

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

Cecília de Almeida da Silveira

Síntese de complexos metálicos ionofílicos de rutênio e aplicação como catalisadores para transformação de dióxido de carbono

Porto Alegre, 2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

Cecília de Almeida da Silveira

Síntese de complexos metálicos ionofílicos de rutênio e aplicação como catalisadores para transformação de dióxido de carbono

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Química Industrial.

Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten

Porto Alegre, 2024

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

Silveira, Cecília de Almeida da
Síntese de complexos metálicos ionofílicos de
rutênio e aplicação como catalisadores para
transformação de dióxido de carbono / Cecília de
Almeida da Silveira. -- 2024.
53 f.
Orientador: Jackson Damiani Scholten.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre,
BR-RS, 2024.

1. catálise. 2. complexos metálicos. 3. líquidos
iônicos. 4. hidrogenação de CO₂. I. Scholten, Jackson
Damiani, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Cecília de Almeida da Silveira

Síntese de complexos metálicos ionofílicos de rutênio e aplicação como catalisadores para transformação de dióxido de carbono

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” como requisito parcial à obtenção do título de Químico Industrial do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten

Aprovada em: Porto Alegre, 01 de fevereiro de 2024.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten
UFRGS

Prof.^a Dr.^a Bárbara Caroline Leal
UFRGS

Prof.^a Dr.^a Morgana Bazzan Dessuy
UFRGS

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por proporcionar uma educação de qualidade. Aos docentes do Instituto de Química que fizeram parte da minha formação acadêmica, pelo conhecimento compartilhado.

Ao meu orientador, Prof. Jackson Scholten, pela orientação durante toda a graduação, por todos os ensinamentos, pelo apoio e pela paciência que teve comigo.

Aos amigos que conheci durante a graduação por toda a ajuda e parceria ao longo desses anos.

Aos meus tios Celsinho, Atílio e Jane, que mesmo distante, me incentivam e se alegram com minhas conquistas. Aos meus irmãos, Carol e Pedro, pelos momentos compartilhados durante as férias e por todo apoio e torcida. Aos meus pais, Antônio e Aurea, por sempre terem priorizado minha educação, por todo o suporte, dedicação, amor e por serem meu exemplo de pessoas e profissionais.

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese e caracterização de três sais de tialquilimidazólio que serão utilizados como ligantes na síntese de três complexos de rutênio, os quais serão aplicados como catalisadores em reações de hidrogenação de CO₂ e desidrogenação de HCOOH. A síntese dos ligantes chamados de 1A, 2A e 3A foi realizada usando sais de isotiourônio como precursores, com rendimentos de 82%, 80% e 81%, respectivamente. A caracterização foi realizada através de técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e por ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H. Foi realizada a síntese de três complexos contendo os diferentes ligantes, com rendimentos de 98% para os complexos Ru(1A) e Ru(2A), e 87% para o complexo Ru(3A). Para caracterização foram usadas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e espectrometria de massas de alta resolução com ionização por electrospray (ESI-MS). Os pré-catalisadores Ru(2A) e Ru(3A) foram testados em reações de hidrogenação de CO₂ usando solventes orgânicos convencionais ou líquidos iônicos e a DBU como base. Para as reações em solventes orgânicos foi usado uma mistura de CH₃CN e THF. Após 20 h de reação utilizando o complexo Ru(3A), o rendimento de formiato de DBU foi de 60%. Os resultados preliminares mostraram que não houve formação de produto nas reações em LIs. Todos os complexos sintetizados foram testados para a reação inversa, a desidrogenação do HCOOH, usando líquidos iônicos básicos como aditivos. Os três pré-catalisadores foram ativos, sendo que o melhor sistema usa apenas 5 μmol de pré-catalisador Ru(1A) e 0,5 mmol de aditivo, alcançando TON de 1360.

Palavras-chave: complexos de rutênio; líquidos iônicos; hidrogenação de CO₂; desidrogenação de HCOOH.

ABSTRACT

This work presents the synthesis and characterization of three thiaalkylimidazolium salts that will be used as ligands in the synthesis of three ruthenium complexes, which will be applied as catalysts in CO₂ hydrogenation and HCOOH dehydrogenation reactions. The synthesis of the ligands named 1A, 2A, and 3A was carried out using isotiouronium salts as precursors, with yields of 82%, 80%, and 81%, respectively. Characterization was performed through infrared spectroscopy (FT-IR) and proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) techniques. The syntheses of three complexes containing the different ligands were also conducted, with yields of 98% for Ru(1A) and Ru(2A) complexes, and 87% for Ru(3A) complex. The characterization of these complexes was achieved using infrared spectroscopy (FT-IR) and high-resolution mass spectrometry with electrospray ionization (ESI-MS). The pre-catalysts Ru(2A) e Ru(3A) were tested in CO₂ hydrogenation reactions using organic solvents or ionic liquids and DBU as base. For the reaction in organic solvents it was used a mixture of CH₃CN and THF. After 20 h of reaction using the complex Ru(3A), the yield of DBU formate was 60%. The preliminary results showed that there was no formation of product in the reactions using ionic liquids. All the complexes were also tested for the inverse reaction, the dehydrogenation of HCOOH, in the presence of basic ionic liquids as additives. The three pre-catalysts were active, where the best reaction system consists of just 5 μmol of Ru(1A) and 0.5 mmol of additive, reaching TON of 1360.

Keywords: ruthenium complexes; ionic liquids; CO₂ hydrogenation; HCOOH dehydrogenation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Ciclo de hidrogenação/desidrogenação para armazenamento de hidrogênio em ácido fórmico.	17
Figura 2. Sais de tialquilimidazólio sintetizados e usados como ligantes neste trabalho.....	19
Figura 3. Estrutura proposta dos sais de tialquilimidazólio 1A, 2A e 3A sintetizados neste trabalho.	27
Figura 4. Espectro de infravermelho do ligante 1A.	29
Figura 5. Espectro de infravermelho do ligante 2A.	29
Figura 6. Espectro de infravermelho do ligante 3A.	30
Figura 7. Espectro de RMN de ^1H do ligante 1A.....	31
Figura 8. Espectro de RMN de ^1H do ligante 2A.....	32
Figura 9. Espectro de RMN de ^1H do ligante 3A.....	32
Figura 10. Estrutura proposta para os complexos de rutênio sintetizados neste trabalho.	33
Figura 11. Comparação entre os infravermelhos do ligante 1A e do complexo Ru(1A).	34
Figura 12. Espectro de infravermelho do complexo Ru(1A) sintetizado neste trabalho.....	35
Figura 13. Espectro de infravermelho do complexo Ru(2A) sintetizado neste trabalho.....	35
Figura 14. Espectro de infravermelho do complexo Ru(3A) sintetizado neste trabalho.....	36
Figura 15. Análise de ESI-MS do complexo de rutênio Ru(1A).	37
Figura 16. Análise de ESI-MS do complexo de rutênio Ru(2A).	38
Figura 17. Análise de ESI-MS do complexo de rutênio Ru(3A).	39
Figura 18. Exemplo de RMN de ^1H em CD_3CN de uma reação de hidrogenação de CO_2 em solventes orgânicos.....	40
Figura 19. Análise de RMN de ^1H em DMSO-d_6 de uma reação de desidrogenação de HCOOH realizada neste trabalho.	42
Figura 20. Reações de desidrogenação de HCOOH (0,46 g; 10 mmol) realizada a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 h com diferentes quantidades do catalisador Ru(1A) e líquido iônico: (1) 5 μmol de catalisador e 0,5 mmol de LI-NEt_2 ; (2) 10 μmol de catalisador e 0,5 mmol de LI-NEt_2 ; (3) 5 μmol de catalisador e 1 mmol de LI-NEt_2 ; (4) 5 μmol de catalisador, 0,5 mmol de LI-NEt_2 e 10 μmol de AgBF_4 ; (5) 10 μmol de catalisador e 1 mmol de LI-NEt_2	43

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Possíveis produtos obtidos a partir da transformação do CO ₂	15
Esquema 2. Reação de hidrogenação do CO ₂ a ácido fórmico com parâmetro termodinâmico, destacando a influência do meio reacional no valor de ΔG	15
Esquema 3. Possíveis reações de decomposição de ácido fórmico com parâmetro termodinâmico.	16
Esquema 4. Reação geral de síntese para obter sais de tialquilimidazólio.....	23
Esquema 5. Reação geral de síntese dos complexos de rutênio.	24
Esquema 6. Etapas da síntese dos sais de tialquilimidazólio realizada neste trabalho.....	28
Esquema 7. Reação de hidrogenação de CO ₂ a formiato de DBU.....	40
Esquema 8. Reação de desidrogenação de HCOOH realizada neste trabalho.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reações de hidrogenação de CO ₂ a ácido fórmico. ^a	41
Tabela 2. Reações de desidrogenação do HCOOH. ^a	45
Tabela 3. Custos de reagentes e solventes para produzir 0,3 mmol de um pré-catalisador sintetizado neste trabalho.....	46
Tabela 4. Custo necessário para realizar uma reação de hidrogenação de CO ₂	47
Tabela 5. Custo necessário para realizar uma reação de desidrogenação de HCOOH.....	47

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GEE - gás de efeito estufa

ONU - Organização das Nações Unidas

LI - líquido iônico

CCS - Carbon capture and storage

CCU - Carbon capture and utilization

DMF - Dimetilformamida

DBU - 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno

TOF - Turnover Frequency

DMSO - Dimetilsulfóxido

BMMIm.OAc – Acetato de 1-*n*-butil-2,3-metilimidazólio

[mammim][TfO] - Trifluormetanossulfonato de 1-(*N,N*-dimetilaminoetil)-2,3-dimetilimidazólio

BMIm.NTf₂ - Bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

BMIm.OAc - Acetato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

LI-NEt₂ - Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(diethylaminoetil)-2,3-dimetilimidazólio

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

FT-IR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier

ATR - Reflectância Total Atenuada

ESI-MS - Espectroscopia de massas de alta resolução com ionização por electrospray.

