



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA-CCET**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental**

WELLINGTON DA CONCEIÇÃO LOBATO DO NASCIMENTO

ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO  
DE BABAÇU COM ÁLCOOL  $\alpha$ -BISABOOL

São Luís -MA

2022

Nascimento, Wellington da Conceição Lobato.  
Estudo teórico e experimental da transesterificação do óleo de babaçu com álcool  $\alpha$ -bisabolol - 2022.  
98f.  
Orientador: Prof. Dr. Adailton Pereira Maciel.  
Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Química/ CCET, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

1. Transesterificação; 2. catálise heterogênea; 3. óleo de babaçu; 4. álcool  $\alpha$ -bisabolol, 5. química computacional..

I Adailton Pereira Maciel. II Título.

WELLINGTON DA CONCEIÇÃO LOBATO DO NASCIMENTO

ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO  
DE BABAÇU COM ÁLCOOL  $\alpha$ -BISABOLOL

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Química (PPGQUIM) da Universidade Federal do Maranhão, como requisito obrigatório para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Adailton Pereira Maciel.

São Luís -MA

2022

WELLINGTON DA CONCEIÇÃO LOBATO DO NASCIMENTO

ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO  
DE BABAÇU COM ÁLCOOL  $\alpha$ -BISABOLOL

Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel (Orientador)  
Doutor em Química  
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

---

Prof. Dr. José Hilton Gomes Rangel  
Doutor em Química  
Instituto Federal do Maranhão - IFMA

---

Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior  
Doutor em Química  
Colégio Universitário – COLUN/UFMA

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar, por me dar força nos momentos difíceis, pela vida, sabedoria e por me proporcionar essa grande conquista.

Agradeço a minha mãe Iady Lobato, pelo amor incondicional e por ter me apoiado em todos os momentos de minha vida. Aos meus irmãos, Arcelino Bruno e Iara Cristina pela torcida, apoio e amizade.

À minha namorada Audinilde de Jesus dos Santos, por todo amor, paciência e compreensão.

A minha vó (*in memorian*) Marinalva Lobato e a meu pai Arcelino dos Santos (*in memorian*) que faleceu durante a caminhada deste trabalho, dedico esta realização a eles.

Ao Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel pela orientação, conversas, ensinamentos prestados, colaboração e confiança para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradecer a Profa. Dra. Cáritas Mendonça e Profa. Dra. Gilza Prazeres, pelo incentivo, apoio e paciência. Estiveram sempre dispostas a ajudar em todos os momentos no desenvolvimento deste trabalho.

A mestra Fátima Holanda pela amizade, apoio e força nos momentos difíceis da pesquisa.

Ao corpo docente e coordenação do Programa de Pós - Graduação de Química (PPGQUIM) por todo conhecimento repassado, informações e serviços prestados.

A todos que fazem parte do grupo NCCA e aos colegas Frans, Karen, Tony, Olga, Fabiana e Ricardo pela boa convivência, conversas e motivação.

Ao pós-doutorando Alberto Monteiro (IQ/UNICAMP) pelos conhecimentos em química computacional e pela colaboração no trabalho.

À banca, Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela (Laboratório de Química Quântica Computacional - UFMA) e Dr. José Hilton Gomes Rangel (IFMA) por terem aceitado o convite.

De todas as pessoas que ajudaram a tornar este trabalho possível, eu gostaria de expressar a minha gratidão a todos.

Agradecer as empresas ALUMAR (Consórcio de Alumínio do Maranhão S.A.) pela doação da alumina  $Al_2O_3$  e a Atina ativos naturais pela doação: do álcool  $\alpha$ -bisabolol.

À FAPEMA pela bolsa concedida.

Aos órgãos de fomento pelos auxílios financeiros para a realização desta pesquisa: FAPEMA, CAPES e UFMA.

*“A gravidade explica os movimentos dos planetas, mas não pode explicar quem colocou os planetas em movimento. Deus governa todas as coisas e sabe tudo que é ou que pode ser feito.”*

Isaac Newton

## RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo da reação de transesterificação do óleo de babaçu com  $\alpha$ -bisabolol, que é um álcool terciário monocíclico insaturado. No estudo teórico, foram utilizados o método semiempírico PM6 (Método Paramétrico 6) e o método DFT (B3LYP) (Teoria Funcional de Densidade) para as reações de esterificação e transesterificação não catalisadas e os métodos DFT (B3LYP), HF-3c e DFT (M062X 6-31+G(d,p)) para as reações de esterificação e transesterificação catalisadas. A metodologia consistiu em otimizar as estruturas das moléculas para obter parâmetros energéticos como: vetores de momento dipolo, mapa potencial eletrostático (MESP), espectroscopia infravermelha, energia dos orbitais moleculares HOMO e LUMO. Pelos cálculos termodinâmicos foram obtidos  $\Delta H^0$ ,  $\Delta G^0$  e  $\Delta S^0$  das reações não catalisadas. As energias de transição das reações não catalisadas foram obtidas pelo método DFT (B3LYP). Os resultados dos cálculos computacionais mostraram que tanto a reação de esterificação quanto a reação de transesterificação não ocorrem espontaneamente sem a presença de catalisadores. Em relação aos cálculos das reações catalisadas, os resultados mostraram que as energias obtidas tendem a espontaneidade dessas reações quando aplicado catalisadores heterogêneos. Na parte experimental, os catalisadores  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$  e  $Al_2O_3/CeO_2(5\%)$  foram obtidos e caracterizados utilizando-se as técnicas de Microscopia de varredura eletrônica com energia dispersiva de Raios X (MEV - EDS) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). As reações de transesterificação foram realizadas em um balão de vidro com fundo redondo de 100 mL, utilizando-se uma chapa para controle de aquecimento e agitador mecânico. A mistura reacional (óleo, álcool  $\alpha$ -bisabolol e catalisador) foi mantida sob agitação constante, com velocidade de 1250 rpm. As análises da composição dos ésteres foram realizadas em um Cromatógrafo a Gás acoplado ao Espectrômetro de Massas (CG-EM). Os resultados mostraram que o catalisador  $Al_2O_3/CeO_2(5\%)$  mostrou melhor atividade catalítica para conversão em ésteres.

**Palavras-chave:** Transesterificação; catálise heterogênea; óleo de babaçu; álcool  $\alpha$ -bisabolol, Química computacional.

## ABSTRACT

This work presents a study of the transesterification reaction of babassu oil with  $\alpha$ -bisabolol, which is an unsaturated monocyclic tertiary alcohol. In the theoretical study, the semi-empirical PM6 method (Parametric Method 6) and the DFT (B3LYP) method (Density Functional Theory) were used for the uncatalyzed esterification and transesterification reactions and the DFT (B3LYP), HF-3c and DFT (M062X 6-31+G(d,p)) for the catalyzed esterification and transesterification reactions. The methodology consisted of optimizing the structures of the molecules to obtain energetic parameters such as: dipole moment vectors, electrostatic potential map (MESP), infrared spectroscopy, energy of the HOMO and LUMO molecular orbitals. By thermodynamic calculations,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta G^0$  and  $\Delta S^0$  of the uncatalyzed reactions were obtained. The transition energies of the uncatalyzed reactions were obtained by the DFT method (B3LYP). The results of the computational calculations showed that both the esterification reaction and the transesterification reaction do not occur spontaneously without the presence of catalysts. Regarding the calculations of the catalyzed reactions, the results showed that the energies obtained tend to spontaneity of these reactions when applied heterogeneous catalysts. In the experimental part, the catalysts  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2(5\%)$  were obtained and characterized using the techniques of Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray (SEM - EDS) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The transesterification reactions were carried out in a 100 mL round-bottomed glass flask, using a heating control plate and a mechanical stirrer. The reaction mixture (oil,  $\alpha$ -bisabolol alcohol and catalyst) was kept under constant stirring, with a speed of 1250 rpm. The analyzes of the composition of the esters were carried out in a Gas Chromatograph coupled to a Mass Spectrometer (GC-MS). The results showed that the catalyst  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2(5\%)$  showed better catalytic activity for conversion to esters.

**Keywords:** Transesterification; heterogeneous catalysis; babassu oil;  $\alpha$ -bisabolol alcohol, Computational chemistry.



## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol.....   | 20 |
| Figura 2. Representação esquemática da reação global de transesterificação.....  | 26 |
| Figura 3. Representação esquemática das etapas envolvidas na transesterificação.....   | 27 |
| Figura 4. Esquema geral do processo de reação catalise heterogênea.....  | 29 |
| Figura 5. Estrutura cristalina da rede cúbica do óxido de cério.....   | 30 |
| Figura 6. Estruturas dos estereoisômeros do $\alpha$ -bisabolol.....   | 33 |
| Figura 7. Corte longitudinal do coco babaçu. Componentes: epicarpo(a), mesocarpo (b), endocarpo (c) e amêndoa (d).....   | 36 |
| Figura 8. Óleo extraído das amêndoas do coco babaçu rico em ácido graxo láurico.....   | 37 |
| Figura 9. Representação do diagrama de uma reação tipo $S_N2$ .....  | 38 |
| Figura 10. Efeito estérico de carbonos.....  | 39 |
| Figura 11. Fluxograma do processo das reações de transesterificação.....   | 48 |
| Figura 12. Estruturas otimizadas e representação da resultante vetorial do momento dipolo eletronegativo (I) ácido láurico, (II) (-)- $\alpha$ -bisabolol, (III) triglicerídeo do ácido láurico (C12) e (IV) laurato de $\alpha$ -bisabolol..... | 51 |
| Figura 13. Mapa de potencial eletrostático (MESP) (I) ácido láurico, (II) (-)- $\alpha$ -bisabolol, (III) triglicerídeo do ácido láurico (C12) e (IV) laurato de $\alpha$ -bisabolol pelo método DFT.....  | 52 |
| Figura 14. Proposta de ataque nucleofílico do orbital HOMO do (-)- $\alpha$ -bisabolol ao orbital LUMO do ácido láurico.....   | 53 |
| Figura 15. Proposta de ataque nucleofílico do orbital HOMO do (-)- $\alpha$ -bisabolol ao orbital LUMO do triglicerídeo do ácido láurico C12.....  | 53 |
| Figura 16. Espectro de infravermelho obtido pelo método computacional PM6 para o ácidoláurico.....   | 54 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 17. Espectro de infravermelho obtido pelo método computacional PM6 para o álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol.....   | 55 |
| Figura 18. Espectro de infravermelho obtido pelo método computacional PM6 para o triglicerídeo de ácido láurico C12.....  | 56 |
| Figura 19. Espectro de infravermelho obtido pelo método computacional PM6 para o laurato de (-)- $\alpha$ -bisabolol.....   | 56 |
| Figura 20. Geometrias otimizadas da interação entre as moléculas do ácido láurico e álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol obtidas pelo método computacional PM6.....  | 58 |
| Figura 21. Contorno da superfície de energia potencial (PES) da reação de esterificação não catalisada. Cálculos obtidos pelo método B3LYP/6-31+G*.....   | 58 |
| Figura 22. Geometrias de transição da reação de esterificação não catalisada.....   | 59 |
| Figura 23. Geometrias otimizadas da interação entre as moléculas do triglicerídeo de ácido láurico C12 e álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol obtidas pelo método computacional PM6.....                             | 60 |
| Figura 24. Contorno da superfície de energia potencial (PES) da reação de transesterificação não catalisada, etapas TAG-DAG, DAG-MAG e MAG-GLI respectivamente. Cálculos obtidos pelo método B3LYP/6-31+G*..... | 61 |
| Figura 25. Geometrias de transição da reação de transesterificação do triglicerídeo de ácido láurico C12 com (-)- $\alpha$ -bisabolol não catalisada.....   | 62 |
| Figura 26. Geometrias otimizadas da interação entre as moléculas do diglicerídeo do ácido láurico C12 e álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol obtidas pelo método computacional PM6.....                              | 63 |
| Figura 27. Geometrias de transição da reação de transesterificação do diglicerídeo do ácido láurico C12 com (-)- $\alpha$ -bisabolol não catalisada.....  | 63 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 28. Geometrias otimizadas da interação entre as moléculas do monoglicerídeo do ácido láurico C12 e álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol obtidas pelo método computacional PM6.....                        | 64 |
| Figura 29. Geometrias de transição da reação de transesterificação do monoglicerídeo do ácido láurico C12 com (-)- $\alpha$ -bisabolol não catalisada.....  | 64 |
| Figura 30. Representação do custo computacional da reação de esterificação catalisada.....  | 66 |
| Figura 31. Estruturas otimizadas dos reagentes e catalisador CeO <sub>2</sub> obtidos pelos cálculos de QM/MM MD.....   | 66 |
| Figura 32. Geometrias otimizadas da interação entre as moléculas do ácido láurico e álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol catalisada com CeO <sub>2</sub> obtidas pelo método computacional M062X 631+G(d,p)..... | 67 |
| Figura 33. Otimização dos reagentes e catalisador MgO obtidos pelos cálculos de QM/MM MD.....   | 68 |
| Figura 34. Geometrias otimizadas da interação entre as moléculas do ácido láurico e álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol catalisada com MgO obtidas pelo método computacional M062X 631+G(d,p).....              | 69 |
| Figura 35. Constatação do erro de convergência das energias da reação de transesterificação catalisada com CeO <sub>2</sub> .....   | 70 |
| Figura 36. Espectro na região do infravermelho do óleo de coco babaçu.....  | 73 |
| Figura 37. Espectro na região do infravermelho do álcool $\alpha$ -bisabolol.....   | 74 |
| Figura 38. Espectro de FTIR (a) alumina (b) óxido de cério (c) óxido de cério dopado em alumina.....  | 75 |
| Figura 39. Micrografia de MEV da alumina (a) com ampliação de 250x e escala de 300 $\mu$ m, e (b) com ampliação de 500x e escala de 200 $\mu$ m.....  | 76 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 40. Micrografia de MEV e EDS da alumina neste ponto.....  | 76 |
| Figura 41. Micrografia de MEV do catalisador óxido de cério (a) ampliação de 500x e escala de 200µm, (b) ampliação de 1800x e escala de 50µm.....                  | 77 |
| Figura 42. Micrografia de EDS do catalisador óxido de cério neste ponto.....   | 77 |
| Figura 43. Micrografia de MEV do catalisador de alumina modificado com cério (a) ampliação de 400x e escala de 200µm, (b) ampliação de 1200x e escala de 50µm..... | 78 |
| Figura 44. Micrografia de EDS do catalisador de alumina modificado com óxido de cério.....   | 78 |
| Figura 45. Espectros de FTIR das reações de transesterificação em comparação com o álcool $\alpha$ -bisabolol.....   | 79 |
| Figura 46. Cromatograma do álcool $\alpha$ -bisabolol.....   | 80 |
| Figura 47. Estruturas dos compostos identificados no álcool $\alpha$ -bisabolol.....   | 81 |
| Figura 48. Cromatograma da reação de transesterificação com catalisador $Al_2O_3/CeO_2$ (5%) .....   | 82 |
| Figura 49. Estruturas dos compostos identificados como produtos da reação de transesterificação catalisada $Al_2O_3/CeO_2$ (5%) .....                              | 84 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - Resumo de métodos utilizados em química computacional.....  | 24 |
| Tabela 2 - Propriedades e origens dos estereoisômeros do $\alpha$ -bisabolol.....  | 34 |
| Tabela 3 - Reagentes utilizados.....   | 45 |
| Tabela 4 - Equipamentos utilizados.....  | 46 |
| Tabela 5 - Momento dipolo molecular para as estruturas.....  | 50 |
| Tabela 6 – Parâmetros termodinâmicos e cinéticos para reação de esterificação não catalisada.....                        | 57 |
| Tabela 7 – Parâmetros termodinâmicos e cinéticos para reação de transesterificação não catalisada.....                   | 60 |
| Tabela 8 - Análise físico-química do óleo de coco de babaçu.....   | 71 |
| Tabela 9 – Percentual em ácidos graxos do óleo de babaçu.....  | 72 |
| Tabela 10 - Análise físico-química do $\alpha$ -bisabolol.....   | 73 |
| Tabela 11 - Parâmetros reacionais para a reação de transesterificação.....   | 79 |
| Tabela 12 - Compostos identificados no álcool $\alpha$ -bisabolol .....  | 81 |
| Tabela 13 - Compostos identificados como produtos da reação de transesterificação catalisada $Al_2O_3/ CeO_2$ (5%) ..... | 83 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                |  |
|----------------|--|
| <b>ALUMAR</b>  | Consórcio de Alumínio do Maranhão                                      |
| <b>ANP</b>     | Agência Nacional de Petróleo   |
| <b>ANVISA</b>  | Agência Nacional de Vigilância Sanitária                               |
| <b>B3LYP</b>   | Becke Exchange 3-Parameter + LYP                                       |
| <b>CFC</b>     | Estrutura Cúbica de Face Centrada                                      |
| <b>CG-EM</b>   | Cromatografia Gasosa acoplado ao Espectrômetro de Massas               |
| <b>COPPALJ</b> | Cooperativa dos Pequenos Produtores Agroextrativistas de Lago do Junco |
| <b>C12</b>     | Triglicerídeo do ácido láurico   |
| <b>D</b>       | Debyes   |
| <b>DAG</b>     | Glicerídeo   |
| <b>DFT</b>     | Teoria do Funcional de Densidade                                       |
| <b>e</b>       | Função exponencial   |
| <b>EDS</b>     | Energia Dispersiva de Raios X  |
| <b>EMBRAPA</b> | Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária                            |
| <b>FDA</b>     | Food and Drug Administration   |
| <b>FTIR</b>    | Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier           |
| <b>GLI</b>     | Glicerídeo   |
| <b>h</b>       | Constante de Planck  |
| <b>HF</b>      | Hartree-Fock   |
| <b>HOMO</b>    | Orbital Ocupado de Maior Energia                                       |
| <b>IBGE</b>    | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística                        |
| <b>IUPAC</b>   | União Internacional da Química Pura e Aplicada                         |
| <b>IV</b>      | Espectroscopia de infravermelho  |
| <b>k</b>       | Constante de velocidade  |
| <b>kB</b>      | Constante de Boltzmann   |
| <b>LUMO</b>    | Orbital Vazio de Menor Energia   |
| <b>MAG</b>     | Monoglicerídeo   |
| <b>MESP</b>    | Mapa de Superfície do Potencial Eletrostático                          |
| <b>MEV</b>     | Microscopia Eletrônica de Varredura                                    |
| <b>PET</b>     | Polietilenotereftalato   |
| <b>PM6</b>     | Parameterized Model Number 6   |

|                                       |                                       |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>PS</b>                             | Estado de produto                     |
| <b>QSE</b>                            | Métodos Quânticos Semiempíricos       |
| <b>R</b>                              | Constante universal dos gases         |
| <b>RS</b>                             | Estado de reagente                    |
| <b>S<sub>N</sub>2</b>                 | Substituição Nucleofílica Bimolecular |
| <b>T</b>                              | Temperatura da reação                 |
| <b>TS</b>                             | Estado de transição                   |
| <b>TAG</b>                            | Triglicerídeo                         |
| <b><math>\Delta G^\ddagger</math></b> | Energia livre de ativação             |
| <b><math>\Delta_r G^\circ</math></b>  | Energia livre de Gibbs                |
| <b><math>\Delta_r H^\circ</math></b>  | Entalpia de reação                    |
| <b><math>\Delta_r S^\circ</math></b>  | Entropia de reação                    |

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| 1.0 INTRODUÇÃO.....   | 18 |
| 2.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....                                  | 22 |
| 2.1 Química Computacional.....                                  | 25 |
| 2.2 Reação de Transesterificação.....                           | 28 |
| 2.3 Catálise Heterogênea.....                                   | 28 |
| 2.4 Óxido de Cério.....   | 30 |
| 2.5 Alumina.....  | 31 |
| 2.6 $\alpha$ -Bisabolol.....                                    | 32 |
| 2.7 Babaçu.....   | 35 |
| 2.8 Reação de Substituição $S_N2$ .....                         | 37 |
| 3.0 OBJETIVO.....   | 41 |
| 3.1 Objetivo Geral .....  | 41 |
| 3.2 Objetivos Específicos .....                                 | 41 |
| 4.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....                             | 42 |
| 4.1 Cálculos Computacionais .....                               | 42 |
| 4.1.1 Vetores de momento dipolo.....                            | 42 |
| 4.1.2 Mapa de superfície do potencial eletrostático (MESP)..... | 43 |
| 4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho .....                     | 43 |
| 4.1.4 Orbitais moleculares Homo e Lumo.....                     | 43 |
| 4.2 Experimental em Laboratório.....                            | 45 |
| 4.2.1 Reagentes.....  | 45 |
| 4.2.2 Equipamentos.....   | 46 |
| 4.2.3 Caracterização dos catalisadores.....                     | 46 |



|   |    |
|---|----|
| 4.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios X (EDS).....          | 46 |
| 4.2.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)..... | 47 |
| 4.2.4 Ensaio reacionais.....  | 47 |
| 4.2.4.1 Transesterificação do óleo de babaçu via catálise heterogênea.....                            | 47 |
| 4.2.5 Preparo da amostra a ser injetada no CG-EM .....  | 49 |
| 4.2.6 Análise Cromatográfica dos produtos reacionais.....   | 49 |
| 5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....   | 50 |
| 5.1 Cálculos Computacionais.....  | 50 |
| 5.1.1 Cálculos da reação de esterificação e transesterificação não catalisada.....                    | 50 |
| 5.1.2 Cálculos das reações de esterificação e transesterificação catalisadas.....                     | 65 |
| 5.2 Experimental em Laboratório.....  | 71 |
| 5.2.1 Caracterização físico-química do óleo de coco de babaçu.....                                    | 71 |
| 5.2.2 Composição dos ácidos graxos do óleo de babaçu.....   | 71 |
| 5.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho do óleo de coco babaçu.....                           | 72 |
| 5.2.4 Caracterização físico-química do álcool $\alpha$ -bisabolol.....                                | 73 |
| 5.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho do álcool $\alpha$ -bisabolol.....                    | 74 |
| 5.2.6 Caracterização dos catalisadores.....   | 74 |
| 5.2.7 Reações de transesterificação.....  | 79 |
| 6.0 CONCLUSÃO.....  | 85 |
| REFERÊNCIAS.....  | 86 |
| ANEXO.....  | 94 |

## INTRODUÇÃO

A química computacional é uma área de pesquisa que se estende para além das tradicionais fronteiras que separam a química da física, biologia, matemática e ciências informáticas. Permite a exploração de espécies químicas, através da utilização de um computador quando, por exemplo, a investigação laboratorial se torna inapropriada, impraticável ou mesmo impossível. De um modo geral pode-se considerar como uma tentativa, recorrendo a cálculos computacionais, de compreender ou prever certos comportamentos de espécies químicas.

Em química computacional, os métodos quânticos semiempíricos (QSE) se baseiam na resolução aproximada da equação de Schrödinger, que descreve um sistema químico por intermédio dos postulados da mecânica quântica, com a finalidade de se obter propriedades químicas, tais como calor de formação, geometrias moleculares, momentos de dipolo e espectros de transição eletrônica.

Para tanto, a função de onda  $\Psi$  passa a ser descrita como um conjunto de bases, e cada método o manipulará através da inserção de valores empíricos fundamentados em dados experimentais e de restrições matemáticas na busca da simplificação dos cálculos.

Este fato confere aos métodos QSE baixo custo computacional e alta velocidade na obtenção dos cálculos, e, em consequência, permite o tratamento de sistemas com grande quantidade de átomos e de sistemas com núcleos pesados, além de demonstrar com acurácia propriedades eletrostáticas de moléculas (LASCHUK *et al.*, 2005).

O DFT surgiu formalmente na década de 1960, como alternativa para o estudo de propriedades de sistemas moleculares no estado fundamental, o que foi de extrema importância para a aplicação da mecânica quântica na investigação e solução de problemas na área de química. O método DFT surgiu como uma possível alternativa aos métodos semiempíricos e *ab initio* no estudo teórico das propriedades de sistemas moleculares, apresentando um impacto imensurável na aplicação da mecânica quântica, sendo um dos métodos teóricos mais utilizados na área química atualmente (MORGON & CUSTODIO, 1995; ORTOLAN, 2014).

Métodos híbridos (QM/MM) consistem basicamente na divisão de um sistema complexo em uma parte clássica (MM – Mecânica Molecular), tratada por um campo de força clássico, e uma parte quântica (QM – Mecânica Quântica),

quimicamente ativa, na qual se aplica o método de estrutura eletrônica. O formalismo QM/MM, a princípio, permite combinar diversos métodos QM, como semiempíricos, DFT e SCC-DFTB, e métodos MM como otimização, Monte Carlo ou dinâmica molecular (com campos de força como AMBER, CHARMM, GROMOS e OPLS).

A grande vantagem dos métodos QM/MM reside em conciliar a descrição de processos eletrônicos, como reações químicas ou transferências de carga, com uma descrição apropriada dos efeitos do meio (biomolecular ou solvente) (SENN *et al.*, 2009).

A reação de transesterificação tem sido amplamente divulgada graças a sua aplicação para a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais e/ou gorduras animais (SUAREZ *et al.*, 2007). No entanto, essa reação pode ser aplicada para uma série de processos químicos, no intuito de se obter diversos produtos de interesse industrial, tendo como exemplo, a produção de PET (polietileno tereftalato) (ROMÃO *et al.*, 2009).

Na catálise heterogênea, os catalisadores são mais facilmente separados dos produtos (quando comparado com a catálise homogênea). Como resultado, o produto final da reação não conterà resíduos, possibilitando o reaproveitamento do catalisador, além de ser mais ambientalmente correto. Sendo assim, diferentes tipos de catalisadores heterogêneos e suas atividades de transesterificação têm sido estudados (YAN *et al.*, 2010).

Os catalisadores heterogêneos podem ser empregados puros ou suportados sobre uma matriz catalítica. O uso de catalisadores suportados é importante, pois fornecem maior área específica e poros para as espécies ativas reagirem com as moléculas de triglicerídeos. Dentre os variados suportes, a alumina tem sido escolhida como suporte por apresentar características estruturais que permitem a ocupação de suas vacâncias catiônicas pelo metal alcalino, podendo aumentar a basicidade superficial (ZABETI *et al.*, 2009).

O óleo vegetal extraído do coco babaçu (*Attalea spp.*) vem sendo utilizado em reações de transesterificação. O coco babaçu é um fruto na forma elipsoide, proveniente de uma palmeira muito abundante na região Norte e Nordeste do Brasil. O principal produto obtido do coco babaçu é o óleo extraído das amêndoas, aplicado nas indústrias de oleoquímicos, cosméticos, biocombustíveis e alimentos. O óleo de babaçu é classificado como saturado, pois apresenta de 84,4 a 96,6% de ácidos graxos saturados

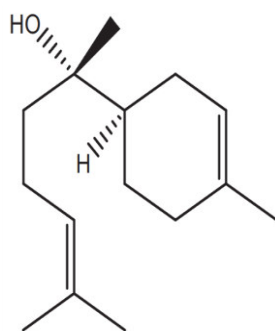
na sua composição. A composição média desse óleo é centrada em oito ácidos graxos principais: láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico e linoleico, cáprico e caprílico.

Uma das formas de se valorizar os componentes do coco babaçu é transformá-los em produtos de maior valor comercial. O óleo de babaçu pode ser transesterificado com álcoois específicos para diversas aplicações industriais.

A transesterificação de óleos de babaçu ocorre prontamente com álcoois de cadeia curta, geralmente o metanol, via catálise homogênea, porém quando se utiliza álcoois de cadeia longa a reação é muito lenta e apresenta baixo rendimento. Nesses casos é necessário o uso de catalisadores heterogêneos para que a reação ocorra em curto espaço de tempo e com alto rendimento (MACIEL, 2016).

Um álcool de cadeia longa que tem chamado a atenção da indústria de transformação é o (-)- $\alpha$ -bisabolol.

**Figura 1.** Álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol.



**Fonte:** Melo, 2017.

O  $\alpha$ -bisabolol (Figura 1) é um sesquiterpenóide monocíclico natural, formalmente identificado como (-)- $\alpha$ -bisabolol e conhecido também como levomenol cuja nomenclatura oficial segundo a IUPAC é (2S)-6-metil-2-[(1S)-4-metilciclohex-3-en-1-il]hept-5-en-2-ol. Possui massa molecular de 222,37 g/mol, densidade relativamente baixa (0,929 g/cm<sup>3</sup>) e ponto de ebulição de 153°C (0,158 atm) (NOVAES *et al.*, 2013). Este álcool é utilizado em diversas aplicações dado suas características químicas. Apresenta atividades anti-inflamatória, antisséptica, bactericida, antimicótica, cicatrizantes, dentre outras.

Os produtos industrializados que têm em suas composições o (-)- $\alpha$ -bisabolol vão desde produtos de higiene e cuidado do bebê e de crianças, até protetores solares, loções pós-sol, cremes dentais, além de produtos para pessoas com pele sensível (cremes, géis e loções) (KAMATOU *et al.*, 2010).

Mesmo tendo muito desses produtos já industrializados, se sabe pouco de reações contendo o  $\alpha$ -bisabolol a nível molecular, neste contexto, a química computacional pode dar uma grande contribuição.

A necessidade de se produzir insumos industriais de boa qualidade de forma limpa, tem levado vários pesquisadores a preparar novos materiais, eficientes e disponíveis em grande quantidade, ou propor novas rotas de obtenção de compostos com aplicações tecnológicas. Neste contexto, podemos destacar a produção de produtos de valor agregado sustentáveis que é tido como uma das metas da chamada “Química verde”, que visa principalmente a redução de cargas poluidoras sobre o meio ambiente. Some-se, ainda, a necessidade de redução de tempo e energia nos processos industriais com consequente diminuição de custos de produção.

Atualmente, o desenvolvimento de rotas alternativas para síntese de compostos químicos com aplicação na indústria química tem atraído tanto pesquisadores acadêmicos, quanto aqueles associados a grandes multinacionais.

O estudo da transesterificação de óleos vegetais com (-)- $\alpha$ -bisabolol via catálise heterogênea é um trabalho ímpar, uma vez que não se encontra facilmente trabalhos envolvendo estudos teóricos e experimentais da transesterificação de óleo de coco babaçu com álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol via catalise heterogênea, sendo assim, este trabalho certamente servirá como referência para uma série de novos trabalhos ligados ao tema.

## 2.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Química Computacional

O desenvolvimento da química computacional nos últimos 30 anos, aliado ao avanço dos computadores, têm tornado os métodos teóricos uma ferramenta indispensável na pesquisa química. Cálculos teóricos permitem prever a energia envolvida em alguns processos químicos com apenas alguns décimos de kcal.mol<sup>-1</sup>. Calcular com precisão a geometria e estabelecer a superfície de energia potencial de moléculas, determinar estados de transição, intermediários e a descrição do caminho de reações com determinado grau de precisão são possibilidades atuais dos modelos teóricos. No ponto de vista tecnológico, a possibilidade de se obter informações a cerca de um fenômeno químico ao nível molecular, tem permitido desenvolver áreas como a de fármacos, estabelecer estratégias para aumentar a especificidade e desempenho de catalisadores e compreender mecanismos impossíveis de serem estudados experimentalmente (ABREU, 2004).

As aplicações da química teórica se dividem basicamente em dois grandes grupos de métodos: os clássicos e os quânticos. Os métodos clássicos utilizam a mecânica clássica para modelar os sistemas. Estes métodos não resolvem a equação de Schroedinger, uma vez que os elétrons do sistema são ignorados, daí apresentarem custo computacional tão baixo. A energia é calculada em função das posições nucleares, as moléculas são vistas como um conjunto de núcleos conectados entre si por forças descritas por um ou mais campos de força (CRAMER, 2004). A maior desvantagem deste método é a sua incapacidade de descrever propriedades que dependem da distribuição eletrônica. Mas, em compensação, produzem uma enorme redução do custo computacional, o que permite a manipulação de grandes sistemas moleculares, como sistemas biológicos, e possibilita resolver problemas onde é necessário fazer um grande número de cálculos para o mesmo sistema, por exemplo, em estudos de dinâmica molecular.

Os métodos quânticos, por sua vez, se dividem em *ab initio* (SZABO *et al.*, 1996) e semiempíricos (STEWART, 1990). Os métodos semiempíricos procuram resolver a equação de Schrödinger de forma bem simplificada e, em geral, introduzindo aproximação e parâmetros empíricos ajustados a dados experimentais e teóricos no intuito de melhorar a exatidão dos cálculos, para aplicações em problemas de interesse

químico, além de reduzirem bastante o custo computacional. Dentre os métodos semiempíricos se destacam: AM1 (DEWAR *et al.*, 1977), PM3 (STEWART, 1989), RM1 (REZAC, 2012) e PM6 (STEWART, 2007) dentre outros.

