. Tais simulações possibilitam uma estreita ligação entre a teoria e a prática, de modo que estas não pretendem substituir uma pela outra, mas contribuir para o melhoramento de ambas, permitindo assim, a liberdade de fazer uma análise utilizando-se de modelos computacionais, para expor de forma teórica, o comportamento destas espécies.

Dentre os métodos mais utilizados nas pesquisas, se encontra o método *ab initio* (essa palavra deriva do latim, e significa primeiros princípios), que consiste em usar a química computacional, e a física quântica, para prever características fundamentais de átomos e moléculas. Os sistemas complexos de padrões moleculares e atômicos, trazem a necessidade de estudá-los de maneira mais apurada; para isso, podemos fazer o uso deste tipo de método, a fim de analisarmos princípios científicos básicos, que ainda não estão bem fundamentados pelas ciências.

Entre as várias áreas de pesquisa, onde as simulações científicas têm sido largamente utilizadas, insere-se, sem dúvida, as investigações das propriedades gerais de novas substâncias, ou processos artificiais de produção de novos materiais. Uma comparação apurada entre os resultados obtidos pelas simulações e os experimentais podem levar ao esclarecimento das interações microscópicas de átomos e moléculas. O uso de simulações pode projetar teoricamente as propriedades desejáveis de substâncias de interesse, e somente aquelas potencialmente promissoras para a pesquisa, podem vir a ser investigadas mais a fundo de forma experimental; isso faz com que, economize recursos humanos e financeiros.

Levando em consideração esta temática, e aliando-a com as problemáticas na atualidade, usaremos como princípio de pesquisa o biodiesel, que é um biocombustível derivado de fontes vegetais e/ou animais. O processo de síntese dar-se por meio, de uma reação de transesterificação, por se tratar de uma substituição de um grupo éster (ROOR^1), onde R e R^1 , são cadeias carbônicas, R^1 é substituído por R^2 formando assim (ROOR^2).

Tais combustíveis já são utilizados em pequenas percentagens no óleo diesel comum. Neste sentido os percentuais adicionados no óleo diesel podem, com o passar dos anos, vir a substituir, parcial ou integralmente o uso do diesel de petróleo, nos motores à combustão interna dos veículos e outros tipos de máquinas.

O biodiesel compõe, junto com o etanol, importantes alternativas para o segmento de biocombustíveis, por serem derivados de biomassa, matéria orgânica de origem vegetal ou animal, que pode ser utilizada para a produção de energia.

As necessidades de estudar esses biocombustíveis, têm levado cada vez mais a produção/elaboração de novas formas de conhecimento, e conseqüentemente, novas descobertas a respeito desses assuntos. Contudo, o estudo das moléculas formadoras do biocombustível do óleo de soja, que é o principal objetivo deste trabalho, pode ajudar no conhecimento energético, e características físico-químicas das moléculas que compõem o biodiesel. Com isso, podemos conhecer as características intrínsecas ao biodiesel proveniente desta oleaginosa.

Utilizou-se para o estudo, o software Gaussian 03, onde foi realizado o estudo teórico, usando cálculos quânticos para explicar melhor as principais características das moléculas dos ésteres metílicos, proveniente dos ésteres de ácidos graxos presentes no óleo da soja.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PESQUISA DE NOVOS COMBUSTÍVEIS

A procura de novas fontes de energia renovável tem sido desenvolvida, tanto no Brasil como no mundo, isso devido a futura escassez, e aos impactos ambientais causados pela queima dos combustíveis fósseis, como exemplo: o efeito estufa, chuvas ácidas, além de problemas causados para a saúde do ser humano, como afirma Guariero et. al. 2011: “[...] que a exposição às partículas culmina nas causas de mortes prematuras, asma crônica e aumento de internações hospitalares de crianças e pessoas idosas [...]”.

Dentre as alternativas de combustíveis renováveis, destacam-se os biocombustíveis e destes, o biodiesel, podendo ser obtido através de diversas matérias-primas, tanto vegetal como animal. Segundo o Ren21, 2017: “Os biocombustíveis líquidos continuam a representar uma grande maioria das contribuições de energia renováveis para o setor dos transportes. Em 2016, eles forneceram cerca de 4% do combustível mundial, utilizados em transporte rodoviário”.

Inicialmente, para contextualizar a situação mundial, a produção dos biocombustíveis no cenário global teve um aumento de 7% em 2013, sendo que o etanol teve um crescimento de 5%, e o biodiesel um crescimento estimado de 11%, representando assim um aumento de 87,2 bilhões e 26,3 bilhões de litros respectivamente. A América do Norte, foi a região com maior produção e consumo de etanol, seguido pela América Latina, contudo, a Europa foi o continente que produziu, e consumiu a maior parte do biodiesel mundial (REN21, 2014).

Afirma Castellanelle et. al. 2017: Que no Brasil muitas das fontes que têm maior potencial para a produção do biodiesel, estão sendo desperdiçadas e/ou possuem pouca divulgação de seu potencial, algumas destas fontes, podem contribuir de forma direta para o setor energético nacional e global, diminuindo consideravelmente os impactos ambientais, causados principalmente pela queima dos combustíveis derivados de petróleo. Essas novas alternativas de combustíveis, além de trazer benefícios ambientais, possibilitam também, a geração de emprego e renda no campo, principalmente em regiões rurais, podendo ajuda assim, a complementar a renda das regiões e das pessoas que dependem principalmente da agricultura familiar nestas.