TON - Turnover number

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1	O CO ₂ COMO MATÉRIA PRIMA PARA INDÚSTRIA.....	14
2.2	OBTENÇÃO E USO DE HCOOH.....	16
2.3	COMPLEXOS DE RUTÊNIO COM LIGANTES SNS	17
2.4	LÍQUIDOS IÔNICOS EM CATÁLISE	19
3	OBJETIVOS.....	22
3.1	OBJETIVO GERAL	22
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	23
4.1	GERAL	23
4.2	SÍNTESE DOS LIGANTES SULFURADOS.....	23
4.3	SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE RUTÊNIO	24
4.4	REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO DE CO ₂	24
4.5	REAÇÕES DE DESIDROGENAÇÃO DE HCOOH	25
5	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	27
5.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES IONOFÍLICOS SNS.....	27
5.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE RUTÊNIO	33
5.3	REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO DE CO ₂	39
5.4	REAÇÕES DE DESIDROGENAÇÃO DE HCOOH	41
6	AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA PROPOSTA	46
6.1	ANÁLISE ECONÔMICA E AMBIENTAL DA PROPOSTA.....	46
6.2	IMPACTO DA PROPOSTA NA CADEIA TECNOLÓGICA	48
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	49
	REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

O efeito estufa é um fenômeno natural em que gases presentes na atmosfera retêm o calor proveniente do Sol, mantendo a temperatura na terra estável e apropriada para vida. Porém as atividades antrópicas emitem os chamados gases de efeito estufa (GEEs) que, com sua concentração na atmosfera em níveis muito mais elevados que o natural, aprisionam ainda mais o calor e provocam o aquecimento global. Dentre estes gases, o dióxido de carbono (CO_2) possui maior percentual de emissão, proveniente da queima de combustíveis fósseis. Encontrar fontes alternativas para reduzir a dependência de combustíveis fósseis e, conseqüentemente, a emissão de CO_2 é uma ação necessária para enfrentar a crise climática. Porém isto não soluciona a questão do CO_2 que já está presente na atmosfera. Neste sentido, tratá-lo como matéria prima para a indústria pode ser um caminho eficiente para tentar mitigar esta problemática.

Vale ressaltar que o uso de CO_2 como matéria prima está de acordo com os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável propostos pela Organização das Nações Unidas (ONU) em 2015, cujo objetivo 9 é de promover a industrialização inclusiva e sustentável e fomentar a inovação. Isto porque hoje CO_2 é um rejeito industrial e usá-lo para sintetizar materiais com maior valor agregado é uma forma de tornar processos industriais mais ecológicos e, para isso, são necessárias a pesquisa e inovação. Uma maneira de transformar o CO_2 é através de reações de hidrogenação, dentre os produtos obtidos a partir dessas reações destaca-se o ácido fórmico. Este composto foi descoberto em 1670 a partir de experimentos com formigas, tem grande utilidade industrial e no Brasil a maior parte do consumo se dá pelo setor agrícola. Além de ser um dos produtos possíveis da transformação de CO_2 , ele também vem se destacando por ser um candidato promissor para armazenamento e transporte de H_2 .

O CO_2 é uma molécula bastante estável e sua transformação para outros produtos é muito difícil do ponto de vista termodinâmico, por isso muitas pesquisas são direcionadas no sentido de explorar novos catalisadores e sistemas catalíticos para ser possível a sua utilização. É necessário o desenvolvimento de catalisadores altamente seletivos para o produto desejado de modo que não aconteça reações paralelas. A catálise homogênea tem como característica a alta seletividade e os complexos de rutênio (catalisadores homogêneos) possuem sua atividade catalítica para a reação de hidrogenação de CO_2 já conhecidas desde a década de 1970. É interessante a criação de catalisadores que funcionem para as duas reações, hidrogenação de CO_2 e desidrogenação de HCOOH , assim fechar-se-á um ciclo de energia (H_2) livre de emissão de gás carbônico.

Em sistemas catalíticos homogêneos é comum o emprego de solventes orgânicos convencionais, mas nas últimas décadas os líquidos iônicos (LIs) passaram a ser estudados para desenvolvimento de sistemas catalíticos mais sustentáveis. Os LIs são mais conhecidos como solventes verdes e possuem ponto de fusão abaixo de 100 °C, o seu uso como solventes e aditivos para substituir solventes orgânicos já é bastante difundido. Na catálise de transformação do CO₂ os LIs com cátion imidazólio são usados como solventes por causa da já conhecida alta solubilidade deste gás nestes LIs. Mas seu uso é versátil e complexos metálicos envolvendo LIs como ligantes já são relatados, sendo que estes ligantes possuem uma porção ionofílica que facilita a solubilidade dos complexos em solventes polares, a reutilização do sistema reacional e o estudo de intermediários da reação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

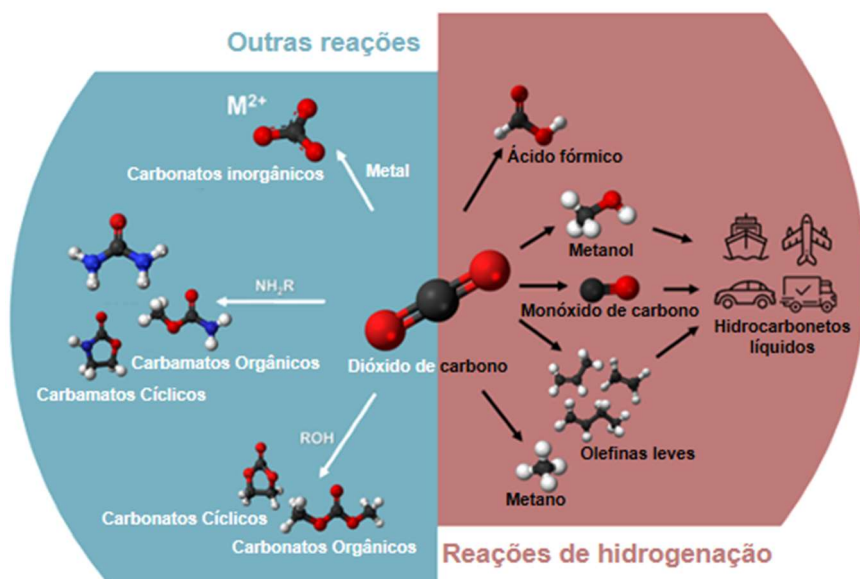
2.1 O CO₂ COMO MATÉRIA PRIMA PARA INDÚSTRIA

Com o crescimento populacional e aumento de produção industrial, a concentração de gases de efeito estufa na atmosfera aumenta significativamente a cada ano. No ano de 2022, o Brasil contribuiu com 2,4% do total de emissões, sendo o sexto país que mais emitiu gases de efeito estufa.¹ Dentre estes gases se destaca o dióxido de carbono (CO₂) como um dos principais contribuintes. A concentração de CO₂ na atmosfera no ano de 2023 foi de 420 ppm, e evidências mostram que até 2013 essa concentração nunca tinha passado de 400 ppm.² Há um consenso entre a comunidade científica que a emissão descontrolada desses gases é responsável pelo aquecimento global e que é preciso que o desenvolvimento da sociedade seja acompanhado de ações que visem remediar este problema.

Pensando nisso, em 2015, 195 países assinaram o Acordo de Paris, que tem como uma de suas metas a emissão zero de CO₂ até 2050. Mas, além de pensar em soluções para mitigar a emissão desse gás, também são necessárias ações para enfrentar o problema do quantitativo de CO₂ que já está presente na atmosfera. Há três maneiras de enfrentar este problema: i) recuperação e reciclagem, ii) captura e armazenamento (CCS, em inglês carbon capture and storage), e iii) captura e utilização (CCU, do inglês carbon capture and utilization).³ Ele já é usado em processos industriais como aditivo de banho, gás espumante, refrigerante e gelo seco.⁴ Mas o CO₂ também é uma fonte de carbono abundante e de baixo custo, ou seja, um grande potencial para ser convertido em diversos produtos com maior valor agregado.

Há intensa atividade de pesquisa na busca de desenvolvimento de tecnologias de captura e utilização do dióxido de carbono a fim de reduzir os níveis atmosféricos desse gás. Seu uso como matéria prima também implicaria em uma diminuição da dependência de matéria prima fóssil, que hoje é o principal insumo usado para demanda energética e de commodities. São diversos produtos possíveis de serem obtidos a partir do CO₂, o Esquema 1 traz alguns exemplos, separando-os em produtos provenientes da hidrogenação do CO₂ ou de outras reações. Já existem alguns processos industriais que usam o CO₂ como matéria prima, sua principal fonte de consumo é na síntese da ureia, representando 94% do total de CO₂ consumido por ano. Outros processos são a síntese de metanol, do ácido salicílico e de carbonatos.⁵ Porém isto ainda representa uma porcentagem muito baixa do uso de CO₂.

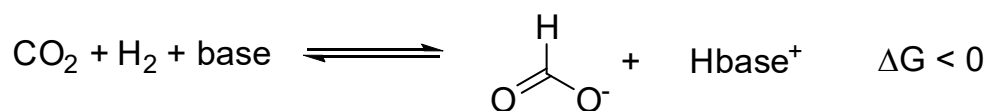
Esquema 1. Possíveis produtos obtidos a partir da transformação do CO₂.



Fonte: adaptado de Ra et al.⁴

A principal barreira na utilização do CO₂ como matéria prima é sua alta estabilidade termodinâmica e cinética. Com exceção de reações onde há formação de carbonatos com porção CO₃²⁻, os outros produtos úteis que podem ser derivados do CO₂ são menos estáveis, o que exige um elevado consumo de energia.⁴ A formação de ácido fórmico, por exemplo, possui energia livre de Gibbs padrão da reação de 32,9 kJ·mol⁻¹, mas esta barreira pode ser contornada com o uso de bases em sistemas catalíticos (Esquema 2). Ao usar uma base, há formação do formiato correspondente que garante estabilidade ao produto formado, favorecendo a reação em direção à obtenção do ácido fórmico.⁶

Esquema 2. Reação de hidrogenação do CO₂ a ácido fórmico com parâmetro termodinâmico, destacando a influência do meio reacional no valor de ΔG.



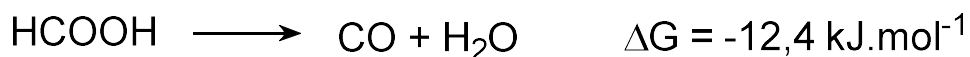
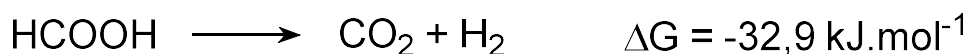
Fonte: adaptado de Qadir et al.⁷

2.2 OBTENÇÃO E USO DE HCOOH

O ácido fórmico, HCOOH, é um dos possíveis produtos da hidrogenação de CO₂. Atualmente, a rota sintética mais utilizada para a produção em larga escala de ácido fórmico consiste em duas etapas: primeiro a carbonilação do metanol para produzir formiato de metila (HCO₂CH₃) e posteriormente, o éster é hidrolisado a ácido fórmico. É um produto com vasta aplicação industrial, principalmente para ajuste de pH e como desinfetante ou germicida, também é usado na síntese de uma variedade de produtos farmacêuticos e produtos químicos alimentares, por causa de sua baixa toxicidade, entre outras aplicações.⁸ No Brasil a maior parte do consumo de ácido fórmico se dá no setor agrícola e na indústria de couro, porém o país não produz este composto.