Carvalho, J. A. (2017) realizou o estudo computacional de reações  $S_N2$  e E2: efeito do impedimento estérico do substrato e nucleófilo. Foram realizados cálculos teóricos com os métodos semiempíricos AM1 e PM6 para as reações. Os resultados mostraram que o efeito estérico do eletrófilo e do nucleófilo tiveram influências positivas para a formação dos produtos das reações estudadas.

Os métodos *ab initio* são divididos em duas classes, os que resolvem a equação de Schroedinger (Hartree-Fock (HF) e todos os pós-HF derivados) e os que usam a equação de Schroedinger não para obter a função de onda, mas sim a densidade eletrônica - os métodos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) (PARR *et al.*, 1989). Entre os métodos *ab initio*, o método HF é o mais simples, na sua simplificação transforma uma equação de N elétrons em N equações de um elétron. Como consequência da aproximação, os elétrons não sentem mais o efeito direto dos outros elétrons, ou seja, os elétrons perdem a correlação entre eles e a energia exata HF, não é a energia exata do sistema de N elétrons. A diferença entre a energia exata HF e a energia exata do sistema é chamada energia de correlação. A introdução da energia de correlação aumenta a exatidão dos métodos *ab initio*, aumentando o tempo computacional e este é tanto maior quanto maior for a exatidão do método pós-HF (JENSEN, 2007).

O estudo teórico de algumas propriedades de interesse em sistemas químicos, nos leva invariavelmente ao problema da correlação eletrônica. Provavelmente esta é uma das principais vantagens da Teoria do Funcional de Densidade, DFT, uma vez que a correlação eletrônica é tratada intrinsecamente dentro do formalismo da teoria. De um modo geral a metodologia quântica mais utilizada, a função de onda Hartree-Fock, não é a metodologia mais apropriada, pois não leva em conta a correlação eletrônica, sendo necessários métodos pós-HF (DUARTE, 2001). Mesmo assim tal artifício teórico ainda é desvantajoso em virtude do custo computacional, impossibilitando a aplicabilidade desses sistemas para um grande conjunto de átomos. Para tratar de tais sistemas a DFT tem sido largamente utilizada (COSTA *et al.*, 2016).

**Tabela 1** - Resumo de métodos utilizados em química computacional.

| <b>Método</b>   | <b>Vantagens</b>  | <b>Desvantagens</b>   | <b>Indicações</b>  |
|---|---|---|--|
| <u>Dinâmica Molecular</u><br>- Usa a física clássica;<br>- Recorre a campos de força que contém parâmetros empíricos, experimentais ou derivados de cálculos <i>ab initio</i> . | - É menos intensivo em termos computacionais e útil quando as capacidades informáticas são limitadas;<br>- Também pode ser aplicado em moléculas biológicas maiores.  | - Um dado campo de força é só aplicável a uma classe limitada de moléculas;<br>- Não calcula propriedades eletrônicas;<br>- Requer dados experimentais ou <i>ab initio</i> para a parametrização. | - Grandes sistemas moleculares;<br>- Sistemas ou processos em que não há quebra ou formação de ligações;<br>- Optimização de geometrias;<br>- Estudo de equilíbrios conformacionais.                         |
| <u>Semiempíricos</u><br>- Usa física quântica;<br>- Utiliza alguns parâmetros derivados de dados experimentais e <i>ab initio</i> ;<br>- Usa em grande medida aproximações.     | - Necessita de menos tempo de cálculo que o método <i>ab initio</i> ;<br>- Capaz de calcular estados de transição e estados excitados.  | - Necessita de dados experimentais ou <i>ab initio</i> para os parâmetros.  | - Sistemas de tamanho médio (poucas centenas de átomos);<br>- Sistemas que envolvem transições eletrônicas;<br>- Optimizações de geometrias moleculares (incluindo compostos organometálicos e inorgânicos). |
| <u>Ab initio</u><br>- Usa física quântica;<br>- Matematicamente rigoroso, não usa parâmetros experimentais.   | - Útil para uma gama larga de sistemas;<br>- Não depende de dados experimentais;<br>- Capaz de calcular estados de transição e estados excitados.   | - Pesado em termos computacionais;<br>- Impraticável para a maioria dos sistemas reais;<br>- O tempo de cálculo varia com a 4ª potência do número de funções base.                                | - Sistemas pequenos (dezenas de átomos);<br>- Sistemas que envolvem transições eletrônicas;<br>- Moléculas ou sistemas sem dados experimentais disponíveis;<br>- Sistemas que requerem muito rigor.          |
| <u>Funcional da Densidade</u><br>- Usa física quântica.   | - Pode ser aplicado a uma gama mais vasta de compostos;<br>- Tem muitas potencialidades, mas ainda pouco exploradas;<br>- Pode ser combinado com outros tipos de cálculo (ex: mecânica molecular e semiempíricos) para um cálculo mais eficiente. | - Muito recente e pouco experimentado;<br>- Pesado em termos computacionais;<br>- Melhor que <i>ab initio</i> para moléculas pesadas.   | - Bons resultados com moléculas orgânicas grandes, tanto no cálculo de estruturas e conformações;<br>- Bons resultados no cálculo de estruturas e propriedades de compostos organometálicos e inorgânicos.   |

**Fonte:** Autor, 2022.



Zaramelo, L. (2011), estudou o mecanismo de transesterificação do triglicerídeo do ácido butírico (TAG) catalisado por ácido, empregando a aproximação de Hartree-Fock (HF) e Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A reação procede por meio de um mecanismo concertado, com um único estado de transição, sem a formação de um intermediário tetraédrico.

Proenza, Y. G. (2016), realizou o estudo computacional do perfil energético e dinâmica de reações químicas bimoleculares. Foi utilizado o método DFT para a descrição tanto do perfil energético quanto da distribuição relativa de produtos iônicos para as reações  $X^- + CH_3ONO_2$  ( $X = F, OH$  e  $NCCH_2$ ) em fase gasosa.

Silva, A. C. G. (2012), estudou a reação de transesterificação via catálise alcalina com o uso de métodos teóricos *ab initio*, Hartree-Fock e Teoria do Funcional da Densidade, para sistemas que mimetizam moléculas de óleos e gorduras. Adotaram-se cadeias alquílicas de cinco carbonos, considerando-se a metanólise e etanólise para sistemas de monoglicerídeos na presença ou ausência de contra íon sódio ou potássio.

A teoria do funcional de densidade tem se mostrado extremamente eficiente quando comparada a outras metodologias, muitos são os trabalhos a serem citados onde a DFT se apresenta como uma alternativa muito eficaz, em que cálculos *ab initio* convencionais não puderam ser realizados. O fato de a densidade eletrônica do sistema ser uma propriedade observável do sistema, torna a DFT especial. Além disso, a DFT possui o menor custo computacional (PLATTTS *et al.*, 2001).

Nem todos os tipos de cálculo são possíveis de efetuar em todos os métodos, nem um só método pode ser tido como o melhor para todos os objetivos. Em cada aplicação um determinado método vai ter vantagens e desvantagens (ver Tabela 1). A escolha do melhor método vai depender de diversos fatores, incluindo a natureza da molécula, o tipo de informação pretendido, a disponibilidade de parâmetros experimentais que certos métodos requerem, assim como questões mais práticas como o tipo de computadores disponíveis e o tempo de cálculo considerado razoável.

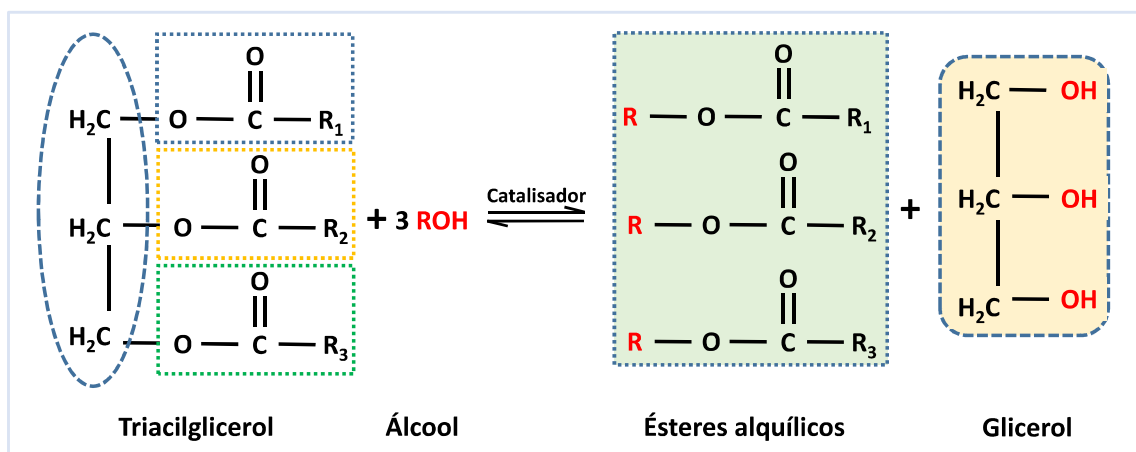
## 2.2 Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação também pode ser chamada de alcoólise e é caracterizada por uma reação onde um triacilglicerídeo (matéria-prima) reage com um álcool (preferencialmente de cadeia curta), na presença de um catalisador ácido ou

básico, produzindo ésteres alquílicos e glicerol. Estes produtos devem ser formados a partir da quebra de moléculas dos triacilglicerídeos (ANP, 2008).

O processo mais utilizado na transformação de óleos e gorduras é a produção de ésteres de ácidos graxos. Na transesterificação de óleos e gorduras, um triacilglicerol reage com um álcool na presença de um catalisador produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2013), como ilustrado na Figura 2.

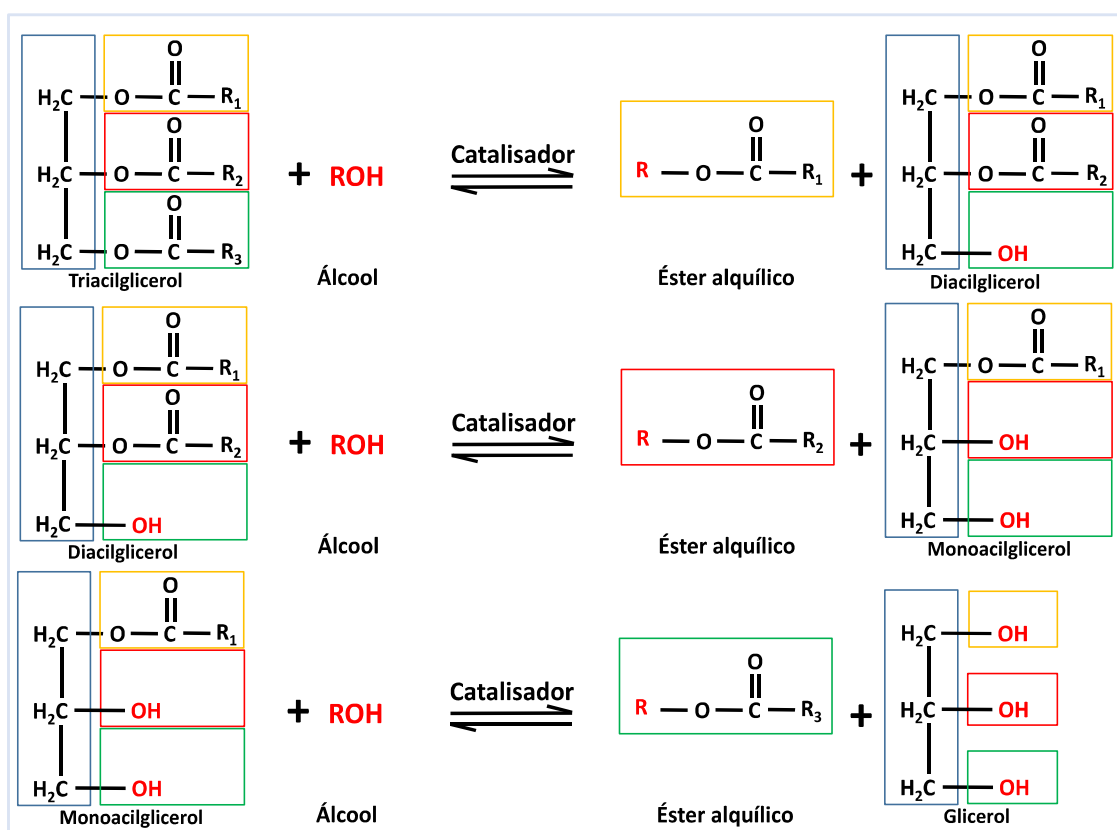
**Figura 2.** Representação esquemática da reação global de transesterificação.



Fonte: Adaptado de Mazaheri, 2013.

O mecanismo geral é composto por 3 reações consecutivas e reversíveis, onde são formados os diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários da equação. A estequiometria requer 1 mol de triglicerídeo para 3 moles de álcool, entretanto devido ao fato desta reação ser reversível, um excesso de álcool no meio reacional se faz necessário para aumento do rendimento de produção dos ésteres alquílicos e permitir a sua fácil separação da glicerina formada (SUAREZ *et al.*, 2007). A Figura 3 representa as três reações consecutivas e reversíveis, para a formação de diglicerídeos e éster (i) através do ataque do álcool ao triglicerídeo, em seguida ocorre a formação de monoglicerídeos e éster (ii) como produtos intermediários e, por fim, a formação dos produtos éster e glicerina (iii).

**Figura 3.** Representação esquemática das etapas envolvidas na transesterificação.



**Fonte:** Adaptado de Ramos, 2017.

Normalmente, altas conversões somente são alcançadas com o emprego de razões molares que podem variar de duas até dez vezes em relação à razão estequiométrica óleo para álcool, devido à reversibilidade da reação havendo, dessa forma, um deslocamento no sentido de formação dos produtos (ARANSIOLA *et al.*, 2014).

O álcool é uma das considerações mais importantes nas reações de transesterificação para produção de ésteres alquílicos. Diferentes tipos de álcoois podem ser utilizados no processo de transesterificação, como por exemplo, etanol, metanol, propanol, butanol e amil-álcool (BERGMANN *et al.*, 2013; SHARMA *et al.*, 2013).

Na transesterificação de óleo de babaçu são comumente empregados álcoois de cadeia curta, geralmente o metanol, via catálise homogênea, porém quando se utiliza álcoois de cadeia longa a reação é muito lenta e apresenta baixo rendimento. Nesses casos é necessário o uso de catalisadores heterogêneos para que a reação ocorra em curto espaço de tempo e com alto rendimento (MACIEL, 2016).

Vários parâmetros operacionais afetam diretamente na taxa da reação de transesterificação de óleos vegetais (SCHUCHARDTA *et al.*, 1998), incluindo o tipo de

catalisador (enzimático, alcalino ou ácido), relação molar entre álcool/óleo vegetal, temperatura, tempo reacional, pureza dos reagentes e de ácidos graxos livres.

### 2.3 Catálise Heterogênea

O processo que consiste na adição de um composto ou substância que aumenta a velocidade de uma reação sem a modificação da sua natureza e a energia de Gibbs é chamado de catálise. O aumento da velocidade é consequência da diminuição da energia de ativação. O catalisador proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável (THANGARAJ *et al.*, 2018).

Um catalisador é geralmente usado para melhorar a taxa de reação e o rendimento. Como a reação é reversível, o excesso de álcool é usado para mudar o equilíbrio para o lado do produto. Os catalisadores utilizados para a reação de transesterificação são classificados em três categorias: homogêneo, heterogêneo e enzimas (FANGRUI *et al.*, 1999; BASKAR, 2016).

Uma alternativa à rota catalítica homogênea é o uso de catalisadores heterogêneos, esses têm sido alvo de vários estudos. Atualmente, houve um aumento significativo no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para produzir ésteres a partir de ácidos graxos.

A utilização dos catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação apresenta algumas vantagens em relação aos catalisadores homogêneos: economicamente mais viável por causa da reutilização; simplifica o pós-tratamento dos produtos evitando a produção de grandes quantidades de efluentes aquosos; possibilita o uso de álcoois de elevado peso molecular; facilita a separação da glicerina dos ésteres; purificação dos produtos mais rápida (SUPPES *et al.*, 2001).

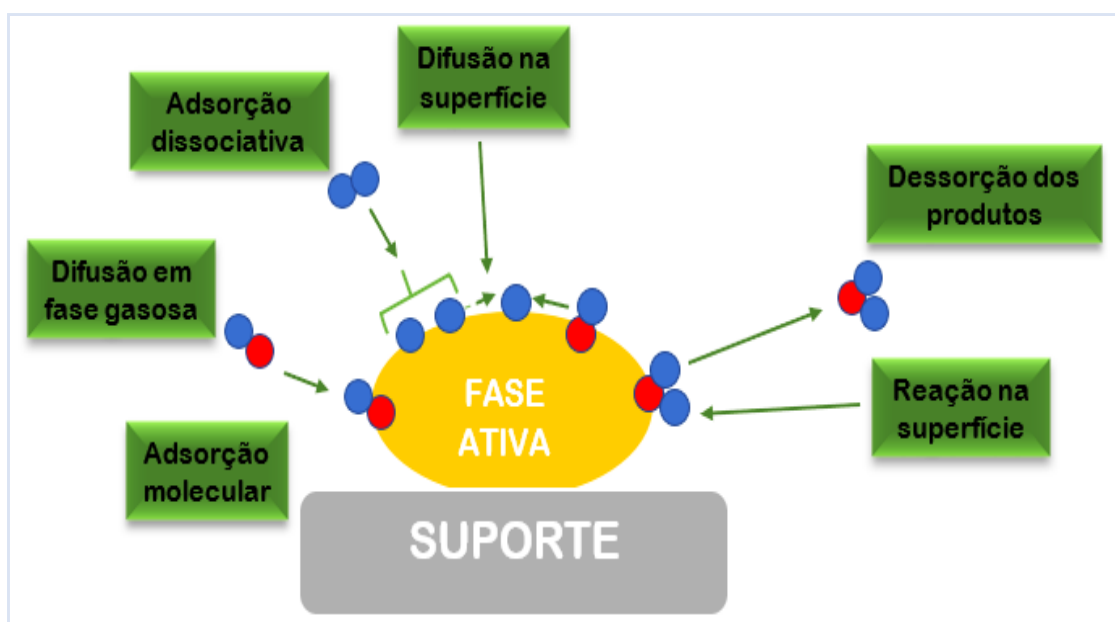
Os catalisadores heterogêneos podem ser empregados puros ou suportados sobre uma matriz catalítica. O uso de catalisadores suportados também pode ajudar, pois fornecem maior área específica e poros para as espécies ativas reagirem com as moléculas de triglicerídeos (SALES *et al.*, 2020; ZABETI *et al.*, 2009).

Os suportes catalíticos são frequentemente utilizados para aumentar a área de superfície do catalisador, diminuir o custo de fabricação e, às vezes, até enriquecer o comportamento catalítico. Além disso, o material de suporte desempenha um papel fundamental no controle das propriedades de superfície de catalisadores heterogêneos, que determinam seu desempenho catalítico (CARVALHO, 2011).

NARASIMHARAO *et al.* (2007) sintetizaram uma série de sólidos ácidos com grandes áreas [ $CsxH3-xPW12O40(x=1-3)$ ] para a esterificação e transesterificação de ésteres. As reações foram conduzidas em um reator batelada com agitação e em todas adicionaram-se 50 mg de catalisador a 60 °C, com 6 horas de agitação vigorosa.

A química dos catalisadores heterogêneos inclui ainda hidróxidos metálicos, complexos metálicos e óxidos metálicos tais como óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de zircônia, zeólitas, hidrotalcitas (ABREU *et al.*, 2003; JIPUTTI *et al.*, 2006; XIE & HUANG, 2006; GRANADOS *et al.*, 2007; LEE & SAKA, 2010).

**Figura 4.** Esquema geral do processo de reação catalise heterogênea.



**Fonte:** Adaptado de Tavares, 2010.

A reação catalítica se processa da seguinte maneira: os reagentes sofrem difusão da fase fluida em que se encontram para a superfície externa da partícula do catalisador, em seguida acontece a difusão dos reagentes a partir da entrada do poro para a vizinhança da superfície catalítica interna. Em seguida acontece uma adsorção dissociativa das moléculas dos reagentes na superfície do catalisador e posterior difusão superficial formando produtos que serão dessorvidos para o meio reacional, isso ocorre sucessivamente até consumir todas as moléculas dos reagentes encerrando assim o ciclo da reação (ver Figura 4) (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989).

## 2.4 Óxido de Cério

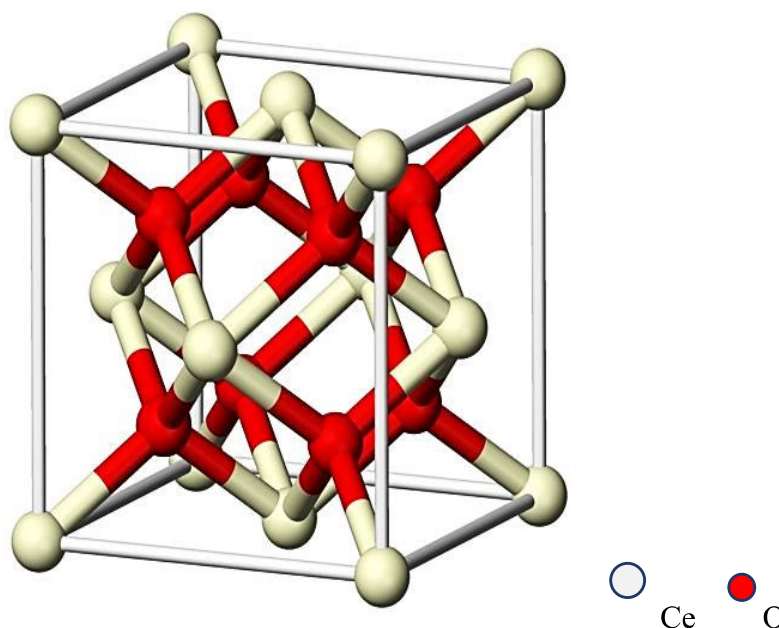
O termo “metais de terras raras” é usado para designar os elementos Sc, Y e do La ao Lu da tabela periódica. A “série do lantânio” inicia-se com o metal La de número atômico 57, indo até o lutécio (Lu) de número atômico 71. Os lantanídeos são conhecidos como terras-raras devido à sua ocorrência em óxidos ou “terras”, nome dado à maioria dos óxidos metálicos na nomenclatura arcaica. Atualmente sabe-se que esses elementos são relativamente abundantes na crosta terrestre, sendo o cério o mais abundante entre eles. A abundância percentual das terras-raras na crosta terrestre está distribuída da seguinte forma (ABRÃO, 1994):

Grupo do Cério: La (7), Ce (31), Pr (5), Nd (18), Sm (7), Eu (0,2)

Grupo do Ítrio: Gd (7), Tb (1), Dy (7), Ho (1), Er (6), T m (7) e Lu (1.5)

A configuração eletrônica do cério corresponde a de um gás nobre (caroço de xenônio), com elétrons distribuídos nos níveis  $4f^2$  e  $6s^2$  e apresenta fases de oxidação em  $Ce^{3+}$  e  $Ce^{4+}$  (FERREIRA, 2012). Devido a possuir um grande número atômico, o cério tem um grande raio iônico, que aliada à grande eletroafinidade do oxigênio  $O^{2-}$ , faz com que surjam diferentes estequiometrias possíveis para o óxido de cério, com distintas fases cristalinas (SILVA, 2014).

**Figura 5.** Estrutura cristalina da rede cúbica do óxido de cério.



**Fonte:** Materials Project (2019).

O óxido de cério, ou céria ( $\text{CeO}_2$ ), possui maior estabilidade que seu sesquióxido  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  devido às diferentes estruturas desses compostos. O  $\text{CeO}_2$  possui estrutura cúbica de face centrada (CFC) do tipo fluorita pertencente ao grupo espacial  $\text{Fm}3\text{m}$  (ver Figura 5). Esse arranjo pode ser visto como a superposição de uma célula unitária cúbica de face centrada formada por íons  $\text{Ce}^{4+}$  e uma rede cúbica simples composta por ânions ( $\text{O}^{2-}$ ), onde cada cátion está coordenado a oito átomos de oxigênio vizinhos mais próximos e cada oxigênio está ligado a quatro íons de cério (MOGENSEN *et al.*, 2000).

O  $\text{CeO}_2$  se destaca pela sua capacidade de armazenamento de oxigênio, alta estabilidade térmica, propriedades ópticas, condutividade elétrica e difusividade (TROVARELLI, 2005), que resultam em relevantes aplicações tecnológicas.

A aplicação da céria se dá, principalmente em reações de oxidação. As características mais importantes do óxido de cério para os processos catalíticos residem na grande mobilidade de oxigênio em sua rede e possibilidade de mudar seu estado de oxidação entre  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  juntamente com o alto poder oxidativo do íon  $\text{Ce}^{4+}$ , sendo possível ainda modificar o comportamento desse óxido por meio da incorporação de dopantes na estrutura do material (TROVARELLI, 1996).

Com a finalidade de melhorar a atividade catalítica da céria, pequenas quantidades de um metal podem ser adicionadas durante o preparo, fazendo-se uma dopagem. O dopante tem como função, romper as ligações químicas que existem na superfície do óxido dopado, fazendo com que o metal dopante, ou os átomos de oxigênio próximo a ele, participem da reação química, ao invés do óxido de origem. Quando o dopante, em seu óxido estável, possui valência menor do que o cátion que ele substitui no óxido, este é chamado de dopante de baixa valência, e possui uma característica muito interessante, que é de ativar os átomos de oxigênio que estão próximos a eles e os tornar mais reativos. Por isso, os óxidos dopados tendem a ser um oxidante melhor do que um óxido não dopado (MACFARLAND *et al.*, 2013).

## 2.5 Alumina

Uma das formas de minimizar a limitação de transferência de massa para catalisadores heterogêneos em reações em fase líquida é o uso de catalisadores suportados. Os suportes podem elevar a área superficial, uma vez que as partículas metálicas podem ser dispersas nos poros do suporte. Neste contexto, suportes como

alumina, sílica, óxido de zinco e óxido de zircônio têm sido avaliados para produção de biodiesel (ZABETI *et al.*, 2009b).

As aluminas ativas ou de transição constituem uma classe de materiais de extrema importância a inúmeras reações catalíticas, podendo atuar como catalisador ou como suporte catalítico para outros metais (RODRIGUES & ZACHARIAS, 1993). Anualmente, são destinadas aproximadamente 4,5 milhões de toneladas métricas de alumina (cerca de 10 % da produção mundial) às aplicações tecnológicas.

A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tem sido utilizada como um suporte de espécies ativas em processos industriais tais como: hidrogenação e reforma por vapor ou a seco, devido à sua estabilidade térmica e a elevada área de superfície específica (aproximadamente  $300\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ ), mesoporos de 5- 15 nm, volume dos poros de  $0,6\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$  e capacidade de ser moldada pelo processo de extrusão (ZABETI *et al.*, 2009a).

De acordo Lukic *et al.* (2009), a alumina é um suporte bastante utilizado para o preparo de catalisadores. Sua ação por si só não apresenta atividade catalítica, no entanto, quando um precursor é impregnado em sua superfície e ativado com a calcinação, pode se tornar um bom catalisador.

As transformações entre as fases de alumina dependem fortemente dos precursores e do tratamento térmico usado na sua estabilização. A alumina existe em mais de quinze fases cristalográficas distintas, podendo passar por uma variedade de transições até atingir a estrutura mais estável em altas temperaturas  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  pode ser obtida através de um tratamento em temperaturas acima de  $1200^\circ\text{C}$ . O aquecimento causa desidratação e rearranjo, gerando uma série de aluminas de transição até se obter  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (DÖRRE & HÜBNER, 1984).

## 2.6 $\alpha$ -Bisabolol

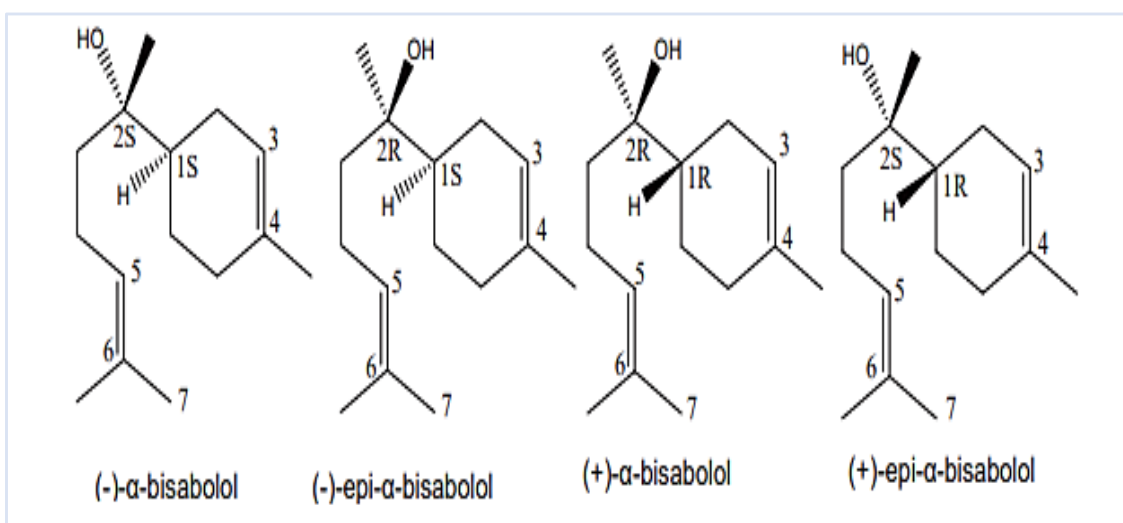
O  $\alpha$ -bisabolol foi isolado pela primeira vez por Sorm e colaboradores em 1951, a partir do óleo das flores da camomila *Matricaria chamomilla* (SORM *et al.*, 1951), representando até 50 % da composição do óleo (ISAAC, 1979). Com o passar dos anos, foi verificado que o  $\alpha$ -bisabolol presente no óleo essencial da madeira de candeia (*Eremanthus erythropappus*) era idêntico ao da *Matricaria chamomilla* (FLASKAMP *et al.*, 1981), tendo em sua composição até 85 % do sesquiterpeno (SOUZA *et al.*, 2008).

O  $\alpha$ -bisabolol é um álcool sesquiterpênico monocíclico insaturado obtido, principalmente, do óleo de candeia (*Eremanthus erythropappus*). O  $\alpha$ -bisabolol



formalmente identificado como (-)- $\alpha$ -bisabolol, também conhecido por levomenol cuja nomenclatura oficial IUPAC é (2S)-6-metil-2-[(1S)-4-metilciclohex-3-en-1-il]hept-5-en-2-ol, com fórmula química C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O, natural, extraído de várias espécies de plantas, arbustos e árvores. É um líquido incolor com um fraco odor floral, densidade relativamente baixa (0,93 g mL<sup>-1</sup>) e ponto de ebulição de 153 °C a 12 mmHg (PERBELLINI *et al.*, 2004).

**Figura 6.** Estruturas dos estereoisômeros do  $\alpha$ -bisabolol.



**Fonte:** Adaptado de Melo, 2017.

O  $\alpha$ -bisabolol pode ser encontrado sob quatro estereoisômeros (ver Figura 6): (-)- $\alpha$ -bisabolol, (-)-epi- $\alpha$ -bisabolol, (+)- $\alpha$ -bisabolol e (+)-epi- $\alpha$ -bisabolol, que se distinguem devido às suas diferentes rotações óticas (BRUNKE *et al.*, 1985). O enantiômero (+)- $\alpha$ -bisabolol é raro na natureza, encontrado como principal composto do óleo essencial do botão de *Populus balsamifera* (PIOCHON-GAUTHIER *et al.*, 2014) e do óleo de *Cymbopogon flexuosus*, até 39,8 % (THAPPA *et al.*, 1989). Desta forma, o termo  $\alpha$ -bisabolol é geralmente utilizado para o enantiômero (-)- $\alpha$ -bisabolol, sendo este o mais comum e possui diversas atividades biológicas (KAMATOU *et al.*, 2010).

A Tabela 2 especifica as propriedades e origens dos 4 estereoisômeros do  $\alpha$ -bisabolol.