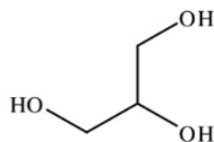
Segundo Trzeciak et. al. 2008:

A introdução de biocombustíveis na matriz energética brasileira se deu através da Lei nº 11097, de 13 de janeiro de 2005. Segundo essa lei, foi opcional a utilização de B2 (2% de Biodiesel e 98% de diesel de petróleo) desde 2005 até o final de 2007, passando a ser obrigatória no início de 2008. Entre 2008 e 2013 o uso de B5 será opcional e passará a ser obrigatório após esse período. A área cultivada necessária para atender ao percentual de mistura de 2% de Biodiesel ao diesel de petróleo é estimada em 1,5 milhão de hectares, o que equivale a 1% dos 150 milhões de hectares disponíveis para agricultura no Brasil. O Brasil detém a maior diversidade biológica do mundo, com uma flora estimada de 50.000 a 60.000 espécies.

A forma de produção do biodiesel a partir do óleo vegetal e/ou animal é feito pelo processo de transesterificação, dependendo de qual tipo de álcool será utilizado na reação, o biodiesel pode ser do tipo metil éster oriundo da utilização do metanol, ou etil éster, derivado da reação do etanol, e ambos os processos geram como subproduto a glicerina, onde essa glicerina é um composto utilizado na indústria com um certo valor agregado (PRATES, PIEREBON, COSTA, 2007).

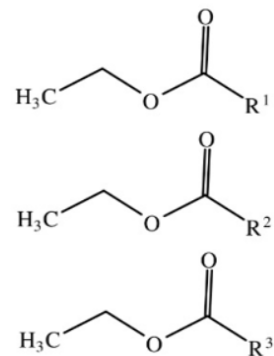
O método de transesterificação consiste na reação química de triglicerídeos com álcoois, este processo, consiste na substituição do grupo glicerina, onde a glicerina deriva de um tri álcool; onde esse álcool é formado por uma cadeia carbônica, com três átomos de carbono e três hidroxilas (OH), e onde cada OH está ligada a um átomo de carbono (Figura 1). Cerca de 20% de uma molécula de triglicerídeo (Figura 2), é formada por moléculas de glicerina. A glicerina torna o óleo mais denso e viscoso. Durante o processo de transesterificação, a glicerina é removida do óleo vegetal formando o glicerol, deixando o óleo mais fino e reduzindo a viscosidade, o processo de produção de biodiesel é composto de seis etapas principais, que são as seguintes: 1-preparação da matéria-prima, 2-reação de transesterificação, 3-separação de fases, 4-recuperação e desidratação do álcool, 5-destilação da glicerina (glicerol) 6-purificação do biodiesel.

Figura -1 Tri álcool



Fonte: autor

Figura -2 Triglicerídeo



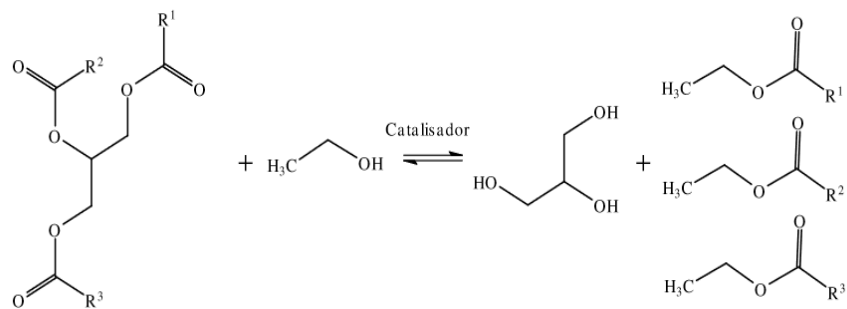
Fonte: autor

A reação de síntese, geralmente é empregada a nível industrial usando a razão molar óleo/álcool de 1:6, na presença de aproximadamente 0,4% de catalisador (ácido ou básico ou enzimático); o excesso de álcool faz-se necessário, devido ao caráter reversível da reação (QUESSADA, 2007).

A transesterificação com o uso de um álcool metílico, consiste em um número de reações consecutivas e reversíveis, que dependem de alguns passos. No primeiro passo, há a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, pela reação de transesterificação com a liberação de um éster metílico; em seguida, ocorre a conversão dos diglicerídeos em monoglicerídeos, pelo mesmo processo, liberando outra molécula de éster metílico, que por sua vez é convertido em glicerol, por a liberação da última molécula de éster metílico.

Um esquema representando a reação de transesterificação pode ser visto abaixo, na Figura 3 (SILVA e FREITAS, 2008).

Figura-3 Reação de transesterificação.



Fonte: autor

A potencialidade do uso do biodiesel, depende de uma gama de fatores exemplos: competitividade econômica, qualidade, divulgação e etc, isto, indicando que enquanto o consumidor não encontrar vantagem reais, em relação ao diesel petróleo, dificilmente ele preferirá o biodiesel, ficando a difusão dos novos combustíveis muito restrita. Temos que frisar que o uso do biodiesel, não requer modificações e/ou alterações nos motores de combustão interna, utilizados nos veículos (BENEDITTI et. al. 2005).

Segundo Jardene e Barros, 2011:

A soja é uma planta originária da China. Seu nome científico é *Glycine max L.*; faz parte da família Fabaceae (leguminosas), assim como a ervilha, o feijão e a lentilha. Trata-se de um grão rico em proteínas, podendo ser consumido tanto por homens como por animais. No Brasil, é um grão muito plantado e tem formato arredondado com cor amarela. Contém de 18% a 20% de óleo e o farelo representa 79% (tem teor

de proteína de 45%). Sua vagem pode ter até quatro sementes e sua estabilidade é limitada pelo ácido linolênico.