Por ter uma crescente demanda por energias renováveis, de baixo custo e que não causem grandes impactos ambientais, o maior apelo do HCOOH é ser um candidato promissor para o armazenamento seguro e prático de hidrogênio. O gás hidrogênio tem uma densidade energética (144 MJ.kg⁻¹) de 3 a 4 vezes superior à de combustíveis fósseis tradicionais e sua combustão gera apenas água.⁹ O grande desafio para tornar viável o uso de H₂ como combustível é seu armazenamento e transporte. O ácido fórmico aparece neste contexto porque na reação de decomposição dele pode ocorrer duas reações, demonstradas no Esquema 3, entre elas a desidrogenação do HCOOH, que gera gás hidrogênio. Outra reação possível é a desidratação do ácido fórmico gerando água e monóxido de carbono.

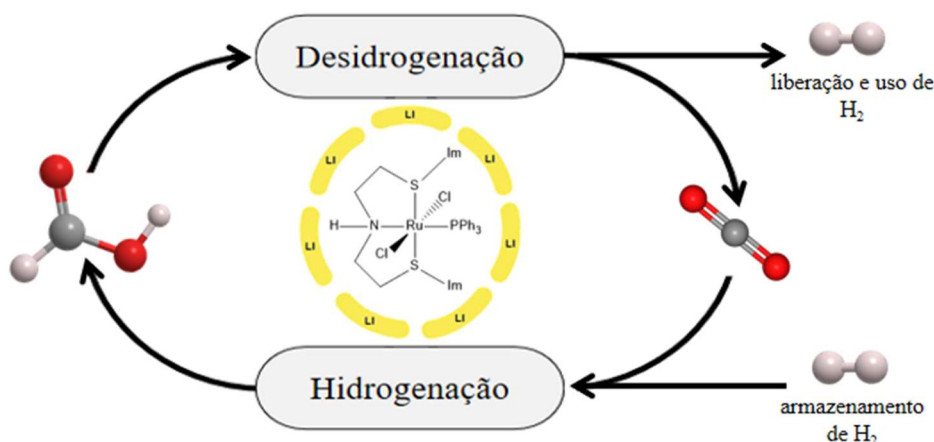
Esquema 3. Possíveis reações de decomposição de ácido fórmico com parâmetro termodinâmico.



Fonte: adaptado de Alsabeh et al.¹⁰

Embora o ácido fórmico tenha apenas 4,4% em massa de H₂, sua alta densidade (1,22 g.cm⁻³) confere um conteúdo volumétrico de 53 gH₂/L, isto equivale a 1,77 kWh.L⁻¹.¹¹ A desidrogenação do ácido fórmico além de gás hidrogênio produz também CO₂, por isso ao usar o CO₂ na síntese do ácido fórmico obtém-se um ciclo ideal de energia livre de emissão de gás carbônico, como apresentado na Figura 2, onde o CO₂ é reciclado e o HCOOH aparece como um carregador de H₂.

Figura 1. Ciclo de hidrogenação/desidrogenação para armazenamento de hidrogênio em ácido fórmico.



Fonte: adaptado de Wang et al.⁹

Na literatura encontram-se alguns trabalhos com a proposta de utilizar o mesmo catalisador para as reações de hidrogenação de CO_2 e para a desidrogenação do HCOOH , mudando apenas alguma condição reacional. No trabalho de Piccirilli et al.⁶ um complexo de pinça de rutênio Ru-PNP foi usado como pré-catalisador e LI como solvente que opera em pelo menos 13 ciclos de hidrogenação/desidrogenação sem perda detectável de atividade catalítica, e a alternância entre os ciclos foi feita pela alteração das condições de pressão ou temperatura. O sistema de hidrogenação reversível de CO_2 apresentado por Filonenko et al.¹² em 2014 também usou um pré-catalisador de Ru com ligante PNP, mas o meio reacional tinha o DMF como solvente e a base usada foi a DBU e NEt_3 , com valores de TOF elevados para as reações de hidrogenação e desidrogenação. Já Verron e colaboradores¹³ usaram um pré-catalisador de rutênio dímero e o DMSO como solvente em ciclos consecutivos de armazenamento e liberação de hidrogênio sem o uso de base.

2.3 COMPLEXOS DE RUTÊNIO COM LIGANTES SNS

Há diversas rotas capazes de transformar o CO_2 em ácido fórmico e de realizar a reação inversa (desidrogenação de HCOOH), utilizando catalisador (homogêneo ou heterogêneo) para reduzir a barreira energética, solvente e aditivo adequados e uma fonte de energia (térmica, eletroquímica ou fotoquímica). A catálise heterogênea possui o atrativo de fácil separação do catalisador e com isto a maior facilidade de ser reutilizado e do sistema ser projetado para utilização em larga escala. Mas a catálise homogênea possui a vantagem de ser altamente seletiva e ter rendimentos mais elevados.⁹

O desenvolvimento de sistemas homogêneos da hidrogenação de CO₂ usando complexos de metais de transição como catalisadores para a obtenção de ácido fórmico é amplamente explorado. A grande maioria das reações relatadas empregam complexos de metais nobres associados a ligantes sofisticados e condições reacionais básicas, porém há estudos visando o uso de metais não nobres, como Fe e Co.^{14; 15} O mecanismo reacional da hidrogenação do CO₂ ocorre em três etapas, primeiro há a ativação do H₂ formando um hidreto metálico que é sucedido pela ativação de CO₂ através do ataque nucleofílico do hidreto ao carbono do CO₂ que produz formiatos, por fim ocorre a liberação do formiato e regeneração do hidreto metálico.⁷

A reação inversa, desidrogenação do HCOOH, também pode ser realizada em sistema homogêneo. Para algumas aplicações, como em células à combustível, a formação de CO deve ser impedida, por isso os catalisadores precisam ser seletivos para a produção de H₂. Os complexos com metais nobres são os mais usados nestas reações por causa da alta seletividade para a desidrogenação do HCOOH. Apesar da desidrogenação do ácido fórmico ser termodinamicamente favorável ($\Delta G = - 32,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$), a cinética da reação não é, contudo a adição de uma base forma os formiatos correspondentes que sofrem decomposição mais rápida.¹⁶ Esta etapa de desprotonação do ácido fórmico é a primeira etapa da reação e pode ocorrer com ou sem a ajuda da base, a segunda etapa é a formação do complexo metal-formiato, após ocorre a reação de eliminação de β -hidreto e por último a geração de CO₂ e H₂.⁹

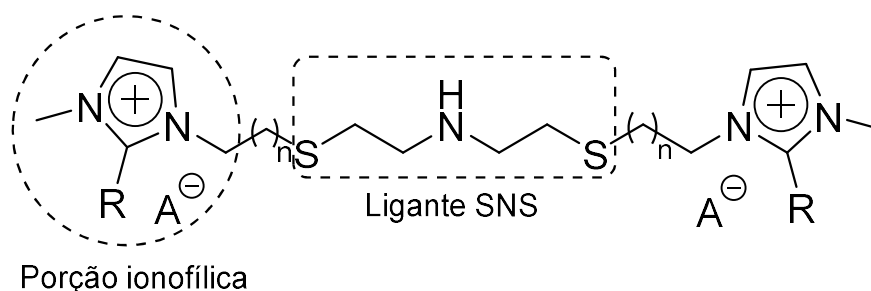
Na literatura encontra-se vários trabalhos que demonstram a eficiência do rutênio para a reação de hidrogenação de CO₂ a ácido fórmico. Assim como a reação inversa, de desidrogenação do ácido fórmico para produzir H₂. Ao longo desta revisão alguns desses trabalhos foram citados. Além do centro metálico, outra questão importante que precisa ser levada em consideração ao trabalhar com compostos de coordenação são os ligantes usados, pois estes também influenciam na atividade catalítica. Há diversos tipos de ligantes, mas um grupo de ligantes com vasta aplicação em catálise são os ligantes multidentados. Eles se ligam fortemente a um centro de metal através de dois ou mais átomos, evitando a dissociação do ligante do metal.

Ligantes fosforados ou fosfinas tridentadas ainda são os tipos de ligantes mais usados em complexos metálicos, entre eles, os ligantes do tipo PNP são os mais comuns. Uma possível alternativa com desempenho comparado ao de ligantes com fosfinas são ligantes sulfurados do tipo SNS. Eles também são ligantes em pinça e se coordenam ao metal através de dois átomos de enxofre e um átomo de nitrogênio. Há poucos trabalhos empregando estes ligantes em reações de hidrogenação de CO₂ ou desidrogenação de HCOOH, porém a substituição de ligantes PNP por SNS já se mostra eficaz para outras reações como no trabalho de Spasyuk et

al.¹⁷ onde os ligantes com fósforo de catalisadores do tipo Noyori foram substituídos com sucesso por ligantes com enxofre para a hidrogenação de éster.

Neste trabalho, os ligantes contendo enxofre serão sais de tialquilimidazólio (Figura 2). Eles fazem parte de uma classe de líquidos iônicos dicatiônicos, ou seja, possuem dois grupos catiônicos ligados por um espaçador que pode ser rígido ou flexível e são associados a dois contra-ânions.¹⁸ Esta unidade catiônica confere carga à estrutura do catalisador, então eles também são conhecidos por ligantes ionofílicos. Vantagens intrínsecas da catálise heterogênea frente à homogênea incluem a fácil separação, recuperação do catalisador e reciclabilidade. Ao usar ligantes ionofílicos no design dos complexos e líquidos iônicos como solvente, a parte ionofílica no complexo metálico aumenta a afinidade do catalisador homogêneo pelo líquido iônico (ou outro solvente polar), podendo auxiliar na estabilização do catalisador durante a reação, e auxilia na reciclagem do catalisador pois impede a lixiviação do metal durante a separação do produto.

Figura 2. Sais de tialquilimidazólio sintetizados e usados como ligantes neste trabalho.



Fonte: adaptado de Matiello.¹⁸

2.4 LÍQUIDOS IÔNICOS EM CATÁLISE

Os líquidos iônicos são sais compostos por cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos.¹⁹ Entre suas propriedades físico-químicas, destacam-se a estabilidade térmica, baixa pressão de vapor e não serem inflamáveis. Por causa disso, eles são uma excelente alternativa aos solventes orgânicos convencionais e vêm sendo explorados para desenvolver sistemas em que ocorre a formação direta de ácido fórmico em sistemas livres de bases ou a formação de formiato na presença de bases. Para a transformação do CO₂ outra vantagem de usá-los é por causa da já conhecida alta solubilidade do dióxido de carbono em LI.²⁰ Há diversos

estudos demonstrando o uso de LI como solvente e substituto da base em sistemas catalíticos envolvendo a reação de hidrogenação de CO₂ e desidrogenação de HCOOH, citados abaixo.

