

ESTUDIO TEÓRICO DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE LA TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES EMPLEANDO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS EN EL MARCO DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL.

Sánchez-Márquez, J, Zorrilla, D,

Equipo de investigación Simulación, Caracterización y Evolución de Materiales, Instituto IMEYMAT,

Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz.

Los sensores químicos son dispositivos, generalmente, de pequeño tamaño que sirven para detectar y cuantificar sustancias químicas. Por tanto, son herramientas empleadas en el análisis, al igual que otros instrumentos mucho más complejos, como los cromatógrafos o los espectrofotómetros. La ventaja que presentan los sensores, sobre todo los de tipo electroquímico, es que suelen fabricarse con bajo coste, no se requiere un personal cualificado para su uso, ofrecen respuesta rápida y casi en tiempo real y son por-

tátiles, pudiendo utilizarse para llevar a cabo medidas in situ, es decir, en el propio lugar donde se requiere realizar el análisis. Su principal mecanismo de funcionamiento para detectar la sustancia de interés (analito) se basa en una reacción química que, en el caso de los sensores electroquímicos, consiste en una reacción de oxidación o reducción de la especie química mediante el empleo de corrientes eléctricas. De este modo, la magnitud de la señal eléctrica obte-

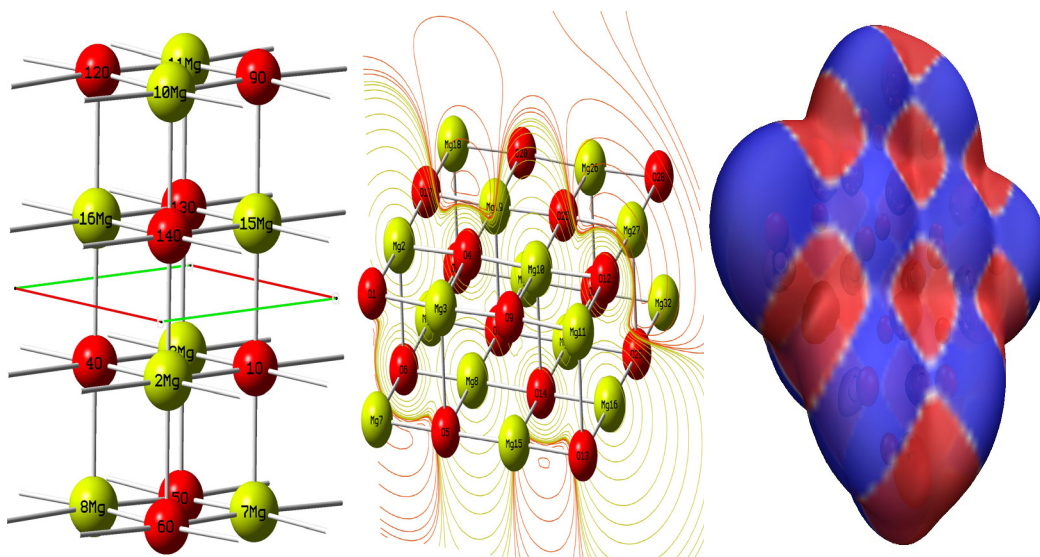


Figura 1. Derecha) MgO en la geometría de equilibrio. Centro) Potencial electrostático del catalizador en forma de curvas de nivel. Derecha) Potencial electrostático proyectado sobre la densidad electrónica. Se han calculado índices de reactividad con y sin el catalizador, esto ha permitido estudiar el carácter electrófilo/nucleófilo de los átomos de los reactivos. Para el catalizador también se han obtenido índices de reactividad. Se pueden destacar que los índices muestran mayor reactividad sobre la superficie del catalizador que en la parte interna. Con respecto a la Tripalmitina (reactivo) el efecto del catalizador no cambia significativamente los valores de los índices aunque hay que resaltar que los valores de estos índices, sin el catalizador, ya predicen una reacción de transesterificación muy favorecida

Se han calculado algunos índices de reactividad para estudiar el carácter electrófilo/nucleófilo de los reactivos y del catalizador, y se han estudiado los enlaces covalentes de los compuestos importantes en el mecanismo.

nida será directamente proporcional a la concentración del analito en el medio de medida.

Por otra parte, los biosensores son un tipo específico de sensores químicos que se caracterizan porque la parte receptora está formada por una biomolécula como, por ejemplo, una proteína, una cadena de oligonucleótidos, una enzima, un anticuerpo, una célula o microorganismo o incluso un tejido. La principal ventaja que presentan los

biosensores frente a los sensores es su alta especificidad y selectividad frente al analito de interés, gracias sobre todo a la enorme complementariedad entre biomolécula receptora y analito, hecho que redunda en una mejora en algunos parámetros analíticos de calidad como la sensibilidad y el límite de detección.

En nuestro grupo de investigación, llevamos muchos años

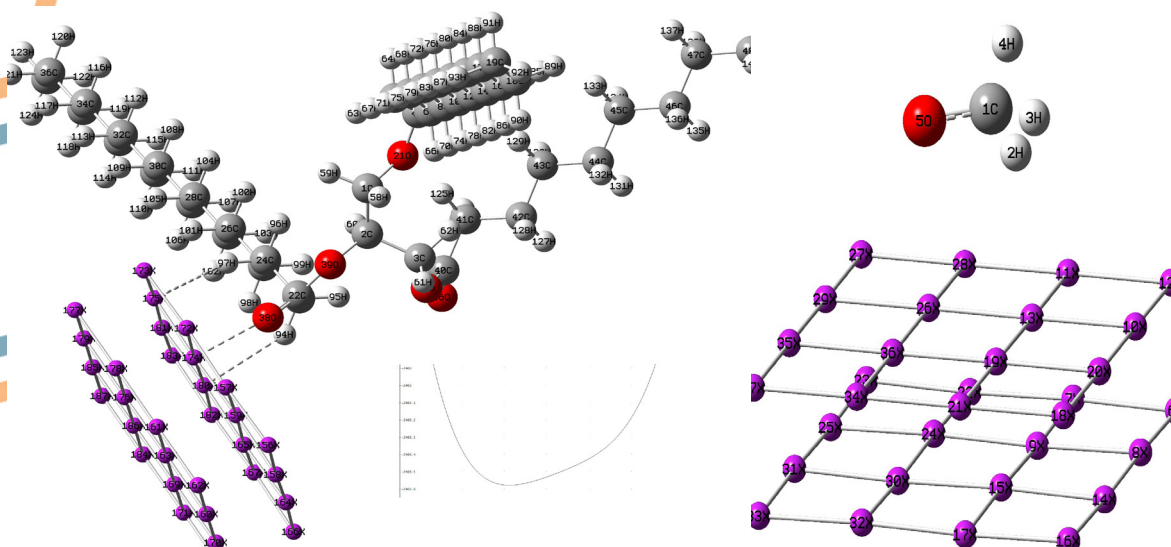


Figura 2. Izquierda) Tripalmitina interaccionando con el catalizador (cluster de cargas). Derecha) Metanol desprotonado (en forma de anión) sobre el catalizador. Se obtuvieron el estado de transición, un intermedio de reacción y el producto de reacción y se tuvo en cuenta el efecto del catalizador, se obtuvieron las energías de estabilización correspondientes a las estructuras relajadas. En el caso de la tripalmitina (izquierda) la energía de estabilización es de -0.7366 (u.a. de energía). En el caso del metanol desprotonado (derecha) la energía de estabilización es de -0.0172 (u.a. de energía), que es menor en valor absoluto pero teniendo en cuenta las dimensiones de la molécula es una cantidad significativa, de hecho, da pie a pensar que esta estabilización favorece la desprotonación del metanol, lo que es un factor determinante en el mecanismo de reacción.

El biodiesel es una mezcla de ésteres de alquilo que contienen largas cadenas de ácidos grasos obtenidos típicamente a partir de recursos biológicos no tóxicos, que se pretende utilizar como sustituto total o parcial del petrodiesel o gasóleo obtenido del petróleo. El biodiesel también puede mezclarse con gasóleo procedente de la refinación del petróleo en diferentes cantidades. Es un combustible alternativo para motores diesel que se obtiene principalmente por reacción de un triacilglicérido con un alcohol. Esta reacción requiere de catalizadores y el mecanismo de la reacción se fundamenta en la reactividad del grupo carbonilo de los triacilglicéridos y del alcohol.

En este trabajo se han estudiado, de forma teórica, los

mecanismos de reacción bibliográficos por medio de un modelo computacional que tiene en cuenta el efecto del catalizador. Se ha construido un modelo sencillo de cargas optimizadas para tener en cuenta la interacción con el catalizador. También se han obtenido las estructuras optimizadas de los intermedios y el estado de transición de la reacción. Se han calculado algunos índices de reactividad para estudiar el carácter electrófilo/nucleófilo de los reactivos y del catalizador, y se han estudiado los enlaces covalentes de los compuestos importantes en el mecanismo.

Se ha diseñado un cluster de cargas optimizadas con el que poder simular el efecto del catalizador en cálculos mecanocuánticos moleculares. Este modelo se ha elaborado

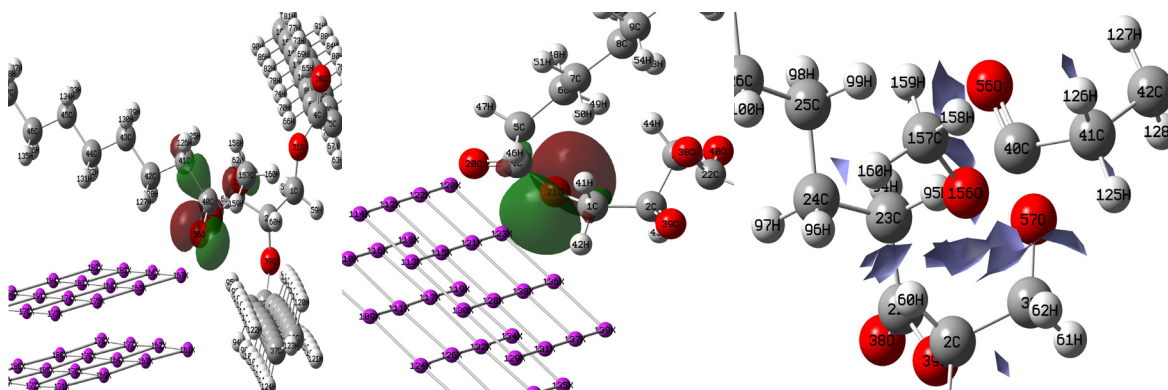


Figura 3. Izquierda) NBO estabilizado por el catalizador en el estado de transición. Centro) NBO estabilizado en el intermedio de reacción. Derecha) Análisis NCI, interacciones no covalentes mas importantes en el estado de transición. Se han analizado los de enlaces covalentes, con y sin el catalizador, para la tripalmitina, el estado de transición y el intermedio de reacción, que son los compuestos de interés. Para esto hemos utilizado el análisis de los Orbitales Naturales de Enlace (NBOs), en las figuras (izquierda y centro) pueden verse los orbitales del TS y del intermedio de reacción que se han estabilizado principalmente (y en consecuencia los que mas interaccionan) con el catalizador. También se ha usado el análisis NCI que permite determinar las interacciones no covalentes mas importantes, como puede verse en la Figura de la derecha, las principales interacciones electrostáticas que estabilizan el TS son las de O56 con H95, H127 y H159; por otra parte O57 con H95 y H128; y finalmente O156 con H60 y H62.

Los valores de energía total obtenidos para los intermedios y el estado de transición han permitido estimar cual es la tendencia de la reacción desde un punto global, por otro lado estas metodologías teoricas han permitido explicar desde un punto de vista local el porqué de estas tendencias globales

principalmente para simular lo mejor posible el potencial electrostático generado por el catalizador. El catalizador que se ha seleccionado para este trabajo ha sido el MgO (estructura tipo NaCl) por ser de los mas recomendados en la bibliografía para este tipo de reacción. Se ha construido un modelo mecanocuántico representativo del catalizador (a nivel de cálculo DFT-PBC), y se ha procedido a relizar la relajación de la estructura para obtener la geometría de mínima energía, posteriormente se han calculado las cargas netas correspondientes a cada centro que mejor representan el potencial electrostático del catalizador con este modelo. Una vez que el modelo de catalizador fue optimizado se obtuvieron las geometrías de equilibrio de los compuestos involucrados en la reacción (reactivos, intermedio de reacción, estado de transición y productos de reacción). Los intermedios de reacción y el estado de transición han sido estudiados con metodologías de análisis teorico como la teoría “Atoms in Mo-

lecules” implementada en el software AIMALL version 14.11.23 o el analisis de los Orbitales Naturales de Enlace del programa NBO 3.0. Los valores de energía total obtenidos para los intermedios y el estado de transición han permitido estimar cual es la tendencia de la reacción desde un punto global, por otro lado estas metodologías teoricas han permitido explicar desde un punto de vista local el porqué de estas tendencias globales.

El objetivo del proyecto ha sido alcanzado en su totalidad puesto que el modelo que se pretendía desarrollar ha sido construido y se ha permitido estudiar el mecanismo de reacción desde un punto de vista computacional. En lo que respecta a su aportación a beneficiar a otras líneas prioritarias del Instituto, es bastante evidente que el desarrollo de una metodología de cálculo capaz de dar soporte teórico (desde el campo de la mecánica cuántica) a otras líneas de investigación del Instituto, con perfiles mucho más experimentales, tiene un potencial muy alto.



Las principales líneas a las que el Dr. Jesús Sánchez Márquez se dedica actualmente se centran en el desarrollo de nuevos modelos teóricos de reactividad dentro del marco del DFT conceptual, en la definición de nuevos descriptores de reactividad (por ejemplo, nuevos índices de reactividad) y la aplicación de estos nuevos descriptores a reacciones de interés. También se dedica a simulación por dinámica molecular de sistemas de grandes dimensiones (por ejemplo, moléculas biológicas o nanofluidos).