Recentemente, as pesquisas atuais têm mostrado, que no óleo de soja, existe uma quantidade de ésteres graxos insaturados relevante, que pode variar em torno de 86% dos constituintes do composto. Estas pesquisas mostram, também, que os ésteres graxos presentes no óleo de soja são: o éster derivado do ácido palmítico (C16:0), onde sua percentagem varia em torno de 8 a 17%; o éster derivado do ácido esteárico (C18:0), de 3 a 30%; o éster derivado do ácido oleico (C18:1), de 25 a 60%, o éster derivado do ácido linoleico (C18:2), de 25 a 60%; e o éster derivado do ácido linolênico (C18:3), de 2 a 5%.

Dependendo da concentração de determinados ácidos graxos no óleo da soja, por exemplo: elevadas concentrações de ésteres de ácidos graxos linolênico e linoleico, este poderá vir a ser destinado para diferentes usos, por ser inadequado para o processamento de alimentos devido a sua menor estabilidade à oxidação (SILVA, 2014; MELO, 2009).

2.2 MÉTODOS *AB INITIO*

Atualmente, as propriedades dos materiais têm sido investigadas usando métodos que podem ser divididos em duas classes especiais: métodos *ab-initio*, que visam obter as propriedades a partir da solução aproximada da equação de Schrödinger (1), e métodos empíricos ou semi-empíricos que visam mostrar valores experimentais nos cálculos. (LEVINE, 1991; HEHRE, 1988).

Em 1926, o físico austríaco Erwin Schrödinger, introduziu a equação utilizada para descrever o átomo, chamada de equação de onda de Schrödinger:

$$(\hat{H}\Psi=E\Psi),^{(1)}$$

em que \hat{H} é o operador Hamiltoniano, Ψ é a função de onda do elétron e E , é a energia do sistema. Atualmente uma ampla classe de aplicações tecnológicas práticas podem ser modeladas através das soluções analíticas e simulações numéricas, envolvendo a presente equação como ferramenta básica.

2.3 CARGAS DE MULLIKEN

A análise populacional de Mulliken, ou Cargas de Mulliken, é sem dúvidas, um dos métodos mais tradicionais e difundidos pelos químicos, esse método se baseia na teoria do orbital molecular (TOM), onde um conjunto de orbitais moleculares, (ψ_i) , é definido como a combinação linear de k orbitais atômicos, também conhecido como função de base, cujos os coeficientes são determinados pelo método Hartree Fock (HF).

A análise populacional de Mulliken deve sua grande popularidade, em parte, por se tratar de um método de cálculos fáceis; contudo deve ser salientado, que este método possui limitações importantes, e sua utilização foi bastante criticada. A análise populacional de Mulliken ajuda a identificar, no sistema, cargas parciais momentâneas, derivadas da readequação da nuvem eletrônica (GUADAGNINI e BRUNS 1996).

3. MATERIAL E MÉTODOS

Para realizar o estudo teórico dos ésteres obtidos a partir do óleo de soja, utilizou-se da Teoria de Hartree-Fock-Roothaan, onde este é um aprimoramento do método (HF), chamado de método de campo autoconsistente (SCF). Ao derivar o que agora é chamado de equação de Hartree, como uma solução aproximada da equação de Schrödinger, Douglas Hartree exigiu que o campo final calculado a partir da distribuição de carga fosse "autoconsistente", com o campo assumido inicialmente. Assim, sua autoconsistência é uma exigência da solução.

Os centros atômicos, dos átomos estudados: Carbono, Hidrogênio e Oxigênio, foram descritos pelos conjuntos de base: Sto-3g, 3-21g e 6-31g, onde o conjunto de base Sto-3g (Sto, deriva do inglês *Slater type orbital*) foi um dos primeiros conjuntos de funções utilizados com sucesso, para avaliar parâmetros relacionados com as espécies como gás hélio (H_2) e o íon hidro hélio (HeH^+) (OLIVEIRA, 2010; SZABO & OSTLUND, 1982).

As funções de base 3-21g, 6-31g, são chamadas de funções base de valência dividida, que têm como principal característica, a divisão dos orbitais em duas regiões principais, que são: orbitais que estão localizados mais próximo do núcleo, e orbitais que estão localizados na parte mais externa.

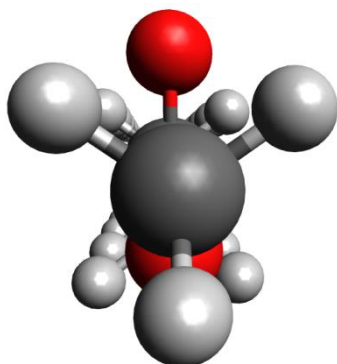
Todos os cálculos foram realizados com o pacote computacional Gaussian 03, para elaboração das estruturas moleculares, e para a conversão dos valores de Hartree para kJ/mol foi utilizado o software livre Avogadro na versão 1.1.1. Já o GIMP na versão 2.8.22, foi utilizado para melhoramento das figuras apresentadas. Sendo os três softwares executados em ambiente GNU/Linux, distribuição Linux Min 18.2, sobre uma máquina HP com processador Intel Core I5, com 4 Bytes de memória RAM. (GAUSSIAN, 2003; AVOGADRO, 2012; GIMP, 2017).

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

As estruturas tridimensionais mais estáveis, dos ésteres derivados das reações de transesterificação de triglicerídeos encontram-se representadas nas Figuras abaixo, estas foram construídas e otimizadas, usando o software Gaussian 03, e modeladas através do programa Avogadro. Foram feitas algumas modificações nas figuras, utilizando o software livre GIMP, as moléculas derivam da reação de transesterificação do óleo de soja com o metanol, onde o grupo R-OH, substitui o grupo glicerol ($C_3O_3H_9$), como mostrou a Figura 3.

