

CONTRIBUIÇÕES DA QUÍMICA TEÓRICA PARA A PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE FERTILIZANTES NITROGENADOS

Data de aceite: 03/07/2023

Henrique Cury Boaro

Estudante de graduação na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ)

Neubi Francisco Xavier Junior

Pesquisador na University of Surrey (Reino Unido)

Glauco Favilla Bauerfeldt

Professor do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (DQF-UFRRJ)

RESUMO: Com o objetivo de reduzir o impacto ambiental observado na produção de bens manufaturados empregados na agricultura, investiga-se neste trabalho o mecanismo de obtenção do carbamato de amônio, um produto relevante na cadeia produtiva dos fertilizantes nitrogenados. O principal objetivo é propor um mecanismo cinético adotando um catalisador metálico heterogêneo. Buscando considerar materiais de baixo custo e atrativos economicamente, os esforços são concentrados no estudo das reações em superfícies de cobre. Cálculos baseados na teoria do funcional da densidade foram realizados, com análise termodinâmica estatística e da teoria do

estado de transição para obter parâmetros cinéticos e termodinâmicos adequados para cada etapa. As energias e sítios de adsorção também foram estudadas.

PALAVRAS-CHAVE: eficiência energética, impacto ambiental, química teórica.

CONTRIBUTIONS FROM THEORETICAL CHEMISTRY FOR THE INDUSTRIAL PRODUCTION OF NITROGEN-BASED FERTILIZERS

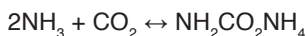
ABSTRACT: Aiming at reducing the environmental impact observed in the production of manufactured goods used in agriculture, this work investigates the mechanism for obtaining ammonium carbamate, since it is a relevant product in the production chain of nitrogen fertilizers. The main goal is to propose a kinetic mechanism for the surface reactions on a metallic heterogeneous catalyst. In order to consider affordable and economically attractive materials in our analysis, we concentrate our efforts on the study of copper and zinc surfaces. Density functional theory calculations were performed along with statistical thermodynamics and transition state theory calculations in order to achieve accurate values for either kinetic

and thermodynamic parameters for each reaction step. Adsorption energies and preferable adsorption modes were also investigated.

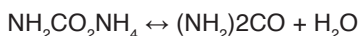
KEYWORDS: energy efficiency, environmental impact, theoretical chemistry.

INTRODUÇÃO

As temáticas da eficiência energética e do meio ambiente incentivam trabalhos em pesquisa e desenvolvimento de novos processos que sejam capazes de oferecer os mesmos produtos e resultados econômicos com menor consumo de energia e menor impacto ambiental que as tecnologias atualmente empregadas, especialmente em escala industrial. Por outro lado, o crescimento populacional exige aumento na produção de alimentos, tendo como uma importante consequência o acréscimo no uso de fertilizantes que irão fornecer os nutrientes necessários ao cultivo de espécies vegetais. Um dos nutrientes mais importantes fornecidos a estas espécies é o nitrogênio, aplicado à produção sob a forma de diferentes fertilizantes (SOUZA, 2012). Dentro deste contexto, a produção de fertilizantes nitrogenados, especialmente a ureia, desponta como um problema de grande relevância visto que as rotas produtivas adotadas nos processos industriais de obtenção destes insumos são identificadas como algumas das mais exigentes em termos de consumo de energia devido à magnitude das pressões e temperaturas que devem ser impostas aos meios reacionais para que se obtenham conversões satisfatórias (SOUZA, 2012). De acordo com informações encontradas na literatura, o processo mais frequentemente adotado para a produção da ureia em escala industrial está intimamente ligado ao processo de obtenção da amônia e às unidades de produção deste insumo, visto que este é empregado na síntese destes fertilizantes nitrogenados. O processo é definido em duas etapas principais, cada uma caracterizada por uma reação química particular. Em um primeiro momento, dióxido de carbono, obtido como subproduto nas plantas de amônia, reage com esta última gerando o carbamato de amônio em uma reação exotérmica e relativamente rápida nas condições empregadas, representada pela equação a seguir:



A seguir, o composto obtido na etapa descrita acima sofre uma decomposição térmica que gerará a ureia, em uma etapa lenta e endotérmica, conforme descrita pela Equação 2 abaixo:



Em função de limitações termodinâmicas e de equilíbrio, este processo é conduzido sob condições bastante agressivas de temperatura e pressão de forma a se obter conversões significativas. Em geral, aos meios reacionais destas indústrias são impostos valores de pressão da ordem de 140 a 200 bar e temperaturas entre 180 e 200 °C (SOUZA, 2012).

Em busca de um meio alternativo para a produção deste importante bem manufacturado, este trabalho é conduzido com o objetivo de estudar e propor novos mecanismos para a síntese da ureia, baseando-se na reação entre CO₂ e NH₃ em diferentes meios reacionais (fase gasosa, solução alcóolica e em superfícies de metais, analisados de forma comparativa) levando à obtenção de carbamato de amônio e tendo como principal meta a redução dos valores de pressão e temperatura hoje empregados, o que diminuirá os níveis globais de consumo de energia envolvidos no processo de produção da ureia. Para estudo dos parâmetros das reações processadas na superfície de metais, foram escolhidos cobre e zinco como metais de transição a serem empregados como catalisadores heterogêneos em função do custo mais baixo quando comparado a outros metais e materiais (BARZAGLI et al., 2016).

MATERIAL E MÉTODOS

Determinação de parâmetros das espécies isoladas

Cálculos DFT foram realizados por meio programa Gaussian 09 (G09), com o objetivo de realizar a otimização de geometria molecular das espécies envolvidas nos sistemas reacionais, conforme reações descritas acima, incluindo estados de transição presentes (TRZESNIAK, 2002). A mesma metodologia de cálculo, aplicada no mesmo programa, também foi empregada para a determinação de frequências vibracionais das mesmas espécies, bem como para determinação das coordenadas intrínsecas de reação (IRC) destes processos. Para tais cálculos, adotou-se o funcional M06-2X com uma base de cálculo aug-cc-pVTZ. Em outros cálculos foram determinadas geometrias ótimas, frequências vibracionais e IRC para os meios reacionais sob efeito de solvente. Para este fim, optou-se por estudar o comportamento do meio reacional na presença de etanol, pois foi identificado que nestas condições os produtos da reação entre CO₂ e NH₃ (isto é, o carbamato de amônio) seriam insolúveis. Para tanto, adotou-se o modelo de cálculo CPCM em M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Determinação de parâmetros moleculares em superfície de metais

Informações mecânicas sobre as estruturas cristalinas dos metais propostos como catalisadores e energias de adsorção das espécies moleculares foram obtidas a partir de cálculos DFT realizados por meio do programa Quantum ESPRESSO. Rotinas envolvendo condições periódicas de contorno foram realizadas adotando-se o funcional PBE. Pseudopotenciais ultrasoft (USPP) foram adotados para a descrição dos elétrons das camadas internas. Os parâmetros de entrada para os cálculos realizados são definidos de forma a encontrar valores de grandezas físicas que pudessem descrever o sistema de forma satisfatória sem, no entanto, demandar muitos recursos computacionais. Com os

parâmetros determinados nesta etapa de cálculo, gera-se a entrada para a determinação da energia mínima do sistema, representando a geometria otimizada do cristal que é encontrada ao se processar a rotina de cálculos VC-RLX, onde os parâmetros de rede e os átomos são relaxados durante o cálculo. Por fim, as energias de adsorção e determinação dos sítios preferencias é determinada através da rotina de cálculos RLX. Nesta última etapa, os parâmetros de entrada são estabelecidos adotando-se um número de camadas da estrutura e uma expansão de célula para que sejam minimizados os efeitos de borda do catalisador. Até o momento, a análise considerou o comportamento das espécies envolvidas no sistema em um plano 111 da superfície de cobre.

Parâmetros cinéticos das reações estudadas

Os parâmetros cinéticos e grandezas termoquímicas das reações estudadas foram determinados ao se processar cálculos nas aplicações do pacote KINPRO (VIEIRA et al., 2021), desenvolvido pela equipe do laboratório em que se realiza este estudo. Assim, foi possível obter valores para os coeficientes de velocidade e funções de estado associadas às transformações observadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise de energias envolvidas nas reações e coeficientes de velocidade.

As energias envolvidas nas transformações ocorridas no sistema estudado estão dispostas no diagrama de energias a seguir, conforme a Figura 1. Observa-se que barreiras energéticas bastante pronunciadas devem ser superadas com vistas a obter os produtos desejados. Este mesmo diagrama também permite a comparação entre as energias obtidas para a reação processada em fase gasosa e em presença do solvente etanol. Conforme descrito na metodologia do trabalho, os resultados obtidos para as reações em etanol contemplam as etapas ocorridas até a formação do carbamato de amônio.

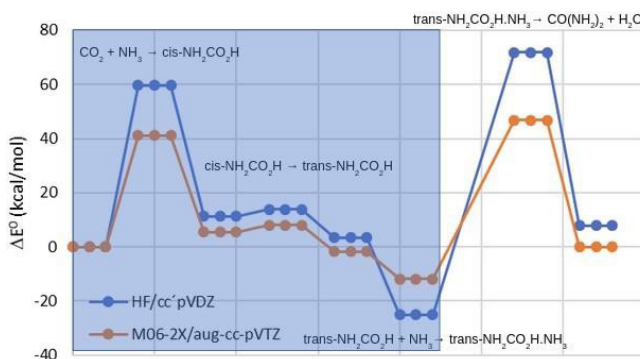


Figura 1 - Diagramas de energia obtidos em níveis M062X/aug-cc-pVTZ e CPCM-M062X/aug-cc-pVTZ

