

Estudos teóricos do comportamento catalítico do ácido fosfotúngstico suportado em Sílica na esterificação do ácido acrílico com o 1-butanol^{Fapesb}¹

Marina Caparroz Silva², Cristiano Oliveira da Silva³, Nemésio Matos de Oliveira Neto⁴, Rodrigo Veiga Tenório Albuquerque⁵

Resumo: O estudo da reação de esterificação do ácido acrílico com 1-butanol, utilizando como catalisador o ácido fosfotúngstico suportado em sílica (HPW/SiO₂ 30% m/m) e o tolueno como solvente, tem por finalidade a produção de um éster acrílico de valor industrial e comercial. Nesta perspectiva, alguns cálculos computacionais foram efetuados a partir das estruturas eletrônicas das espécies envolvidas na reação em estudo. Os resultados obtidos referem-se às propriedades termodinâmicas, sendo elas o grau de espontaneidade da reação, a entalpia, entropia e energia interna. Os espectros infravermelhos também estão inseridos nesse contexto. Foi possível identificar que o processo de catálise estudado à base do HPA's provou-se eficiente e limpo na reação de esterificação proposta, assim como observar o comportamento termodinâmico de cada substância envolvida na reação.

Palavras Chave: Catálise, DFT, Esterificação, Química Computacional, Termodinâmica.

Theoretical studies of the catalytic behavior of phosphotungstic acid supported on Silica in the esterification of acrylic acid with 1-butanol

ABSTRACT: The study of the esterification reaction of acrylic acid with 1-butanol, using sílica-supported phosphotungstic acid (HPW/SiO₂ 30% m/m) as a catalyst and toluene as a solvent, aims to produce an acrylic ester of high industrial and commercial value. In this perspective, some computational calculations were performed from electronic structures of the species involved in the reaction under study. The obtained results refer to thermodynamics properties, which are the degree of spontaneity of the reaction, enthalpy, entropy and internal energy. Infrared spectrum are also included in this context. It was possible to identify that the catalysis process studied based on HPA's proved to be efficient and clean in the proposed esterification reaction, as well as to observe the thermodynamic behavior of each substance involved in the reaction.

KEYWORDS: Catalysis, DFT, Computational Chemistry, Esterification, Thermodynamics.

¹ Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia - Fapesb

² Discente de graduação bolsista. Avenida José Moreira Sobrinho, Jequiezinho – Jequié 45208409, BA – Brasil.

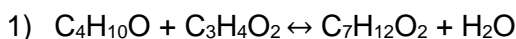
³ Discente de Mestrado. Avenida José Moreira Sobrinho, Jequiezinho – Jequié 45208409, BA – Brasil.

⁴ Professor titular. Avenida José Moreira Sobrinho, Jequiezinho – Jequié 45208409, BA – Brasil.

⁵ Professor titular. Avenida José Moreira Sobrinho, Jequiezinho – Jequié 45208409, BA – Brasil.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de métodos mais sustentáveis tem sido uma das preocupações mais relevantes da sociedade atual, principalmente com a preocupação sócio-ambiental promovida pela Agenda ONU 2030. Dessa forma, é possível salientar a catálise heterogênea como uma colaboradora da preservação do meio ambiente, através da execução de princípios da Química Verde, beneficiando a otimização de produção limpa e acelerada. Isso porque, a catálise heterogênea apresenta a facilidade na separação e recuperação no meio reacional após o término da reação, e evita a produção de resíduos tóxicos para a saúde humana e ao meio ambiente. Logo, a aplicação da reação de esterificação em estudo, torna-se fundamental na Química Fina. Assim, a esterificação do ácido acrílico produtora dos ésteres acrílicos, gera compostos multifuncionais, capazes de melhorar as características e o desempenho de diversos polímeros. Sendo possível sua aplicação em etapas produtivas de: tintas à base d'água, têxteis, papéis, plásticos e adesivos. Assim, a partir de estudos na literatura a respeito esterificação do ácido acrílico com 1- butanol, utilizando o ácido dodecafosfotúngstico como catalisador, a sílica como suporte e o tolueno como solvente, pode propiciar a produção de éster acrílico.



Desse modo, foram efetuados estudos cinéticos e cálculos eletrônicos , através de métodos da Química Computacional para verificar as propriedades de cada substância em questão, em nível molecular.

MATERIAIS E MÉTODOS: As simulações foram efetuadas em um notebook HP Pavilion DV5 2060Br, com processador I5-64 bits, 8GB Ram e SSD de 4080 GB. As estruturas tridimensionais das moléculas envolvidas na reação foram desenhadas e otimizadas utilizando-se o software Avogadro. Arquivos de entrada (*inputs*) para cada substância foram gerados e exportadas a partir destas estruturas no Avogadro. Por meio destes arquivos foi possível calcular as propriedades termodinâmicas das espécies envolvidas na reação utilizando o software Orca. A partir dos arquivos de saída (*outputs*) do ORCA, foram gerados espectro de infravermelho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os cálculos efetuados referem-se à termodinâmica de cada molécula estudada, a saber: o 1-butanol, o ácido acrílico, o Acrilato de butila e a água. Dessa forma, observou-se que o input feito para de cada molécula gerou resultados referentes a: entalpia, entropia,

Energia Livre de Gibbs e espectro infravermelho. A partir da tabela mostrada na figura 1 é possível identificar alguns aspectos termodinâmicos. A primeira gerada pela Energia Livre de Gibbs relaciona-se com o grau de espontaneidade da substância na reação. Enquanto isso, a Entalpia, identificada como a energia térmica envolvida na reação, constata-se que, uma vez que cada substância calculada apresenta um valor de entalpia menor que zero, ambas são classificadas como entalpia de combustão, pois geram energia em forma de calor. Em contrapartida, a Entropia é uma medida de desordem de um sistema, logo, observa-se que a positividade de resultados para cada estrutura, indica que há um aumento progressivo da desorganização das moléculas, que podem variar de acordo com os fatores externos e internos atrelados ao sistema. Por fim, a energia interna do sistema, se relaciona com a soma das energias potencial e cinética, indicando assim, o grau de agitação das moléculas. Por apresentarem resultados negativos, demonstra o nível da perda de energia de cada molécula.

Substância	Energia Livres de Gibbs	Entalpia	Entropia	Energia interna
1-butanol	-311.83127485 Eh	-311.78713489 Eh	27.70 kcal/mol	-311.78807910 Eh
Ácido Acrílico	-304.8372109 Eh	-304.79981468 Eh	23.47 Kcal/mol	-304.80075889 Eh
Acrilato de butila	-423.88667832 Eh	-423.83961269 Eh	29.53 kcal/mol	-423.84055690 Eh
Água	-76.34677441 Eh	-76.32467074 Eh	13.87 kcal/mol	-76.32561495 Eh

Figura 1

Conforme mostrado na Figura 2, estão os espectros de infravermelho de cada substância explicada a seguir. No 1-butanol, há banda presente entre 2799 e 3199 indica a presença de um estiramento C-H, com hibridização sp^3 , a banda em 1600 indica dobramento CH_2-CH_3 , enquanto que a banda posicionada entre 799,8 e 1199 representa um estiramento C-O. Além disso, como se trata de um álcool, de acordo com PAVIA et al, Ed.5, deveria haver um pico entre 3600 cm^{-1} e 3650, indicativo do grupo hidroxila O-H. Porém, por se tratar de uma simulação computacional existe uma margem de erro.

No Ácido Acrílico A banda em 3525 cm^{-1} indica a absorção em uma hidroxila (O-H), devido à uma forte ligação de hidrogênio presente no dímero. Já o tripleto existente entre 1566 e 1800 (aproximadamente), representa um estiramento de C=O, indicando que o ácido está diluído. Já a banda presente em 1175 cm^{-1} também indica a presença da ligação C-O.

Enquanto isso, no Acrilato de Butila, uma função orgânica classificada como éster, é identificada por um estiramento C=O em 1800 cm, um estiramento C-H com hibridação sp³ entre 2880 e 3240. Já a Água, apresenta uma banda em 3739 cm é indicativo da presença da ligação de Hidrogênio em grupos hidroxila.

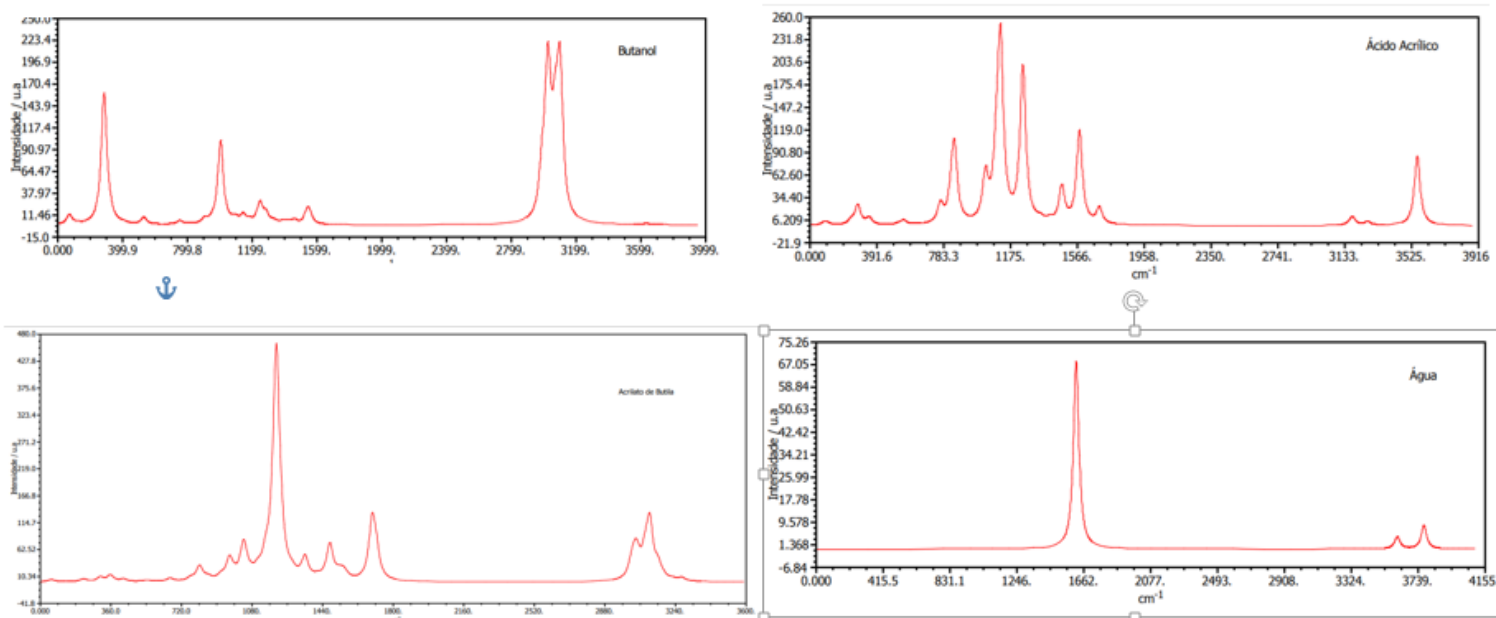


Figura 2

CONCLUSÕES: Os resultados foram efetivos à proposta de estudo, promovendo a aprendizagem quanto à execução de cálculos pelo método Ab Initio e a utilização de softwares de mecânica quântica. Mas,houveram alguns impasses devido à falta de referências científicas e dificuldade de obtenção de licença do software, pertinentes às energias de adsorção e dessorção,e ao Método Monte Carlo respectivamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1- FARIAS,Ravir Rodrigues: **Estudo do Comportamento Catalítico do Ácido Fosfotúngstico Suportado em Sílica na Esterificação do Ácido Acrílico com 1-Butanol** .
- 2- DAVID, W Ball; **Físico Química**, Cengage Learning Edições Ltda,2005. Vol. 2
- 3- PAVIA, Donald L. (et al); **Introdução à Espectroscopia**, 4° Ed.CENGAGE Learning ,Bellighan Washington.

AGRADECIMENTOS: *Em especial, meu sincero agradecimento pelo apoio financeiro da FAPESB e ao apoio estrutural da UESB.*