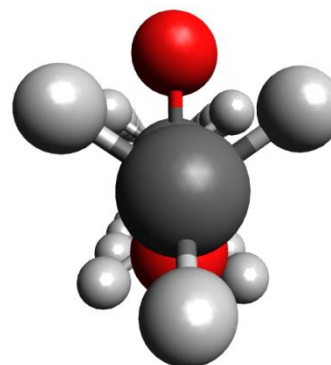
4.1ANÁLISE CONFORMACIONAL

Figura-4
Visão frontal do C16:0



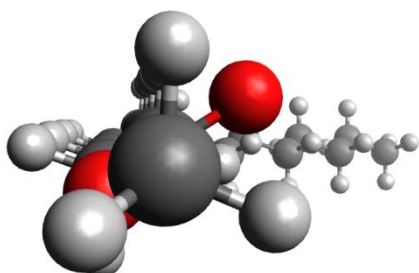
Fonte: Autor

Figura-5
Visão frontal do C18:0



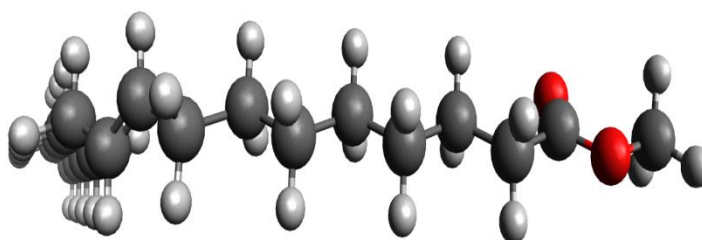
Fonte: Autor

Figura-6
Visão frontal do C18:1



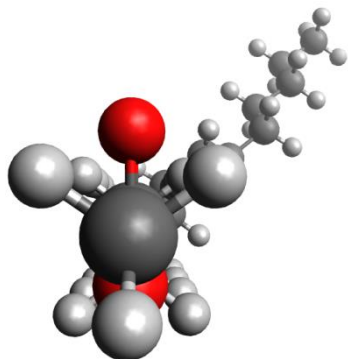
Fonte: Autor

Figura-7
Visão frontal após a insaturação do C18:1



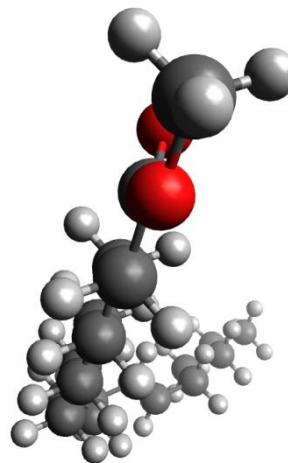
Fonte: Autor

Figura-8
Visão frontal do C18:2



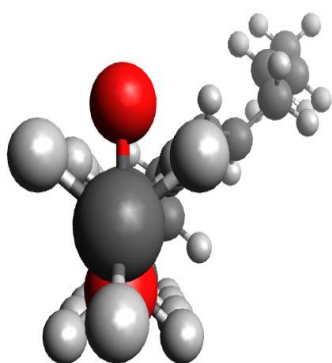
Fonte: Autor

Figura-9
Visão periférica do C18:2



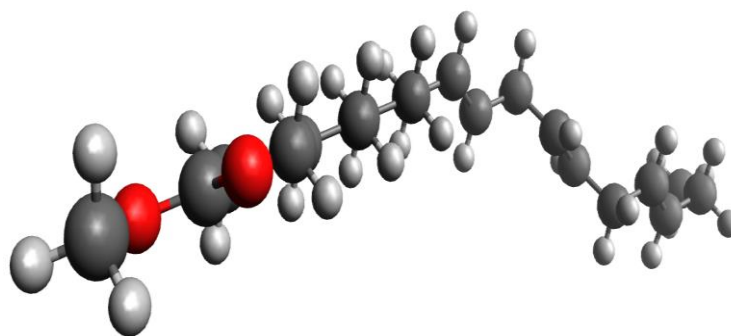
Fonte: Autor

Figura-10
Visão frontal do C18:3



Fonte: Autor

Figura-11
Visão periférica do C18:3



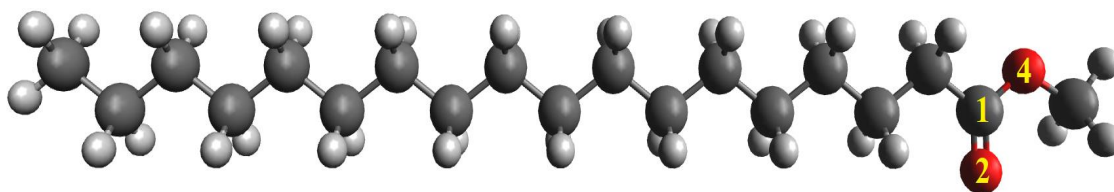
Fonte: Autor

Em todos os ésteres obteve-se as conformações estreladas, como mostram as Figuras 7, 9 e 11, e estas conformações agem de maneira a diminuir a energia do sistema, formando assim, conformações muito mais estáveis. Para os ésteres, oleico, linoleico e linolênico, C18:1, C18:2 e C18:3 respectivamente, os quais estão representados nas Figuras abaixo 15, 16 e 17, observa-se que a isomeria que prevalece é a isomeria E, em preferência a Z, por esta apresentar menor repulsão entre os grupos, diminuindo assim, a energia da molécula e contribuindo para minimizar a energia do sistema.