**Tabela 2** – Propriedades e origens dos estereoisômeros do  $\alpha$ -bisabolol.

| Isômero                      | Configuração | $(\alpha)_D^{20}$ | Origem                                    |
|------------------------------|--------------|-------------------|---|
| (-)- $\alpha$ -bisabolol     | 1S,2S        | -55,4             | Camomila ( <i>Matricaria chamomilla</i> ) |
| (-)-epi- $\alpha$ -bisabolol | 1S,2R        | -68,9             | Mióporo ( <i>Myoporum crassifolium</i> )  |
| (+)- $\alpha$ -bisabolol     | 1R,2R        | +54,9             | Bálsamo ( <i>Populus balsamifera</i> )    |
| (+)-epi- $\alpha$ -bisabolol | 1R,2S        | +67,7             | Sálvia ( <i>Salvia stenophylla</i> )      |

Fonte: Autor, 2022.

Devido à sua baixa toxicidade, com dose letal  $D_L$  50 oral aguda em ratos e camundongos em torno de  $15 \text{ mL/kg}^{-1}$  (ANDERSEN, 1999), o  $\alpha$ -bisabolol foi considerado pelo órgão governamental Food and Drug Administration (FDA) dos Estados Unidos como um ingrediente ativo seguro nos produtos comerciais. Este álcool é utilizado em diversas aplicações dado suas características químicas. Apresenta atividades anti-inflamatória, antisséptica, bactericida, antimicótica, cicatrizantes e melhora da estabilidade de certos produtos. Os produtos industrializados que têm em suas composições o (-)- $\alpha$ -bisabolol vão desde produtos de higiene e cuidado do bebê e de crianças, até protetores solares, loções pós-sol, cremes dentais, além de produtos para pessoas com pele sensível (cremes, géis e loções) (KAMATOU *et al.*, 2010).

Dentre as propriedades físico-químicas do (-)- $\alpha$ -bisabolol, estão:

- Estabilidade química;
- Não apresenta decomposição e degradação quando incorporado em formulações cosméticas;
- Odor característico é levemente amadeirado e floral;
- Cor, líquido transparente e levemente transparente;
- Não possui sabor;
- Possui boa estabilidade em: álcool etílico e isopropílico, óleos naturais, minerais, sintéticos e, com a ajuda de estabilizantes, podem-se obter soluções aquosas límpidas;
- É insolúvel em: água e glicerina;

- A rotação óptica -55,4/---/-58, a 20°C;
- O índice de refração é de 1493/---/1497 a 20 °C.

Lee *et al.* (2010) avaliaram os efeitos clínicos do uso de cremes formulados com 0,5% de (-)- $\alpha$ -bisabolol em pele pigmentada por um período de 2 meses. Os resultados mostraram que após 8 semanas de tratamento com creme contendo o álcool, foi observado significativo efeito de clareamento na pele pigmentada para a maioria das voluntárias que testaram o creme.

Nóbrega *et al.* (2013) avaliaram o potencial antioxidante do extrato de camomila, bem como a eficácia clínica na hidratação e das propriedades mecânicas da pele. O extrato de camomila, foi eficaz na neutralização de radicais livres e na melhora das propriedades mecânica e hidratante da pele, portanto, apresenta potencial em formulações cosméticas com este propósito.

Romagnoli *et al.* (2015) analisaram a inibição da germinação de esporos e alterações morfológicas de 9 compostos naturais em laboratório em culturas de fungos. O (-)- $\alpha$ -bisabolol, possui significativa atividade antifúngica *in vitro*, contra dermatófitos. Esta propriedade sugere aplicabilidade, para o tratamento de dermatomicoses.

## 2.7 Babaçu (*Attalea sp.*)

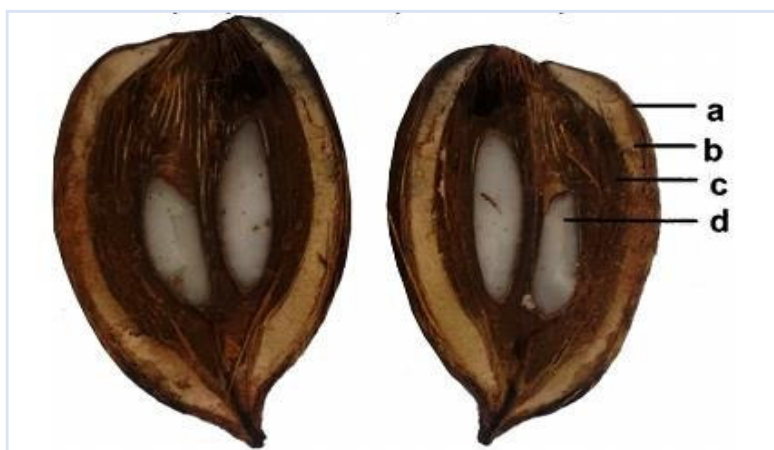
Dentre as várias espécies de plantas nativas ricas em óleos vegetais no estado do Maranhão, destaca-se a palmeira de babaçu (*Attalea sp.*). Essa palmeira é responsável pela produção de cerca de 60 mil toneladas/ano de óleo. O Estado do Maranhão responde por 94,5% da produção nacional de amêndoas de babaçu, que, em 2015, atingiu 77.955 toneladas (IBGE, 2015). Somente a Cooperativa dos Pequenos Produtores Agroextrativistas de Lago do Junco (COPPALJ) processou mais de 500 toneladas de amêndoas em 2018. No aspecto sócio-econômico, a comercialização das amêndoas do coco de babaçu é responsável pela subsistência de milhares de famílias de produtores agro extrativos que se dedicam à quebra do fruto (MACIEL, 2016).

O aproveitamento econômico do babaçu está ligado à extração e aproveitamento do óleo da amêndoa, rejeitando cerca de 90% do fruto, que poderia ser aproveitado com as tecnologias disponíveis, quer como fonte energética quer como matéria prima para

indústrias de alimento (TEIXEIRA, 2000). Porém, o aproveitamento total do fruto do babaçu é pouco praticado no estado do Maranhão.

O fruto da palmeira babaçu, popularmente denominado como coco babaçu, tem formato ovalado e alongado, pesa entre 90 e 250 g e apresenta coloração castanha, como ilustrado na Figura 7 (MACIEL *et al.*, 2016). Sendo constituído de 3 camadas distintas: o epicarpo - camada externa e fibrosa que corresponde a cerca de 13% em peso do coco; mesocarpo - camada intermediária, rica em amido responsável por 20% a 23% do peso do coco e o endocarpo - camada interna e lenhosa na qual estão inseridas as amêndoas e representam 58 a 60% do peso do coco.

**Figura 7.** Corte longitudinal do coco babaçu. Componentes: epicarpo(a), mesocarpo (b), endocarpo (c) e amêndoa (d).



Fonte: Maciel *et. al.*, 2016.

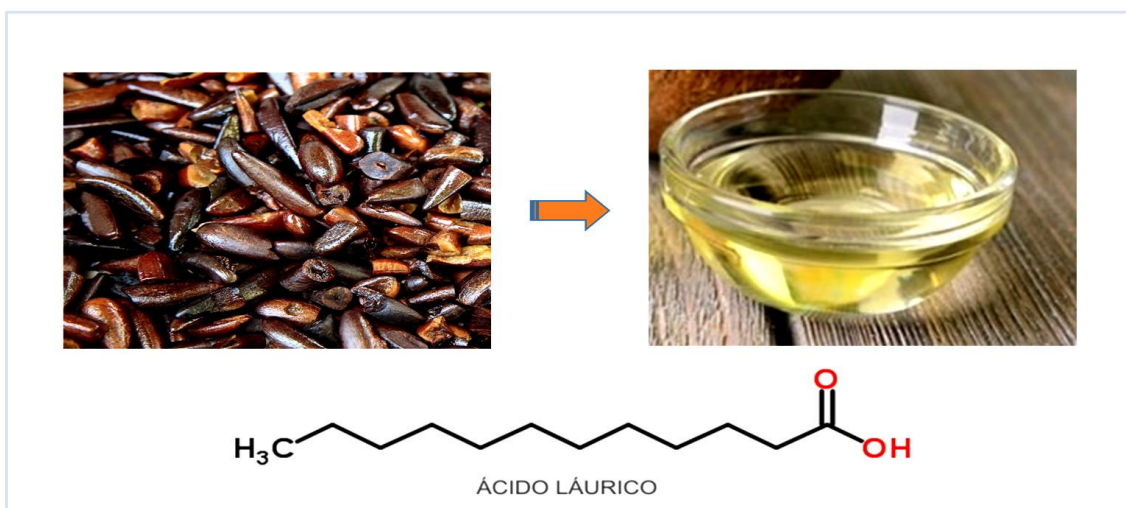
As amêndoas pesam, em média, de 3 a 4 g, e contêm entre 60 a 68 % de óleo, podendo alcançar 72 % em condições mais favoráveis de crescimento da palmeira (SOLER *et al.*, 2007). O óleo de babaçu apresenta cor branca, levemente amarelada dependendo da temperatura.

O óleo de babaçu é classificado como saturado, pois apresenta de 84,4 a 96,6% de ácidos graxos saturados na sua composição (SANTOS, 2010). A composição média do óleo de babaçu é centrada em oito ácidos graxos principais: cáprico, caprílico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico e linoleico, dos quais seis são saturados.

O óleo do babaçu é rico em ácido láurico, principal constituinte (ver Figura 8) e este fato facilita a reação de transesterificação, pois os ésteres láuricos são compostos que interagem de forma mais eficaz e efetivamente com o agente transesterificante e com o catalisador.

A transesterificação de óleos de babaçu ocorre prontamente com álcoois de cadeia curta, geralmente o metanol, via catálise homogênea, porém quando se utiliza álcoois de cadeia longa a reação é muito lenta e apresenta baixo rendimento. Nesses casos é necessário o uso de catalisadores heterogêneos para que a reação ocorra em curto espaço de tempo e com alto rendimento.

**Figura 8.** Óleo extraído das amêndoas do coco babaçu rico em ácido graxo láurico.



Fonte: Autor, 2022.

Uma das rotas interessantes de se valorizar os componentes do coco babaçu é transformá-los em produtos de maior valor comercial. O óleo de babaçu quando utilizado na reação de transesterificação com álcoois específicos pode gerar produtos para diversas aplicações industriais.

Neste contexto, o mercado brasileiro de láuricos (óleos, ácido e gorduras) está estimado em 80.000 toneladas. Os principais consumidores são as indústrias de higiene e limpeza e margarinas localizadas na região sudeste do país. Unilever, Nestlé e Braswey S.A. estão entre os maiores consumidores de óleos e gorduras láuricas do Brasil (DE SOUZA 2011).

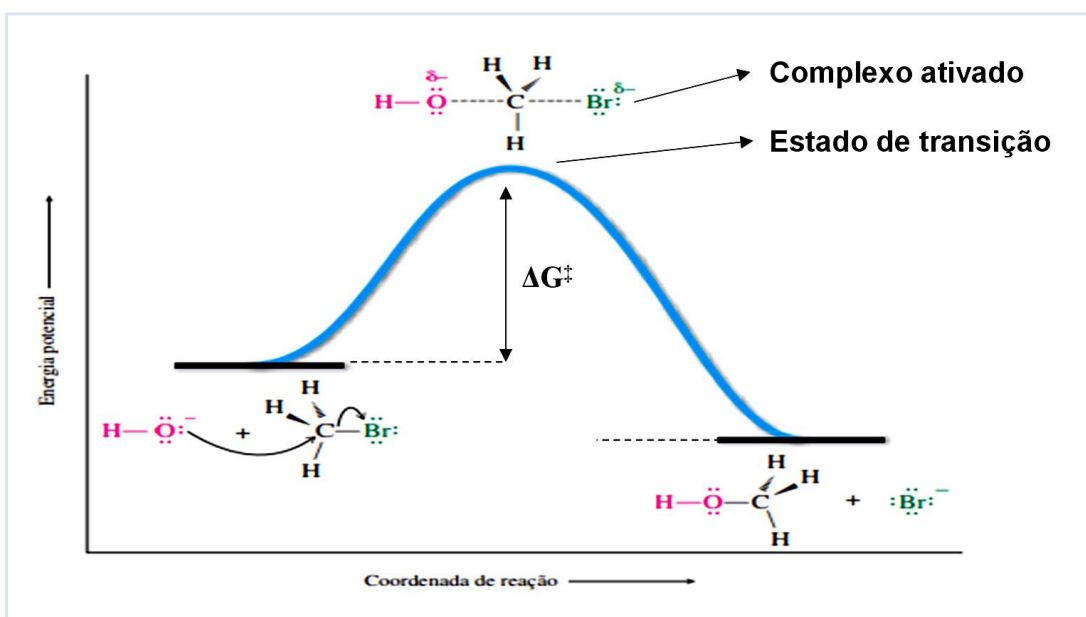
## 2.8 Reação de Substituição S<sub>N</sub>2

A reação S<sub>N</sub>2 (Substituição Nucleofílica Bimolecular) recebe este nome em razão da participação efetiva de duas espécies químicas reagentes (substrato + nucleófilo) na etapa determinante da reação. A reação acontece quando o nucleófilo se aproxima do substrato pelo lado oposto ao grupo de saída, deslocando-o de forma

simultânea ao ataque, em um processo de etapa única sem formação de intermediários, e sim apenas, de uma estrutura de transição instável entre reagentes e produtos (ver Figura 9) (SOLOMONS; FRYHLE, 2001).

O estado de transição é a metade do caminho entre o reagente e o produto. A ligação com o nucleófilo está parcialmente formada e a ligação com o grupo abandonador, parcialmente rompida. A energia necessária para quebrar a ligação C-GA (Carbono-Grupo Abandonador) é substituída pela formação simultânea da nova ligação C-Nucleófilo (CONSTANTINO, 2008).

**Figura 9.** Representação do diagrama de uma reação tipo S<sub>N</sub>2.



Fonte: Adaptado do Carey, 2011.

A reação S<sub>N</sub>2 é bimolecular, pois conta com o nucleófilo e com o eletrófilo (substrato) participando do estado de transição único da reação.

Além disso, o mecanismo é de segunda ordem global. Primeira ordem em relação ao eletrófilo e, primeira ordem em relação ao nucleófilo.

$$V = K [\text{Eletrófilo}] [\text{Nucleófilo}]$$

As reações S<sub>N</sub>2 sofrem interferências de alguns fatores que dificultam a possibilidade de espécies químicas reagirem por esse método, sendo necessárias modificações no meio ou nas próprias espécies reagentes para a concretização das reações de forma satisfatória (MCMURRY, 1990).

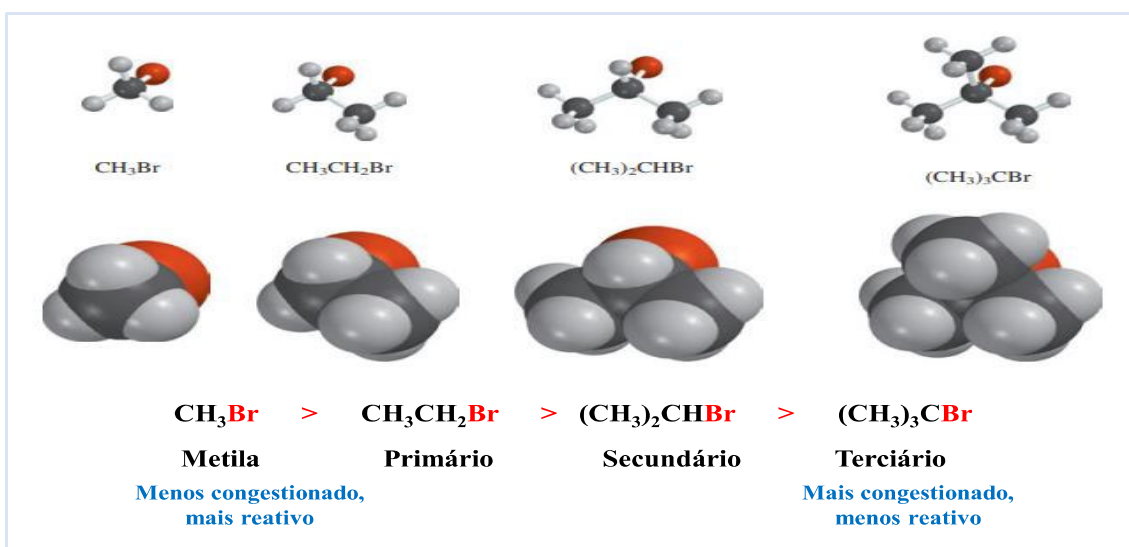
Estudos e experiências têm revelado que vários fatores podem afetar a cinética das reações. Dentre essas causas podemos destacar as seguintes (SOLOMONS; FRYHLE, 2001):

- 1- Estrutura dos substratos;
- 2- Reatividade e concentração do nucleófilo;
- 3- Solvente utilizado;
- 4- A natureza do grupo de saída.

Reações  $S_N2$  tem velocidade rápidas em carbonos primários e metila. Nos carbonos secundários são menos eficazes, porém reagem com o auxílio de alguns fatores, e em carbonos terciários ocorrem de maneira lenta (MCMURRY, 1990; SAVIN, 2014).

Outro fator importante que podemos destacar é o efeito estérico ou bloqueio estérico (ver Figura 10). Que demonstra como a organização espacial dos átomos próximos ao centro reacional dificulta a aproximação do nucleófilo ao carbono que possui o grupo de saída diminuindo consideravelmente a sua velocidade relativa para a consolidação da ligação e posterior conclusão da reação (SOLOMONS; FRYHLE, 2001).

**Figura 10.** Efeito estérico de carbonos.



Fonte: Adaptado do Carey, 2011.

Em relação a nucleofilicidade, ela é de extrema importância, pois o nucleófilo participa da etapa determinante da velocidade, assim como, da equação de velocidade

para reações  $S_N2$ . Sendo assim, nucleófilos mais eficientes levam as reações tipo  $S_N2$  a se processarem mais rapidamente.

Em reações bimoleculares temos dois fatores gerais que podem afetar a reação: (i) a atração eletrostática entre as espécies e; (ii) a interação do HOMO do nucleófilo com o LUMO do eletrófilo (BRUICE, 2006).

Em reações via  $S_N2$ , que envolvem ataque à carbono saturado, a separação de cargas é pequena, pois a carga  $\delta^+$  está concentrada no carbono, quando comparada à abstração de um próton ácido ou ataque ao grupo carbonila (grupamento com concentração maior de  $\delta^+$  no carbono). Portanto, o fator primordial em  $S_N2$  é a interação HOMO-LUMO.

Espécies básicas são, geralmente, bons nucleófilos por apresentarem um HOMO de mais alta energia. Qualquer grupo que estabilize a carga ou o par de elétrons não compartilhado age diminuindo a nucleofilicidade. Quando há estabilização através de conjugação e/ou presença de grupos retiradores de elétrons, a energia do HOMO será menor e a espécie menos nucleofílica.

Para nucleófilos centrados no mesmo átomo, espécies carregadas são mais fortes e levam a ocorrência mais rápida da reação. Um exemplo é  $HO^-$  e  $H_2O$ . Sendo que, o íon  $HO^-$  é um nucleófilo mais forte e também mais básico (OUELLETTE; RAWN, 2015).



### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

Realizar o estudo teórico e experimental da reação de transesterificação do óleo de babaçu com o álcool  $\alpha$ -bisabolol extraído de Candeia (*Eremanthus erythropappus*).

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Realizar cálculos de Química computacional das reações de esterificação e transesterificação não catalisadas e catalisadas, para se determinar a espontaneidade dessas reações;
- Determinar parâmetros energéticos como: vetores de momento dipolo, mapa de superfície do potencial eletrostático (MESP), espectroscopia de infravermelho (IV), a energia de orbitais moleculares HOMO e LUMO das reações de esterificação e transesterificação não catalisadas e catalisadas;
- Obter e Caracterizar os catalisadores obtidos a partir das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR), e Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva (MEV-EDS) para se ter uma certeza da estrutura e composição dos catalisadores,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2(5\%)$ ;
- Analisar os produtos reacionais das reações de transesterificação com a técnica de Cromatografia Gasosa acoplado ao Espectrômetro de Massas (CG-EM) a fim de se determinar a seletividade das reações catalisadas.

## 4.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Cálculos Computacionais

Para a obtenção dos cálculos de química computacional do presente trabalho, foi utilizado um computador com processador AMD Rayzen 7, com 512 GB de SSD; 12 GB de memória RAM; programa operacional Windows 10; e o software de cálculo Gaussian 09, e de gráficos Gaussview 5.0 e o Avogadro para as reações não catalisadas.

A princípio, com o auxílio dos programas computacionais Gaussview 5.0 e o Avogadro, as estruturas das espécies reagentes e produtos foram desenhadas (*input-entrada*), suas geometrias foram totalmente otimizadas (*output-saída*).

Todas as estruturas tiveram suas geometrias totalmente otimizadas como mínimos de energia através do método semiempírico PM6 (Método Paramétrico 6).

O procedimento dos cálculos constitui-se em otimizar as estruturas das moléculas, para obter parâmetros energéticos como: vetores de momento dipolo, mapa de superfície do potencial eletrostático (MESP), espectroscopia de infravermelho (IV), a energia de orbitais moleculares HOMO e LUMO.

#### 4.1.1 Vetores de momento dipolo

Uma propriedade molecular importante de qualquer substância é a sua polaridade, uma vez que a mesma pode interferir em diversas outras propriedades físicas e químicas dos sistemas. A magnitude do momento de dipolo molecular nos fornece uma medida da polaridade da molécula, logo, espécies mais polares apresentam maiores dipolos elétricos, e moléculas com dipolo elétrico baixo ou zero são ditas serem apolares (MAGALHÃES, 2009).

Um dipolo elétrico é constituído por duas cargas opostas ( $Q^+$ ,  $Q^-$ ) separadas por uma distância  $r$ , sendo a disposição de cargas representada por um vetor  $\mu$ . Desta forma, uma boa aproximação para o cálculo de momento de dipolo  $\mu$  consiste na consideração da posição e da magnitude das cargas parciais dos átomos em questão (ATKINS, 2006).

#### 4.1.2 Mapa de superfície do potencial eletrostático (MESP)

O potencial eletrostático é a medida da distribuição de cargas que fornece informações muito úteis sobre as moléculas. Ele pode ser definido como a medida de quão positiva ou negativa a molécula é em um ponto  $P$ . Um valor positivo significa que o efeito líquido experimentado por uma carga de prova (um próton) seria uma repulsão infinita, enquanto que o valor negativo atrairia a carga para este ponto (LEWARS, 2011).

Geralmente o potencial eletrostático é representado na forma de uma superfície de potencial eletrostático, onde uma maior densidade eletrônica é representada por cores quentes (vermelho, amarelo...) e uma menor densidade eletrônica por cores frias, colorações laranja, amarelo, verde representam valores intermediários de potencial (HEHRE, 2003).

#### 4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho

Cada tipo de ligação química entre pares atômicos terá um modo de vibração específico, e conjunto de todos os modos vibracionais de uma molécula nos fornece o chamado espectro de infravermelho. Contudo, certos grupos de átomos darão origem a bandas de absorção com frequências semelhantes, que serão característicos para a molécula como um todo, o que permite a identificação de grupos funcionais da molécula. Por isso, a espectroscopia IV é considerada uma impressão digital da molécula, auxiliando na identificação de sua estrutura molecular (RICACHENEVSKY, 2015; SILVERSTEIN, 2007).

#### 4.1.4 Orbitais moleculares Homo e Lumo

A teoria dos orbitais moleculares, está baseada no princípio de formação de dois orbitais, ditos moleculares, formados pela sobreposição de orbitais dos reagentes, levando a formação de um orbital molecular ocupado de mais alta energia (Highest Occupied Molecular Orbital) e o orbital molecular desocupado de mais baixa energia (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Do ponto de vista da Teoria dos Orbitais Moleculares para a formação das ligações químicas, a determinação da simetria e da energia desses orbitais é de suma

importância para o estudo de reações, uma vez que, por meio deles, pode-se determinar a forma como uma molécula interage com outra espécie. Sendo assim, considera-se o HOMO de um nucleófilo atacando o LUMO de um substrato (SANT'ANNA, 2009).

Para as estruturas do estado de transição das moléculas (TS do inglês, Transition State) foi utilizado o método DFT (B3LYP) e com conjunto de funções de base 6-31+G\*, nas vibrações deveria conter frequências negativas, e representar corretamente o movimento de transição entre reagentes e produtos.

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (\text{Equação 1})$$

Na qual:

$k_B$  - Constante de Boltzmann;

T - Temperatura da reação;

h - Constante de Planck;

$\Delta G^\ddagger$  - Energia livre de ativação;

R - Constante universal dos gases;

e - Função exponencial.

Para fins do cálculo de energia livre de ativação  $\Delta G^\ddagger$ , o valor foi obtido através da diferença entre a energia do estado de transição ou complexo ativado e a soma da energia dos reagentes isolados, e para obtenção da constante de velocidade (k) se fez uso da Equação de Eyring (Equação 1) (OCHTERSKI, 2020).

Para as reações de esterificação e transesterificação catalisadas, os programas utilizados foram o Orca e o Pdynamo. As estruturas dos catalisadores foram desenhadas no programa computacional Orca (*input-entrada*), suas geometrias foram totalmente otimizadas (*output-saída*).

As estruturas dos catalisadores tiveram suas geometrias totalmente otimizadas como mínimos de energia através do método HF-3c (as estruturas dos reagentes e produtos foram otimizadas nas reações não catalisadas) (ZARAMELLO, 2011).

Após a otimização dos catalisadores foi montado o sistema reagentes-catalisador (para as reações de esterificação e transesterificação) para a obtenção da

energia livre das reações utilizando o método DFT (M062X 6-31+G (d,p)) (DA COSTA, 2019).

## 4.2 Experimental em Laboratório

Nesta seção estão relacionados os reagentes, equipamentos e procedimentos metodológicos executados em laboratório. Os experimentos foram realizados no Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental (NCCA) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) dentre eles, a caracterização por Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), e as análises da composição dos ésteres em um Cromatógrafo a Gás (CG-2010) acoplado ao Espectrômetro de Massas (CG-EM - QP2010 Plus). Para a caracterização morfológica dos catalisadores foram realizadas micrografias num equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Energia Dispersiva De Raios X -EDS (LAMAD – UFMA).

### 4.2.1 Reagentes

Os reagentes utilizados no presente trabalho estão descritos na Tabela 3.

**Tabela 3** - Reagentes utilizados.

| Reagentes                          | Fórmula   | Pureza% | Empresa               | Nacionalidade |
|------------------------------------|---|---------|-----------------------|---------------|
| Alfa-bisabolol                     | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O                     | 95,2%   | Atina ativos naturais | Brasil        |
| Óleo de coco babaçu                | -----   | -----   | COPPALJ               | Brasil        |
| <b>Catalisadores</b>               |   |         |                       |               |
| Óxido de Alumínio (Alumina)        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                        | -----   | ALUMAR                | Brasil        |
| Óxido de Cério                     | CeO <sub>2</sub>                                      | -----   | Wanfeng technology    | China         |
| Óxido de Alumínio dopado com Cério | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> (5%) | -----   | Changsha easchem      | China         |

Fonte: Autor, 2022.

#### 4.2.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa estão listados na Tabela 4.

**Tabela 4** - Equipamentos utilizados.

| <b>Equipamentos</b>  | <b>Fabricante/Modelo</b>             |
|--|--------------------------------------|
| Termômetro   | INCOTERM, 156370/11, faixa: 0-300 °C |
| Chapa de aquecimento com agitação magnética                      | QUIMIS, Q216-22                      |
| Balança analítica  | SHIMADZU, modelo AUW 220D            |
| Forno mufla  | FORNITEC, modelo 1200                |
| Estufa   | QUIMIS, Q-317B32                     |
| Balão de fundo redondo 100 ml                                    | DIEGO LAB                            |
| Centrífuga   | FANEM, Modelo 206 BL                 |
| Microscópio Eletrônico de Varredura                              | HITACHI TM3                          |
| Infravermelho com Transformada de Fourier                        | SHIMADZU, Modelo IRPRESTIGE-21       |
| Cromatógrafo gasoso acoplado com espectrômetro de massas (CG-EM) | SHIMADZU, modelo CG-2010 plus        |

**Fonte:** Autor, 2022.

#### 4.2.3 Caracterização dos catalisadores

Para as caracterizações dos catalisadores foram utilizadas as técnicas de Microscopia de varredura eletrônica com energia dispersiva de Raios X (MEV - EDS) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

##### 4.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

A Microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização de inúmeros materiais, orgânicos ou inorgânicos em escalas variando de micrômetros ( $\mu\text{m}$ ) a nanômetros (nm). Uma das grandes vantagens da MEV é a capacidade da captura de imagens tridimensionais da superfície desses materiais. Na MEV, a área a ser

examinada é irradiada com um feixe de elétrons finamente focado, o qual pode ser varrido em uma área da superfície do material para formar imagens, ou pode ser estático para obter uma análise de uma só posição (GOLDSTEIN *et al.*, 2003).

Para a caracterização morfológica e química elementar da superfície dos catalisadores foram obtidas micrografias num equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura HITACHI TM3, equipado com um espectrômetro de energia dispersiva de raios X para análise elementar. As amostras foram montadas sobre um porta amostra (holder) de alumínio, utilizando-se fita de carbono dupla face.

#### 4.2.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho mede a transição entre estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm frequências e intensidades de absorção distintas no infravermelho (SILVERSTEIN *et al.*, 2005).

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos catalisadores foram obtidos em um Espectrofotômetro de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Modelo IRPRESTIGE-21, Shimadzu, com dispositivo ATR. As medidas foram efetuadas no intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  em pastilhas de KBr (Merck, 99,5%) seco, pulverizado e prensado à vácuo para formar discos transparentes. Esta partilha foi colocada no espectrômetro, onde atravessou um raio monocromático de luz infravermelha e registrou-se no computador a quantidade de energia absorvida.

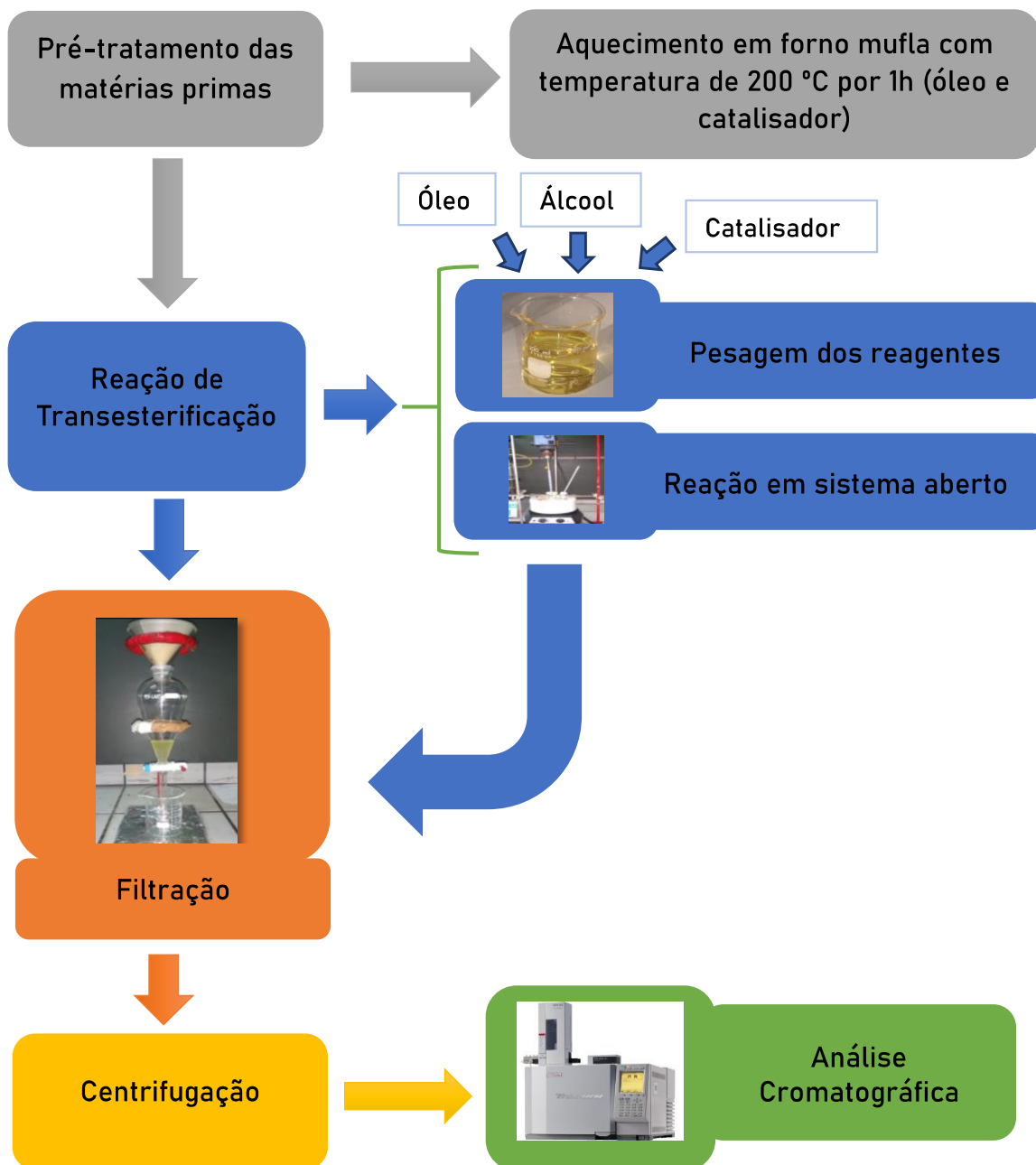
#### 4.2.4 Ensaios reacionais

##### 4.2.4.1 Transesterificação do óleo de babaçu via catálise heterogênea

As reações foram realizadas em um balão de vidro com fundo redondo de 100 mL, utilizou-se uma chapa para controle de aquecimento (da QUIMIS, modelo Q216-22) e agitador mecânico da marca IKA RW20. A mistura reacional (óleo, álcool  $\alpha$ -bisabolol e catalisador) foi mantida sob agitação constante, com velocidade de 1250 rpm. Transcorrido o tempo reacional de 6h, o catalisador foi separado do produto por filtração em papel de filtro qualitativo 15 cm (UNIFIL, Brasil). O filtrado foi colocado

em funil de separação de 60 mL e mantido em repouso por 24 horas. Posteriormente, foi adicionado, sulfato de sódio anidro (para secar a água residual do meio). O produto reacional foi homogeneizado em centrífuga (da FANEM, Modelo 206 BL) a 3600 rpm durante 30 minutos. A Figura 11 está ilustrando o fluxograma do processo para as reações realizadas neste trabalho.