A possibilidade de variar o cátion e o ânion do LI permite criar compostos com estruturas e propriedades diversas, moldando-as de acordo com a aplicação. A estratégia usada por Weilhard e colaboradores²¹ foi usar líquidos iônicos com um contra-ânion básico, o acetato. Eles usaram um precursor catalítico de rutênio relativamente simples, e com o intuito de verificar o papel que o LI desempenha na catálise foram testados diferentes líquidos iônicos. Foi demonstrado que o LI com ânion acetato (BMMIm.OAc) possui melhor desempenho na hidrogenação de CO₂, por causa de sua basicidade elevada e da propriedade de tamponamento ácido dessas soluções.

O uso de sistemas contendo soluções de LI com outros solventes também são bastante estudados. No trabalho de Webber et al.⁷ foi usado como solvente uma mistura de água, DMSO e o líquido iônico BMMIm.OAc para a produção de ácido fórmico a partir da hidrogenação do CO₂. Nesse estudo, o complexo sintetizado por eles, Ir(PSiP), se mostrou inativo em solventes orgânicos convencionais, mas alcançou bons resultados para a mistura água/DMSO/LI, sugerindo que a interação entre o LI e o catalisador desempenha um importante papel na ativação do catalisador. Sistemas usando como meio reacional uma mistura de LI com outros solventes também se mostraram efetivos para a hidrogenação do CO₂ em uma ampla faixa de temperaturas. Neste caso o catalisador usado era um complexo de rutênio e a mistura de solventes usada incluía dioxano, água e BMMIm.OAc.²²

Variar a estrutura catiônica do LI é outra estratégia adotada na busca por líquidos iônicos com propriedades básicas. No trabalho realizado por Zhang e colaboradores^{23;24} foi sintetizado um líquido iônico com um grupo amino terciário na estrutura do cátion, a saber [mammim][TfO], que permite usar o LI como base. O LI forma um sal com o ácido fórmico, promovendo a hidrogenação do CO₂ e com o conveniente de facilitar a separação do ácido fórmico e poder ser reutilizado. Os dados obtidos pelo grupo foram satisfatórios, então partiu-se para a síntese de um líquido iônico possuindo dois grupos aminos no cátion e foi demonstrado que é possível obter o dobro de ácido fórmico em relação ao líquido iônico em um ciclo de reação.

O uso de líquidos iônicos como solvente ou aditivo em reações de desidrogenação de HCOOH também é investigado, com o atrativo de sua baixa volatilidade evitar a contaminação por solvente da corrente de hidrogênio produzida. No trabalho realizado por Scholten et al.²⁵ foi usado um líquido iônico com uma amina terciária no cátion para a reação de decomposição de HCOOH. Eles usaram um complexo dímero de rutênio e o sistema apresentou notável

atividade catalítica, alcançando TOF de 1540 h^{-1} a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e excelente reciclabilidade sem o uso de base adicional.

Já Li e colaboradores²⁶ testaram vários LIs funcionalizados com o grupo amina para a reação de decomposição do HCOOH. Eles também usaram um complexo de rutênio como catalisador e as reações funcionaram quando estes LIs foram usados como solvente na presença de $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ e HCOONa como base, e em testes sem o uso de base também houve a produção de H_2 . Outro exemplo do uso de LIs na desidrogenação de HCOOH é o trabalho de Berger et. al.²⁷ que testou o uso do cloreto de rutênio (RuCl_3) como catalisador dissolvido em vários líquidos iônicos com ânions diferentes, porém com cátion 1-etil-3-metilimidazólio ou 1-etil-2,3-metilimidazólio. O melhor sistema obtido provou ser estável mesmo após 10 ciclos e sem a detecção de CO na fase gasosa.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar complexos de rutênio contendo ligantes ionofílicos sulfurados para aplicação em sistemas catalíticos tanto para a hidrogenação de CO_2 quanto para a desidrogenação de HCOOH .

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar os ligantes ionofílicos sulfurados do tipo SNS contendo diferentes cátions.
- Sintetizar e caracterizar os complexos de rutênio contendo os ligantes SNS.
- Aplicar os complexos sintetizados em reações de hidrogenação de CO_2 para obtenção de ácido fórmico.
- Avaliar a atividade catalítica dos complexos em reações de desidrogenação de ácido fórmico para verificar a potencialidade do sistema catalítico em promover tanto a hidrogenação de CO_2 quanto a desidrogenação de HCOOH .
- Testar diferentes líquidos iônicos como solventes e aditivos para as reações de hidrogenação de CO_2 e desidrogenação de HCOOH .

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 GERAL

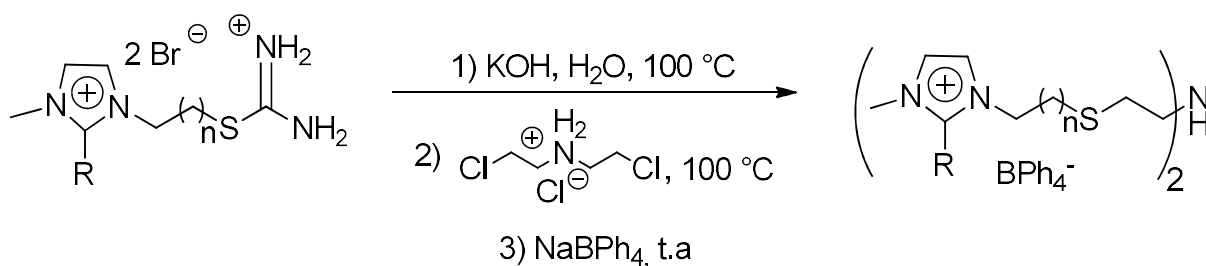
Os líquidos iônicos BMIm.NTf₂, BMIm.OAc e LI-NEt₂ foram sintetizados conforme descrito na literatura.^{25; 28} Os sais de isotiourônio,²⁹ o cloridrato de 2,2-diclorodietilamina³⁰ e o complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)₃]³¹ foram sintetizados previamente. Acetonitrila comercial foi destilada sob P₂O₅ e armazenada sob atmosfera de argônio. O CO₂ (4.8) e o H₂ (5.0) foram adquiridos pela Air Liquide. Outros reagentes usados ao longo do trabalho foram adquiridos comercialmente e usados sem tratamento prévio.

As análises de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H foram realizadas no espectrômetro Varian 400MHz. Os espectros no infravermelho por transformada de fourier (FT-IR) foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker modelo Alpha-P no modo Reflectância Total Atenuada (ATR), de 4000 a 500 cm⁻¹. Os espectros de massas de alta resolução com ionização por electrospray (ESI-MS) foram obtidos pelo equipamento Bruker Impact II no modo positivo em solução de acetonitrila/metanol.

4.2 SÍNTESE DOS LIGANTES SULFURADOS

O procedimento experimental para a síntese dos ligantes sulfurados foi similar a um método já descrito na literatura.²⁹ O Esquema 4 mostra a reação para a síntese dos sais de tialquilimidazólio usados como ligantes SNS. A primeira etapa reacional é a hidrólise básica do sal de isotiourônio de interesse, e consiste em colocar 1 mmol de sal de isotiurônio para 3 mmol de KOH e 5 mL de água. A reação permanece no banho de silicone a 100 °C sob agitação constante durante 30 minutos. Após esse período é acrescentado 0,5 mmol de cloridrato de 2,2-diclorodietilamina e a reação permanece com agitação constante a 100 °C por mais 30 minutos.

Esquema 4. Reação geral de síntese para obter sais de tialquilimidazólio.



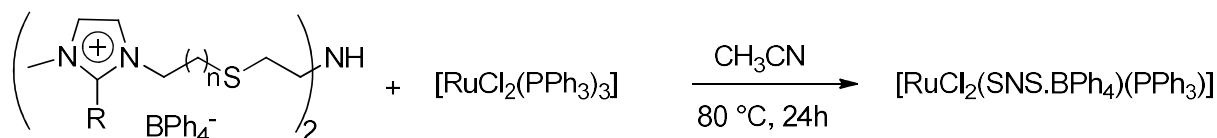
Fonte: a autora.

Na terceira e última etapa reacional, excesso do sal NaBPh₄ (1,25 mmol) é dissolvido em aproximadamente 6 mL de água e então gotejado na solução. Imediatamente forma-se um sólido branco, que é o produto desejado. A reação permanece sob agitação por uma hora em temperatura ambiente. Após, o sólido é filtrado e lavado (3x de 5 mL) com água e éter etílico. Por fim, o produto obtido foi seco sob vácuo e caracterizado por FT-IR e RMN ¹H.

4.3 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE RUTÊNIO

A síntese dos complexos de rutênio foi realizada conforme um método já descrito na literatura.¹⁸ Em um Schlenk é acrescentado 0,3 mmol do ligante SNS de interesse e do complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)₃]. A reação entre o ligante e o complexo precursor é realizada em 10 mL de acetonitrila desaerada e permaneceu a 80 °C durante 24 h, conforme descrito no Esquema 5. Esta etapa foi realizada sob atmosfera inerte, pois o complexo precursor em solução é sensível ao oxigênio.

Esquema 5. Reação geral de síntese dos complexos de rutênio.



Fonte: a autora.

Após decorrido o tempo de reação é possível trabalhar sem atmosfera inerte. O sistema é filtrado e o solvente evaporado sob vácuo, formando como produto um sólido amarelo. A lavagem do complexo metálico é realizada com éter etílico e hexano à quente, sendo feita 10 vezes de 5 mL para cada solvente. Por fim, o produto é seco sob vácuo. Cada complexo sintetizado é caracterizado usando técnicas de ESI-MS e FT-IR em conjunto para confirmar ser o produto desejado.

4.4 REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO DE CO₂

As reações de hidrogenação de CO₂ foram realizadas em um reator Fischer-Porter, similar a um trabalho publicado anteriormente.¹⁸ Nas reações usando líquido iônico como solvente, acrescentou-se 2,5 mL do LI desejado, o pré-catalisador de rutênio (5 μmol) e a base DBU (0,8

mmol) no copo de vidro do reator. Ele foi fechado e pressurizado a 20 bar de CO₂ e 20 bar de H₂ (proporção de 1:1). O sistema foi mantido em agitação magnética no banho de 80 °C por 5 h.

Para o sistema usando solventes orgânicos, foi usado uma mistura de THF e CH₃CN (5 mL cada), 1,6 mmol de DBU e 10 µmol de pré-catalisador. Após eles serem pesados no copo de reator, este foi fechado e pressurizado com 20 bar de CO₂ e 20 bar de H₂. Manteve-se o reator em um banho de 80 °C com agitação magnética por 5 h. Depois do tempo de reação, o reator é resfriado em banho de gelo e ao atingir a temperatura ambiente os gases são liberados.