As figuras abaixo mostram os Éster metílico, derivado da reação de transesterificação dos triglicerídeos, figura 12: éster metílico, contendo 16 átomos de Carbono e nenhuma insaturação, nome IUPAC Hexadecanoato de metila; figura 13 éster metílico contendo 18 átomos de carbono e nenhuma insaturação, nome IUPAC Octadecanoato de metila; figuras 14

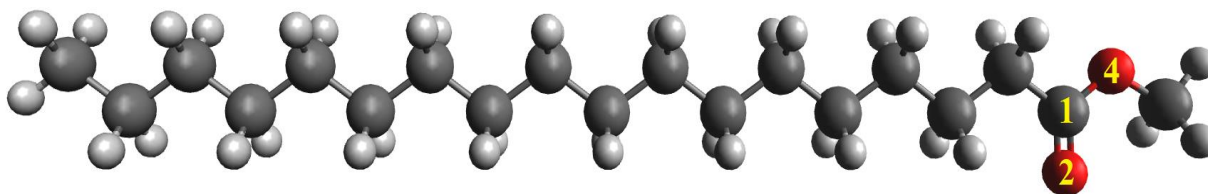
éster metílico, contendo 18 átomos de Carbono e uma insaturação, nome IUPAC (9E)-octadec-9,12-enoato de metila; figura 14 éster metílico, contendo 18 átomos de Carbono e duas insaturação, nome IUPAC (9E,12 E)-octadec-9,12-dienoato de metila; figura 15 éster metílico contendo 18 átomos de Carbono e três insaturação, nome IUPAC (9E,12E,15E)-octadec-9,12,15-trienoato de metila; figura 16 éster metílico contendo 18 átomos de Carbono e três insaturação, nome IUPAC (9E,12E,15E)-octadec-9,12,15-trienoato de metila. Os números nos átomos das figuras mostram os três átomos estudados e também as insaturações dos ésteres derivados da reação de transesterificação.

Figura-12- Éster metílico, derivado do éster palmítico, contendo 16 átomos de Carbono e nenhuma insaturação. [Hexadecanoato de metila-C16:0]



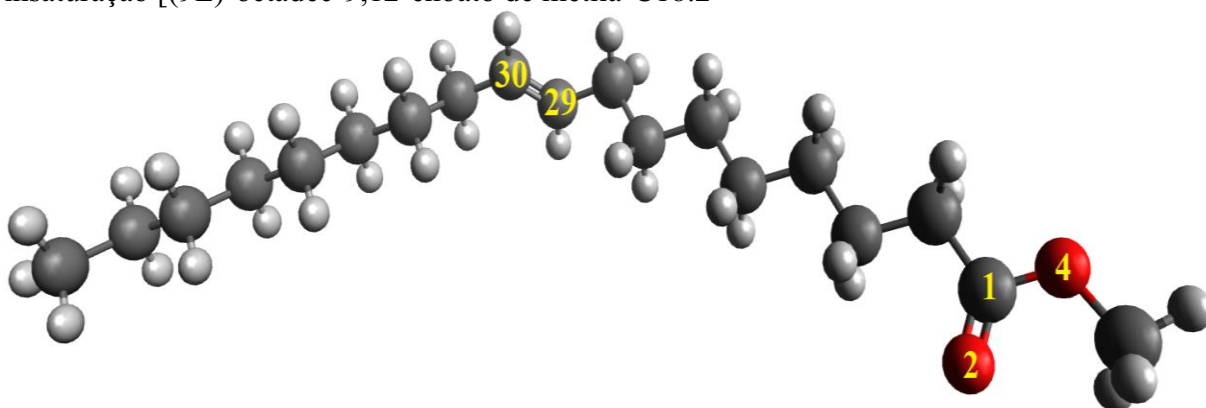
Fonte: Autor

Figura-13- Éster metílico, derivado do éster esteárico, contendo 18 átomos de carbono e nenhuma insaturação [Octadecanoato de metila-C18:0]



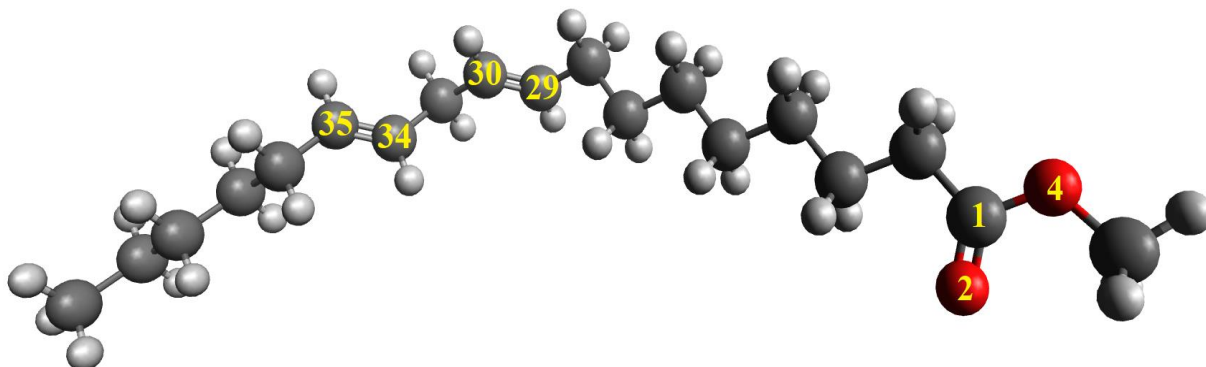
Fonte: Autor

Figura-14- Éster metílico, derivado do éster oleico, contendo 18 átomos de Carbono e uma insaturação [(9E)-octadec-9,12-enoato de metila-C18:2]



