

Estudo teórico da reação de carbonatação do glicerol com dióxido de carbono via catálise homogênea.

Larissa Braga Dornelles (IC), Rafael Pinto (IC), Leonardo Baptista (PQ)*, Jacques F. Dias (PQ)

Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Química e Ambiente, Rodovia Presidente Dutra km 298, Resende - RJ.

Palavras Chave: carbonato do glicerol, catálise homogênea, conversão de CO₂

*leobap@gmail.com

Introdução

A produção de carbonato de glicerol, um aditivo de combustíveis e precursor de polímeros, pode ser uma via para mitigação de dióxido de carbono atmosférico e uma alternativa para o reaproveitamento do glicerol, subproduto da produção de biocombustíveis. No entanto a reação de carbonatação não é espontânea. Pelo contrário, o glicerol é muito estável na presença de CO₂. Este projeto visa o estudo teórico da reação de carbonatação do glicerol com CO₂ via catálise homogênea. Para o cálculo dos parâmetros estruturais e termodinâmicos que regem estas reações foram considerados neste estudo catalisadores de nióbio e estanho (Nb(OCH₃)₅ e CH₃Sn(OCH₃)₂), já conhecidos por apresentarem atividade catalítica para este tipo de reação.

Detalhes computacionais

Foram estudados dois processos distintos no presente trabalho. O primeiro foi a conversão do glicerol a carbonato de glicerol pela reação com CO₂ e ausência de catalisador. O segundo processo foi reação de carbonatação na presença de catalisador segundo o mecanismo proposto na literatura¹. Ambos os processos estão mostrados na Figura 1.

1) C₃H₈O₃ + CO₂ → C₄H₆O₄

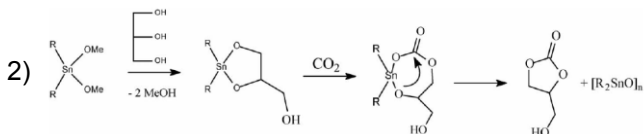


Figura 1: 1) Carbonatação do glicerol na ausência de catalisador. 2) Mecanismo proposto na literatura para carbonatação do glicerol via catálise homogênea

A otimização de geometria e cálculo de ΔG de reação para a reação não catalisada foi realizado nos níveis MP2, PBE1PBE e B3LYP com bases 6-31G**, 6-311G** e cc-pvdz. Os parâmetros estruturais e termodinâmicos das reações na presença de catalisador foram calculados com os métodos B3LYP e PBE1PBE com base Lanl2dz.

Resultados e Discussão

O ΔG de reação calculada para a reação não catalisada é 11,44 kcal mol⁻¹ e 14,94 kcal mol⁻¹ em

níveis MP2/6-31G** e B3LYP/6-31G**, respectivamente. A Figura 2 apresenta as geometrias otimizadas para o catalisador de nióbio (2a), aduto formado entre catalisador e glicerol (2b) e aduto formado entre catalisador, glicerol e CO₂ (2c).

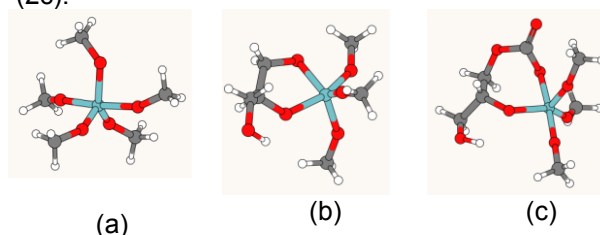


Figura 2. Geometrias otimizadas em nível B3LYP/Lanl2dz. a) catalisador de nióbio. b) Aduto formado entre catalisador e glicerol. c) Aduto formado entre catalisador, glicerol e CO₂.

A Tabela 1 apresenta os valores calculados para ΔG de reação para a reação de carbonatação na presença do catalisador de nióbio. Os valores indicam que a primeira etapa da reação é espontânea levando a formação do aduto. A segunda etapa, reação com CO₂, não é espontânea, o que pode indicar que inclusão do efeito do solvente pode ser importante para o mecanismo da reação ou que o mecanismo de reação seja diferente ao proposto pela literatura.

Tabela 1. Energia livre de Gibbs de reação calculados para reação na presença do catalisador. Valores em kcal mol⁻¹.

Método	Primeira etapa	Segunda Etapa
B3LYP/lanl2dz	-9,26	9,94
PBE1PBE/lanl2dz	-8,12	6,14

Conclusões

Foi estudada a reação de carbonatação do glicerol a partir de sua reação com CO₂ na presença de catalisadores de nióbio e estanho. Como esperado a primeira etapa do mecanismo, na presença do catalisador, ocorre espontaneamente. Enquanto que a segunda etapa apresenta um valor positivo para ΔG de reação. Uma análise mais detalhada faz-se necessária para o melhor entendimento da reação entre CO₂ e intermediário formado entre catalisador e glicerol.

Agradecimentos

Capes, CNPq e FAPERJ

¹ M. Aresta et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 257 (2006) 149–153