

Catalisadores à base de Líquidos Iônicos Suportados em Sílica para a Hidrogenação de Dióxido de Carbono



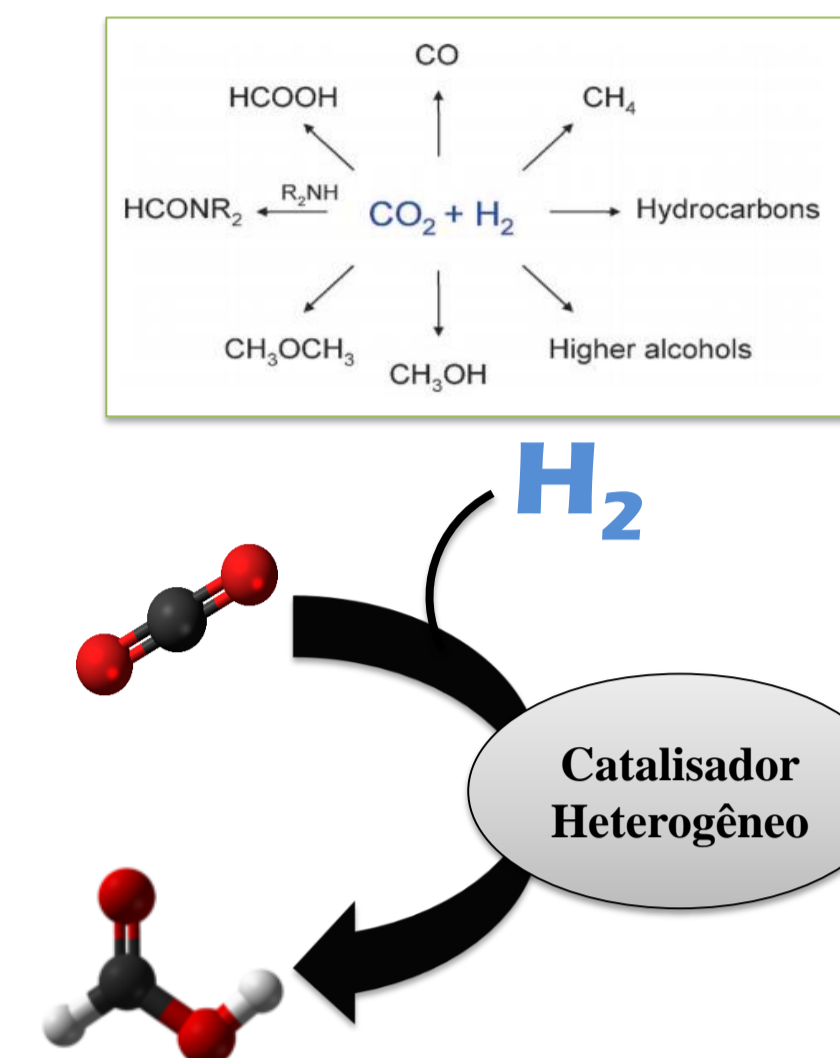
Flávia C. Sonaglio e Jackson D. Scholten
Laboratório de Catálise Molecular - IQ - UFRGS

CET – CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

Introdução

A crescente preocupação com relação à legislação envolvendo questões ambientais, levou a indústria química a buscar novas alternativas tecnológicas para reduzir os teores de poluentes emitidos, como o dióxido de carbono (CO_2). Uma solução viável para reduzir o teor de CO_2 que chega na atmosfera é capturá-lo e transformá-lo em compostos industriais importantes, tais como ácido fórmico, metanol, hidrocarbonetos, entre outros.