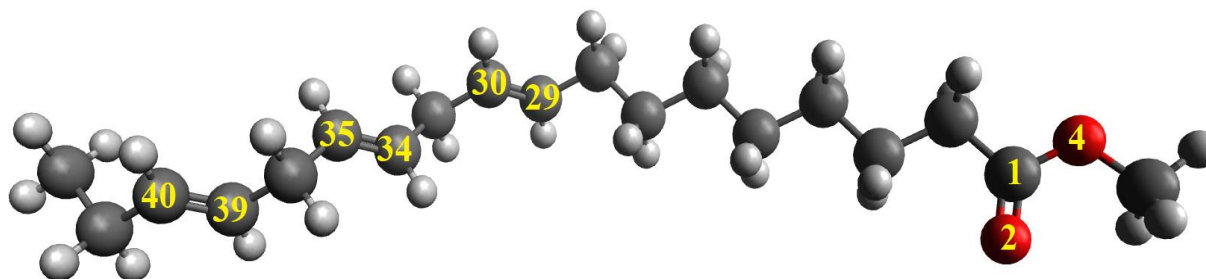
Fonte: Autor

Figura-15- Éster metílico, derivado do éster linoleico, contendo 18 átomos de Carbono e duas insaturação [(9E,12 E)-octadec-9,12-dienoato de metila-C18:2]



Fonte: Autor

Figura-16- Éster metílico, derivado do éster linolênico, contendo 18 átomos de Carbono e três insaturação [(9E,12E,15E)-octadec-9,12,15-trienoato de metila-C18:2]



Fonte: Autor

4.2 ANÁLISE DAS CARGAS DE MULLIKEN

Na Tabela 1, a seguir, vemos resultados das cargas de Mulliken sobre os átomos estudados A1, A2 e A4, levando em consideração que os átomos analisados são Oxigênio e Carbono, formando estas ligações C-O e C=O. Sabemos que a presença do Oxigênio nestas ligações, faz com que haja um deslocamento dos elétrons da ligação, no sentido do referido átomo, passando a existir assim, uma polaridade na molécula; consequentemente uma densidade de carga positiva no A1 e uma densidade de carga negativa nos A2 e no A4.

Se analisarmos os resultados expostos na mesma tabela, entre o A2 e o A4, observaremos que o A4, tem uma densidade de carga mais negativa que o A2, isso pode se dar por conta que o A4 está localizado entre outros dois átomos de carbono, o átomo A1 e um grupo metil (CH₃), que é um grupo doador de elétrons, onde o A4 por sua vez, pode destorcer ainda mais a nuvem eletrônica, tanto de um lado como de outro, ficando assim com uma densidade de carga negativa ainda maior.

Em comparação aos resultados da Tabela abaixo, entre valores dos ésteres C16:0 e C18:0, vemos que há um decréscimo no teor de carga positiva do A1, causado pelo aumento da cadeia carbônica; este aumento fez com que a densidade de cargas positivas sobre o A1, diminuísse, por consequência do grupo etil (C₂H₅) que foi adicionado na cadeia, ser um grupo doador de elétrons, rearranjando assim os elétrons no A1, de forma a diminuir o seu teor de carga positiva.

Ainda considerando os valores apresentados na mesma tabela, e analisado os valores relativos ao aumento das insaturações, observamos que o A1 do éster C18:0 tem basicamente o mesmo valor que o A1 do éster C18:3, concluindo-se assim que o aumento das insaturações não causa nesse átomo nenhum efeito no tocante a densidade de carga. Em relação ao A2 do éster C18:0, ao inserir uma insaturação, há um pequeno aumento no teor de carga negativa, mas com o aumento do número de insaturações, os valores permanecem quase constante, o mesmo segue para o átomo A4.

Na análise das densidades de cargas dos átomos: A1, A2 e A4 do C18:0, em comparação, a os átomos: A1, A2 e A4 do 18:3, em termos gerais, eles aumentam sua densidade de carga negativa. Pressupõe-se que isto acontece, pelo fato das insaturações, aumentarem a densidade de carga negativa na molécula.

Tabela -1 Apresentação dos valores das cargas de Mulliken. Apenas para alguns dos átomos analisados dos sistemas investigados.

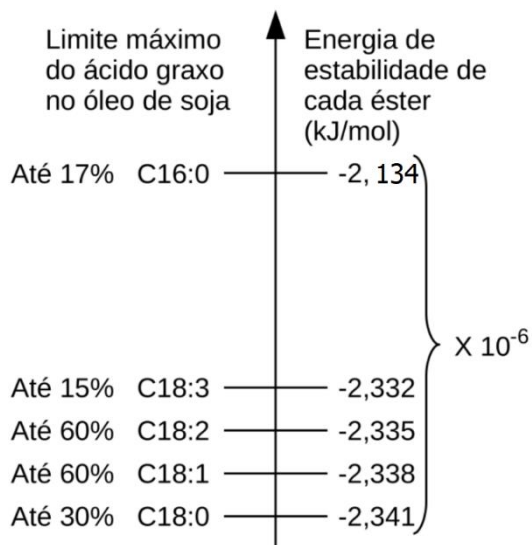
CARGAS DE MULLIKEN					
6-31g					
ÁTOMOS	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
A1	0,777400	0,771780	0,783578	0,783575	0,783577
A2	-0,569213	-0,566491	-0,578046	-0,578016	-0,577998
A4	-0,727174	-0,709870	-0,730817	-0,730824	-0,730821

Fonte: Autor

4.3 ANÁLISE DA ENERGIA

Na análise da energia usamos o gráfico da Figura 15, onde conseguiremos observar vários aspectos relacionados a energia do sistema; com isso, conseguimos fazer algumas considerações, com relação à estabilidade dos compostos analisados.

Figura 17 Gráfico de energia dos ésteres metílicos, em ordem de crescimento, usando o conjunto de base 6-31g.