A quantificação dos produtos obtidos da reação de hidrogenação de CO₂ foi realizada empregando RMN de ¹H com ângulo de pulso de 90°, 32 scans e tempo de relaxação de 25 s. Para as reações com líquido iônico, foi pesado de 150 a 200 mg da solução e dissolvido em 300 µL de CD₃CN. A área associada aos hidrogênios dos carbonos C⁴ e C⁵ do anel imidazólio do LI foi usado como padrão interno. A Equação 1 é usada para o cálculo da quantidade de formiato de DBU obtida.

$$mmol_{formiato} = \frac{\text{área}_{formiato} \cdot mmol_{LI}}{\text{área}_{LI}} \quad (1)$$

Para as reações com solventes orgânicos, foi retirada uma alíquota de 700 µL da solução, adicionado 100 µL de DMSO-d₆ e 10 µL de DMF para ser usado como padrão interno. A Equação 2 é usada para o cálculo da quantidade de formiato de DBU, mas o valor precisa ser transposto da quantidade dentro do tubo de RMN para a quantidade na solução total da mistura reacional.

$$mmol_{formiato} = \frac{\text{área}_{formiato} \cdot mmol_{DMF}}{\text{área}_{DMF}} \quad (2)$$

4.5 REAÇÕES DE DESIDROGENAÇÃO DE HCOOH

As reações de desidrogenação de ácido fórmico foram realizadas de maneira similar ao descrito na literatura.²⁵ No copo de vidro de um reator Fischer-Porter, adicionou-se sempre a mesma quantidade de ácido fórmico (10 mmol, 0,4603 g), mas variou-se a quantidade de pré-catalisador e do LI usado como aditivo. O reator foi fechado e aquecido a 80 °C, permaneceu

sob agitação constante por 20 h. Após o término da reação, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente e os gases formados foram liberados.

Uma alíquota de aproximadamente 20 mg foi retirada antes e depois da reação para calcular a conversão de HCOOH empregando RMN de ^1H com ângulo de pulso de 45° , 8 scans e tempo de relaxação de 1 s. Para isso, usou-se 600 μL de solvente DMSO- d_6 . Para o cálculo de rendimento por RMN ^1H , os hidrogênios dos carbonos C^4 e C^5 do líquido iônico foram usados como padrão interno. Com os valores das integrais do sinal do hidrogênio do formiato de antes e depois da reação calculou-se a conversão a partir da Equação 3.

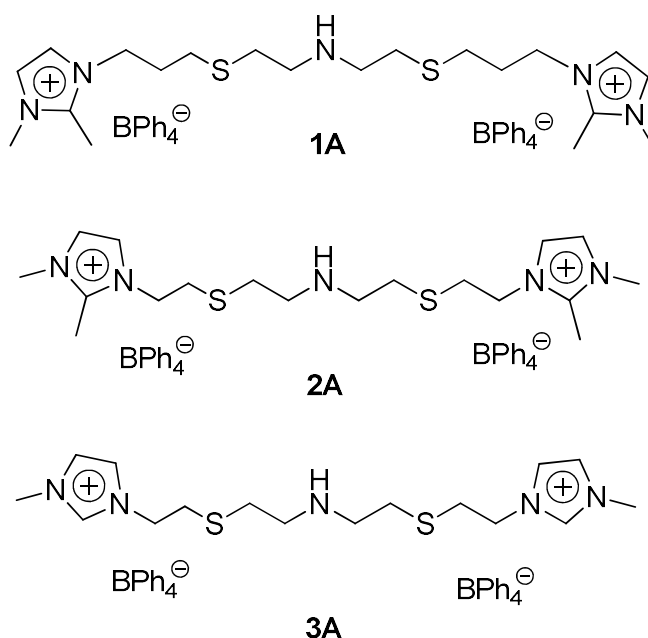
$$\text{conversão} = \frac{\text{área}_{\text{HCOOH antes}} - \text{área}_{\text{HCOOH depois}}}{\text{área}_{\text{HCOOH antes}}} \cdot 100 \quad (3)$$

5 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES IONOFÍLICOS SNS

Para este trabalho foram usados sais de isotiourônio como precursores para a síntese dos sais de tialquilimidazólio ilustrados na Figura 3, chamados de 1A, 2A e 3A. Posteriormente, eles foram usados como ligantes ionofílicos do tipo SNS para a síntese de três complexos metálicos de rutênio.

Figura 3. Estrutura proposta dos sais de tialquilimidazólio 1A, 2A e 3A sintetizados neste trabalho.



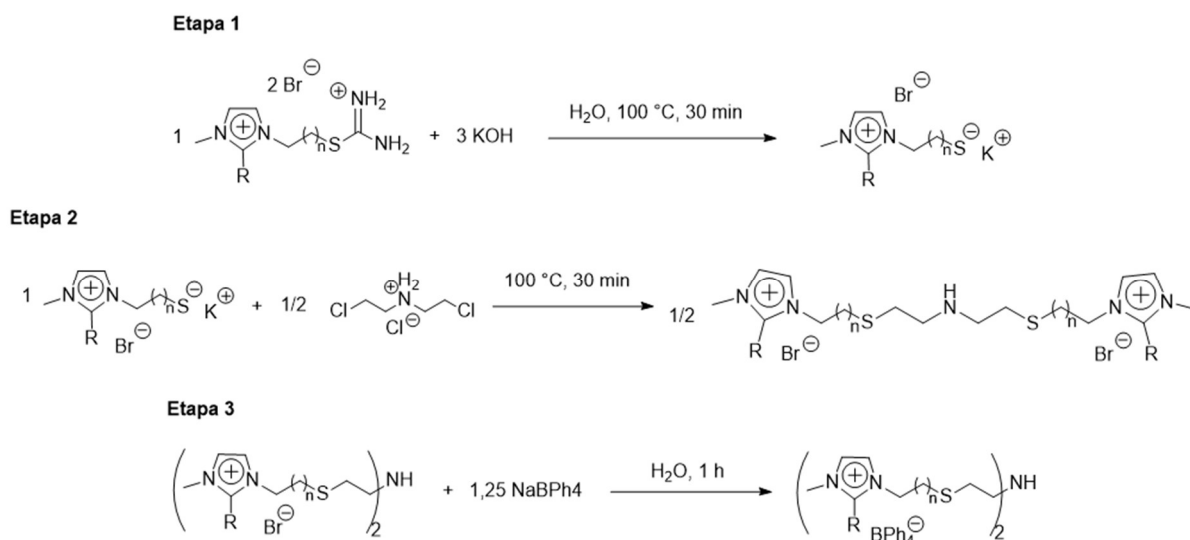
Fonte: a autora.

Os sais de isotiourônio foram usados como precursores para a síntese dos ligantes sulfurados. Os ligantes 1A e 3A já haviam sido sintetizados e caracterizados anteriormente usando o procedimento similar ao realizado neste trabalho.¹⁸ A vantagem desta rota sintética escolhida é a sua simplicidade e o fato do sal de isotiourônio ser um composto com baixa pressão de vapor, evitando o inconveniente de se trabalhar com intermediários com o odor desagradável característico de compostos contendo enxofre.

No Esquema 6 estão descritas as três etapas reacionais para a síntese dos sais de tialquilimidazólio. A primeira etapa da síntese é a hidrólise básica do sal de isotiourônio formando tiolato e, como subproduto, a ureia. Após, é acrescentado um equivalente de

cloridrato de 1,2-diclorodietilamina para cada dois equivalentes do sal de isotiourônio. O cloridrato de 1,2-diclorodietilamina é um eletrófilo, então duas unidades de tiolato o atacam em cada lado, formando assim o sal dicatiônico com um espaçador contendo a porção SNS.

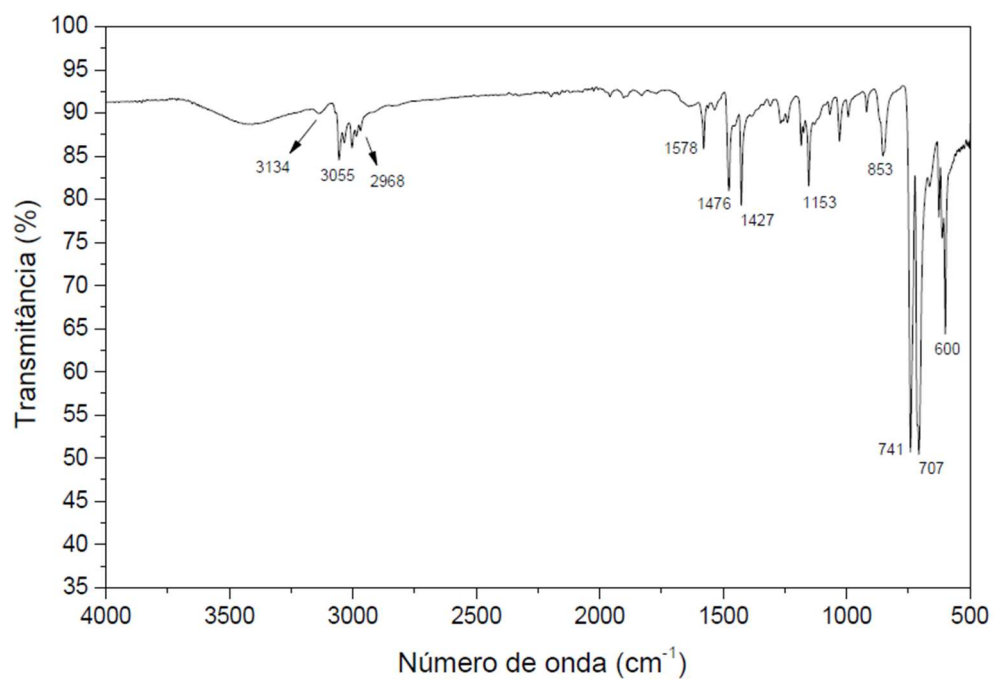
Esquema 6. Etapas da síntese dos sais de tialquilimidazólio realizada neste trabalho.