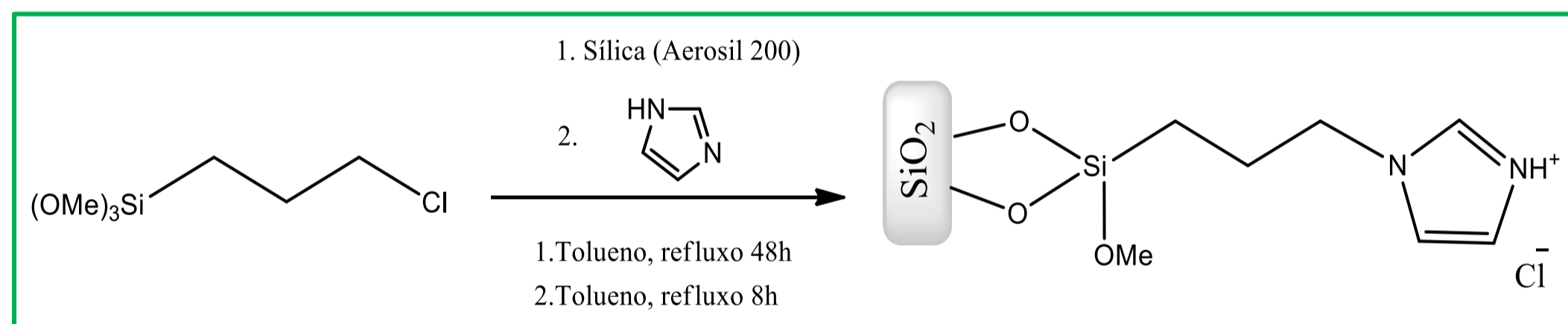
Sendo assim, a utilização de catalisadores heterogêneos mais ativos para reações de hidrogenação de CO_2 vem sendo amplamente estudada, já que esses materiais apresentam alta estabilidade, são facilmente separados dos produtos e apresentam grande potencial para aplicação industrial.^[1] Neste trabalho, realizou-se a síntese de materiais à base de sílica organofuncionalizada contendo unidades de cátion imidazólio, onde a diferença está na natureza do sítio ativo: no primeiro material foi imobilizado $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ e no segundo foram depositadas nanopartículas (NPs) de Platina pelo método de *sputtering*. Estes materiais foram testados como catalisadores em reações de hidrogenação de CO_2 , visando à produção de ácido fórmico, que é muito utilizado na indústria do couro (curtimento e fixação do corante) e como intermediário importante na síntese química.



Métodos Experimentais

Síntese dos Catalisadores

A síntese do suporte cloreto de 3-(trimetoxisililpropil)-imidazólio ligado à superfície da sílica (Sílica_Im) foi realizada adicionando-se primeiramente cloro propil-trimetóxisilano à sílica Aerosil 200 em tolueno. Na sequência foi adicionado imidazol e continuou-se, por fim, o refluxo por mais 8 h de acordo com a reação abaixo (Esquema 1).^[2]



Esquema 1. Síntese da sílica funcionalizada.

Ao suporte Sílica_Im foi adicionado PtCl_2 em refluxo por 2 h com acetonitrila para formação do material $[\text{Sílica_Im}]^+ [\text{PtCl}_4]^{2-}$ (Figura 1).

Já para a introdução de NPs de Platina foi utilizada a técnica de deposição por *Sputtering* (Figura 2).

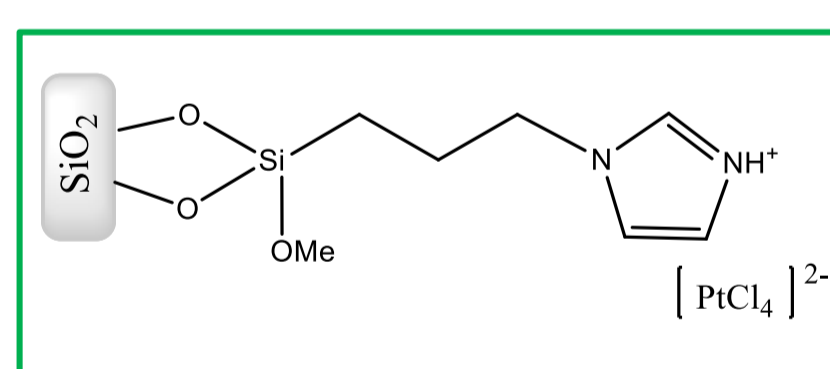


Figura 1. $[\text{Sílica_Im}]^+ [\text{PtCl}_4]^{2-}$.