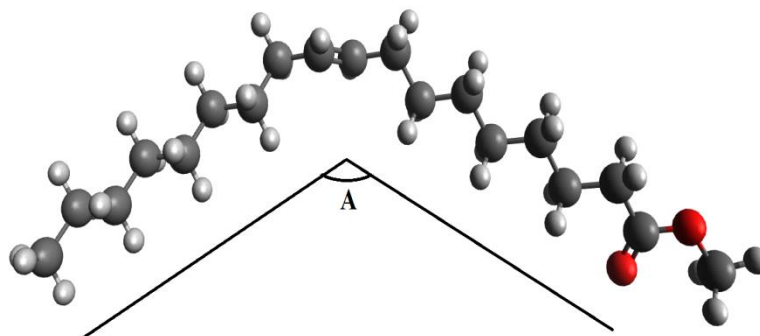


Fonte: Autor

A figura 17 acima, mostra que a molécula mais estável do biodiesel é a do éster C18:0, e a menos estável é a do éster C16:0. Com relação ao aumento das insaturações das moléculas com 18 átomos, observa-se um crescimento na escala de energia, nesta ordem, C18:0 < C18:1 < C18:2 < C18:3.

Ao compararmos os resultados das energias das moléculas com 18 átomos de Carbono, observa-se que a energia do sistema aumenta com o aumento de insaturações, como ilustrado na Figura 17. Observa-se que a molécula sem insaturações, ou seja, linear, tem energia menor, pois essa não sofre a ação de repulsão de nenhum grupo, em comparação, às que tem insaturações em sua cadeia carbônica, principalmente quando a insaturação vem no meio da cadeia. Isso pode acontecer por efeitos de impedimento estérico, ou seja, as moléculas que apresentam insaturações em sua cadeia tendem a fazer ângulos como mostra a Figura 18 abaixo. Quanto menor o ângulo **A**, maior a repulsão dos grupos e conseqüentemente, maior a sua energia. Levando em consideração esse fator, a molécula que apresentar maior número de insaturações terá sua energia aumentada.

Figura 18-ângulo provocado pela insaturação na molécula do C18:1



Fonte: Autor

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho observou-se, em termos, que o Gaussian 03 foi capaz de determinar alguns parâmetros das substâncias estudadas, que condizem com alguns princípios da Química. A análise das cargas de Mulliken determinou com precisão o centro positivo das moléculas estudadas; assim sendo, esta análise pode ajudar no estudo das reações em que as moléculas podem participar.

Levando em consideração a estabilidade dos sistemas investigados, analisou-se que a molécula mais estável é o éster C18:0, contudo, não é o que está contido em maior percentual no óleo de soja, por isso a análise mostra que, de certa forma, os ésteres obtidos a partir do óleo de soja têm uma certa instabilidade e isso mostra que essa substância pode sofrer, principalmente, efeitos de oxidação.

Fazendo o uso do gráfico de energia, podemos concluir que o biodiesel obtido do óleo de soja, é uma substância instável, já que a percentagem de compostos instáveis, na sua constituição, é maior para as moléculas dos ésteres metílicos, C18:1 e o C18:2. Isso também é corroborado por alguns autores, onde admitem que o biodiesel do óleo de soja tende a sofrer reações de oxidação com facilidade, ou seja, este combustível deve ser bem armazenado e não ficar exposto, devido à sua instabilidade oxidativa. (SILVA,2014; MELO, 2009).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AVOGADRO: An open-source molecular builder and visualization tool. Version 1.1.1, MARCUS D. H. et al. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform” *Journal of Cheminformatics* **2012**. Disponível em:<<http://avogadro.cc/>>. Acessado em: 03 dez 2017.

BENEDITTI, O. *et al.* Uma proposta de modelo pra avaliar a viabilidade do biodiesel no Brasil. *Teoria e evidência econômica*. v.14, ed especial, p. 82-107, 2006. Disponível em: <www.scielo.br/scielo.php?script=sci_nlinks&ref=000081&pid=S0101...Ing...>. Acesso em: 28 out. 2017.

CASTELLANELLI, C. A. *et al.* Desenvolvimento sustentável: aproveitamento de resíduos e oleaginosas alternativas para a produção de biocombustível. **Revista Observatório de la Economía Latinoamericana**, Maio 2017. Disponível em: <<http://www.eumed.net/cursecon/ecolat/br/16/biocombustiveis.html>>

GAUSSIAN 03, Revision B.04, M. J. Frisch, et al, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

GIMP (GNU Image Manipulation Program, 2017). Disponível em:<<https://www.gimp.org/>>. Acessado em: 06 jan 2018.

GUADGNINI, P. H; BRUNS, R. Cargas atômicas em moléculas. In: **Química Nova** v.19, n2, p.148. disponível em:<http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol19No2_148_v19_n2_09.pdf>. Acessado em: 15 março 2018.

GUARIEIRO, L. L. N. *et al.* **Revista Virtual Química**, 2011, 3 (5), p.434-445. Disponível em:<<http://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/viewFile/188/198>>. Acessado em: março 2018.

HEHRE H. J., **Ab initio molecular orbital theory**, New York, John Wiley & Sons, 1988. Disponível em:<karin.fq.uh.cu/qct/Articulos_seminarios...2/28-hehre76.pdf>. Acessado em dez. 2017.

JARDINE, J. G. ; BARROS, T. D. soja, Agência Embrapa de Informação Tecnológica (ageitec, 2011) Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fb123vmz02wx5eo0sawqe3vtdl7vi.html>. Acessado em dez. 2017.

LEVINE I. N., **Quantum chemistry**, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1991. Disponível em:<<https://www.amazon.com/Quantum-Chemistry...Levine/.../032180...>>. Acessado em jan 2018.

MELLO, M. A. R. Monitoramento da estabilidade oxidativa, no armazenamento do biodiesel metílico de soja/mamona e blendas em recipientes de vidro. Universidade Federal da Paraíba Joao pessoa 2009. Disponível em:<tede.biblioteca.ufpb.br/handle/tede/7176>. Acessado em: 05 fev 2018.

OLIVEIRA, J. P. C. Estudo ab initio da estrutura hiperfina de sistemas moleculares em interação com metais. Universidade Federal da Bahia, Salvador **Dissertação** Disponível em:<<https://blog.ufba.br/pgif/files/2016/05/D104-IF-UFBA.pdf>>. Acessado em: 10 de fev de 2018.