**Figura 11.** Fluxograma do processo das reações de transesterificação.



Fonte: Autor, 2022.



#### 4.2.5 Preparo da amostra a ser injetada no CG-EM

No preparo da solução do padrão interno, pesou-se 0,02 mL da amostra (produto reacional) em um tubo de ensaio com tampa e adicionou-se 0,5 mL de diclorometano. A solução foi agitada em tubos por 30 segundos e transferiu-se a solução para vial de 1,5 mL.

#### 4.2.6 Análise cromatográfica dos produtos reacionais

As análises da composição dos ésteres foram realizadas em um Cromatógrafo a Gás (CG-2010) acoplado ao Espectrômetro de Massas (CG-EM - QP2010 Plus), ambos SHIMADZU, equipado com auto-injetor AOC-5000, fonte de ionização por Impacto de Elétrons (EI) e filtro de massas quadrupolo. Para a separação dos compostos foi utilizada uma coluna capilar ZB-FFAP (30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m). O fluxo do gás de arraste, Hélio numa velocidade linear de 37 cm/sec e fluxo da coluna 1,0 mL/min. A programação do forno foi de 100 °C por 2 min com rampa de aquecimento de 10 °C/min até 180 °C e permaneceu por 5 min, sendo aquecido novamente com uma taxa de 5 °C/min até 230 °C, permanecendo até 10 min. A temperatura do injetor e da fonte de íons foram de 250 °C e 200 °C, respectivamente. O modo de injeção Split com razão de 1/50. Tempo de Corrida 32 min.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Cálculos Computacionais

#### 5.1.1 Cálculos das reações de esterificação e transesterificação não catalisadas

Os cálculos computacionais das reações de esterificação e transesterificação não catalisadas obtidos pelo método PM6 e o método DFT (B3LYP) com conjunto de funções de base 6-31+G\* foram realizados no intuito de se verificar a espontaneidade das reações não catalisadas e os resultados estão expostos a seguir.

A partir das moléculas otimizadas, foi possível calcular os módulos dos vetores momento dipolar  $\mu$ . O módulo do vetor momento dipolar da molécula é medido em Debyes (D), e se dá pela relação entre as cargas parciais e a distância entre os extremos mais eletronegativos de uma molécula (LEAL *et al.*, 2010).

O momento dipolo foi obtido para as moléculas via cálculos pelo método PM6 (ver Tabela 5).

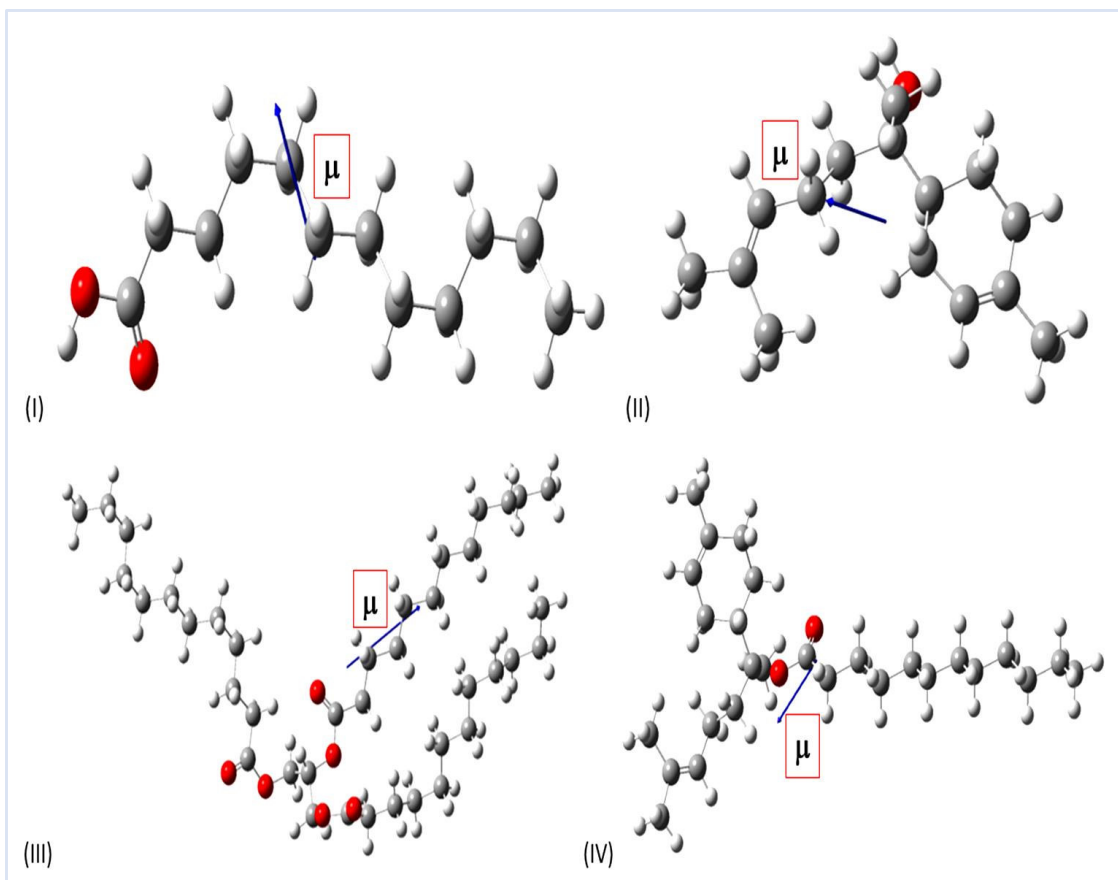
**Tabela 5** - Momento dipolo molecular para as estruturas.

| Momento dipolo das substâncias       | Unidade (Debyes) |
|--------------------------------------|------------------|
| Ácido láurico                        | 1,1542           |
| (-)- $\alpha$ -bisabolol             | 1,3355           |
| Triglicerídeo de ácido láurico (C12) | 7,2226           |
| Laurato de $\alpha$ -bisabolol       | 1,7193           |

Fonte: Autor, 2022.

Na Tabela 5, observa-se que entre os reagentes, o triglicerídeo de ácido láurico C12 apresentou momento dipolo em torno de 5x maior (7,2226 Debyes) em relação ao ácido láurico (1,1542 Debyes) e o (-)- $\alpha$ -bisabolol (1,3355 Debyes), apresentando uma alta polaridade. Sabe-se que quanto maior o momento dipolo, maior a afinidade da molécula com ambientes polares e, conseqüentemente, aumento no seu ponto de fusão e ebulição (ATKINS and JONES, 2012).

**Figura 12.** Estruturas otimizadas e representação da resultante vetorial do momento dipolo eletronegativo (I) ácido láurico, (II) (-)- $\alpha$ -bisabolol, (III) triglicerídeo do ácido láurico (C12) e (IV) laurato de  $\alpha$ -bisabolol.

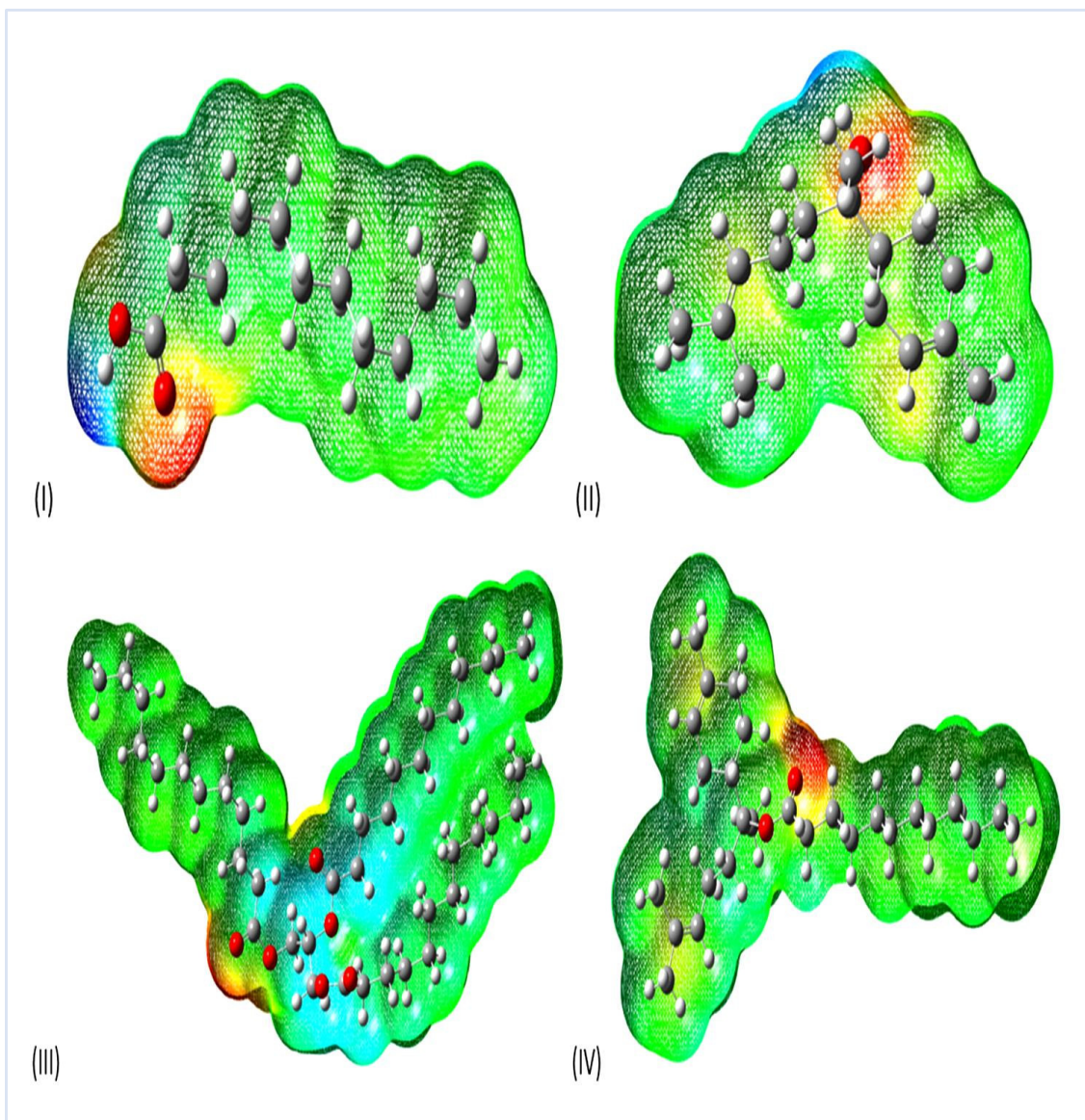


Na Figura 12, é possível notar que o vetor  $\mu$  tem origem na região de menor densidade eletrônica apontando para a região de maior densidade eletrônica nas moléculas, indicando assim, o aumento da polaridade nesse sentido, bem como a magnitude da mesma.

O Mapa de Superfície do Potencial Eletrostático (MESP), fornece um método visual que ajuda a identificar a polaridade relativa dos compostos (REED *et al.*, 1985), identificando os sítios nucleofílicos e eletrofílicos e que, juntamente com o momento dipolar da molécula pode ser usado para prever os tipos de interação intermolecular (POLITZER *et al.*, 2010).

Na Figura 13 estão ilustrados os MESP's dos reagentes e produto para as reações de esterificação e transesterificação não-catalisadas. É possível identificar duas regiões distintas. A primeira apresenta uma região nucleofílica presente nas moléculas centradas no átomo de oxigênio. A segunda representa uma região eletrofílica formada pelos átomos de hidrogênio e carbono.

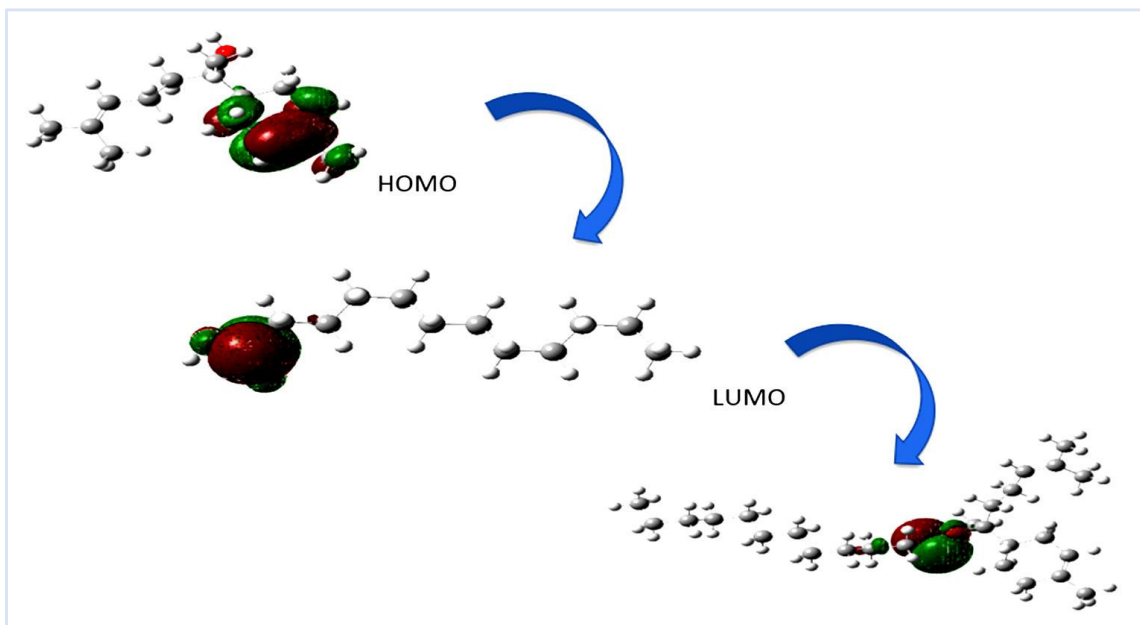
**Figura 13.** Mapa de potencial eletrostático (MESP) (I) ácido láurico, (II) (-)- $\alpha$ -bisabolol, (III) triglicerídeo do ácido láurico (C12) e (IV) laurato de  $\alpha$ -bisabolol pelo método DFT.



Observou-se que na reação de esterificação não catalisada, o sítio ativo da reação se encontra na carbonila do ácido láurico e na hidroxila do álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol. Já para a reação de transesterificação não catalisada, o sítio ativo reacional se encontra na região das carbonilas do triglicerídeo de ácido láurico C12 (corroborando com os resultados do momento dipolo) e na hidroxila para o (-)- $\alpha$ -bisabolol.

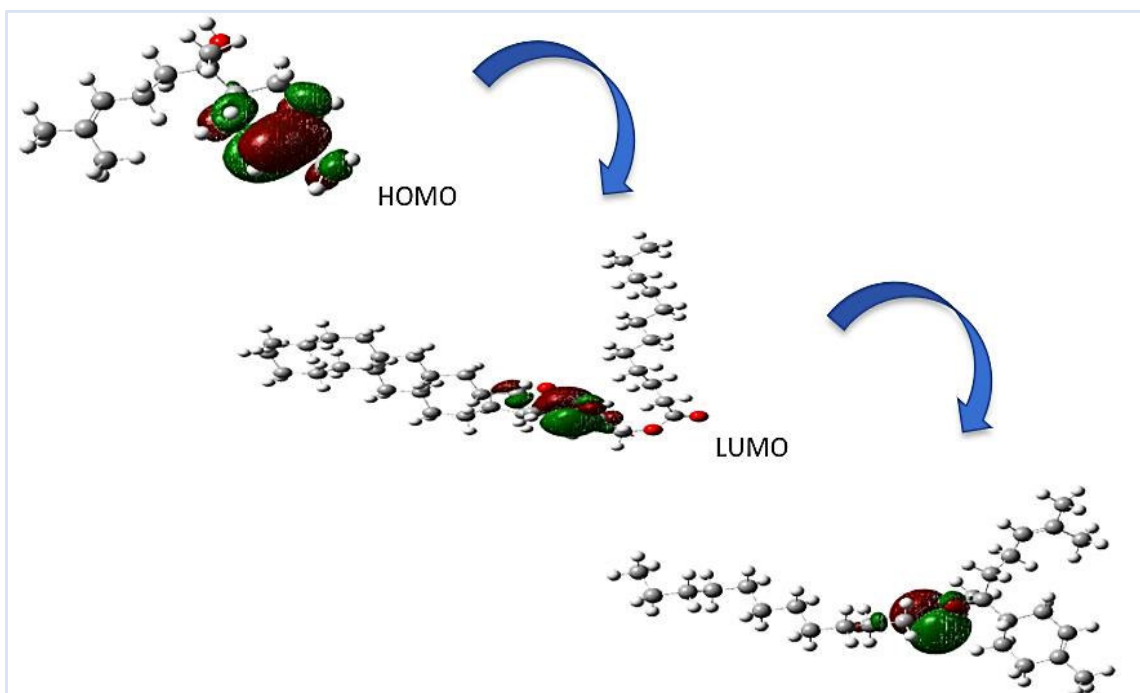
As Figuras 14 e 15, demonstram os orbitais moleculares HOMO e LUMO para os reagentes e produto das reações de esterificação e transesterificação, respectivamente, obtidos pelo método computacional PM6.

**Figura 14.** Proposta de ataque nucleofílico do orbital HOMO do (-)- $\alpha$ -bisabolol ao orbital LUMO do ácido láurico.



Em reações químicas, a interação efetiva é derivada da combinação entre o HOMO da espécie negativa (neste caso, pode ser o nucleófilo) e o LUMO da espécie positiva (pode ser o substrato ou eletrófilo) (FLEMING *et al.*, 2010). Na reação de esterificação o HOMO do (-)- $\alpha$ -bisabolol age como nucleófilo atacando o LUMO do ácido láurico (Figura 14).

**Figura 15.** Proposta de ataque nucleofílico do orbital HOMO do (-)- $\alpha$ -bisabolol ao orbital LUMO do triglicerídeo do ácido láurico.

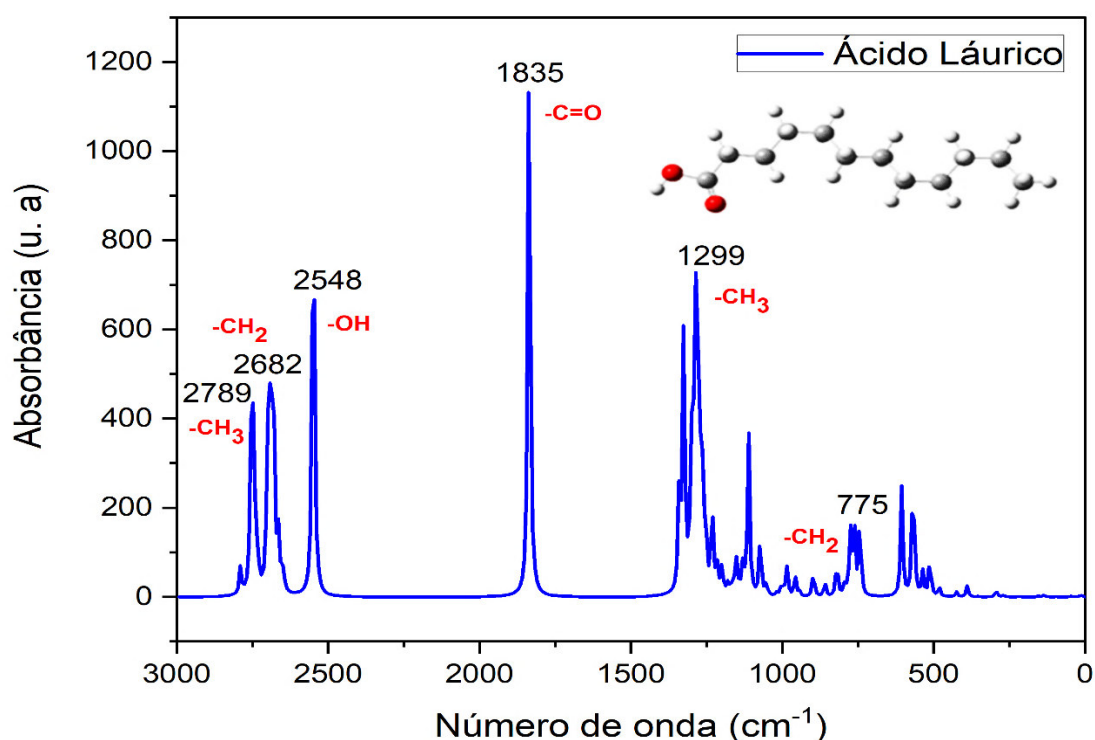


No caso da reação de transesterificação, o ataque se dá pelo HOMO do (-)- $\alpha$ -bisabolol interagindo com o LUMO do triglicerídeo do ácido láurico C12.

Nota-se que o LUMO do triglicerídeo C12, observado na Figura 15, centrado nas carbonilas e o HOMO do (-)- $\alpha$ -bisabolol apresentam um alto impedimento estérico, resultando em uma baixa velocidade da reação de transesterificação não catalisada.

Os espectros de infravermelho das moléculas estudadas foram calculados pelo método computacional PM6.

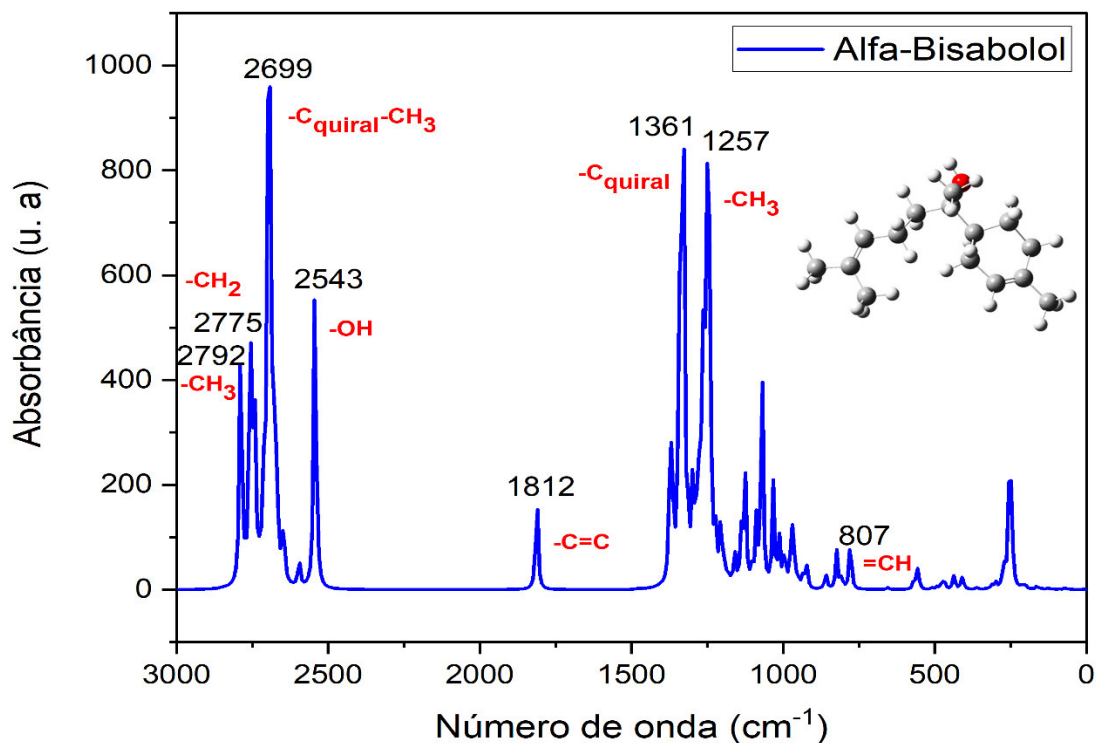
**Figura 16.** Espectro de infravermelho obtido pelo método computacional PM6 para o ácido láurico.



Na Figura 16, o modo vibracional que abrange a região 2789-2682 cm<sup>-1</sup> correspondem a estiramento CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub>. Outra região importante na molécula está compreendida em 2548 cm<sup>-1</sup> de intensidade média referente ao estiramento OH e uma banda de intensidade forte atribuída a ligação C=O em 1835 cm<sup>-1</sup>. Na região de 1299 cm<sup>-1</sup> e 775 cm<sup>-1</sup> temos, respectivamente, deformações angulares de CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub> (PAVIA, 2010).

Na Figura 17, o espectro referente ao álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol possui uma região entre 2792-2775 cm<sup>-1</sup> correspondente a estiramentos de CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub>. A banda de forte intensidade 2699 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento C<sub>quiral</sub>-CH<sub>3</sub>, uma vez que o (-)- $\alpha$ -bisabolol é um álcool terciário e quiral.

**Figura 17.** Espectro de infravermelho obtido pelo método computacional PM6 para o álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol.



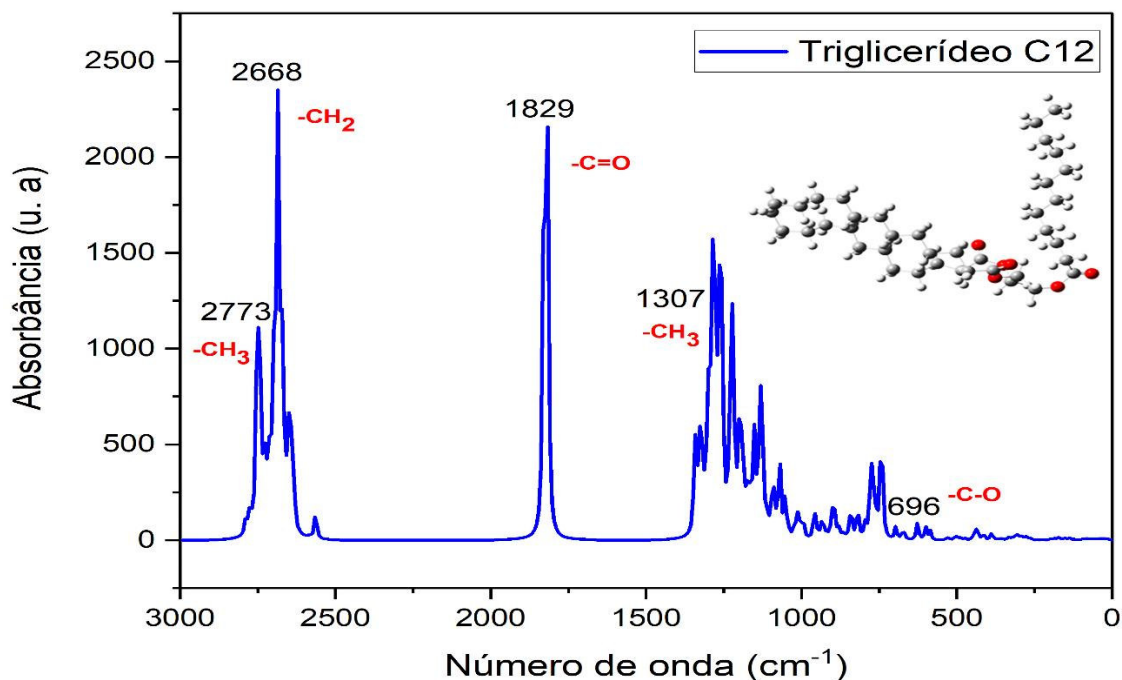
Observa-se no espectro mais duas regiões características deste álcool, que são: a banda de intensidade média correspondente ao estiramento de OH em  $2543 \text{ cm}^{-1}$ , e a banda de deformação C=C em  $1812 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente a existência de duas insaturações na molécula.

Na região em  $1361 \text{ cm}^{-1}$  encontra-se a deformação angular do  $\text{C}_{\text{quiral}}$ . Para as deformações angulares em  $1257 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a  $\text{CH}_3$  e  $807 \text{ cm}^{-1}$  com banda de baixa intensidade o  $=\text{CH}$  (BARBOSA, 2007).

Observa-se na Figura 18, a região compreendida entre  $2773$  e  $2668 \text{ cm}^{-1}$  que representa estiramentos de  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ . A molécula de triglicerídeo do ácido láurico C12 é composta pelo grupo funcional éster, e está em uma região de  $1829 \text{ cm}^{-1}$  com banda de forte intensidade atribuída ao C=O.

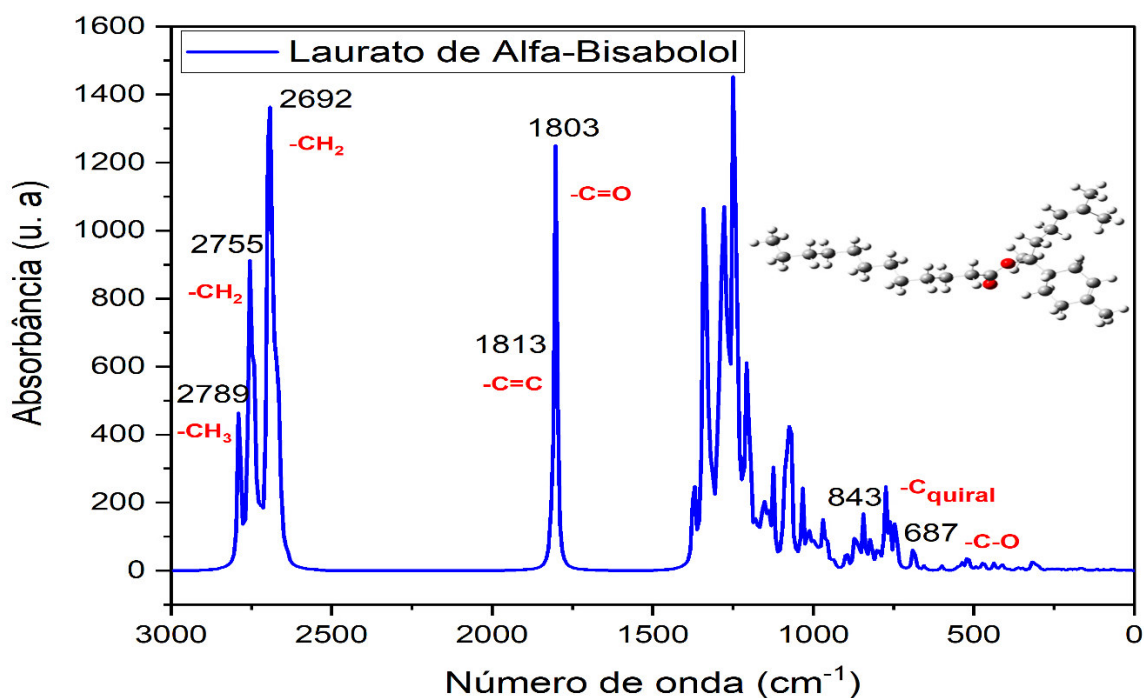
Na região de  $1307 \text{ cm}^{-1}$ , observa-se uma banda de intensidade média correspondente ao  $\text{CH}_3$ , e banda de baixa intensidade em  $696 \text{ cm}^{-1}$  da deformação de C-O (BARBOSA, 2007).

**Figura 18.** Espectro de infravermelho obtido pelo método computacional PM6 para o triglicerídeo de ácido láurico C12.



O espectro da molécula do laurato de (-)- $\alpha$ -bisabolol está representado na Figura 19. A região de 2789 a 2692 correspondem a estiramentos de CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub>. Observa-se no espectro dois picos sobrepostos com intensidade de 1803 e 1813 cm<sup>-1</sup>, ambos são atribuídos, respectivamente, a C=O e ao C=C.

**Figura 19.** Espectro de infravermelho obtido pelo método computacional PM6 para o laurato de (-)- $\alpha$ -bisabolol.





A molécula de laurato de (-)- $\alpha$ -bisabolol é constituída por um carbono quiral, o mesmo foi atribuído a deformação angular de fraca intensidade  $C_{\text{quiral}}$  em  $843 \text{ cm}^{-1}$  e na região de  $687 \text{ cm}^{-1}$  teremos uma banda de baixa intensidade atribuída a C-O (BARBOSA, 2007).

A região compreendida em  $2548 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento OH do álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol é de fato a mais importante para entendimento da reação de transesterificação não catalisada, devido seu ataque ao triglicerídeo de ácido láurico C12 para formação do laurato de (-)- $\alpha$ -bisabolol.

Para a reação de esterificação do ácido láurico com (-)- $\alpha$ -bisabolol não catalisada, os cálculos de frequência foram realizados pelo método PM6 para obtenção de parâmetros, como ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta G^\ddagger$  e constante de velocidade) que determinam os aspectos cinéticos e termodinâmicos.

As condições para as reações de esterificação e transesterificação não catalisadas estão de acordo com as CNTP.

**Tabela 6** – Parâmetros termodinâmicos e cinéticos para reação de esterificação não catalisada.

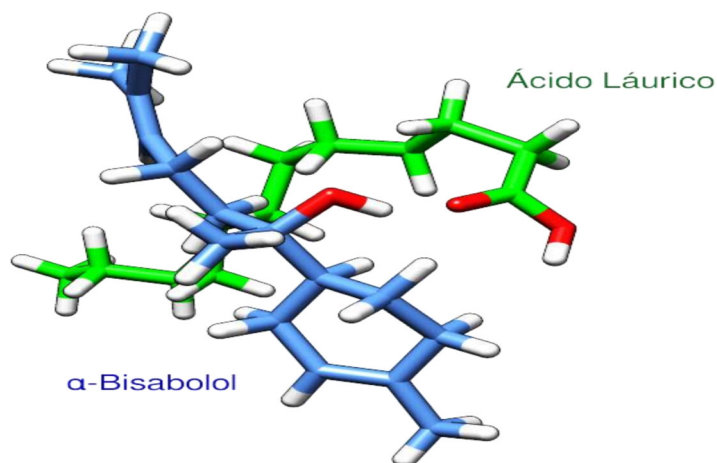
| <b>Ácido Láurico + (-)-<math>\alpha</math>-Bisabolol <math>\rightarrow</math> Laurato de (-)-<math>\alpha</math>-Bisabolol + Água</b> |
|---|
| $\Delta H^\circ = -0,293674 \text{ kcal.mol}^{-1}$  |
| $\Delta S^\circ = -0,0838 \text{ kcal.K.mol}^{-1}$  |
| $\Delta G^\circ = 24,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$   |
| $\Delta G^\ddagger = 42,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$  |
| $k = 4,856 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$   |

$\Delta H^\circ$ - Entalpia de reação;  $\Delta S^\circ$ - Entropia de reação;  $\Delta G^\circ$ - Energia livre de Gibbs;  
 $\Delta G^\ddagger$ - Energia livre de ativação; k- constante de velocidade.

**Fonte:** Autor, 2022.

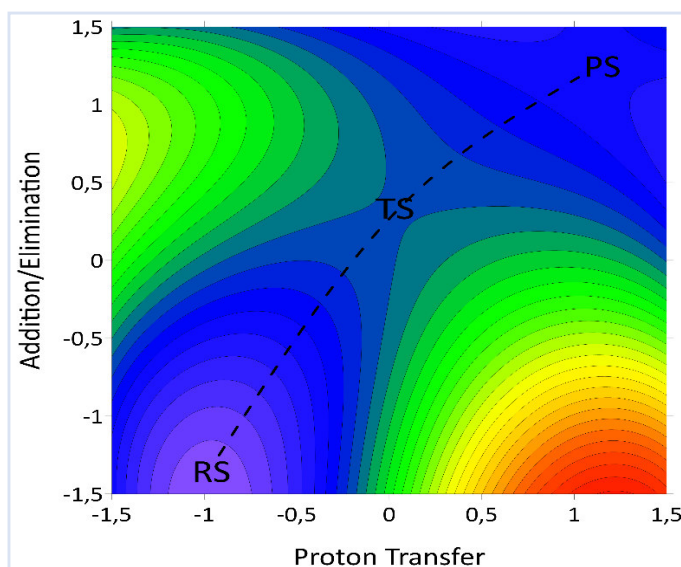
Com base nos dados do estudo computacional da Tabela 6, para a termodinâmica da reação de esterificação do ácido láurico com (-)- $\alpha$ -bisabolol não catalisada, temos uma reação exotérmica com  $\Delta H^\circ = -0,293674 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . A energia livre de Gibbs  $\Delta G^\circ = 24,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , mostrou que o processo reacional não é favorável termodinamicamente, se tratando de uma reação não espontânea.

**Figura 20.** Geometrias otimizadas da interação entre as moléculas do ácido láurico e álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol obtidas pelo método computacional PM6.



Na Figura 20, está ilustrada as estruturas das moléculas otimizadas do ácido láurico e do álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol para interação e descoberta do estado de transição da reação de esterificação.

**Figura 21.** Contorno da superfície de energia potencial (PES) da reação de esterificação não catalisada. Cálculos obtidos pelo método B3LYP/6-31+G\*.

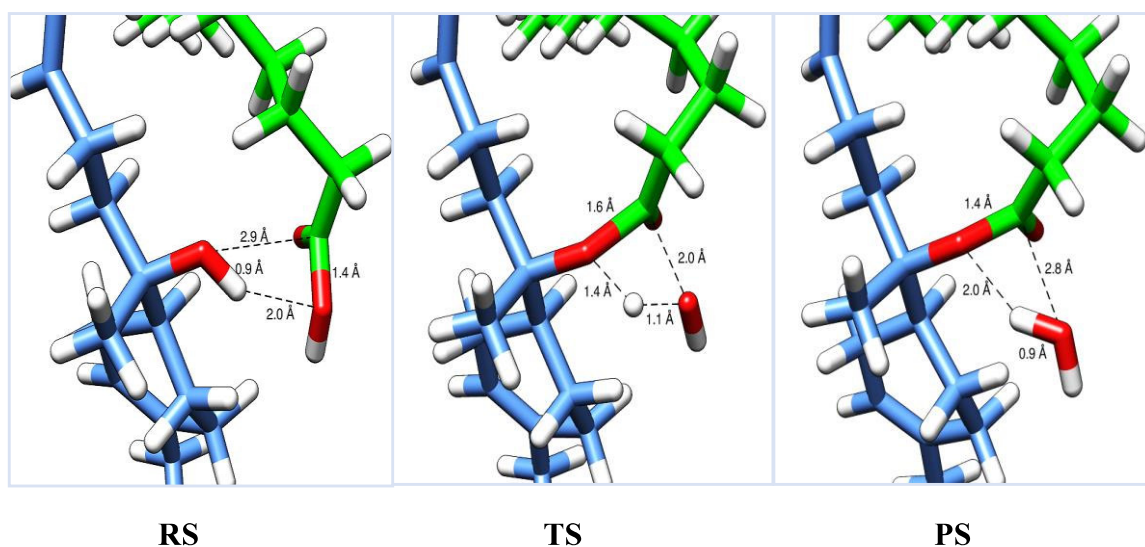


A superfície de energia potencial (PES) desempenha um papel importante na análise de estudos envolvendo estrutura e dinâmica molecular (HENRIKSEN, 2008). A análise do mecanismo da reação de esterificação não catalisada é focada na topologia da PES (ver Figura 21) em termos das geometrias, energias e frequências vibracionais dos pontos estacionários, a natureza do estado de transição (TS) e a existência ou não de intermediários. A metodologia assume que um mecanismo de reação inicia nos

reagentes e leva à formação dos produtos passando por um TS com a possível existência de um ou vários intermediários ao longo de um caminho da coordenada de reação intrínseca, que é aquele com energia potencial mínima dentre os caminhos possíveis (BACHRACH, 2007).

A reação de esterificação acontece com liberação de 5 kcal por linha com a formação do TS, e sem a formação de intermediários reacionais.

**Figura 22.** Geometrias de transição da reação de esterificação não catalisada.



A reação foi modelada com o método DFT (B3LYP) e com conjunto de funções de base 6-31+G\*. Na Figura 22, o estado de transição TS foi confirmado, pois apresenta apenas uma frequência negativa (imaginária) em  $-1242,46 \text{ cm}^{-1}$  com ponto de sela de primeira ordem (ZARAMELLO, 2011).

Observa-se uma interação entre a hidroxila do álcool com a carbonila presente no ácido láurico para a formação do laurato de (-)- $\alpha$ -bisabolol liberando uma molécula de água.

Para a reação de transesterificação do óleo de babaçu e (-)- $\alpha$ -bisabolol não catalisada, os parâmetros de frequência, como ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta G^\ddagger$  e constante de velocidade), também foram realizados pelo método PM6.

Com base no estudo computacional para a termodinâmica da reação de transesterificação do óleo de babaçu e (-)- $\alpha$ -bisabolol não catalisada (ver Tabela 7), temos uma reação exotérmica com  $\Delta H^\circ = -0,037023 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . As energias livres de Gibbs  $\Delta G^\circ_{\text{T}} = 27,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ;  $\Delta G^\circ_{\text{D}} = 27,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ;  $\Delta G^\circ_{\text{M}} = 14,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , mostraram que todas as etapas do processo reacional de transesterificação, não são favoráveis termodinamicamente, sendo assim, a reação não é espontânea.

**Tabela 7** – Parâmetros termodinâmicos e cinéticos para reação de transesterificação não catalisada.

| <b>Triglicerídeo (C12) + 3 (-)-<math>\alpha</math>-Bisabolol <math>\rightarrow</math> 3 Laurato de (-)-<math>\alpha</math>-Bisabolol + Glicerol</b>      |  |
|--|--|
| $\Delta H^\circ = -0,037023 \text{ kcal.mol}^{-1}$   |  |
| $\Delta S^\circ = -0,0474 \text{ kcal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$   |  |
| $\Delta G^\circ_T = 27,8 \text{ kcal.mol}^{-1} / \Delta G^\circ_D = 27,3 \text{ kcal.mol}^{-1} / \Delta G^\circ_M = 14,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$          |  |
| $\Delta G^\ddagger_T = 54,1 \text{ kcal.mol}^{-1} / \Delta G^\ddagger_D = 41,8 \text{ kcal.mol}^{-1} / \Delta G^\ddagger_M = 42,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ |  |
| $k_T = 1,36 \times 10^{-27} \text{ s}^{-1} / k_D = 1,413 \times 10^{-18} \text{ s}^{-1} / k_M = 2,21 \times 10^{-19} \text{ s}^{-1}$                     |  |

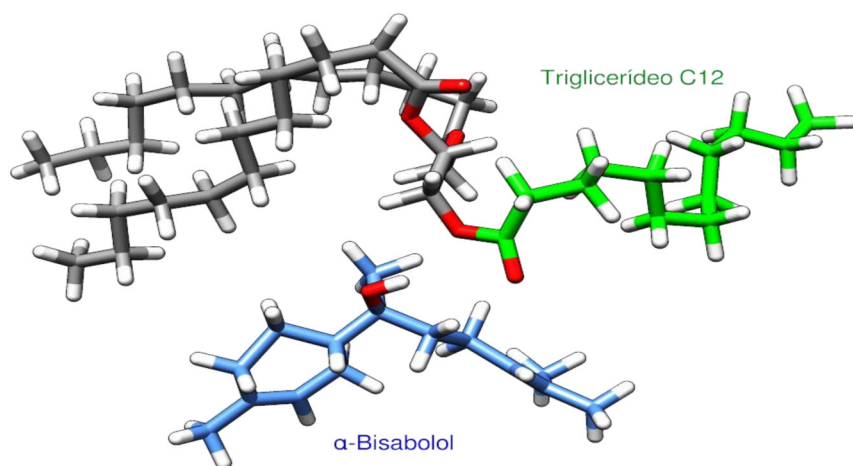
T = triglicerídeo; D = diglicerídeo; M = monoglicerídeo.

**Fonte:** Autor, 2022.

A reação de transesterificação do óleo de babaçu e  $\alpha$ -bisabolol não catalisada acontece em três etapas, TAG-DAG, DAG-MAG e MAG-GLI respectivamente.

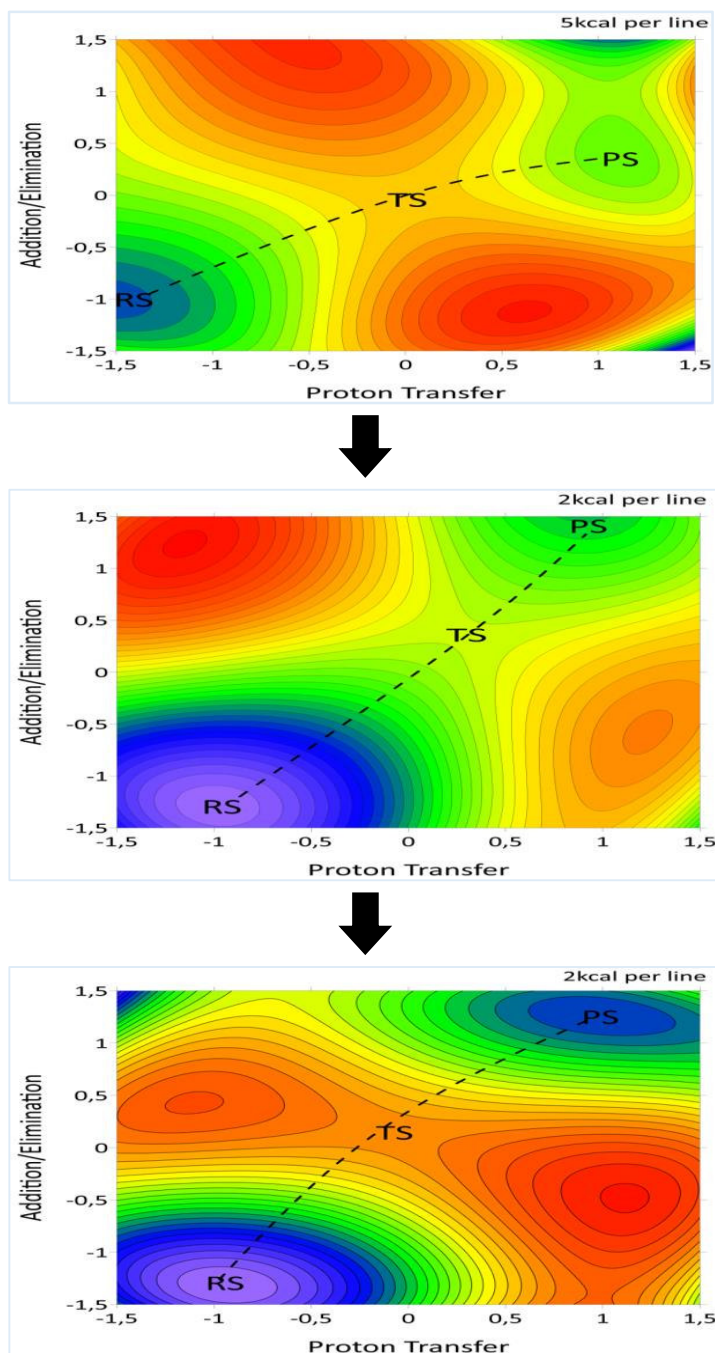
Freedmam *et. al.* (1984) em um estudo sobre a cinética da transesterificação ácida para óleo de soja obteve valores de 14,92, 16,435 e 15,06 kcal.mol<sup>-1</sup> para as conversões de TAG-DAG, DAG-MAG e MAG-GLI.

**Figura 23.** Geometrias otimizadas da interação entre as moléculas do triglicerídeo de ácido láurico C12 e álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol obtidas pelo método computacional PM6.



A Figura 23, representa as estruturas das moléculas otimizadas do triglicerídeo de ácido láurico C12 e do álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol para estudo da interação e descoberta do estado de transição das etapas TAG-DAG, DAG-MAG e MAG-GLI da reação de transesterificação não catalisada.

**Figura 24.** Contorno da superfície de energia potencial (PES) da reação de transesterificação não catalisada, etapas TAG-DAG, DAG-MAG e MAG-GLI respectivamente. Cálculos obtidos pelo método DFT B3LYP/6-31+G\*.

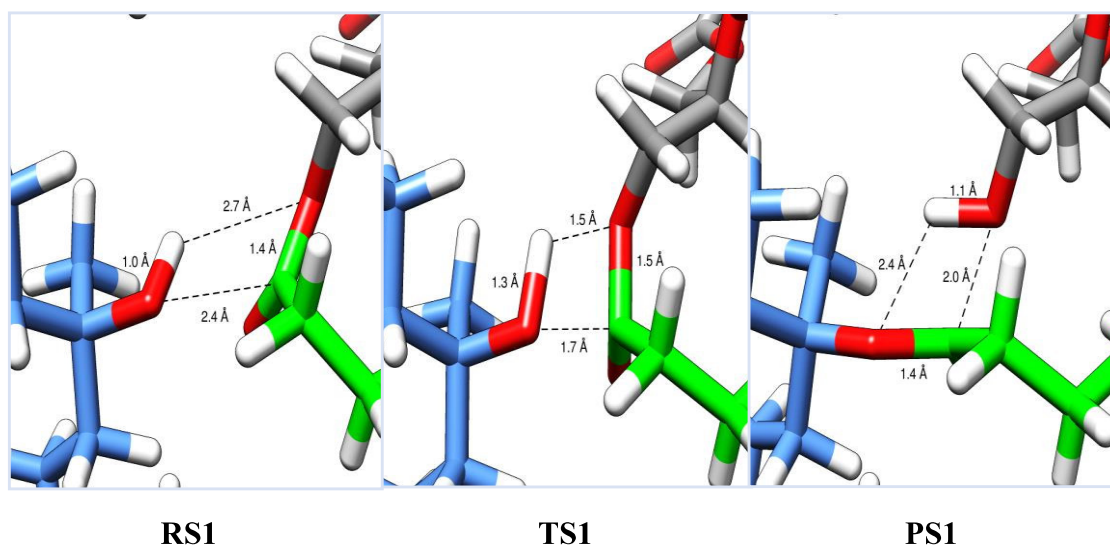


A Figura 24 está representando os contornos da PES das etapas TAG-DAG, DAG-MAG e MAG-GLI respectivamente, para a reação de transesterificação do triglicerídeo de ácido láurico C12 com o álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol não catalisada. A etapa TAG-DAG, acontece com liberação de 5 kcal por linha com a formação do TS, e sem a formação de intermediários reacionais. No caso das etapas DAG-MAG e MAG-GLI

acontecem com a liberação de 2 kcal por linha passando do estado dos reagentes-estado de transição-estado de produto, sem a formação de intermediários. Também é notado que os contornos da PES das etapas TAG-DAG, DAG-MAG e MAG-GLI, apresentam distâncias antissimétricas. Sendo assim, as variações nas distâncias levam em conta ao mesmo tempo quebra e formação de ligações, este é um fator de relevância para a escolha da estrutura aproximada que será utilizada para se determinar e se caracterizar o TS.

Cálculos foram realizados para a descoberta do estado de transição da etapa TAG-DAG da reação de transesterificação. Sendo que foi modelada apenas com o método DFT (B3LYP) e com conjunto de funções de base 6-31G\*.

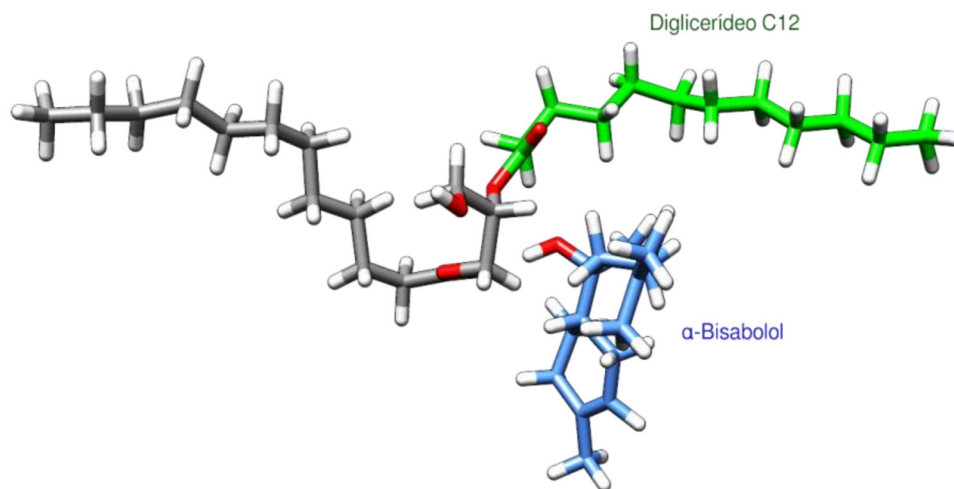
**Figura 25.** Geometrias de transição da reação de transesterificação do triglicerídeo de ácido láurico C12 com (-)- $\alpha$ -bisabolol não catalisada.



A Figura 25 representa a etapa de conversão TAG-DAG, o TS1 apresenta a maior barreira entre as três etapas  $\Delta G^\ddagger_{\tau} = 54,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . É possível observar que fatores como impedimento estérico tanto do nucleófilo quanto do substrato tem influência considerável no desenvolvimento da reação (SILVA, 2012).

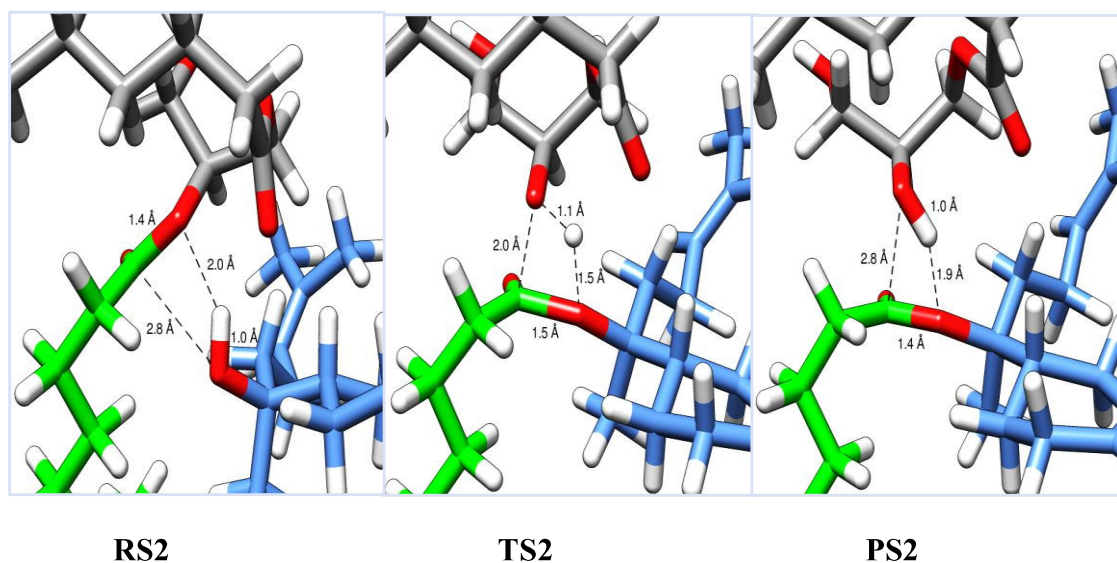
Observa-se ainda, uma interação entre a hidroxila do álcool com a carbonila presente no triglicerídeo para a formação do laurato de (-)- $\alpha$ -bisabolol liberando uma molécula de diglicerídeo.

**Figura 26.** Geometrias otimizadas da interação entre as moléculas do diglicerídeo do ácido láurico C12 e Álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol obtidas pelo método computacional PM6.



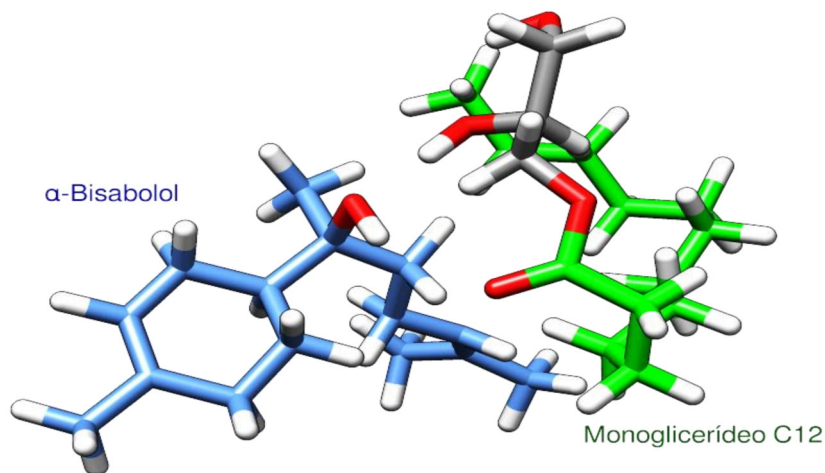
Na Figura 26 está ilustrada as estruturas das moléculas otimizadas do diglicerídeo do ácido láurico C12 e do álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol para estudo da interação e descoberta do estado de transição da etapa DAG-MAG da reação de transesterificação.

**Figura 27.** Geometrias de transição da reação de transesterificação do diglicerídeo do ácido láurico C12 com (-)- $\alpha$ -bisabolol não catalisada.



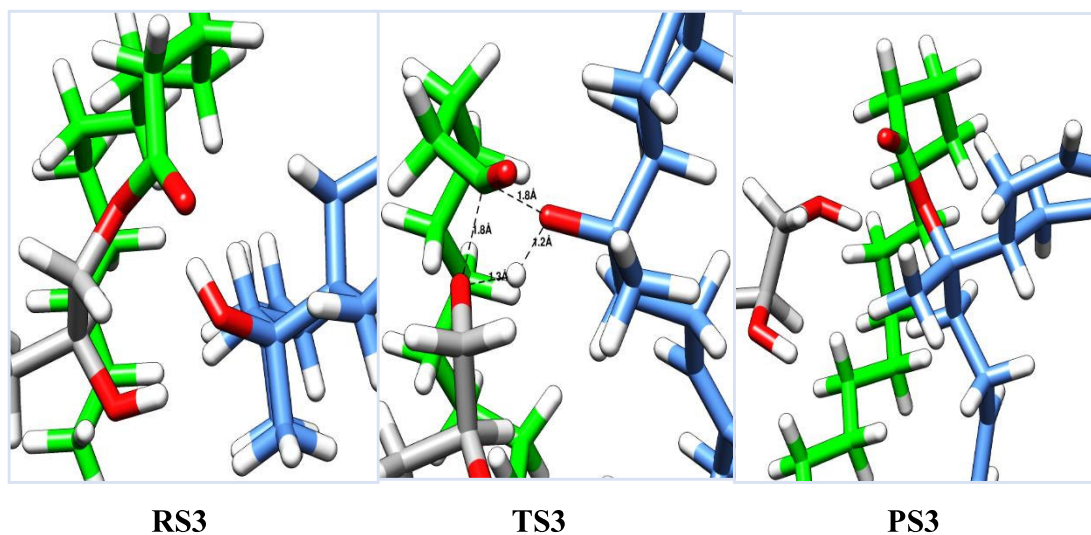
Na Figura 27, a etapa DAG-MAG apresenta em seu TS2 a menor barreira entre as etapas  $\Delta G^\ddagger_D = 41,8$  kcal/mol. Primeiramente há uma interação entre a hidroxila do álcool com a carbonila presente no diglicerídeo. Observa-se no TS2 a saída do oxigênio presente no álcool para se ligar com a molécula de glicerol. Na última etapa da reação o laurato de (-)- $\alpha$ -bisabolol é formado, liberando uma molécula de monoglicerídeo.

**Figura 28.** Geometrias otimizadas da interação entre as moléculas do monoglicerídeo do ácido láurico C12 e Álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol obtidas pelo método computacional PM6.



Na Figura 28 estão ilustradas as estruturas das moléculas otimizadas do monoglicerídeo de ácido láurico C12 e do álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol para estudo da interação e descoberta do estado de transição da última etapa da reação de transesterificação MAG-GLI.

**Figura 29.** Geometrias de transição da reação de transesterificação do monoglicerídeo do ácido láurico C12 com (-)- $\alpha$ -bisabolol não catalisada.



A última etapa da reação MAG-GLI está representada na Figura 29, a mesma apresenta um valor intermediário de barreira reacional  $\Delta G^{\ddagger}_M = 42,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , quando comparada as etapas anteriores.



O processo de transesterificação se dá de maneira direta, sem intermediário de reação. Esse mecanismo reacional para ataques nucleofílicos seguidos é chamado de mecanismo concertado, sendo suas vias de ataque semelhantes a um mecanismo de substituição nucleofílica de segunda ordem  $S_N2$  (BENTLEY, 1996).

O estado de transição TS1, TS2 e TS3 foram confirmados, com frequências negativas imaginárias.

Simultaneamente à aproximação do (-)- $\alpha$ -bisabolol ao carbono carbonílico do monoglicerídeo há a transferência do próton do oxigênio do álcool para o oxigênio do glicerol (JENCKS, 1891), formando como produto final da reação: o laurato de (-)- $\alpha$ -bisabolol e o glicerol.

Os resultados obtidos pelos cálculos computacionais mostraram que o sítio ativo para a reação de esterificação não catalisada, está na carbonila do ácido láurico e na hidroxila do álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol e para a reação de transesterificação não catalisada, se encontra na região das carbonilas do triglicerídeo de ácido láurico C12 e na hidroxila para o (-)- $\alpha$ -bisabolol.

A energia livre de Gibbs para ambas reações não catalisadas são positivas, logo se tratam de reações não espontâneas, porém o  $\Delta G^\circ$  das etapas da transesterificação, TAG-DAG (27,8 kcal.mol<sup>-1</sup>) e DAG-MAG (27,3 kcal.mol<sup>-1</sup>) é maior que o  $\Delta G^\circ$  (24,7 kcal.mol<sup>-1</sup>) da reação de esterificação, isso acontece devido ao maior impedimento estérico do triglicerídeo de ácido láurico C12 se comparado ao ácido láurico livre, para formação do laurato de (-)- $\alpha$ -bisabolol.

Esses resultados dos cálculos teóricos são suficientes para confirmar que as reações de esterificação e transesterificação do álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol com ácidos graxos e óleos vegetais não ocorre naturalmente sem a presença de catalisadores. Também, sabe-se que catalisadores homogêneos não apresentam boa atividade catalítica para essas reações que envolvem álcoois de cadeia longa. Neste contexto, foi realizado cálculos teóricos para a reação de esterificação e transesterificação com catalisadores heterogêneos afim de se obter resultados que comprovem a espontaneidade dessas reações.

### 5.1.2 Cálculos das reações de esterificação e transesterificação catalisadas

Após a comprovação da não espontaneidade das reações de esterificação e de transesterificação não catalisadas, foram realizados cálculos teóricos para ambas as

reações com catalisadores heterogêneos, afim de se comprovar a espontaneidade dessas reações.

Foram realizados primeiramente cálculos com a mesma metodologia das reações não catalisadas com o método DFT (B3LYP), no entanto, não apresentaram bons resultados. O custo computacional foi elevado, como demonstrado na Figura 30, o custo do cálculo foi de 20h aproximadamente.

**Figura 30.** Representação do custo computacional da reação de esterificação catalisada.

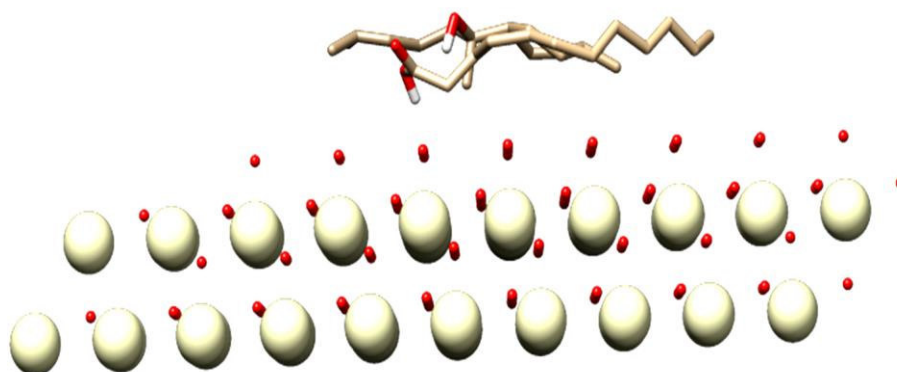
```
[alberto@cabano ~]$ squeue
```

| JOBID  | PARTITION | NAME    | USER    | ST | TIME    | NODES | NODELIST(REASON) |
|--------|-----------|---------|---------|----|---------|-------|------------------|
| 149481 | cpuGOD    | jaldRSa | alberto | R  | 7:53:35 | 1     | cabano           |
| 149470 | gpu       | 03_CLA  | beatriz | PD | 0:00    | 1     | (QOSGrpGRES)     |
| 149472 | gpu       | 03_VID  | beatriz | PD | 0:00    | 1     | (QOSGrpGRES)     |
| 149469 | gpu       | dm_jose | jose    | R  | 8:36:44 | 1     | cabano           |
| 149471 | gpu       | 03_NEL  | beatriz | R  | 8:39:00 | 1     | cabano           |
| 149480 | gpu       | 04-SUR  | maycon  | R  | 1:05:05 | 1     | cabano           |
| 149482 | gpu       | 01-SUR  | gabriel | R  | 1:06:21 | 1     | cabano           |

Foram realizados cálculos de QM/MM MD para reação de esterificação do ácido láurico com o álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol catalisada pelo CeO<sub>2</sub>. As estruturas do catalisador e dos reagentes foram otimizadas com gradiente conjugado com calor do sistema entre 10 a 300 K com 500ps utilizando-se o método HF-3c.

**Figura 31.** Estruturas otimizadas dos reagentes e catalisador CeO<sub>2</sub> obtidos pelos cálculos de QM/MM MD.

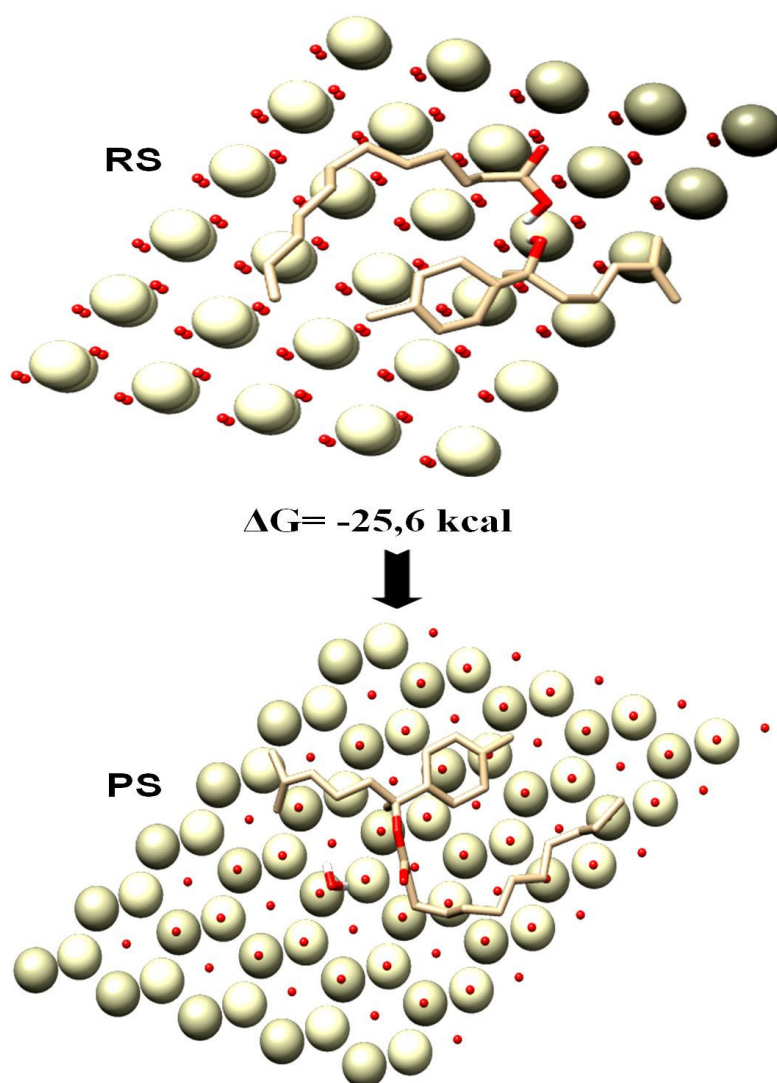
Depois QM/MM MD



Observa-se na Figura 31, que após cálculos de QM/MM MD as estruturas do catalisador e dos reagentes obtiveram o mínimo de energia, configurando a otimização de suas estruturas.

O método DFT (M062X 6-31+G(d,p)) foi utilizado com a intenção de obtermos melhores energias, no entanto, não houve mudanças significativas da intensidade das energias quando comparadas com o método DFT (B3LYP). O resultado dos cálculos da reação de esterificação com a utilização do catalisador CeO<sub>2</sub> (ver Figura 32) mostraram que nenhuma diferença significativa foi encontrada entre TS e PS, desta forma o RS converge diretamente em PS (provavelmente o TS encontrado no vácuo é diferente do catalisador). A presença do catalisador CeO<sub>2</sub> converteu diretamente os reagentes ácido láurico e (-)- $\alpha$ -bisabolol em produto laurato de (-)- $\alpha$ -bisabolol.

**Figura 32.** Geometrias otimizadas da interação entre as moléculas do ácido láurico e álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol catalisada com CeO<sub>2</sub> obtidas pelo método computacional DFT (M062X 6-31+G(d,p)).

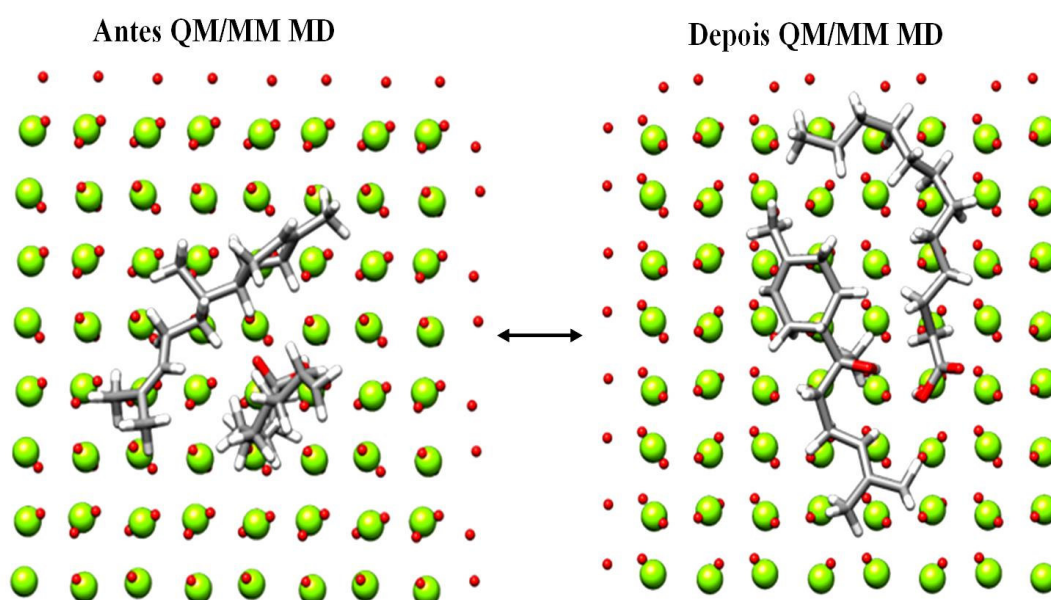


Mucelini, J. (2018), realizou o estudo *ab initio* da adsorção de átomos de zircônio sobre superfícies de óxido de cério: Zn/CeO<sub>2</sub> (111). Este trabalho investigou a

natureza e as magnitudes das interações envolvidas entre os átomos de Zr e  $\text{CeO}_2$  (111) em termos de propriedades eletrônicas, geométricas e energéticas dos materiais. A superfície do  $\text{CeO}_2$  (111) apresentou camadas com único tipo de átomo, na proporção de uma camada de Ce para duas camadas de O, podendo ser empilhadas como repetições de O-Ce-O ou O-O-Ce, onde cada átomo simboliza uma camada. Apenas a terminação O-Ce-O foi estudada por ser mais estável que a O-O-Ce.

Em termos de comparação foram realizados cálculos para a reação de esterificação utilizando o catalisador MgO. As estruturas do catalisador e dos reagentes foram otimizadas com gradiente conjugado com calor do sistema entre 10 a 300 K com 500ps utilizando-se o método HF-3c (mesma metodologia do catalisador  $\text{CeO}_2$ ).

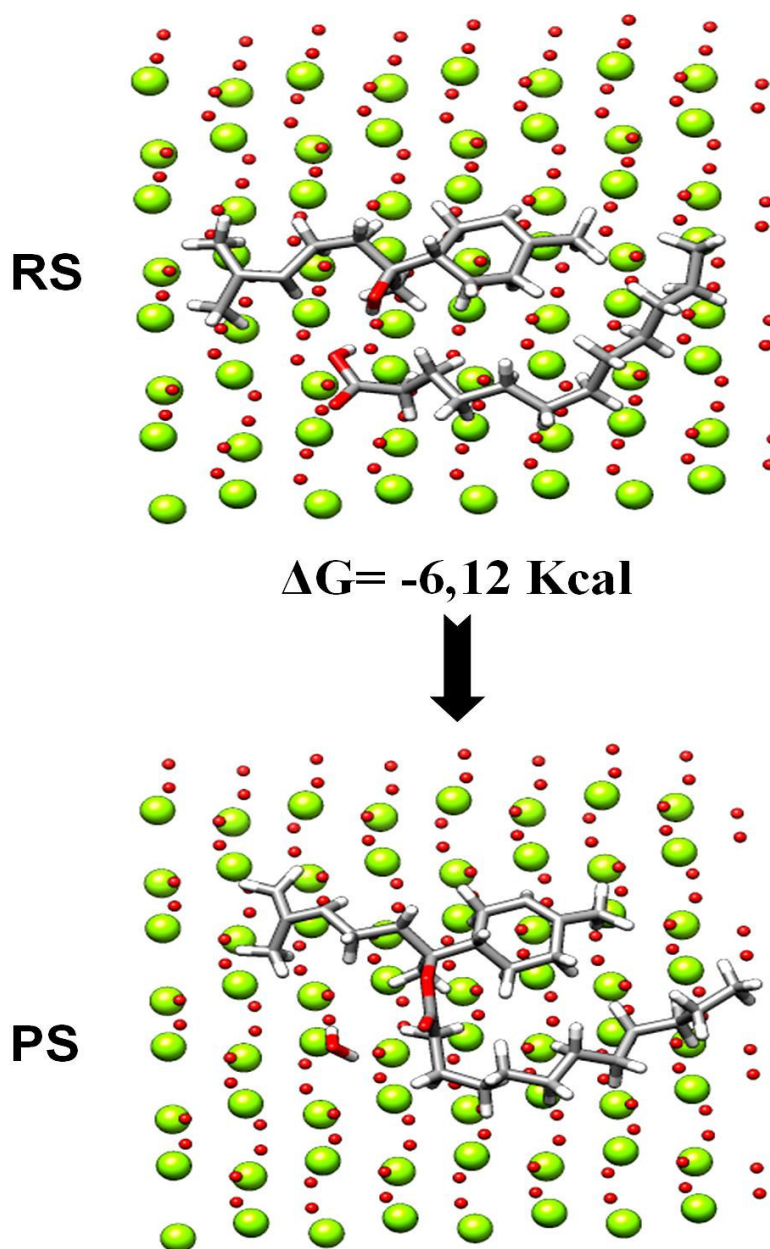
**Figura 33.** Otimização dos reagentes e catalisador MgO obtidos pelos cálculos de QM/MM MD.



A Figura 33 demonstra os reagentes e catalisador MgO, antes e após a aplicação dos cálculos de QM/MM MD para obtenção das estruturas otimizadas com o mínimo de energia.

Em relação aos cálculos para obtenção das energias do sistema da reação de esterificação catalisada com o MgO, o método aplicado foi o DFT (M062X 6-31+G(d,p)) (ver Figura 34).

**Figura 34.** Geometrias otimizadas da interação entre as moléculas do ácido láurico e álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol catalisada com MgO obtidas pelo método computacional DFT (M062X 6-31+G(d,p)).



Os resultados dos cálculos da esterificação do ácido láurico com o álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol com os catalisadores  $\text{CeO}_2$  e  $\text{MgO}$  mostraram que as energias obtidas foram  $\Delta G = -25,62$  Kcal e  $\Delta G = -6,12$  Kcal respectivamente, para a conversão em produto laurato de (-)- $\alpha$ -bisabolol, configurando que essas reações tendem a ocorrer espontaneamente.

Para a reação de transesterificação do triglicerídeo de ácido láurico C12 com o álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol catalisadas pelo CeO<sub>2</sub> e MgO foram calculadas com o método DFT (M062X 6-31+G(d,p)). Como resultado, foi observado que em ambas as reações não houve convergência das energias, como ilustrado na Figura 35.

**Figura 35.** Constatação do erro de convergência das energias da reação de transesterificação catalisada com CeO<sub>2</sub>.

```
-----
SCF CONVERGENCE
-----
Last Energy change      ...    0.0000e+00  Tolerance :   1.0000e-08
Last Orbital Gradient   ...    8.9330e-04  Tolerance :   1.0000e-05
Last Orbital Rotation   ...    2.0984e-03
-----

                          ERROR
This wavefunction IS NOT CONVERGED!
And it is 'too far' from meeting the convergence thresholds.
Aborting ...
Please restart calculation (with larger maxiter?)
-----
```

Os resultados dos cálculos teóricos mostraram que a reação de esterificação do ácido láurico com álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol tendem a ocorrer espontaneamente quando aplicado catalisadores heterogêneos.

No caso da reação de transesterificação do triglicerídeo de ácido láurico C12 com álcool (-)- $\alpha$ -bisabolol catalisada, os cálculos detectaram erro de convergência para obtenção das energias da conversão dos reagentes em produto. Os resultados destes cálculos teóricos mostraram que se faz necessário ajustes na metodologia, uma vez que não se encontra na literatura, referências sobre estudo computacional da reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeia longa utilizando catalisadores heterogêneos.

Os erros de convergência devem estar associados a estrutura cristalina do catalisador CeO<sub>2</sub>. Neste contexto, faz-se necessário estudar diferentes estruturas cristalinas do catalisador CeO<sub>2</sub>, assim como, estudar o posicionamento dos reagentes para melhores condições de catálise da reação de transesterificação.

## 5.2 Experimental em Laboratório

### 5.2.1 Caracterização físico-química do óleo de coco de babaçu

Os resultados das análises físico-químicas do óleo de babaçu realizados nesse trabalho estão ilustrados na Tabela 8, sendo comparados com os resultados obtidos por Sales *et al.* (2020) e Ponte *et al.* (2017). Neste estudo foram obtidos valores aproximados aos das literaturas citadas.

Em comparação aos índices de acidez, estes valores encontram-se de acordo com os valores permitidos, que são de 4,0 mg KOH/g óleo para óleos vegetais não refinados e para óleos e gorduras refinadas 0,6 mg KOH/g óleo, encontrados nas normas padrões, estabelecidas pela ANVISA (2009).

**Tabela 8** - Análise físico-química do óleo de coco de babaçu.

| Índices                                | Valores Encontrados | Sales et al. (2020) | Ponte et al. (2017) |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|
| Peso Específico (g/cm <sup>3</sup> )   | 0,918               | 0,9204              | ---                 |
| Índice de Iodo (gI <sub>2</sub> /100g) | 19,0                | ---                 | ---                 |
| Índice de Saponificação (mg KOHg)      | 228,0               | 249,2               | 281,8               |
| Índice de Acidez (%)                   | 3,1                 | 0,05                | 1,82                |
| Índice de Peróxido (mEg/Kg)            | 3,5                 | 3,22                | ---                 |
| Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)       | 30,03               | 30,63               | 17,94               |

**Fonte:** Autor, 2022.

### 5.2.2 Composição dos ácidos graxos do óleo de babaçu

A análise da composição em ácidos graxos do óleo de babaçu foi determinada pela utilização da técnica de CG-EM.

Está apresentada na Tabela 9 a composição de ácidos graxos do óleo de babaçu realizado neste estudo, assim como, a comparação com os resultados obtidos por Sales *et al.* (2020), Falcão *et al.* (2018) e ANVISA (2021).

**Tabela 9** - Percentual em ácidos graxos do óleo de babaçu.

| Ácidos          | Estruturas | Ácidos graxos (%) | Falcão et al. (2018) | Sales et al. (2020) | ANVISA, 2021 |
|-----------------|------------|-------------------|----------------------|---------------------|--------------|
| Ácido Caprílico | C8:0       | 6,2               | 4,1                  | 2,56                | 2,6 - 7,3    |
| Ácido Cáprico   | C10:0      | 4,8               | 1,7                  | 2,26                | 1,2 - 7,6    |
| Ácido Láurico   | C12:0      | 40,3              | 45,0                 | 47,61               | 40,0 - 55,0  |
| Ácido Mirístico | C14:0      | 15,4              | 18,8                 | 16,79               | 11,0 - 27,0  |
| Ácido Palmítico | C16:0      | 9,7               | 10,3                 | 8,63                | 5,2 - 11,0   |
| Ácido Esteárico | C18:0      | 4,4               | 2,3                  | 5,90                | 1,8 - 7,4    |
| Ácido Oleico    | C18:1      | 16,3              | 16,5                 | 13,81               | 9,0 - 20,0   |
| Ácido Linoleico | C18:2      | 2,3               | 1,3                  | 3,85                | 1,4 - 6,6    |

**Fonte:** Autor, 2022.

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, o ácido graxo saturado encontrado em maior quantidade (percentual) 40,3%, no óleo de coco babaçu foi o ácido graxo láurico (C12:0).

O ácido láurico é um ácido graxo de cadeia média, que é transformado em monolaurina no corpo humano. A monolaurina destrói vírus revestidos de lipídeos e diferentes bactérias patogênicas. Por sua ação bacteriana, consegue proteger o intestino, equilibrando a flora intestinal. Além de possuir efeito termogênico, atuando como coadjuvante para a perda de gordura corporal, possui efeito anti-inflamatório e também ação no combate ao colesterol ruim (NATUE, 2015).

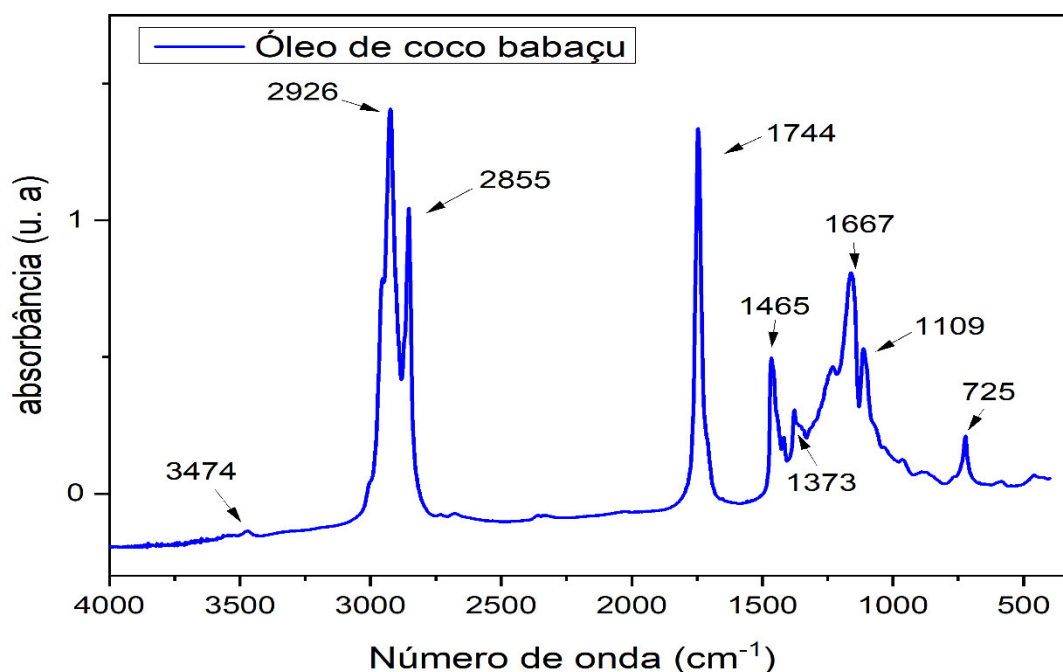
Destaca-se ainda nos óleos de coco babaçu a presença do ácido oleico com 16,3%; e o ácido mirístico com 15,4%.

### 5.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho do óleo de coco babaçu

O óleo de coco babaçu utilizado nas reações de transesterificação deste trabalho foi analisado e caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e apresentaram bandas características de ácidos carboxílicos, como demonstrado na Figura 36.



**Figura 36.** Espectro na região do infravermelho do óleo de coco babaçu.



Em relação ao espectro do óleo de babaçu ilustrado na Figura 36, pode-se destacar uma banda muito fraca referente à vibração de estiramento da ligação O-H em  $3474\text{ cm}^{-1}$ , evidenciando um baixo teor de umidade em sua composição. A intensidade forte na região de  $2926\text{ cm}^{-1}$ ,  $1465\text{ cm}^{-1}$  e  $725\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento dos grupamentos C-H do grupo metileno das ligações de hidrocarbonetos presentes nos radicais dos triglicerídeos de ácidos graxos. A absorção intensa em  $1744\text{ cm}^{-1}$  evidencia o estiramento do C=O do grupo carboxila de ácido que é característica dos ésteres (BARBOSA, 2007).

#### 5.2.4 Caracterização físico-química do álcool $\alpha$ -bisabolol

**Tabela 10 -** Análise físico-química do  $\alpha$ -bisabolol.

| Análise   | Especificação            | Resultado |
|---|--------------------------|-----------|
| Aspecto   | Líquido límpido e oleoso | Conforme  |
| Cor Visual  | Incolor a amarelo claro  | Conforme  |
| Odor  | Característico           | Conforme  |
| Solubilidade  | Solúvel em etanol        | Conforme  |
| Densidade $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 0,927 a 0,935            | 0,929     |
| Índice de Refração  | 1,493 a 1,497            | 1,495     |
| Rotação Óptica ( $^{\circ}$ )                                     | -58,0 a -55,0            | -56,5     |
| Teor (GC-FID%)  | Mínimo 95,0              | 95,2      |

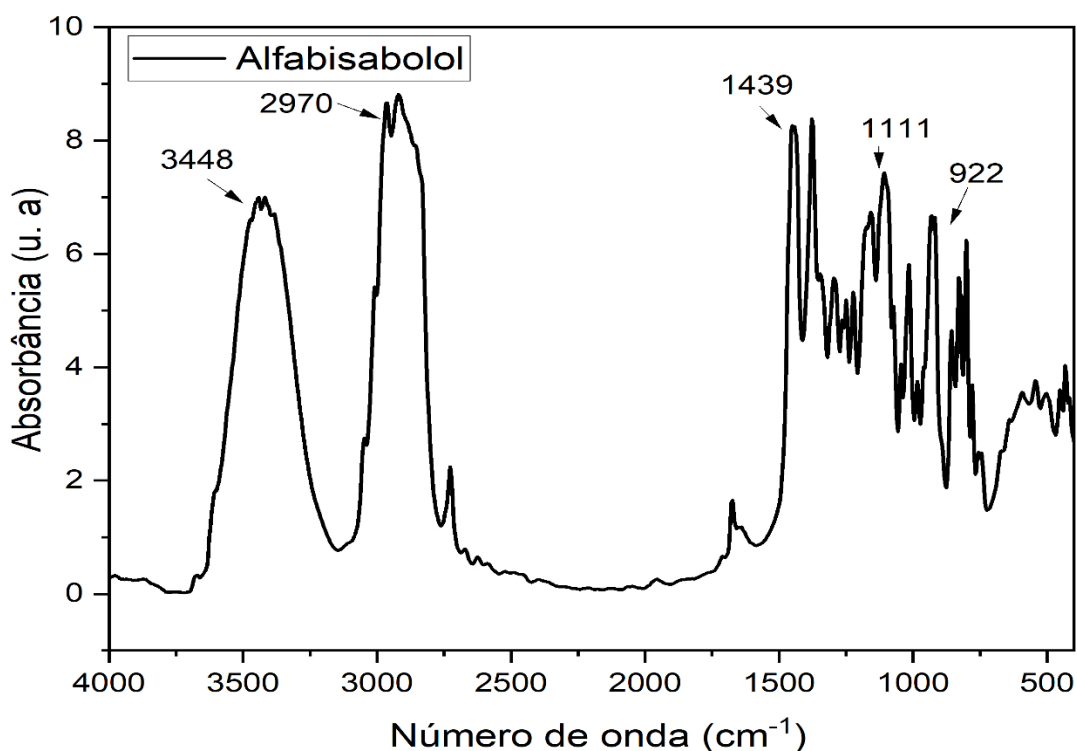
Fonte: Autor, 2022.

Foi realizado experimentos físico-químicos do  $\alpha$ -bisabolol a ser utilizado nas reações de transesterificação, conforme as especificações da Tabela 10.

### 5.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho do álcool $\alpha$ -bisabolol

O espectro no infravermelho obtido para o  $\alpha$ -bisabolol mostrado na Figura 37, apresentou uma banda em forma de sino na região de  $3448\text{ cm}^{-1}$ , típica do estiramento da ligação O-H. Na região de  $2970\text{-}2912\text{ cm}^{-1}$  foram observadas bandas típicas do estiramento da ligação C-H; e em  $1439\text{ cm}^{-1}$  foi observada uma banda característica da ligação C=C, de alquenos (BARBOSA, 2007). Também foi identificada uma banda em  $1111\text{ cm}^{-1}$  referente a deformações angulares de  $\text{CH}_2$ .

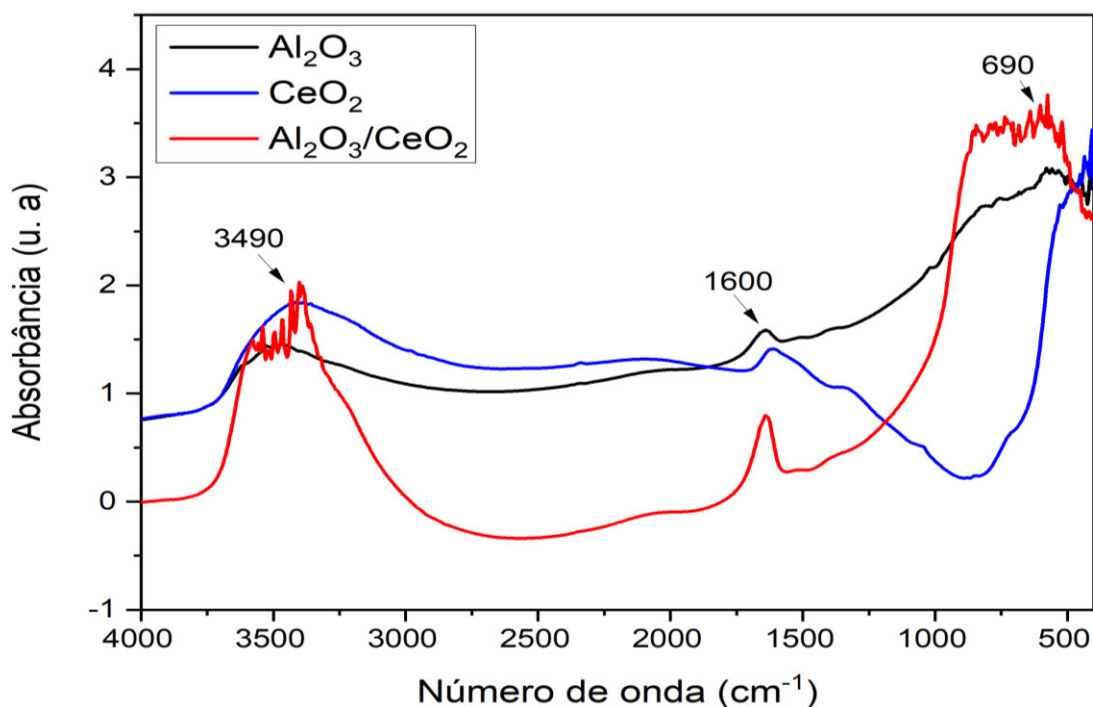
**Figura 37.** Espectro na região do infravermelho do álcool  $\alpha$ -bisabolol.



### 5.2.6 Caracterização dos Catalisadores

Na Figura 38 são observados os espectros de infravermelho dos catalisadores; alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , óxido de cério  $\text{CeO}_2$ , alumina dopada com 5% óxido de cério  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2(5\%)$ .

**Figura 38.** Espectros de FTIR (a) alumina (b) óxido de cério (c) alumina dopada com óxido de cério.

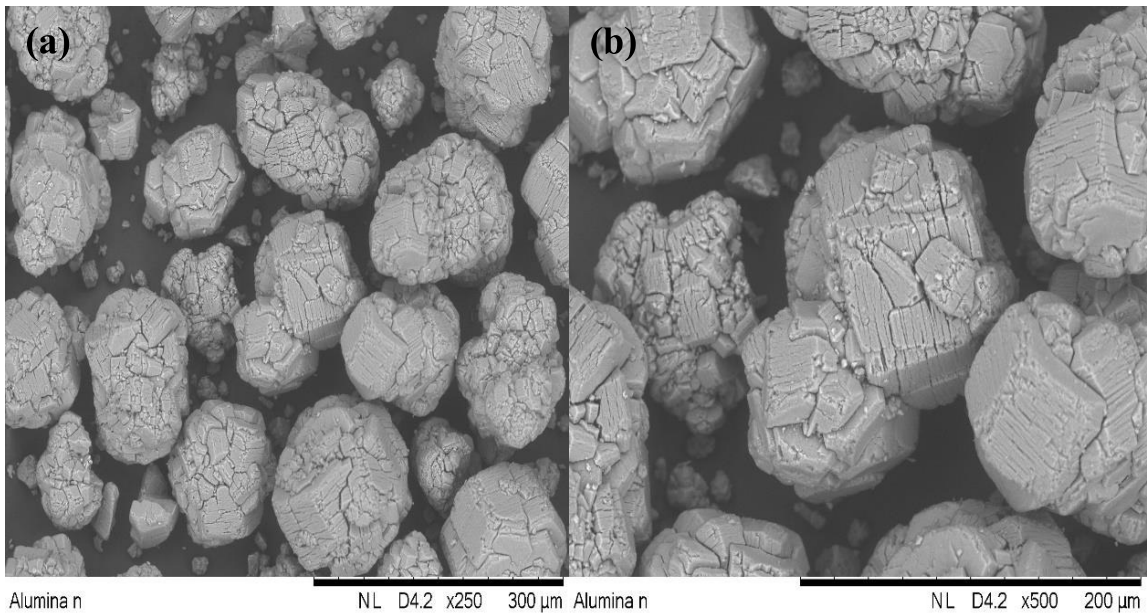


O modo vibracional que abrange a região entre 3490 cm<sup>-1</sup> é atribuído às vibrações do estiramento O-H oriunda de água adsorvida. O segundo modo vibracional verificado na Figura 38 é a frequência 1600 cm<sup>-1</sup>, que é atribuída a interação da modificação estrutural do óxido de cério.

Na região compreendida entre 690-830 cm<sup>-1</sup>, temos as vibrações atribuídas às ligações entre o metal e o oxigênio Al-O, e também há um desdobramento nessa mesma faixa devido às ligações Al-O-Al decorrente da interação com o óxido de cério. Observa-se que no espectro de infravermelho da alumina há algumas bandas de absorção abaixo de 700 cm<sup>-1</sup>, este evento é intensificado no espectro do catalisador, o que sugere comprimentos de onda da absorção característica da interação do Al com O, intensificado com o óxido de cério (SILVAEIRA, 2021).

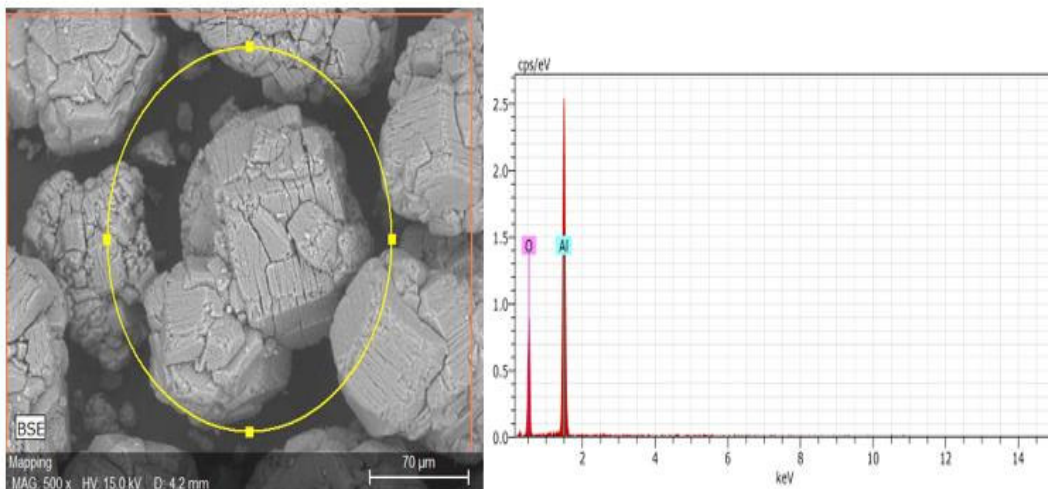
Com a finalidade de visualizar a superfície da alumina, que é utilizada como suporte na obtenção de catalisadores, obteve-se as micrografias de MEV. A micrografia da alumina, observada na Figura 39, apresenta estruturas com topografia variada em sua morfologia, composta por grãos porosos e aglomerados. Destacam-se algumas áreas mais ricas em fissuras, entretanto outras regiões apresentam uma estrutura mais plana variando com fissuras e poros.

**Figura 39.** Micrografia de MEV da alumina (a) com ampliação de 250x e escala de 300 $\mu$ m, e (b) com ampliação de 500x e escala de 200 $\mu$ m.



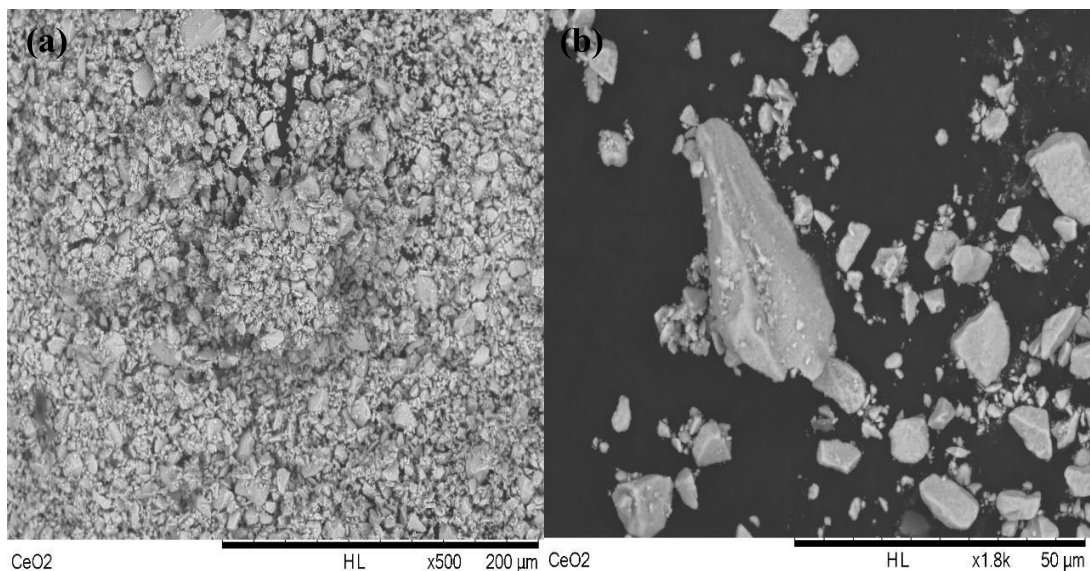
A Figura 39 (a) refere-se a imagem da superfície da alumina aumentada em 250 vezes, onde foi observada uma ampla uniformidade dos aglomerados entre si, na ordem de grandeza correspondente a 300 $\mu$ m. Na Figura 39 (b) observa-se melhor a superfície do aglomerado de partículas da alumina. A superfície é constituída de áreas irregulares com fissuras em sua estrutura e a grandeza foi de 200 $\mu$ m.

**Figura 40.** Micrografia de MEV e EDS da alumina neste ponto.



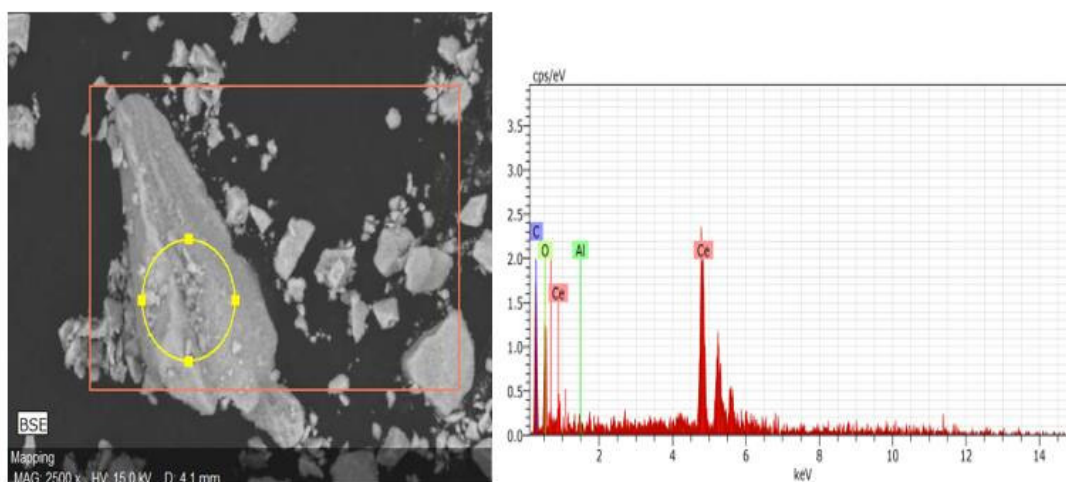
As partículas foram identificadas utilizando a técnica de EDS na área detalhada do material (ver Figura 40), confirmando (por meio da composição química qualitativa) que as partículas dispersas são de alumina.

**Figura 41.** Micrografia de MEV do catalisador óxido de cério (a) ampliação de 500x e escala de 200 $\mu$ m, (b) ampliação de 1800x e escala de 50 $\mu$ m.



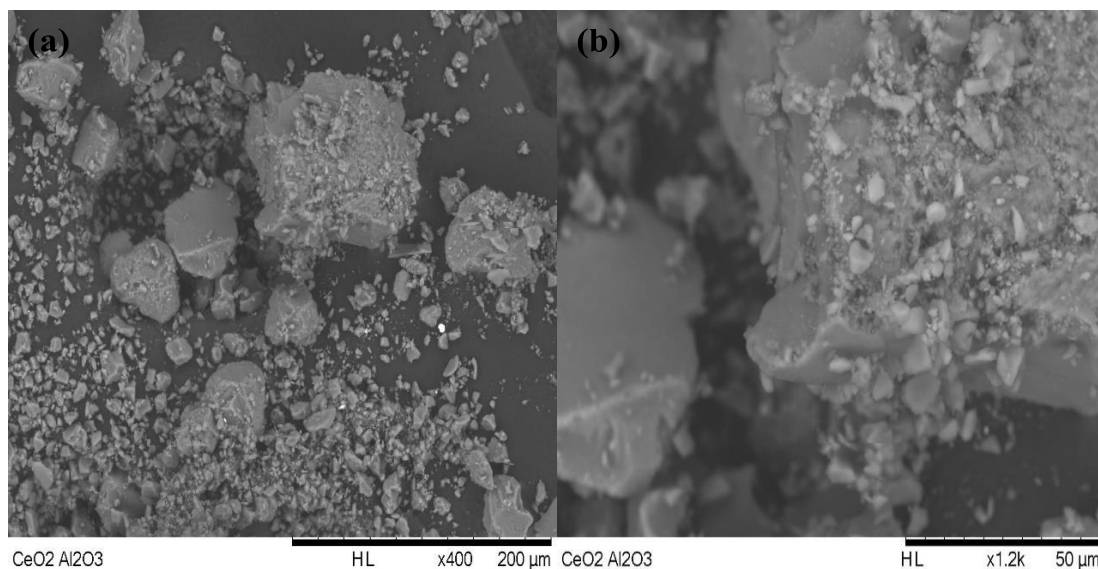
Na Figura 41 (a), a imagem da superfície do cério foi aumentada em 500 vezes, observa-se um aglomerado de partículas em grãos, na ordem de grandeza correspondente a 200 $\mu$ m. Em relação a Figura 41 (b) as partículas que constitui o óxido de cério estão presente em tamanhos distintos, quando observadas em uma grandeza de 50 $\mu$ m.

**Figura 42.** Micrografia de EDS do catalisador óxido de cério neste ponto.



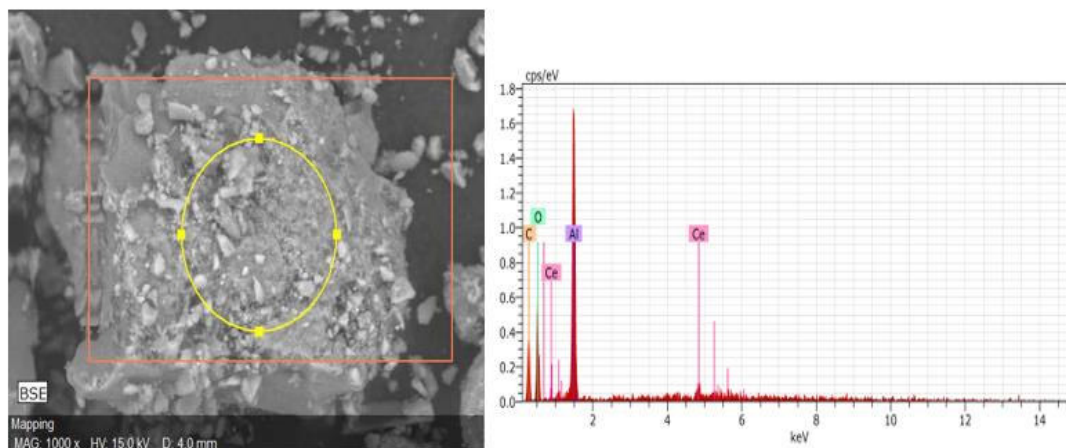
As partículas foram identificadas utilizando a técnica de EDS na área detalhada do material como mostrado na Figura 42, confirmando (por meio da composição química qualitativa) que o óxido de cério está presente nas partículas.

**Figura 43.** Micrografia de MEV do catalisador de alumina modificado com cério (a) ampliação de 400x e escala de 200 $\mu\text{m}$ , (b) ampliação de 1200x e escala de 50 $\mu\text{m}$ .



A partir das micrografias do catalisador modificado com cério Ce-Al (Figura 43 (a)), com aumento em 400 vezes, observa-se um aglomerado de partículas em grãos, na ordem de grandeza correspondente a 200  $\mu\text{m}$ . Em um aumento de 1200 vezes (Figura 43 (b)), foi possível detectar pequenas partículas depositadas no suporte. Supõe-se que esses aglomerados são regiões mais ricas em cério na superfície da alumina.

**Figura 44.** Micrografia de EDS do catalisador de alumina modificado com óxido de cério.



A identificação das partículas de cério foi feita utilizando a técnica de EDS em determinada área do material, como observado na Figura 44. A análise confirmou por meio da composição química elementar qualitativa que as partículas dispersas se constituem de alumínio, oxigênio e cério.

### 5.2.7 Reações de transesterificação

Foram realizadas 4 reações em sistema aberto: reação não catalisada, reação com a alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , reação com o catalisador óxido de cério  $\text{CeO}_2$ , e reação com alumina dopada com óxido de cério  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2(5\%)$ .

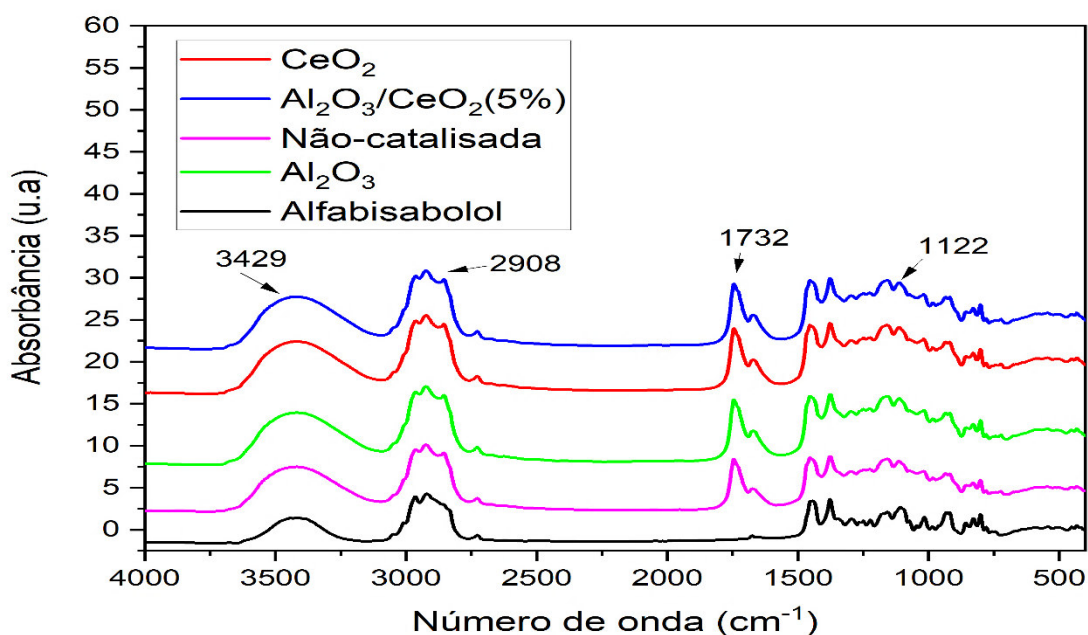
**Tabela 11** - Parâmetros reacionais para a reação de transesterificação.

| Condições Reacionais |          |
|----------------------|----------|
| Razão Molar          | 1:9      |
| Tempo Reacional      | 6h       |
| Temperatura          | 120 °C   |
| Rotação              | 1250 rpm |

Fonte: Autor, 2022.

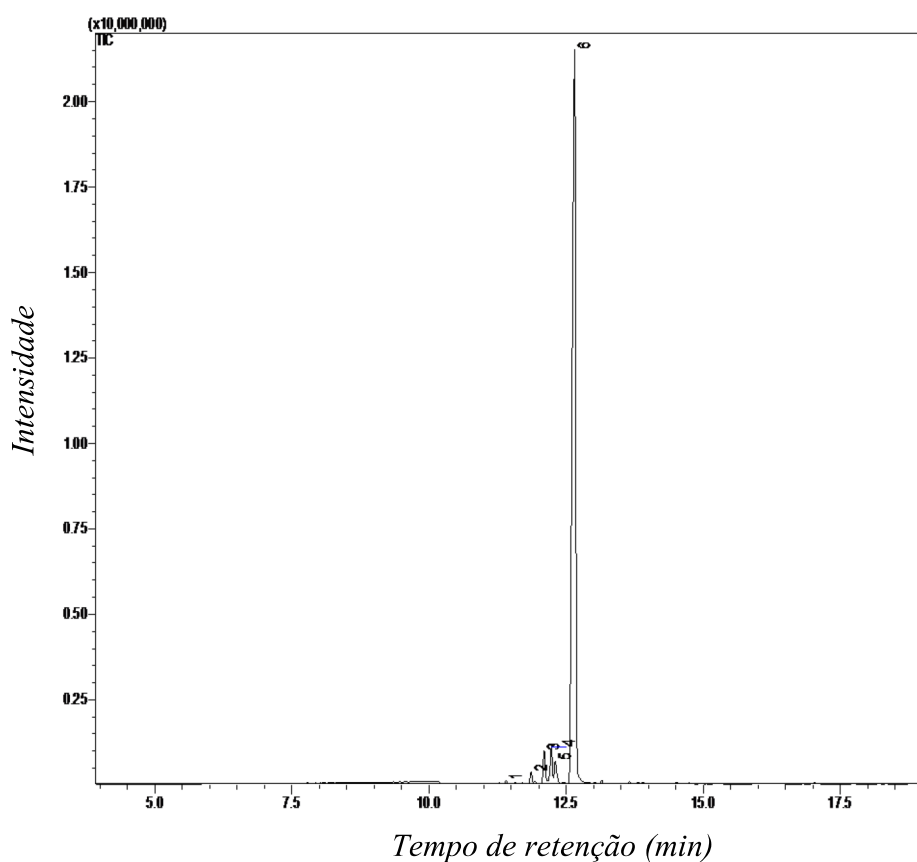
Os parâmetros reacionais demonstrados na Tabela 11 seguiram as condições de melhor rendimento para reações do álcool  $\alpha$ -bisabolol (álcool de cadeia longa) com óleo de coco babaçu (HOLANDA, 2021).

**Figura 45.** Espectros de FTIR das reações de transesterificação em comparação com o álcool  $\alpha$ -bisabolol.



Na Figura 45 está a representação dos espectros de infravermelho das reações de transesterificação do óleo de babaçu com o  $\alpha$ -bisabolol. Observa-se a formação da banda em  $1732\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C=O, e uma banda de baixa intensidade em  $1122\text{ cm}^{-1}$  do estiramento C-O-C, típicos de grupo éster. Na região de  $2908\text{ cm}^{-1}$  foram observadas bandas intensas que são típicas do estiramento da ligação C-H. Pôde-se observar também uma da banda referente ao estiramento O-H na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , indicando que à ainda presença de álcool não convertido no produto da reação (BARBOSA, 2007).

**Figura 46.** Cromatograma do álcool  $\alpha$ -bisabolol.



A Figura 46 está representando o cromatograma do álcool  $\alpha$ -bisabolol utilizado nas reações de transesterificação.

Os compostos elucidados em cromatografia do álcool, estão descritos na Tabela 12.



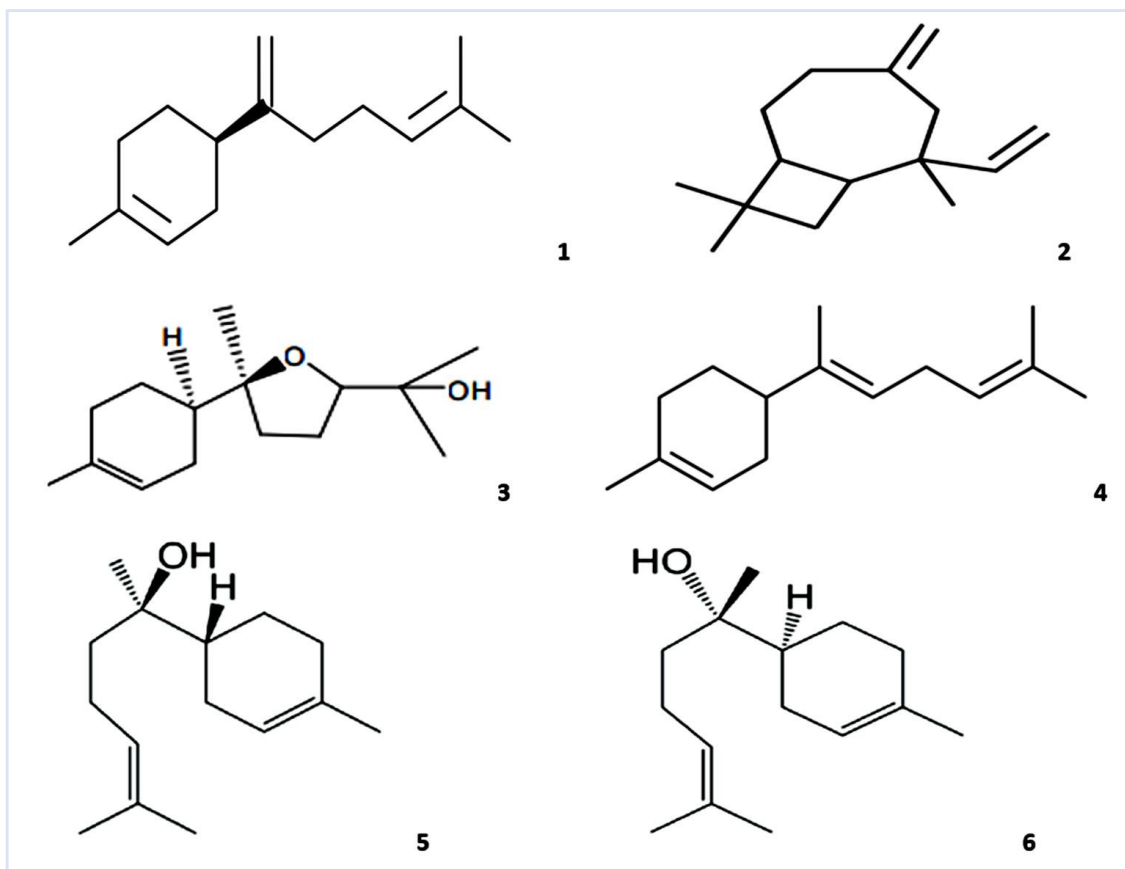
**Tabela 12** - Compostos identificados no álcool  $\alpha$ -bisabolol.

| PICOS | COMPOSTO                       | RT (min) | %ÁREA |
|-------|--------------------------------|----------|-------|
| 1     | $\beta$ -bisaboleno            | 11,406   | 0,16  |
| 2     | $\beta$ -cariofileno           | 11,858   | 0,83  |
| 3     | Óxido de $\alpha$ -bisabolol B | 12,095   | 2,62  |
| 4     | $\alpha$ -bisaboleno           | 12,226   | 2,85  |
| 5     | (+)- $\alpha$ -bisabolol       | 12,296   | 1,90  |
| 6     | (-)- $\alpha$ -bisabolol       | 12,649   | 90,80 |

Fonte: Autor, 2022.

O álcool  $\alpha$ -bisabolol extraído de candeia (*Eremanthus erythropappus*) já é conhecido pela sua composição de (-)- $\alpha$ -bisabolol e as altas concentrações reportadas neste estudo estão em concordância com outros trabalhos (GALDINO *et al.*, 2006; MORI *et al.*, 2009).

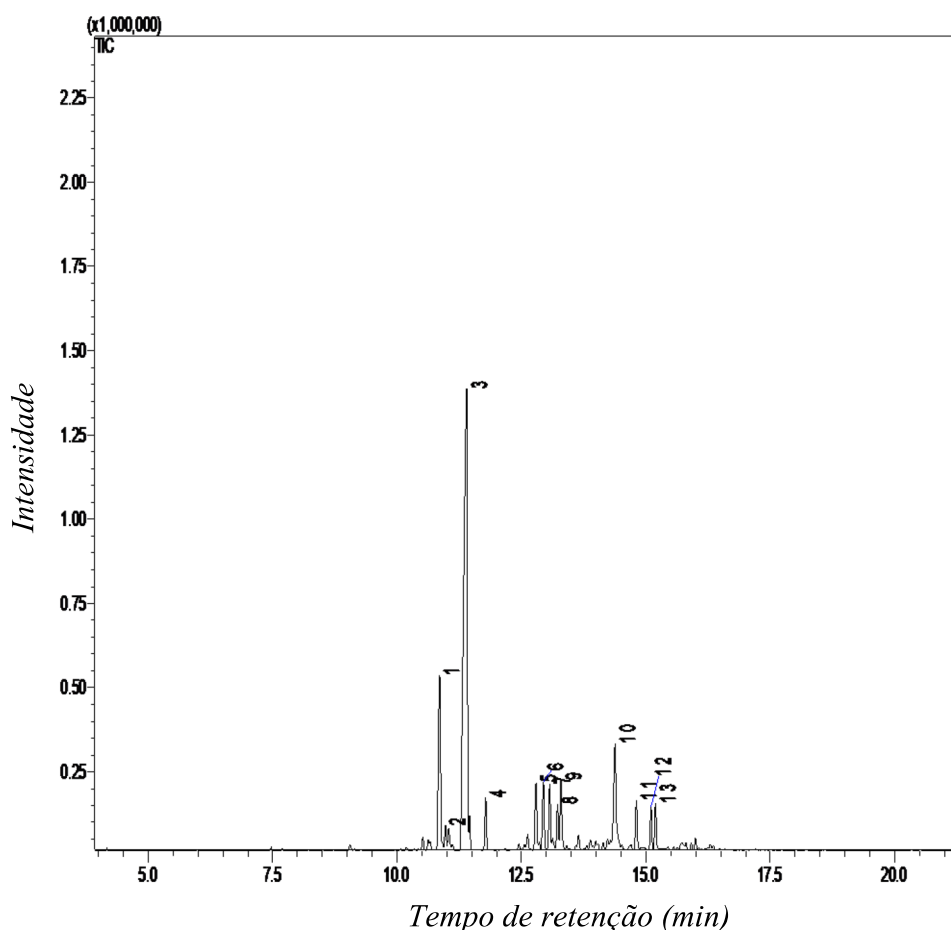
**Figura 47.** Estruturas dos compostos identificados no álcool  $\alpha$ -bisabolol.



Fonte: PubChem (2021).

A respeito dos componentes identificados no álcool  $\alpha$ -bisabolol deste trabalho ilustrados na Figura 47, o sesquiterpeno (-)- $\alpha$ -bisabolol apresenta atividade anti-inflamatória, desinfetante, antibacteriana, dermatológica, e antiespasmódica, e é amplamente empregado em formulações dermatológicas e cosméticas (OLIVEIRA *et al.*, 2009). O  $\alpha$ -bisabolol apresenta suscetibilidade à oxidação, e o produto formado é principalmente o óxido de  $\alpha$ -bisabolol B, que também exibe atividade anti-inflamatória, porém, apresenta uma ação menor se comparado ao (-)- $\alpha$ -bisabolol (WALECZEK *et al.*, 2003).

**Figura 48.** Cromatograma da reação de transesterificação com catalisador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2(5\%)$ .



Na Figura 48 está ilustrado o cromatograma da reação de transesterificação com catalisador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2(5\%)$ . Entre as reações realizadas (não catalisada, catalisada com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2(5\%)$ ) a que apresentou uma melhor conversão de ésteres foi a catalisada com a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dopada com 5% do óxido de cério.

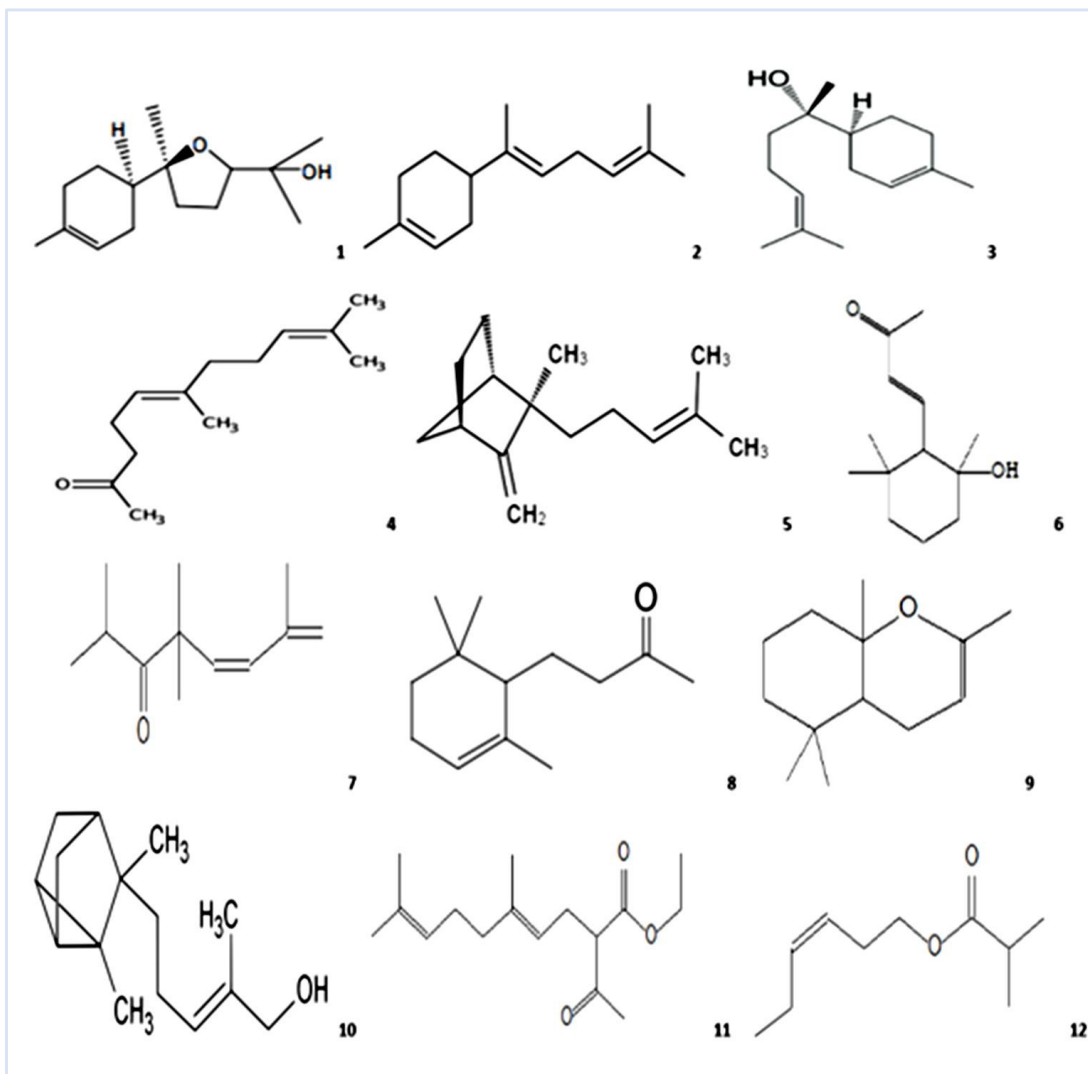
**Tabela 13** - Compostos identificados como produtos da reação de transesterificação catalisada Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>(5%).

| PICOS | COMPOSTO  | RT (min) | %ÁREA |
|-------|---|----------|-------|
| 1     | Óxido de $\alpha$ -bisabolol B  | 10,857   | 11,48 |
| 2     | $\alpha$ -bisaboleno  | 10,971   | 1,22  |
| 3     | (-)- $\alpha$ -bisabolol  | 11,399   | 52,48 |
| 4     | 5,9-Undecadien-2-ona-6,10-dimetil-(Z)- cis-Geranylacetona                               | 11,781   | 2,51  |
| 5     | Biciclo[2.2.1]-heptano-2-metil-3-metileno-2-(4-metil-3-pentenil)-(+)-epi-beta-santaleno | 12,939   | 4,02  |
| 6     | 1-Ciclohexanol2-(3-metil-1,3-butadienil)-1,3,3-trimetil-1-Ciclohexanol                  | 13,068   | 3,50  |
| 7     | 2,4,4,7-Tetrametil-octa-5,7-dien-3-ona  | 13,222   | 2,45  |
| 8     | 4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-(R)-2-Butanona                                     | 13,293   | 7,69  |
| 9     | 1,2,5,5Tetrametil-tran 1,4,5,6,7,8-hexahidro-gama-chromeno                              | 14,378   | 7,95  |
| 10    | $\alpha$ -santalol  | 14,805   | 2,48  |
| 11    | 2-Ciclopenteno-1-carboxílico ácido-1,2,3-trimetil-etil éster                            | 15,100   | 2,04  |
| 12    | 2-metil-3-hexenil éster   | 15,188   | 2,18  |

Fonte: Autor, 2022.

Os resultados mostrados na tabela 13 indicam que cerca de 48% de  $\alpha$ -bisabolol foi convertido, sendo que, em torno de 12% para o óxido de  $\alpha$ -bisabolol B, 4% para os ésteres (**2-Ciclopenteno-1-carboxílico ácido-1,2,3-trimetil-etil éster e 2-metil-3-hexenil éster**) e 32% para demais produtos identificados na biblioteca do CG-EM (ver Figura 49).

**Figura 49.** Estruturas dos compostos identificados como produtos da reação de transesterificação catalisada  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2(5\%)$ .



Fonte: PubChem (2021).

Mostrando que a reação de transesterificação do óleo de babaçu e álcool  $\alpha$ -bisabolol com catalisador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2(5\%)$  é um processo espontâneo, necessitando apenas da otimização das condições reacionais para aumentar a seletividade em ésteres.

## 6.0 CONCLUSÃO

É notado que fatores como impedimento estérico da reação de transesterificação tanto do nucleófilo quanto do eletrófilo tem influência considerável no desenvolvimento reacional, para a reação não catalisada. Através de cálculos computacionais obtidos pelo método DFT (B3LYP), conclui-se que a reação de transesterificação do óleo de babaçu com álcool alfa-bisabolol não catalisada acontece via mecanismo do tipo concertado  $S_N2$ , onde o estado de transição leva a formação direta aos produtos. Os cálculos de química computacional foram utilizados de forma eficiente. Comprovou-se que as reações não catalisadas do ácido láurico e triglicérido de ácido láurico C12 com o  $\alpha$ -bisabolol não ocorrem espontaneamente.

Em relação a reação de transesterificação do óleo de babaçu com álcool  $\alpha$ -bisabolol catalisada. Os cálculos foram obtidos com método DFT (M062X 6-31+G(d,p)), os resultados comprovaram que para a reação do ácido láurico com o  $\alpha$ -bisabolol catalisada, as energias obtidas tendem para que a reação ocorra de forma espontânea. Para a reação do triglicérido de ácido láurico C12 com o  $\alpha$ -bisabolol catalisada faz-se necessário otimizar a metodologia, uma vez que não se encontra na literatura referências do estudo teórico da transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeia longa via catálise heterogênea.

Os catalisadores óxido de cério e óxido de cério suportado na alumina foram confirmados pelas técnicas FTIR e MEV, onde foi possível observar a modificação que o óxido do cério proporcionou à alumina. Confirmado por meio da composição química qualitativa com a técnica de EDS.

Através da técnica de CG-EM comprovou-se que o catalisador  $Al_2O_3/CeO_2(5\%)$  apresentou o melhor rendimento em ésteres das reações de transesterificação realizadas em laboratório.

Foi demonstrado neste trabalho, que a reação de transesterificação não catalisada se dá de forma não-espontânea pelos cálculos computacionais, porém quando utilizado um catalisador heterogêneo a reação tende a ocorrer espontaneamente, mesmo com baixo rendimento. Este fato foi comprovado através de experimentos em laboratório, com a obtenção de ésteres a partir da reação do óleo de coco babaçu com  $\alpha$ -bisabolol na presença de catalisador heterogêneo, no entanto, faz-se necessário a otimização das condições reacionais para aumento do rendimento em ésteres.

## REFERÊNCIAS

ABREU, H.A. Estudos de sistemas químicos aplicando-se a teoria de funcional de densidade. (Tese de doutorado), Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.

ABREU, F.R.; LIMA, D.G.; HAMU, E.H.; EINLOFT, S.E.; RUBIM, J.C.; SUAREZ, P.A.Z. New metal catalysts for soybean oil transesterification. *Journal of Americal Chemical Society*, v. 80, n. 6, p. 601-604, 2003.

ANDERSEN, F.L. Final Report on the Safety Assessment of Bisabolol. *International Journal of Toxicology*, v. 18, p. 33-40, 1999.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural, 2011. <www.anp.gov.br>. Acesso em: 20 ago. 2011.

ARANSIOLA, E. F. et al. A review of current technology for biodiesel production: state of the art. *Biomass and Bioenergy*, v. 61, p. 276-297, 2014.

ATKINS, P.; de PAULA, J.; Físico-Química. 8 ed. Rio de Janeiro: *LTC*, 2006.

ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente. 5. ed. [S. l.]: *Bookman Editora*, 2012.

BACHRACH, S. M. Computational Organic Chemistry. Hoboken, *New Jersey: John Wiley & Sons Inc.*, 2007.

BARBOSA, L. C. DE ALMEIDA. Espectroscopia no Infravermelho: na caracterização de compostos orgânicos. 1. Ed., *Editora UFV*, 189 p., 2007.

BASKAR, G; AISWARYA, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 57, p. 496-504, 2016.

BENTLEY, T.W.; LLEWELLYN, G.; MCALISTER, J.A. S<sub>N</sub>2 Mechanism for Alcoholysis, Aminolysis, and Hydrolysis of Acetyl Chloride. *J. Org. Chem.* 1996, 61, 7927-7932.

BERGMANN, J.C.; TUPINAMBÁ, D.D.; COSTA, O.Y.A.; ALMEIDA, J.R.M.; BARRETO, C.C.; QUIRINO, B.F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, City of Golden, 2013, v. 21, p. 411– 420.

BRUICE, P. Y.; 4 Edição ed. *São Paulo: Pearson Prentice Hall*, 2006.

BRUNKE, E.J., HAMMERSCHMIDT, F.J. Constituents of the essential oil of *Salvia stenophylla* – first identification of the (+)- $\alpha$ -bisabolol in nature. In: *Essential oils and Aromatic Plants*. *Essential Oils and Aromatic Plants*, p 145- 150, 1985.

CARVALHO, A. K. F. Síntese de biodiesel por transesterificação pela rota etílica: comparação do desempenho dos catalisadores heterogêneos. (Dissertação Mestrado). São Paulo, 2011. 105p.

CARVALHO, J. A., Monografia de trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2017.

CONSTANTINO, M. G. Química orgânica. *LTC*, 2008.

COSTA R. A., PINHEIRO M. L. B., OLIVEIRA K. M. T., BARISON A., SALOMÉ K. S., IANK J. R., SILVA N. G., CABRAL T. S., COSTA E. V.; Structural, vibrational, and electronic properties of the glucoalkaloid strictosidine: a combined experimental and theoretical study. *J. Chem* ID 1752429 (2016).

CRAMER, C. J. Essentials of Computational Chemistry Theories and Models. Second Edition, *John Wiley & Sons Ltd*, 2004, New York, EUA.

DA COSTA, L. H. M.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2019.

DE SOUZA, M. P.; BORRERO, M. A. V.; DE SOUZA FILHO, T. A. Potencial para o desenvolvimento da cadeia produtiva do babaçu no médio e baixo rio madeira – Porto Velho/RO. *Revista de Administração e Negócios da Amazônia*, Porto Velho, v. 3, n. 2, p. 75, 2011.

DEWAR, M. J. S.; THIEL, *W. J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 4899-4907.

DÖRRE D., HÜBNER H. Alumina: Processing, Properties, and Applications, *Springer-Verlag*, 1984, p.194.

DUARTE, H., Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade formalismo e perspectivas, *Quim. Nova*, 2001, 24: 501-508.

F. A. F. da Ponte; J. S. Rodrigues; J. Q. Malveira; Avaliação físico-química dos óleos de babaçu (*Orbignya speciosa*) e coco (*Cocos nucifera*) com elevado índice de acidez e dos ácidos graxos (C6 a C16). *Scientia Plena*. v. 13, n. 08, 2017.

FALCÃO, M.S.; GARCIA, M. A. S.; MOURA, C. V. R.; NICOLODIB S.; MOURA, E.M. Synthesis, Characterization and Catalytic Evaluation of Magnetically Recoverable SrO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocatalyst for Biodiesel Production from Babassu Oil Transesterification. *Chemical Society*., v. 29, p. 845-855, 2018.

FANGRUI, M., MILFORD, A. H. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 1999.

FERREIRA, A. L. Propriedades Ópticas e Magnéticas de Materiais de Interesse para Spintrônica. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba. p.164. 2012.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Catálise heterogênea. *Lisboa: Fundação Caloust Gulbenkian*, 1989.

FLASKAMP, E., NONNENMACHER, G., ISAAC, O. Zur Diastereoisomerie natürlicher und synthetischer  $\alpha$ -Bisabolole/On the Diastereoisomerism of Natural and Synthetic  $\alpha$ -Bisabolols. *Zeitschrift für Naturforschung B*, v. 36, p. 114-118, 1981.

FLEMING, I. Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions. *Journal of Molecular Structure*, editora: John Wiley, 2010.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Am. Oil. Soc.* 1984, 61, 1638-1643.

GALDINO, A.P.P., BRITO, J.O., GARCIA, R.F., SCOLFORO, J.R. Estudo sobre o rendimento e qualidade do óleo de candeia (*Eremanthus ssp.*) e a influência das diferentes origens comerciais da sua madeira. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, v. 8, p. 44-46, 2006.

GOLDSTEIN, J. I.; LYMAN, C. E.; NEWBURY, D. E.; LIFSHIN, E.; ECHLIN, P.; SAWYER, L.; JOY, D. C.; MICHAEL, J. R. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. *New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers*, 2003. 689p.

GRANADOS, M.L.; POVES, M.D.Z.; ALONSO, D.M.; MARISCAL, R.; GALISTEO, F.C.; TOST, R.M.; SANTAMARÍA, J.; FIERRO, J.L.G. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 73, n. 3-4, p. 317-326, 2007.

HEHRE, W.J. - A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations. *Wavefunction, Inc.*; 2003.

HENRIKSEN, N. E.; HANSEN, F. Y. Theories of Molecular Reaction Dynamics. The Microscopic Foundation of Chemical Kinetics. *New York: Oxford University Press Inc.*, 2008.

HOLANDA, M. DE F. DE A.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Maranhão, 2021.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção da Extração Vegetal e Silvicultura, v. 30, 2015.

ISAAC, O. Pharmacological investigations with compounds of Chamomile i. on the pharmacology of alpha-bisabolol and bisabolol oxides. *Planta Medica*, v. 35, p. 118-124, 1979.

JENCKS, W.P. How does a reaction choose its mechanism? *Chem. Soc. Rev.* 1891, 10, 345-347.

JENSEN, F.; Introduction to Computational Chemistry, *Jonh Wiley & Sons Ltd*, New York, EUA, 2007.



JIPUTTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANUAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal*, v. 116, n. 1, p. 61-66, 2006.

KAMATOU, G. P. P.; VILJOEN, A. M.; A Review of the Application and Pharmacological Properties of  $\alpha$ -Bisabolol and  $\alpha$ -Bisabolol-Rich Oils; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 87, 1-7, 2010.

LASCHUK, E. F.; Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

ABRÃO, Alcídio. Química e tecnologia das terras-raras. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.

LEAL, R. C. et al. A química quântica na compreensão de teorias de química orgânica. *Quim. Nova*, v. 33, n. 5, p. 1211-1215, 2010.

LEE, J.S.; SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 19, p. 7191-7200, 2010.

LEE, J., JUN, H., JUNG, E., HA, J., & PARK, D. (2010). Whitening effect of  $\alpha$ -bisabolol in Asian women subjects. *International Journal Cosmetic Science.*, 32(4), 299-303.

LEWARS, E. G. Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. 2nd ed. ed. *New York: Springer*, 2011.

LOPES, W. A.; FASCIO, M.; Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova*, v. 7, n. 4, 2004. p. 670-673.

LUKIC', I., KRSTIC', J., JOVANOVIC', D., SKALA, D., (2009). Alumina/sílica supported  $K_2CO_3$  as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 4690 - 4696, 2009.

MACFARLAND, E. W., METIU, H., Catalysis by Doped Oxides. *Chemical Reviews*. v. 113, n. 6, p. 4391-4427, 12 jun. 2013.

MACIEL, A. P.; Biocombustíveis de babaçu: ensaio técnico sobre oportunidades de produção de biocombustíveis a partir do coco de babaçu. 1. ed. SÃO LUÍS - MA: *EDUFMA*, v. 1. 436p, 2016.

MAGALHÃES, U. O. Modelagem Molecular e Avaliação da Relação Estrutura Atividade Acoplados a Estudos Físico-Químicos, Farmacocinéticos e Toxicológicos in Silico de Derivados Heterocíclicos com Atividade Leishmanicida. 2009. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Farmácia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

MELO, D. DE; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Goiás-UFG, 2017.

MOGENSEN, M. SAMMES, N. M., TOMPSET, G. A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics*, v. 129, p. 63–94, 2000.

MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do Funcional de Densidade. *Quím. Nova*, v. 18, n. 1, p. 44–55, 1995.

MORI, C.L.S.O., BRITO, J.O., SCOLFORO, J.R.S., VIDAL, E.J., MENDES, L.M. Influence of altitude, age and diameter on yield and alpha-bisabolol content of candeia trees (*Eremanthus erythropappus*). *Cerne*, v. 15, p. 339-345, 2009.

MUCELINI, J., Dissertação de Mestrado; Universidade de São Paulo, 2018.

MCMURRY, J. Química Orgânica. 1990.

NARASIMHARAO, N.; BROWN, D.R.; LEE, A.F.; NEWMAN, A.D.; SIRIL, P.F.; TAVENER, S.J.; WILSON, K. Structure-activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalyst for biodiesel production. *Journal of Catalysis*, vol. 248, n. 2; p. 226-234, 2007.

NATUE, Disponível em: <https://www.natue.com.br>. Acesso em 09 de maio de 2018.

NÓBREGA, A.T., WAGEMAKER, T. A. L., & MAIA CAMPOS, P. M. B. G. (2013). Antioxidant activity of *Matricaria chamomilla* L. extract and clinical efficacy of cosmetic formulations containing this extract and its isolated compounds. *Biomedical and Biopharmaceutical Research*, (10) 2, 249- 261.

NOVAES, L. R.; Potencialização das atividades biológicas através de modificações do  $\alpha$ -bisabolol, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, USP, Lorena, 138 p, 2013.

OLIVEIRA, A.D., ANDRADE, I.S., SCOLFORO, J.R., MELLO, J.M., ACERBI JR, F.W., CAMOLESI, J.F. Market Chain Analysis of Candeia Timber (*Eremanthus erythropappus*). *Cerne*, v. 15, 257-264, 2009.

ORM, F., AORAL, M., HEROUT, V. On the composition of the oil of *Matricaria chamomilla* L. Collect. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, v. 16, p. 626-638, 1951.

ORTOLAN, A.; Apostila de Práticas de Química Computacional. 2014. 88 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica do Paraná, Pato Branco, 2014.

OUELLETTE, R. J.; RAWN, J. D. Nucleophilic Substitution and Elimination Reactions. Principles of Organic Chemistry. *Elsevier*, p.189–208, 2015

PARR, R. G.; YANG, W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford, New York, EUA, 1989.

PAVIA, DONALD L. et al. Introdução à espectroscopia. *Cengage Learning*, 2010.

PERBELLINI, L., GOTTARDO, R., CAPRINI, A., BORTOLOTTI, F., MARIOTTO, S., TAGLIARO, F. Determination of alpha-bisabolol in human blood by micro-HPLC–ion trap MS and head space-GC–MS methods. *Journal of Chromatography B*, v. 812, p. 373–377, 2004.

PIOCHON-GAUTHIER, M., LEGAULT, J., SYLVESTRE, M., PICHETTE, A. The essential oil of *Populus balsamifera* buds: its chemical composition and cytotoxic activity. *Natural product communications*, v. 9, p. 257-260, 2014.

PLATTS, J. A.; HIBBS, D. E.; HAMBLEY, T. W.; HALL, M. D.; Calculation of the Hydrophobicity of Platinum Drugs *J. Med. Chem.*, 2001, 44 (3), pp 472–474.

POLITZER, P.; MURRAY, J. The fundamental nature and role of the electrostatic potential in atoms and molecules, *Theor. Chem. Acc.*, v.108, p.134–1, 2010.

PROENZA, Y. G.; Estudo computacional do perfil energético e dinâmica de reações químicas bimoleculares. Tese de doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2016.

REZAC, J. & HOBZA, P. J. Chem. *Theory Comput.* 2012, 8, 141-151.

REED A.E.; WEINHOLD F. Natural Population Analysis. *J. Chem. Phys.*, n.83, p. 1736–1740, 1985.

RICACHENEVSKY, C. Determinação de cloridrato de fluoxetina em medicamentos por espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier. 2015. 55 f. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia) – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) da Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2015.

RODRIGUES, J. A. J.; ZACHARIAS, M. “Influência do teor de bicarbonato amônio na estrutura porosa das aluminas”. *Química Nova*, v.16, p. 10-14, 1993.

ROMÃO, W. et al.; Poli (Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, nº 2, p. 121-132, 2009.

ROMAGNOLI C., BALDISSEROTTO, A., MALISARDI, G., VICENTINI, C. B., MARES, D., ANDREOTTI, E., VERTUANI, S., & MANFREDINI, S. (2015). A Multi-Target Approach toward the Development of Novel Candidates for Antidermatophytic Activity: Ultrastructural Evidence on  $\alpha$ -Bisabolol-Treated *Microsporum gypseum*. *Molecules*, 20(7):11765-, 76.

SALES, A. R. R. et al.; Caracterização físico-química do óleo de coco babaçu industrial e artesanal e suas aplicações tecnológicas. *Brazilian Journal of Development.*, v. 6, n.5, p.25734-25748, 2020.

SANT’ANNA, C. M. R. Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos bioativos: Uma introdução. *Revista Virtual de Química.*, n. 1, v. 1, p. 49-57, 2009.

- SANTOS-FILHO, F. S.; ALMEIDA JR., E. B.; SOARES, C. J. R. S.; ZICKEL, C. S. Fisionomia das restingas do Delta do Parnaíba, Nordeste, Brasil. *Revista Brasileira de Geografia Física*, Recife, v. 3, p. 218, 2010.
- SAVIN, K. A. Reactions of Nucleophiles and Bases. Writing Reaction Mechanisms in Organic Chemistry, p. 93–159, 2014.
- SENN, H. M.; THIEL, W. QM/MM Methods for Biomolecular Systems. *Theoretical Chemistry*, 48, n. 1198-1229, 2009.
- SHARMA, A.; VERMA, A.; LUXAMI, V.; MELO, J. S.; D’SOUZA, S. F.; PRAKASH, N. T.; PRAKASH, R. New proton nuclear magnetic resonance-based derivation for quantification of alkyl esters generated using biocatalysis. *Energy & Fuels*, Delaware, 2013, v. 27, p. 2660-2664.
- SCHUCHARDTA, U.; SERCHELIA, R.; VARGAS, M., R. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 9, No. 1, pp. 199-210, 1998.
- SILVA, T. G. (2014). Síntese, caracterização estrutural e óptica de filmes de CeO<sub>2</sub> obtidos por pirólise de sais de cério. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba. p.116. 2014.
- SILVA, A. C. G.; Estudo DFT da transesterificação alcalina de glicerídeos derivados do ácido pentanóico. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Mato Grosso, 2012.
- SILVAEIRA, M. H.; Dissertação de Mestrado; Universidade Federal do Paraná, 2021.
- SILVERSTEIN, R. M; WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 7<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- SOLER, M. P.; MUTO, E. F.; VITALI, A. A. Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). *Ciências & Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v.27, p. 717, 2007.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. Química Organica 1. 7th ed. LTC, 2001.
- SOUZA, A.T., BENAZZI, T.L., GRINGS, M.B., CABRAL, V., SILVA, E.A., CARDOZO-FILHO, L., ANTUNES, O.A.C. Supercritical extraction process and phase equilibrium of Candeia (*Eremanthus erythropappus*) oil using supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical fluids*, v. 47, p. 182- 187, 2008.
- STEWART, J. J. P. *Reviews In Computational Chemistry*, 1990, 1, 45;
- STEWART, J. J. P., *J. Comp. Chem.*, 1989, 10, 209-220.
- STEWART, J. J. P., *J. Mol. Model.*, 2007, 13, 1173.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

SUPPES, G. J.; BOCKWINKEL, K.; LUCAS, S.; BOTS, J. B.; MASON, M. H.; HEPPERT, J. A. Calcium Carbonate Catalyzed of Fat and Oils. *Journal of The American Ceramic Society*, 78, 139-145, 2001.

SZABO, A; OSTLUND, N. S. Modern quantum chemistry, *Dover Publications*, New York, EUA. 1996.

TALEBIAN-KIAKALAEH, A.; AMIN, N. A. S.; MAZAHARI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Energy*, 2013.

THANGARAJ, B. et al. Catalysis in biodiesel production — a review. *Clean Energy*, p. 1–22, 2018.

TROVARELLI, A., Catalysis by ceria and Related Materials. 2. ed. *London: Imperial College Press*, 2005. v. 2.

TROVARELLI, A. Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing Materials. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, v. 38, p. 439-520, 1996.

WALECZEK, K.J., CABRAL MARQUES, H.M., HEMPEL, B., SCHMIDT, P.C. Phase solubility studies of pure (-)- $\alpha$ -bisabolol and camomile essential oil with  $\beta$ -cyclodextrin. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v, 55, p. 247–251, 2003.

XIE, W.; HUANG, X. Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. *Catalysis Letter*, v. 107, n. 1-2, p. 53-59, 2006.

YAN, S. et. al. Advancements in heterogeneous catalysis for biodiesel synthesis. *Topics in Catalysis*, v. 53, p. 721-736, 2010.

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Optimization of the activity of CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for biodiesel production using response surface methodology. *Applied Catalysis A: General*, v. 366, n. 1, p. 154–159, 2009.

ZABETI, M.; DAUD, W.M.A.W.; AROUA, M.K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. *Fuel Processing Technology*, v. 90, n. 6, p. 770-777, 2009.

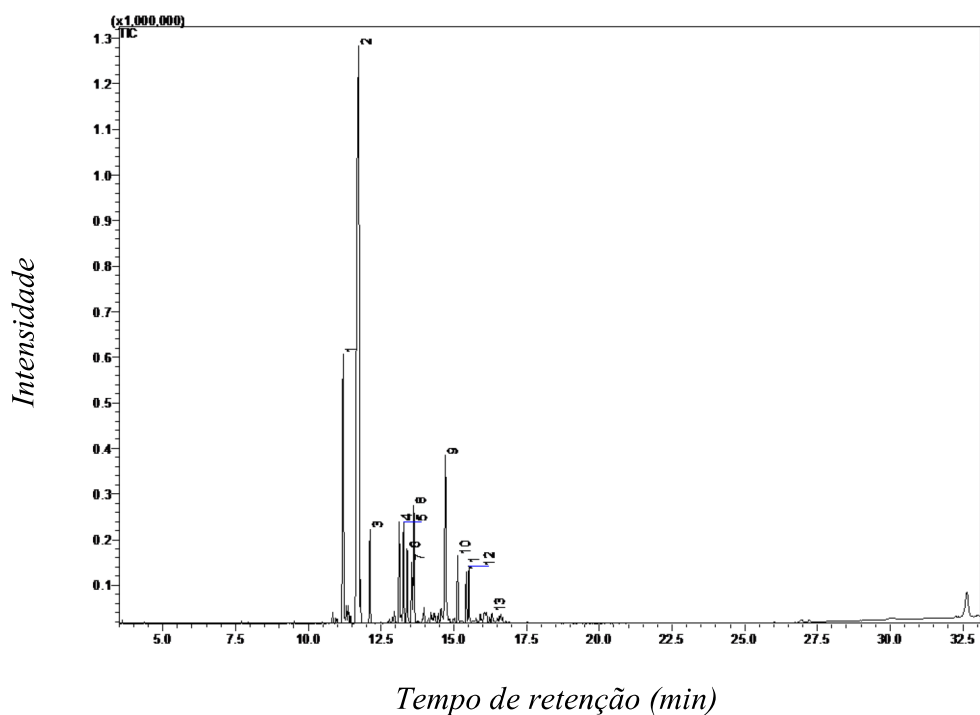
ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Optimization of the activity of CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for biodiesel production using response surface methodology. *Applied Catalysis A: General*, v. 366, n. 1, p. 154–159, 2009a.

ZABETI, M.; DAUD, W.M.A.W.; AROUA, M.K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. *Fuel Processing Technology*, v. 90, n. 6, p. 770-777, 2009b.

ZARAMELLO, L. Estudo teórico do mecanismo de transesterificação de triglicerídeos de cadeia curta catalisada por ácido. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

# ANEXO

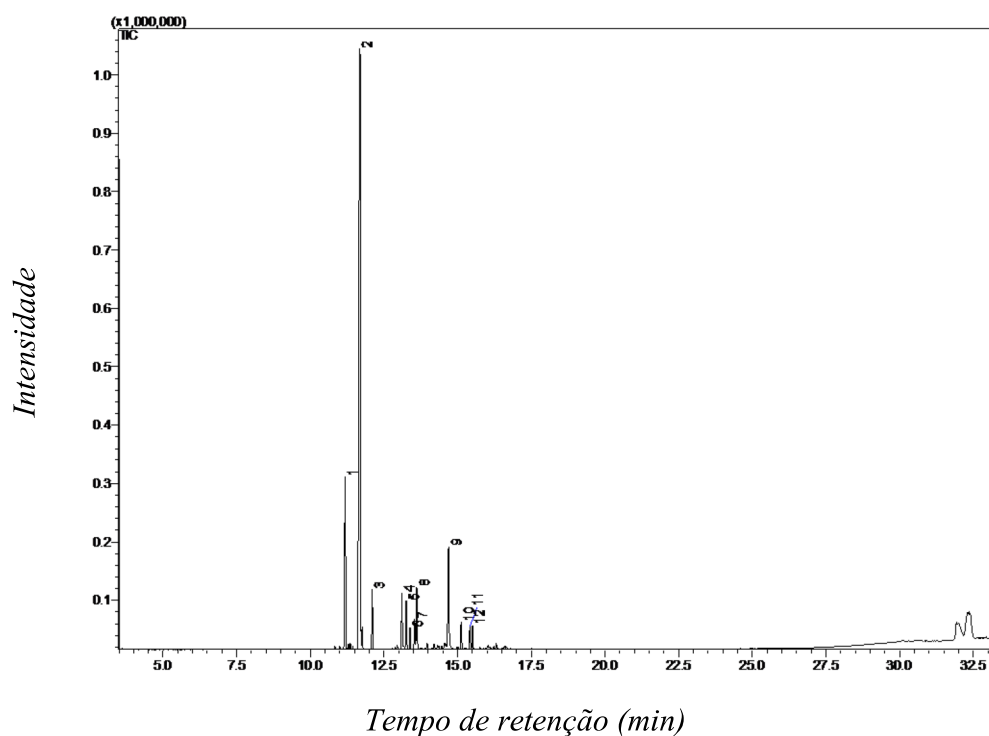
## REACÃO CeO<sub>2</sub>



| PICOS | COMPOSTO   | RT (min) | %ÁREA |
|-------|--|----------|-------|
| 1     | Óxido de $\alpha$ -bisabolol B                           | 11.197   | 12,54 |
| 2     | $\alpha$ -bisaboleno                                     | 11.736   | 53,31 |
| 3     | (-)- $\alpha$ -bisabolol                                 | 12.115   | 3,02  |
| 4     | 5-Metil-5-octen-2-ona                                    | 13.123   | 3,96  |
| 5     | 6,10-dimetil-(Z)- cis-Geranylacetona                     | 13.270   | 3,59  |
| 6     | 6,10-dimetil-(E)- cis-Geranylacetona                     | 13.397   | 2,48  |
| 7     | 4-Dimetil-3-ciclohexeno-1-acetaldeído                    | 13.555   | 2,23  |
| 8     | 3-Isopropenil-2,2-dimetilciclopropil-2-metilpropan-1-ona | 13.624   | 4,19  |
| 9     | 5-Isopropil-6-metil-hepta-3,5-dien-2-ol.                 | 14.711   | 8,51  |
| 10    | 6,10,14-trimetil-, (E,E)- Farnesil-acetona               | 15.135   | 2,37  |
| 11    | 2,4,4,7-Tetrametil-octa-5,7-dien-3-ona                   | 15.427   | 1,71  |
| 12    | 1,2,3,6-tetrametil-Biciclo[2.2.2]octanona                | 15.517   | 1,74  |
| 13    | 4,8-Dimetil-3,7-nonadien-2-ol                            | 16.316   | 0,35  |

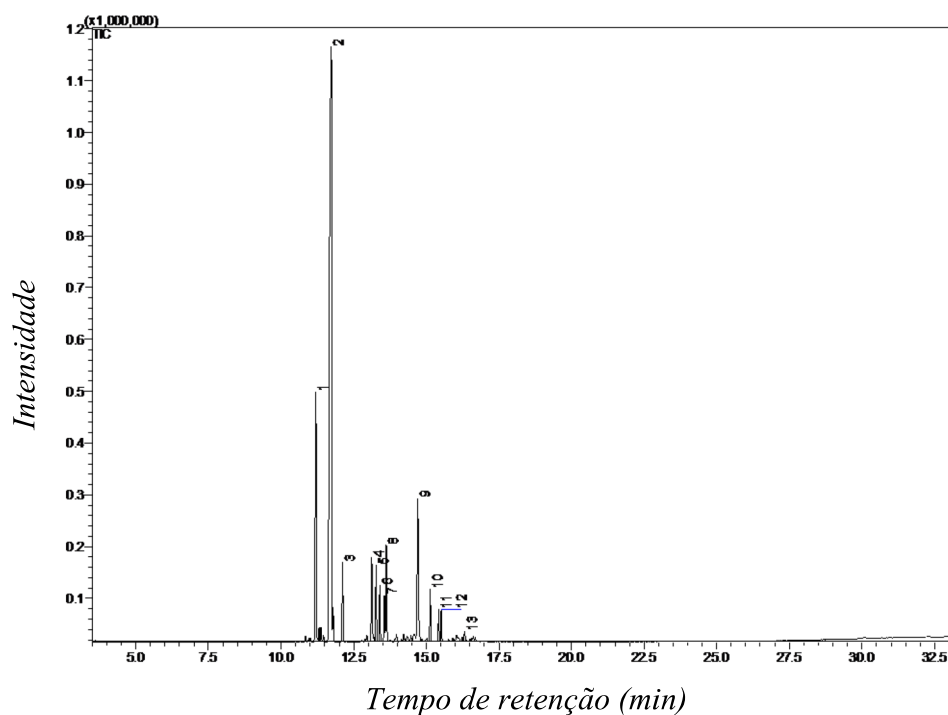


## REAÇÃO $Al_2O_3$



| PICOS | COMPOSTO   | RT (min) | %ÁREA |
|-------|--|----------|-------|
| 1     | Óxido de $\alpha$ -bisabolol B                           | 11.181   | 12.27 |
| 2     | $\alpha$ -bisaboleno                                     | 11.684   | 60.38 |
| 3     | (-)- $\alpha$ -bisabolol                                 | 12.104   | 3.26  |
| 4     | 5-Metil-5-octen-2-ona                                    | 13.107   | 3.45  |
| 5     | 6,10-dimetil-(Z)- cis-Geranylacetona                     | 13.256   | 3.05  |
| 6     | 6,10-dimetil-(E)- cis-Geranylacetona                     | 13.385   | 1.17  |
| 7     | 4-Dimetil-3-ciclohexeno-1-acetaldeído                    | 13.542   | 1.78  |
| 8     | 3-Isopropenil-2,2-dimetilciclopropil-2-metilpropan-1-ona | 13.611   | 3.76  |
| 9     | 5-Isopropil-6-metil-hepta-3,5-dien-2-ol                  | 14.691   | 6.87  |
| 10    | 6,10,14-trimetil-, (E,E)- Farnesil-acetona               | 15.123   | 1.53  |
| 11    | 2,4,4,7-Tetrametil-octa-5,7-dien-3-ona                   | 15.418   | 1.22  |
| 12    | 1,2,3,6-tetrametil-Biciclo[2.2.2]octanona                | 15.504   | 1.26  |

## REAÇÃO Não-catalisada



| PICOS | COMPOSTO   | RT (min) | %ÁREA |
|-------|--|----------|-------|
| 1     | Óxido de $\alpha$ -bisabolol B                           | 11.195   | 12,51 |
| 2     | $\alpha$ -bisaboleno                                     | 11.728   | 58,16 |
| 3     | (-)- $\alpha$ -bisabolol                                 | 12.115   | 2,81  |
| 4     | 5-Metil-5-octen-2-ona                                    | 13.119   | 3,52  |
| 5     | 6,10-dimetil-(Z)- cis-Geranilacetona                     | 13.268   | 3,22  |
| 6     | 6,10-dimetil-(E)- cis-Geranilacetona                     | 13.395   | 2,01  |
| 7     | 4-Dimetil-3-ciclohexeno-1-acetaldeído                    | 13.553   | 1,91  |
| 8     | 3-Isopropenil-2,2-dimetilciclopropil-2-metilpropan-1-ona | 13.621   | 3,84  |
| 9     | 5-Isopropil-6-metil-hepta-3,5-dien-2-ol.                 | 14.706   | 7,39  |
| 10    | 6,10,14-trimetil-, (E,E)- Farnesil-acetona               | 15.132   | 2,01  |
| 11    | 4,4,7,7-tetrametil-3 oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-ona       | 15.425   | 1,14  |
| 12    | 1,2,3,6-tetrametil- Bicyclo[2.2.2]octanona               | 15.512   | 1,13  |
| 13    | 4,8-Dimetil-3,7-nonadien-2-ol                            | 16.317   | 0,35  |