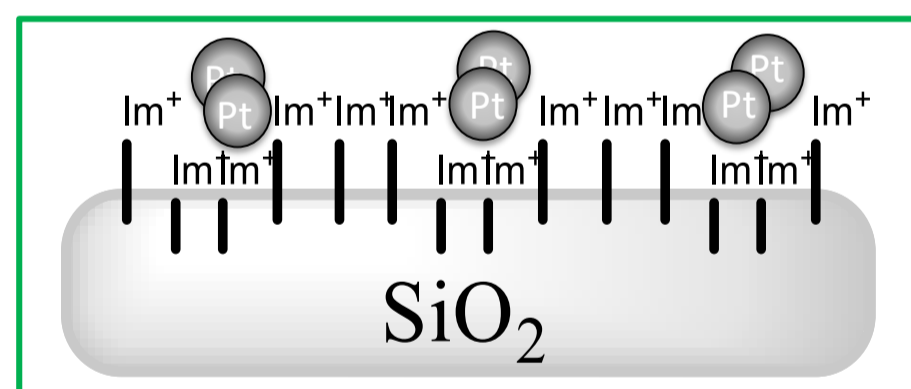


Figura 2. $[\text{Sílica_Im}]^+$ com NPs Pt.

Reações de Hidrogenação do CO_2

Em um reator Fischer-Porter (Figura 3) foram adicionados 10 bar de H_2 , 10 bar de CO_2 , 10 mmol de 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) e 0,94 mmol de metanol, juntamente com os catalisadores sintetizados. A mistura foi mantida a 50°C por 24 h. Após o final da reação, o catalisador é separado da solução por centrifugação.^[3]



Figura 3. Reator Fischer-Porter.

Para identificação do ácido fórmico obtido, foi realizada análise de Infravermelho (IV) com um padrão que simula o sal produzido na reação ($[\text{DBU-H}]^+ [\text{HCOO}]^-$). Para a quantificação do produto formado será utilizada a técnica de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN ^1H) com padrões internos de CHCl_3 .

Resultados e Discussão

Caracterização dos Catalisadores

A quantificação de líquido iônico ligado à superfície da sílica através de um analisador elementar de nitrogênios totais forneceu 0,66% em massa de líquido iônico no suporte.

As distribuições das NPs de Pt e do $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ no suporte de Sílica_Im foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). O mapeamento químico, indicado na Figura 4, mostra uma distribuição homogênea para ambos os catalisadores.

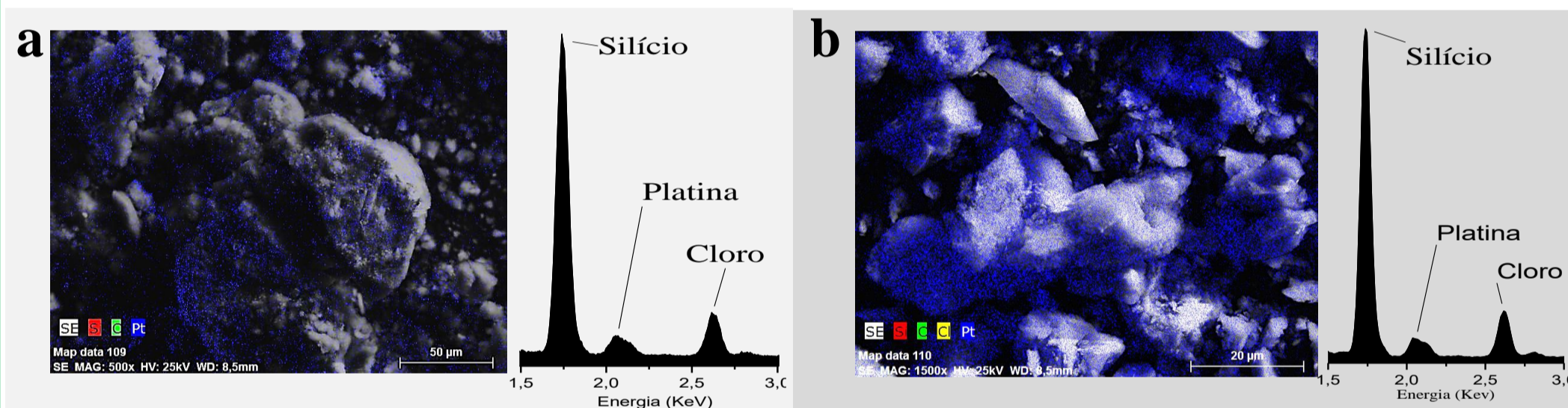


Figura 4. MEV/EDS de: a) $[\text{Sílica_Im}]^+/\text{NPs Pt}$ b) $[\text{Sílica_Im}]^+ [\text{PtCl}_4]^{2-}$.