A primeira etapa do processo consiste na reação entre CO₂ e NH₃ produzindo o isômero *cis* do ácido carbâmico. Nota-se uma barreira energética estimada em 41,04 kcal.mol⁻¹ na fase gasosa e em 35,79 kcal.mol⁻¹. Em fase gasosa nota-se que a reação é endotérmica, determinando-se a ΔE em 5,49 kcal.mol⁻¹. Já em fase gasosa a reação se processa de forma ligeiramente exotérmica, com ΔE estimado em -0,59 kcal.mol⁻¹. A segunda etapa se refere à conversão entre os isômeros *cis* e *trans* do ácido carbâmico. Esta reação foi identificada como exotérmica independentemente de ser processada em fase gasosa ou em etanol. As barreiras energéticas apresentadas foram de 2,45 e 4,35 kcal.mol⁻¹, respectivamente. A terceira etapa do mecanismo em questão, sem barreira energética, consiste da formação de par iônico a partir da associação de uma molécula de amônia ao isômero *trans* do ácido carbâmico, seguida da transferência de próton entre estas espécies, ocasionando a formação de íons carbamato e amônio (e assim o carbamato de amônio). Esta reação é exotérmica, com $\Delta E = -10,13$ kcal.mol⁻¹ em fase gasosa e $\Delta E = -8,35$ kcal.mol⁻¹ em etanol. A última etapa, a mais rigorosa energeticamente, é a decomposição do carbamato de amônio, que leva à formação de ureia e água. Observa-se uma barreira energética de 58,77 kcal.mol⁻¹ a ser superada para a conclusão desta etapa.

Análise de parâmetros das superfícies metálicas e adsorção de espécies moleculares

A aplicação da metodologia de cálculos DFT descrita acima para análise das estruturas cristalinas de metais propostos e da adsorção de espécies moleculares sugere que a amônia terá adsorção preferencial nesta superfície em relação ao dióxido de carbono.

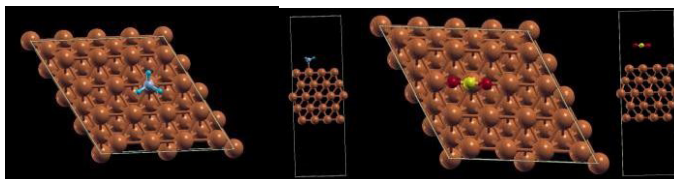


Figura 2 - Modo de adsorção de NH₃ em sítio *top* do plano 111 da superfície de cobre, à esquerda, e interação entre molécula de CO₂ no plano estudado, sem evidências de adsorção, à direita.

A tentativa de adsorção de uma molécula de CO₂ neste plano provocou um aumento nos níveis de energia do sistema da ordem de 0,10 kcal.mol⁻¹ e não foi possível verificar a formação de ligação química, ao passo que a adsorção proposta para uma molécula de amônia no mesmo plano ocasiona uma redução nos níveis de energia do sistema da ordem de 11,76 kcal.mol⁻¹, o que sugere uma interação mais forte desta espécie com a superfície em análise.

CONCLUSÕES

Embora ainda incipientes, os resultados obtidos sugerem o mecanismo reacional que descreve a formação da ureia e de seus intermediários em fase gasosa, em solução de etanol ou em superfícies de metais. As barreiras energéticas e os valores de diferenças de energias envolvidos nos processos indicam as dificuldades intrínsecas que são enfrentadas na análise e melhoria deste sistema. Entretanto, o sucesso obtido na determinação dos parâmetros iniciais do metal adotado como catalisador (o cobre), bem como das energias de adsorção das espécies presentes no sistema, encoraja o prosseguimento desta pesquisa objetivando a elaboração de mecanismo reacional.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao LNCC-SINAPAD – Santos Dumont (sdumont- chamadas/paper220119), pelo projeto em curso.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

BARZAGLI, F.; MANI, F.; PERUZZINI, M. Carbon dioxide uptake as ammonia and amine carbamates and their efficient conversion into urea and 1,3- disubstituted ureas. **Journal of CO2 Utilization**, Amsterdam, v. 13, p. 81-89, 2016. DOI:10.1016/j.jcou.2015.12.006

SOUZA, M.M.V.M. **Processos inorgânicos**. Rio de Janeiro: Editora Synergia, 2012

TRZESNIAK, D. **Modelagem quântica de inibidores enzimáticos**. Dissertação (Mestrado). Instituto de Física, USP. São Paulo, 2002.

VIEIRA, G.S. et al. **Assessment of Uni and Bimolecular Reaction Kinetics of Dimethoxymethane with the KINPROPackage**. In: 10th European Combustion Meeting, 2021, Virtual Edition. Proceedings of the European Combustion Meeting 2021, 2021.