PRATES, C. P. T.; PIEREBON, E. C.; COSTA, R. C. **Formação do Mercado de biodiesel no Brasil**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 25, p. 39-64, mar. 2007. Disponível em:<<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2528/1/BS%2025%20Formação%20do%20merc>>

ado%20de%20biodiesel%20no%20brasil_P.pdf> Acessado em: 15 out 2017.

QUESSADA, T. P. Obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e ácido. Universidade Estadual de Londrina, **Tese** 2007. Disponível em:<www.conhecer.org.br/enciclop/2010c/obtencao.pdf>. Acessado em: 05 dez 2017.

REN21. Global Status Report, Paris: REN21 Secretariat, 2014. Disponível em:<http://www.ren21.net/Portals/0/documents/Resources/GSR/2014/GSR2014_full%20report_low%20res.pdf>. Acessado em: março 2018.

REN21. Renewables Global Status Report, Paris: REN21 Secretariat.2017. Disponível em: <http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2017/06/17-8399_GSR_2017_Full_Report_0621_Opt.pdf>. Acessado em: março 2018.

RINO, J. P.; STUDART N. Um potencial de interação para o estudo de materiais e simulações por dinâmica molecular, in: **Química Nova**, vol.24, n.6, p. 676-682, 2001. Disponível em:; www.scielo.br/pdf/qn/v24n6/6794.pdf> .Acessado em jan 2018.

SILVA, L. C. M. Processo de produção de biodiesel e análise de parâmetros de qualidade. Instituto Politécnico de Bragança (IPB), **tese** 2014. Disponível em:<<https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/10321/1/Lu%C3%ADs%20Carlos%20Matos%20da%20Silva.pdf>>. Acesso em: 10 fev. 2018.

SILVA, M. V. D. Modelagem molecular aplicada a produção de biodiesel. In: **SciELO**, v.43. n.2. Universidade Federal de Uberlândia, **Dissertação** 2012. Disponível em:<www.scielo.br/pdf/rbcf/v43n2/01.pdf>. Acessado em: 02 jan 2018.


SILVA, P. R. F. FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. In: **Ciência Rural, Santa Maria**, v.38, n.3 p 843-851, 2008. Disponível em:<<http://docplayer.com.br/8726381-Biodiesel-o-onus-e-o-bonus-de-produzir-combustivel-revisao-bibliografica.html>>. Acessado em:03 dez 2017.


SZABO A. E; OSTLUND N. S., **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**, Macmillan Publishing, 1982. Disponível em:<<https://www.amazon.com.br/Modern-Quantum-Chemistry-Introduction-Electronic/.../...>> . Acessado em jan. 2018.


TRZECLAC, M. B. *et al.* **Utilização de sementes de espécies oleaginosas para produção de biodiesel. Informativo ABRATES**, vol.18, n.1,2,3 p.30-38, abr 2008. <www.ufvjm.edu.br/disciplinas/agr011/files/2013/10/Biodiesel.pdf>. Acesso em: 10 out. 2017.

ANEXO I





← → ↻ conapesc.com.br/sistema/congressista/index.php?modulo=trabalho&pagina=principal&mvc=visao&codigomensagem=770 ☆


Selecione o idioma  Voltar ao Site Sair

 **Área do Participante**
III CONAPESC


Bem vindo JOSÉ AGRIPINO DE ARAÚJO
CPF / Passaporte: 38119227859
E-mail: joseagripino1988@gmail.com 

Mensagem: Trabalho inserido

 Área Principal
  Enviar Trabalho
  Ajuda Contextualizada
  Voltar

 Passe o mouse sobre algum item de menu ou icone para obter ajuda contextualizada.

Trabalhos enviados como Autor Principal

AUTOR			
ID	Título Trabalho	Status Trabalho	Ações com o Trabalho
25	ESTUDO AB INITIO DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DO BIOCOMBUSTÍVEL PROVENIENTE DO ÓLEO DE SOJA	EM AVALIAÇÃO	

Trabalhos enviados como Coautor

COAUTOR			
ID	Título Trabalho	Avaliação	Ações

APÊNDICE I

Tabela -2 Energias dos sistemas investigados, utilizando os conjuntos de base sto-3g e 3-31g.

ENERGIAS DOS SISTEMAS INVESTIGADOS (x 10⁻⁶ kJ/mol)		
Sistema	Sto-3g	3-21g
C16:0	-2,10962	-2,12355
C18:3	-2,30237	-2,31803
C18:2	-2,30557	-2,32116
C18:1	-2,30879	-2,32426
C18:0	-2,31218	-2,32739

Fonte: Autor

Tabela -3 Cargas de Mulliken obtidos com os conjuntos de base sto-3g para todos os sistemas investigados.

SISTEMA	CONJUNTO DE BASE STO-3G		
	A1	A2	A4
C16:0	0,325618	-0,274888	-0,259212
C18:0	0,316812	-0,272388	-0,259151
C18:1	0,311973	-0,267683	-0,253883
C18:2	0,31197	-0,267625	-0,253862
C18:3	0,323582	-0,282692	-0,271927

Fonte: Autor

Tabela-4 Cargas de Mulliken obtidos com os conjuntos de base 3-21g para todos os sistemas investigados.

SISTEMA	CONJUNTO DE BASE 3-21G		
	A1	A2	A4
C16:0	0,910957	-0,619843	-0,710648
C18:0	0,877309	-0,608564	-0,682633
C18:1	0,911040	-0,619779	-0,710609
C18:2	0,911036	-0,619753	-0,71043
C18:3	0,910951	-0,619697	-0,710509

Fonte: Autor