Hidrogenações Catalíticas

As análises de IV foram realizadas nos produtos das reações catalíticas, indicando a formação de um sal de $[\text{DBU-H}]^+ [\text{HCOO}]^-$. De fato, ao se comparar os espectros do padrão do mesmo sal com os produtos da reação catalítica, observou-se a banda situada na região de 1600 cm^{-1} , característica de estiramento $\text{C}=\text{O}$ de formiato, conforme apresentado na Figura 5. A determinação da conversão de CO_2 será realizada através de RMN ^1H .

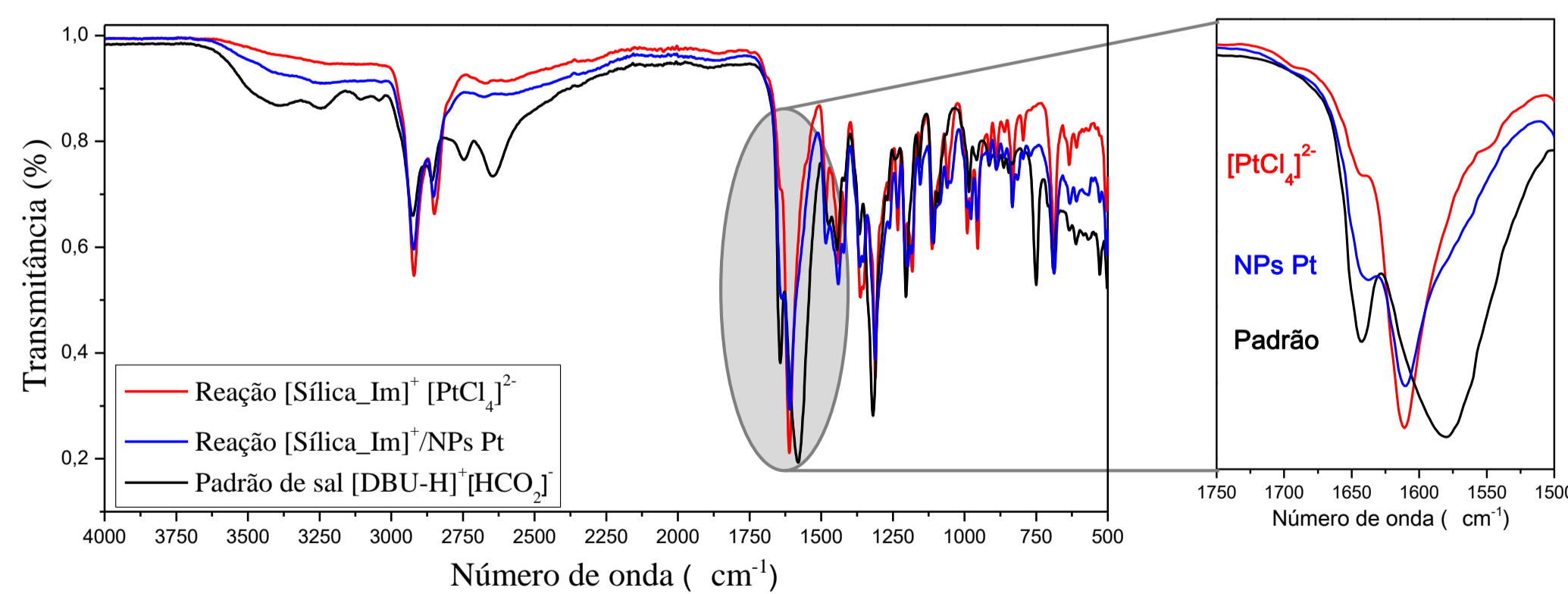


Figura 5. Espectros de IV comparativos dos produtos das reações e do padrão.

Conclusão

Os novos materiais à base de sílica funcionalizada com fragmentos derivados de líquidos iônicos ($[\text{Sílica_Im}]^+ [\text{PtCl}_4]^{2-}$ e $[\text{Sílica_Im}]^+/\text{NPs Pt}$) têm se mostrado eficientes catalisadores para a hidrogenação de CO_2 em meio básico.

Referências

1. Wang, W.; et al. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3703–3727
2. Sasaki, T., et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *279*(2), 200–209.
3. Munshi, P.; Jessop, P. G. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1606–1614.

MODALIDADE DE
BOLSA:

