

# Proposta de Mecanismo de Reação para Produção de Fertilizantes Nitrogenados e Estudo Cinético

**Henrique C. Boaro (IC)\*<sup>1</sup>, Neubi Francisco X. Junior (PQ)<sup>2</sup>, Glauco F. Bauerfeldt (PQ)<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil. E-mail: hcboaro@gmail.com; <sup>2</sup>: University of Surrey, England.

Palavras Chave: Ureia, Carbamato de Amônio, DFT, Coeficientes de Velocidade.

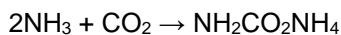
## Introdução

Preocupações com a eficiência energética de processos químicos incentivam a busca pelo desenvolvimento de tecnologias que possam oferecer melhores resultados com menor consumo de energia. Assim, a produção de fertilizantes nitrogenados desperta grande interesse visto que os processos convencionais são notadamente energo-intensivos. Este trabalho tem como objetivo analisar as reações envolvidas nas etapas do processo de síntese de fertilizantes nitrogenados, em particular a ureia, utilizando cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) para estimar parâmetros cinéticos e termodinâmicos.

Cálculos M06-2X/aug-cc-pVTZ foram então conduzidos por meio do programa Gaussian 09 visando a localização e caracterização dos pontos estacionários, incluindo estados de transição e a obtenção dos caminhos de reação. Adicionalmente, realizou-se os procedimentos semelhantes para a inclusão do efeito do solvente (etanol) usando o método CPCM. Por fim, parâmetros cinéticos e termoquímicos das reações estudadas foram determinados com os programas do pacote KINPRO, desenvolvido em nosso laboratório.

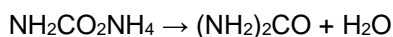
## Resultados e Discussão

A rota consolidada para a produção da ureia em escala industrial se baseia em duas etapas principais.<sup>1</sup> Na primeira, amônia e dióxido de carbono reagem formando o carbamato de amônio, uma reação exotérmica e relativamente rápida nas condições empregadas:



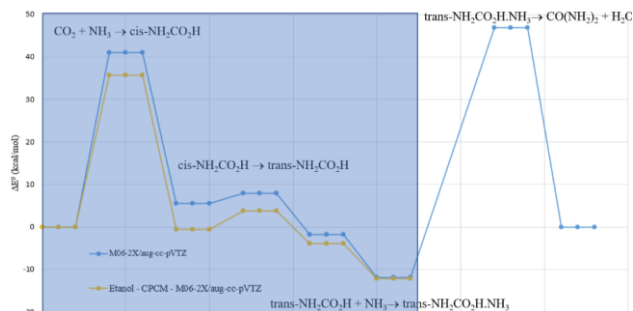
Essa reação é descrita por etapas elementares consecutivas:  $\text{CO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{cis-NH}_2\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{trans-NH}_2\text{CO}_2\text{H}$  e  $\text{trans-NH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ .

A seguir, carbamato de amônio é submetido a decomposição térmica, sendo produzidas ureia e água:



O diagrama de energia (**Figura 1**) mostra as transformações propostas. Observa-se que a presença do solvente etanol causa a diminuição da barreira e estabilização do produto na primeira etapa ( $\text{CO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{cis-NH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) e do produto da segunda etapa ( $\text{trans-NH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ).

XVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química -Regional Rio de Janeiro (XVIIIERSBQ-Rio)



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

Os coeficientes de velocidade determinados com os executáveis do pacote KINPRO, entre 373 e 573 K e incluindo o efeito do solvente, são expressos por:

$$k_1 = 2,19 \times 10^7 \exp(-35,5/RT) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{CO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{cis-NH}_2\text{CO}_2\text{H}),$$

$$k_2 = 6,12 \times 10^{12} \exp(-4,65/RT) \text{ s}^{-1} \quad (\text{cis-NH}_2\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{trans-NH}_2\text{CO}_2\text{H}) \text{ e}$$

$$k_3 = 1,20 \times 10^{11} \exp(-1,55/RT) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{trans-NH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4).$$

O estudo das reações em etanol contemplou apenas as três primeiras etapas pois se identificou que o produto destas (o carbamato de amônio) é insolúvel neste meio.<sup>2</sup>

## Conclusões

Embora ainda incipientes, os resultados obtidos sugerem o mecanismo de reação que descreve a formação da ureia e de seus intermediários em fase gasosa e em solução de etanol. 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.

## Agradecimentos

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

<sup>1</sup>Souza, Mariana de Mattos Vieira Mello. Processos inorgânicos. Rio de Janeiro: Editora Synergia, 2012.

<sup>2</sup>Barzagli, F.; Mani, F.; Peruzzini, M. J. CO<sub>2</sub> Util. 2016, 13, 81.