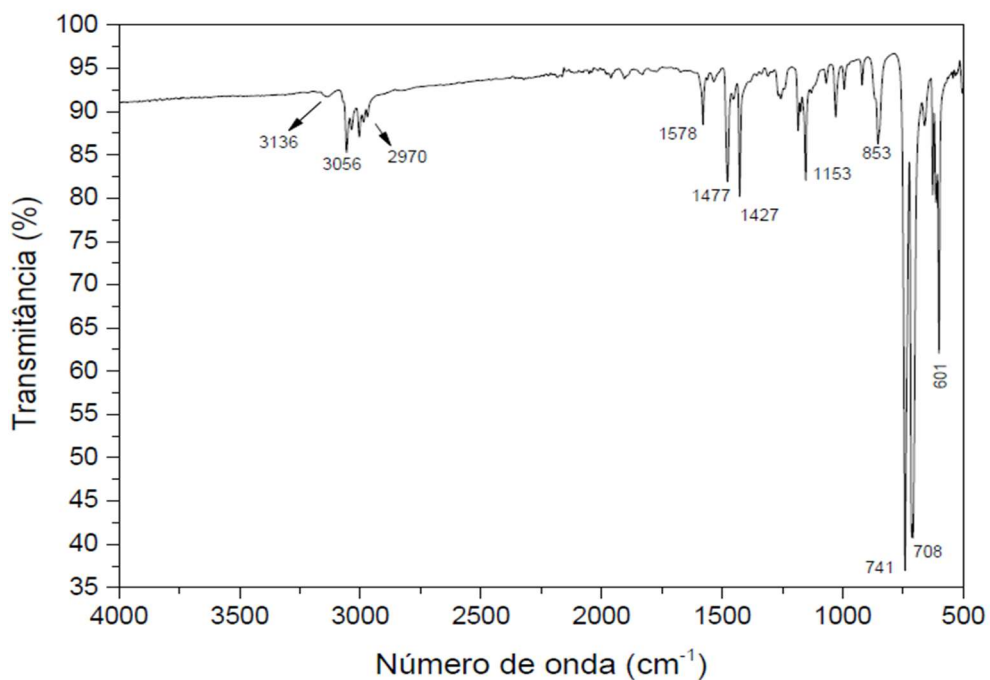
Fonte: a autora.

A terceira e última etapa da síntese é a metátese aniônica. Para isso, excesso do sal NaBPh_4 é dissolvido em um pouco de água e colocado junto a mistura reacional. Imediatamente ocorre a precipitação do ligante, um sólido branco. O produto foi isolado por filtração simples, já que a ureia e os sais formados durante o processo ficam solubilizados na água. O sólido foi lavado com água, éter etílico e seco sob vácuo até massa constante. Os rendimentos para essas reações de síntese foram de 82% para o ligante 1A, 80% para o ligante 2A e 81% para o ligante 3A.

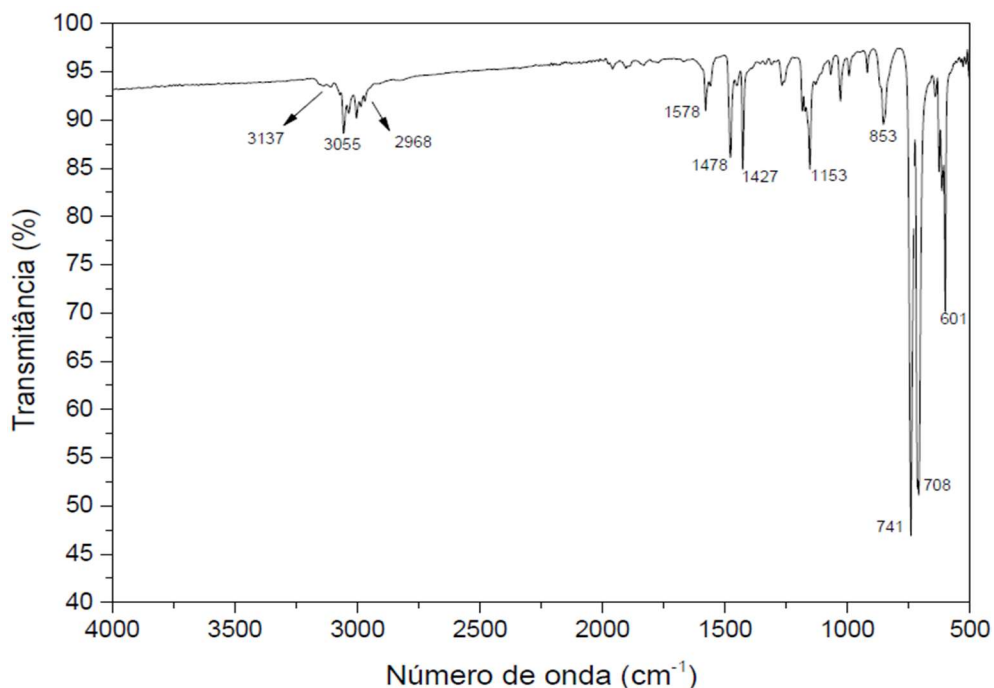
Foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho (FT-IR) e de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H para caracterizar os ligantes. Nas Figuras 4, 5 e 6 estão disponíveis os infravermelhos dos ligantes 1A, 2A e 3A, respectivamente, onde é possível identificar a presença dos grupos funcionais. Há uma banda em 600 e 601 cm^{-1} atribuído a ligação entre carbono e enxofre ($\delta\text{C-S}$), e a amina secundária do ligante possui duas bandas: em 1153 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$) e outra que variou entre 3134 e 3137 cm^{-1} ($\nu\text{N-H}$). Outras bandas são referentes ao anel aromático do ânion e do imidazólio, em 707 e 741 cm^{-1} ($\gamma\text{C-H}$), em 1578 cm^{-1} ($\nu\text{C=N}$) e entre 1476 e 1478 cm^{-1} e 1427 cm^{-1} ($\nu\text{C=C}$). Há várias bandas que variam próximo de 3056 e 2968 cm^{-1} que são atribuídas aos estiramentos axiais C-H dos carbonos sp^3 e sp^2 .

Figura 4. Espectro de infravermelho do ligante 1A.

Fonte: a autora.

Figura 5. Espectro de infravermelho do ligante 2A.

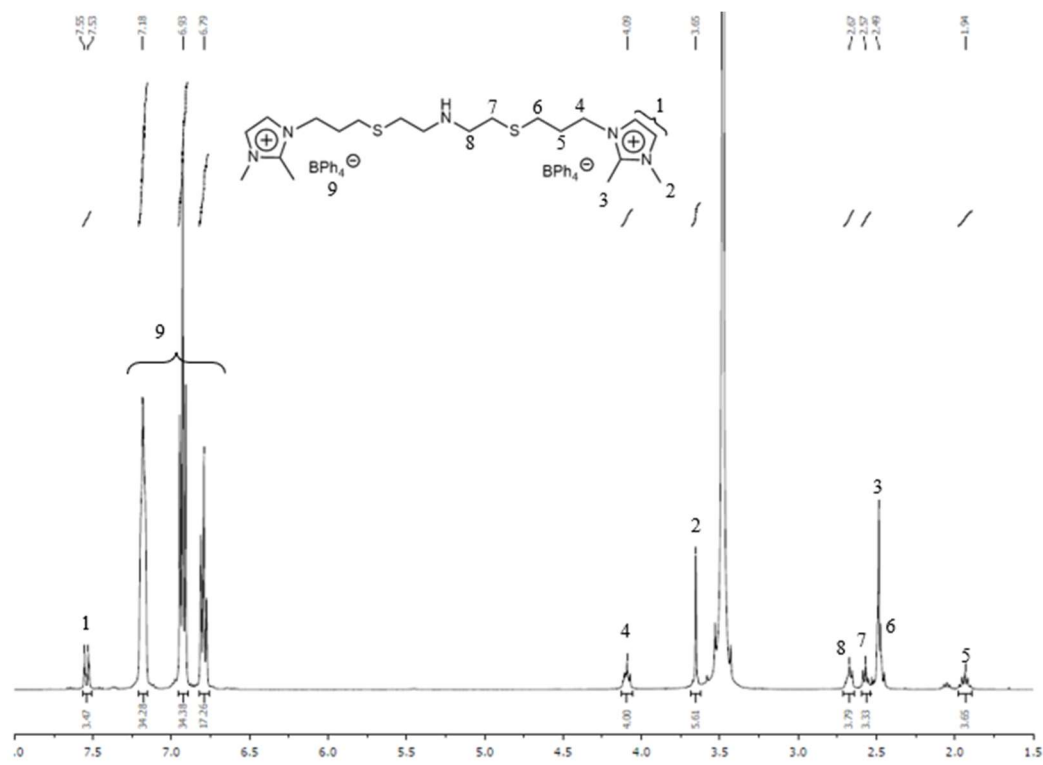
Fonte: a autora.

Figura 6. Espectro de infravermelho do ligante 3A.

Fonte: a autora.

Os espectros de RMN de ¹H foram realizados usando o DMSO-d₆ como solvente. Na Figura 7 está apresentado o espectro de RMN de ¹H referente ao ligante 1A. Observa-se dois doubletos em 7,55 e 7,53 ppm referentes aos hidrogênios dos carbonos C⁴ e C⁵ do anel imidazólio. A metila ligada ao nitrogênio do anel imidazólio é o singlete em 3,65 ppm. Os hidrogênios da cadeia alquílica são o tripleto em 4,09 ppm e o quintuplo em 1,94 ppm. Em 2,57 ppm é o sinal referente aos hidrogênios de um dos carbonos que se liga ao enxofre e em 2,67 ppm é o sinal referente aos hidrogênios dos carbonos ligados à amina secundária. Em 2,49 ppm há alguns sinais sobrepostos: o sinal residual do solvente, o da metila ligado ao carbono C² do anel imidazólio e dos hidrogênios de um dos carbonos ligados ao enxofre. Em 7,18, 6,93 e 6,79 ppm estão os sinais referentes aos hidrogênios do ânion BPh₄⁻.

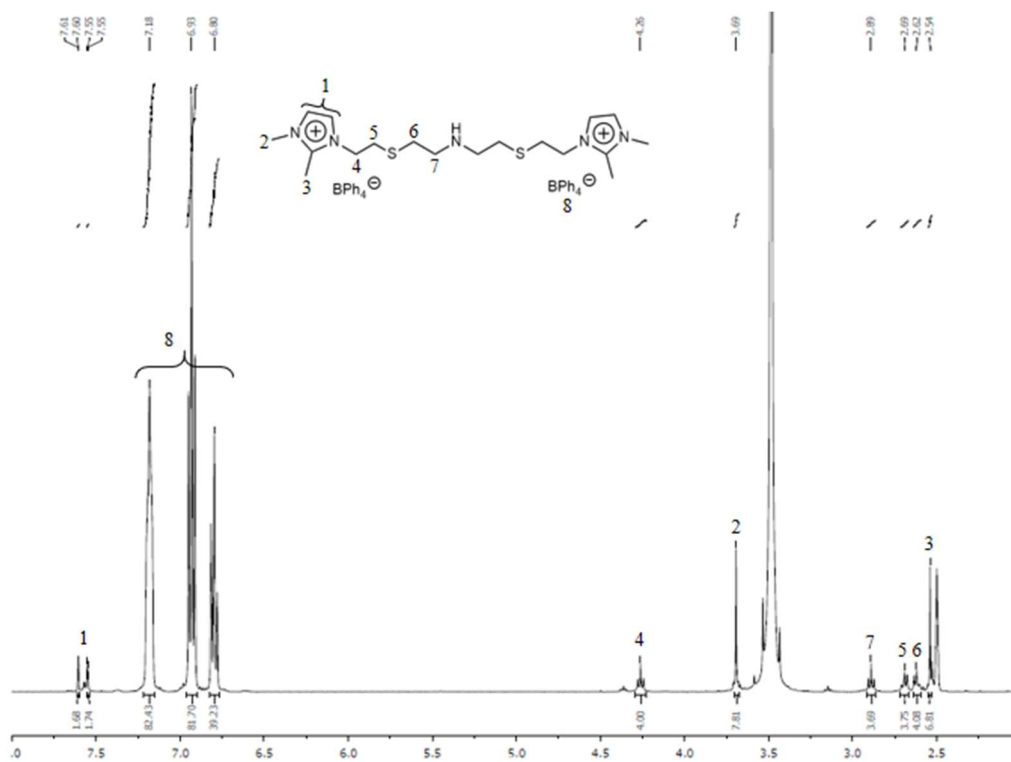
Figura 7. Espectro de RMN de ^1H do ligante 1A.



Fonte: a autora.

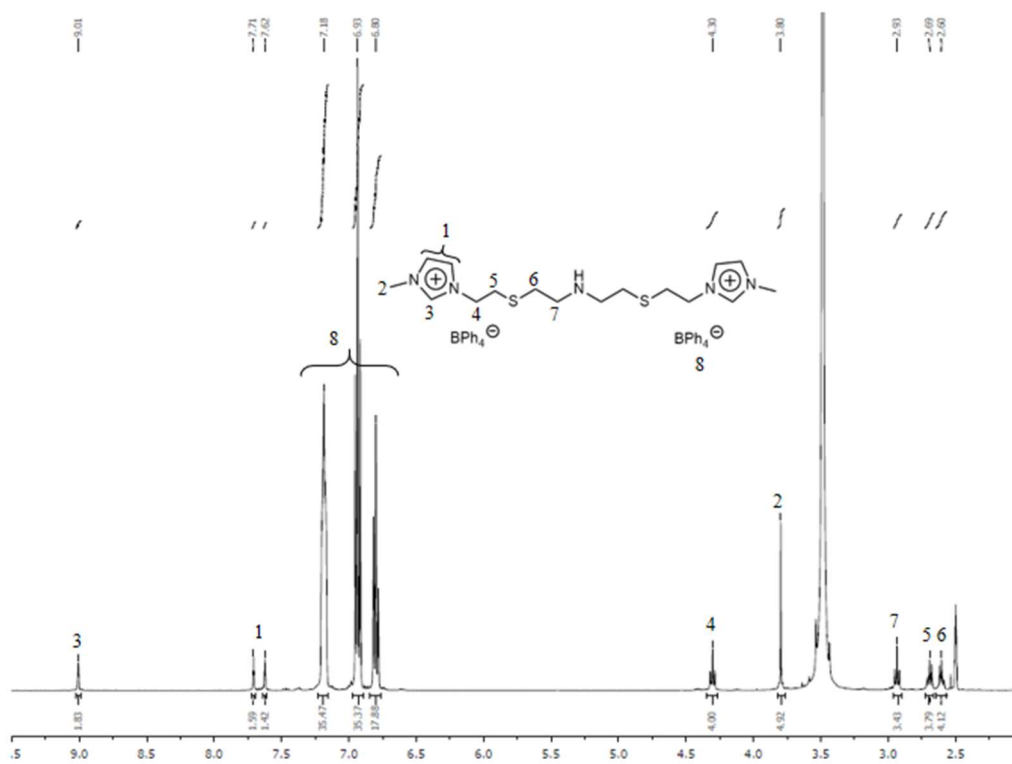
Nas Figuras 8 e 9 estão os espectros de RMN de ^1H dos ligantes 2A e 3A, respectivamente. Foram identificados todos os hidrogênios, com algum deslocamento entre um ligante e outro. No espectro do ligante 2A (Figura 8) não houve sobreposição entre o sinal residual do solvente e o da metila ligado ao carbono C^2 do anel imidazólio. E no espectro do ligante 3A (Figura 9) o hidrogênio ligado ao carbono C^2 do anel imidazólio aparece em 9,01 ppm.

Figura 8. Espectro de RMN de ^1H do ligante 2A.



Fonte: a autora

Figura 9. Espectro de RMN de ^1H do ligante 3A.

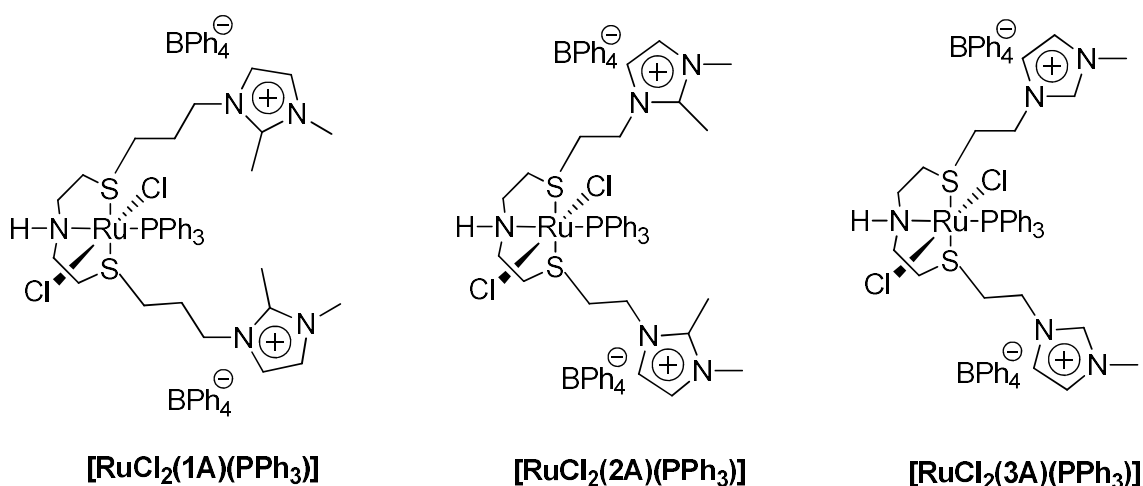


Fonte: a autora.

5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE RUTÊNIO

Neste trabalho foram sintetizados três complexos de rutênio utilizando os ligantes relatados anteriormente. Na Figura 10 são mostradas as estruturas propostas para cada complexo, que serão chamados de Ru(1A), Ru(2A) e Ru(3A). Dentre estes complexos sintetizados, o Ru(2A) e o Ru(3A) são inéditos, porém o complexo Ru(1A) já havia sido sintetizado e caracterizado anteriormente pela mesma rota sintética usada neste trabalho.¹⁸

Figura 10. Estrutura proposta para os complexos de rutênio sintetizados neste trabalho.



Fonte: a autora

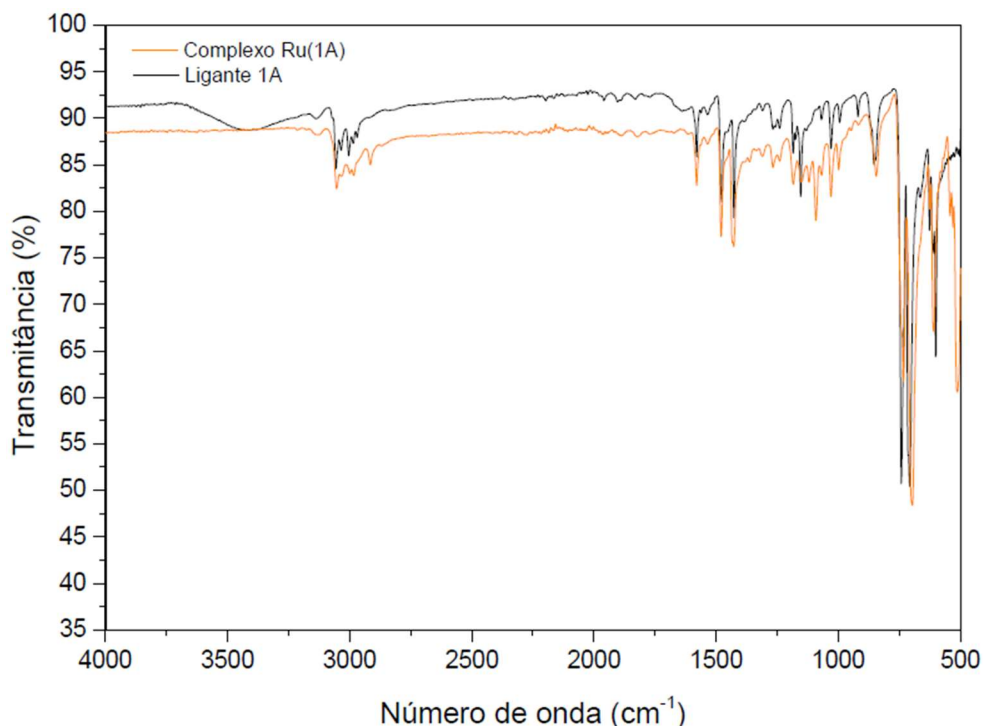
A síntese dos complexos é simples e realizada em uma única etapa, como descrito anteriormente. Quando está em solução, o complexo precursor é degradado na presença do oxigênio, perceptível pela coloração verde escura que fica a solução. Mas quando o complexo com ligante SNS é formado, pode trabalhar sem atmosfera inerte e não ocorre degradação, mostrando que ele é estável ao ar tanto em solução quanto em fase sólida.

Durante a reação de formação do complexo, ocorre a dissociação de uma trifenilfosfina e o ligante SNS é coordenado ao centro metálico. Ao final, é possível ver um pouco de trifenilfosfina na parede do Schlenk, pois ela é pouco solúvel em acetonitrila. Então, após o tempo de reação o sistema é filtrado e depois de evaporar o solvente, o sólido é lavado com éter etílico e hexano a quente para retirar a trifenilfosfina residual. Esta rota sintética possui elevados rendimentos, sendo 98%, 98%, 87% para os ligantes Ru(1A), Ru(2A) e Ru(3A), respectivamente.

Para a caracterização dos complexos foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e espectroscopia de massas de alta resolução com ionização

por electrospray (ESI-MS). Na Figura 11 os espectros do ligante 1A e do complexo Ru(1A) foram sobrepostos para comparação. Como esperado, é visível as mesmas bandas descritas acima para o ligante, porém algumas aparecem levemente deslocadas e surgiu uma nova banda próximo de 500 cm^{-1} .

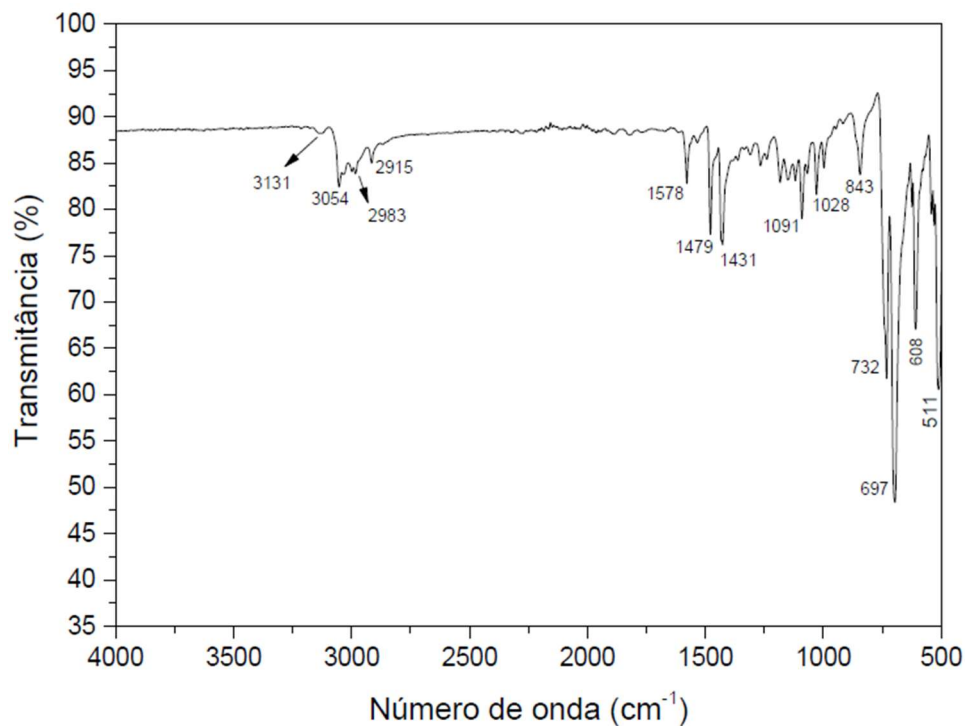
Figura 11. Comparação entre os infravermelhos do ligante 1A e do complexo Ru(1A).



Fonte: a autora.

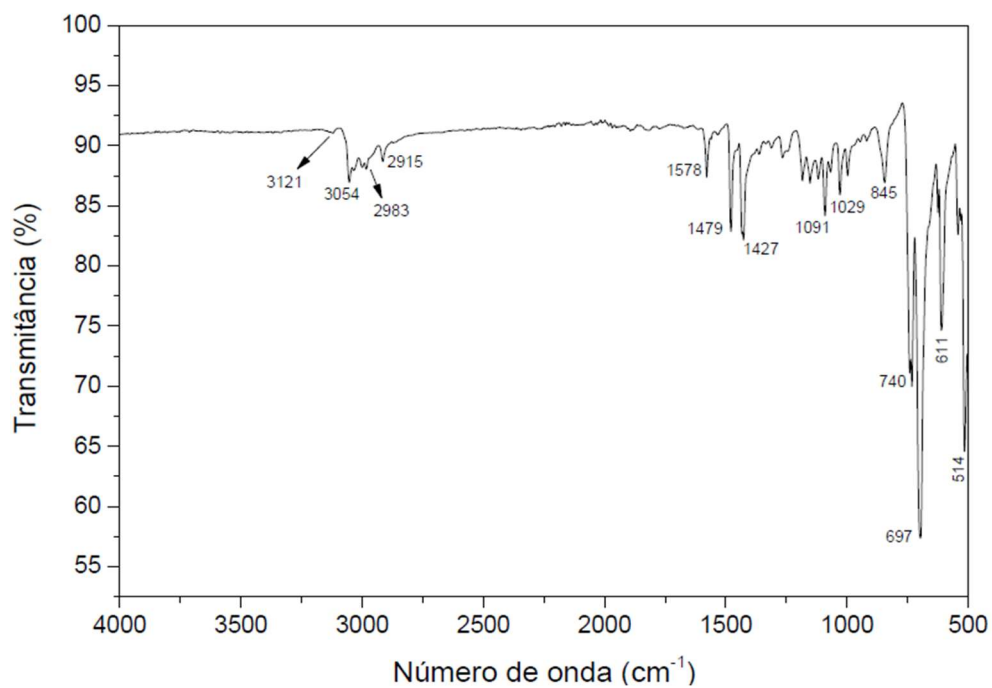
Na Figura 12 está apresentado o espectro de infravermelho do complexo Ru(1A) para uma melhor análise. Nas Figuras 13 e 14 estão apresentados os espectros de infravermelhos dos complexos Ru(2A) e Ru(3A). Em todos os complexos observou-se um deslocamento das bandas referentes ao grupo amina quando comparadas às dos ligantes, o estiramento $\nu\text{N-H}$ se encontra em uma faixa entre 3121 e 3131 cm^{-1} e o $\nu\text{C-N}$ aparece em 1091 cm^{-1} em todos os complexos. Da mesma forma, houve um deslocamento da banda de deformação $\delta\text{C-S}$ que aparece na faixa de 608 a 611 cm^{-1} . Isto é um indício de que houve coordenação com o metal pelo enxofre e pelo nitrogênio. As bandas alusivas aos estiramentos $\gamma\text{C-H}$ presentes nos anéis aromáticos do ânion e no anel imidazólio também sofreram um deslocamento. Há uma banda em 511 cm^{-1} que aparece nos espectros dos três complexos referentes ao estiramento $\nu\text{C-P}$ do grupo fosfina.

Figura 12. Espectro de infravermelho do complexo Ru(1A) sintetizado neste trabalho.



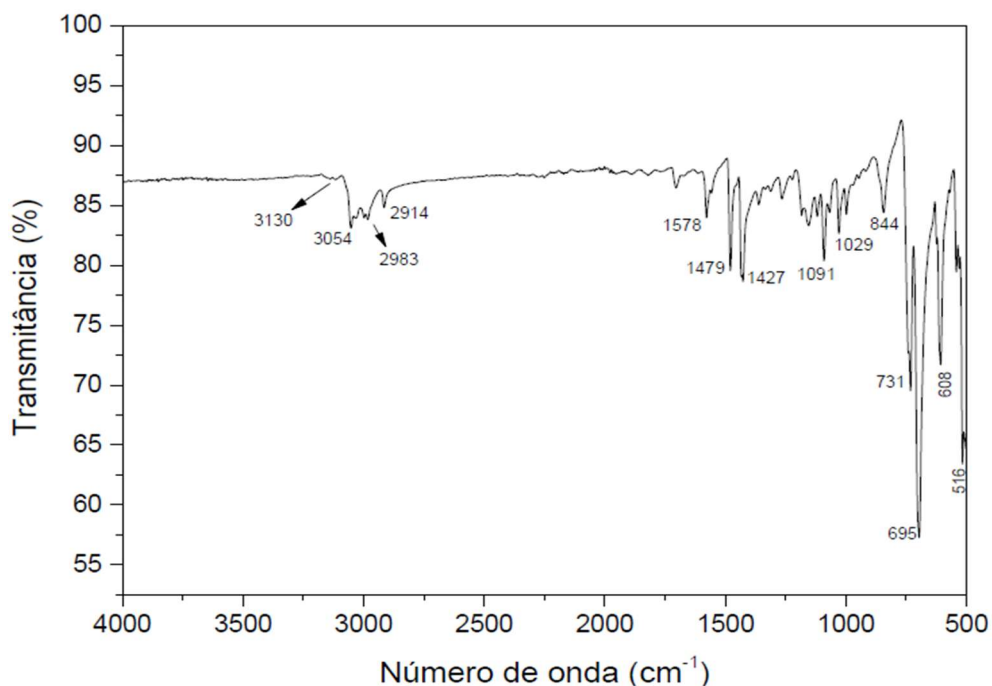
Fonte: a autora.

Figura 13. Espectro de infravermelho do complexo Ru(2A) sintetizado neste trabalho.



Fonte: a autora.

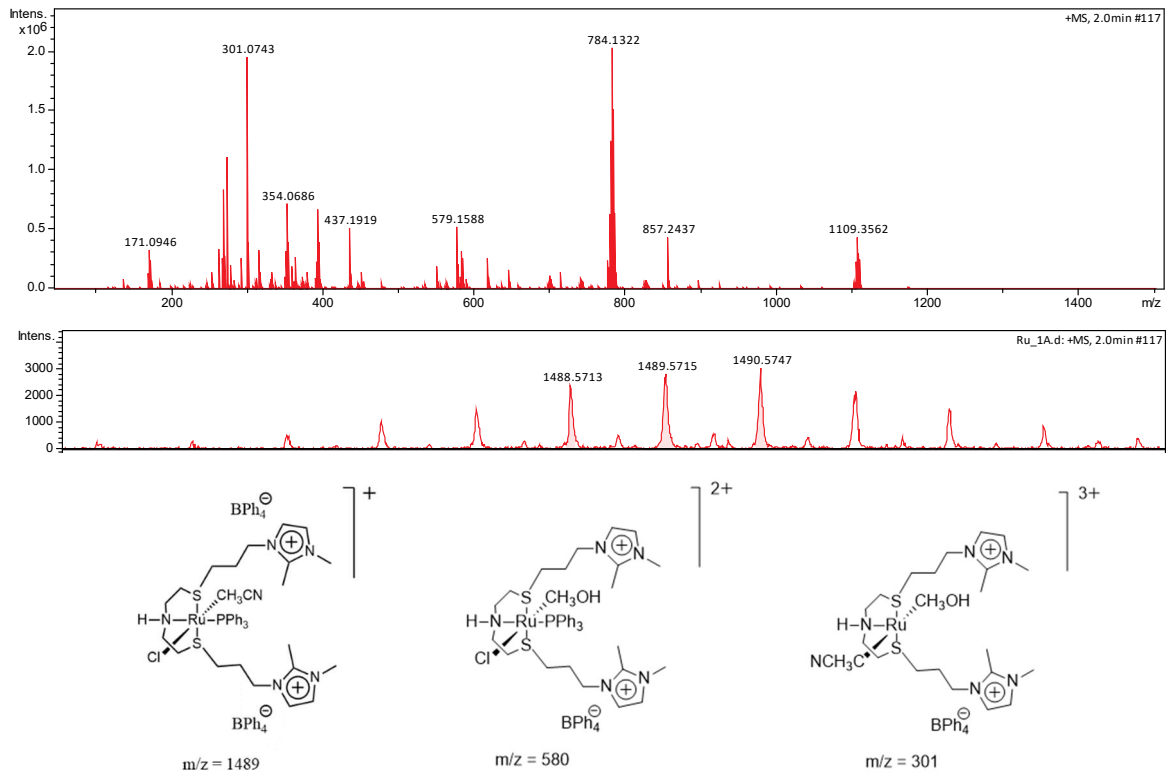
Figura 14. Espectro de infravermelho do complexo Ru(3A) sintetizado neste trabalho.



Fonte: a autora.

A formação dos complexos também foi confirmada a partir de ESI-MS. A análise foi realizada no modo positivo e o complexo foi dissolvido em um pouco de acetonitrila e as diluições posteriores foram realizadas em metanol.

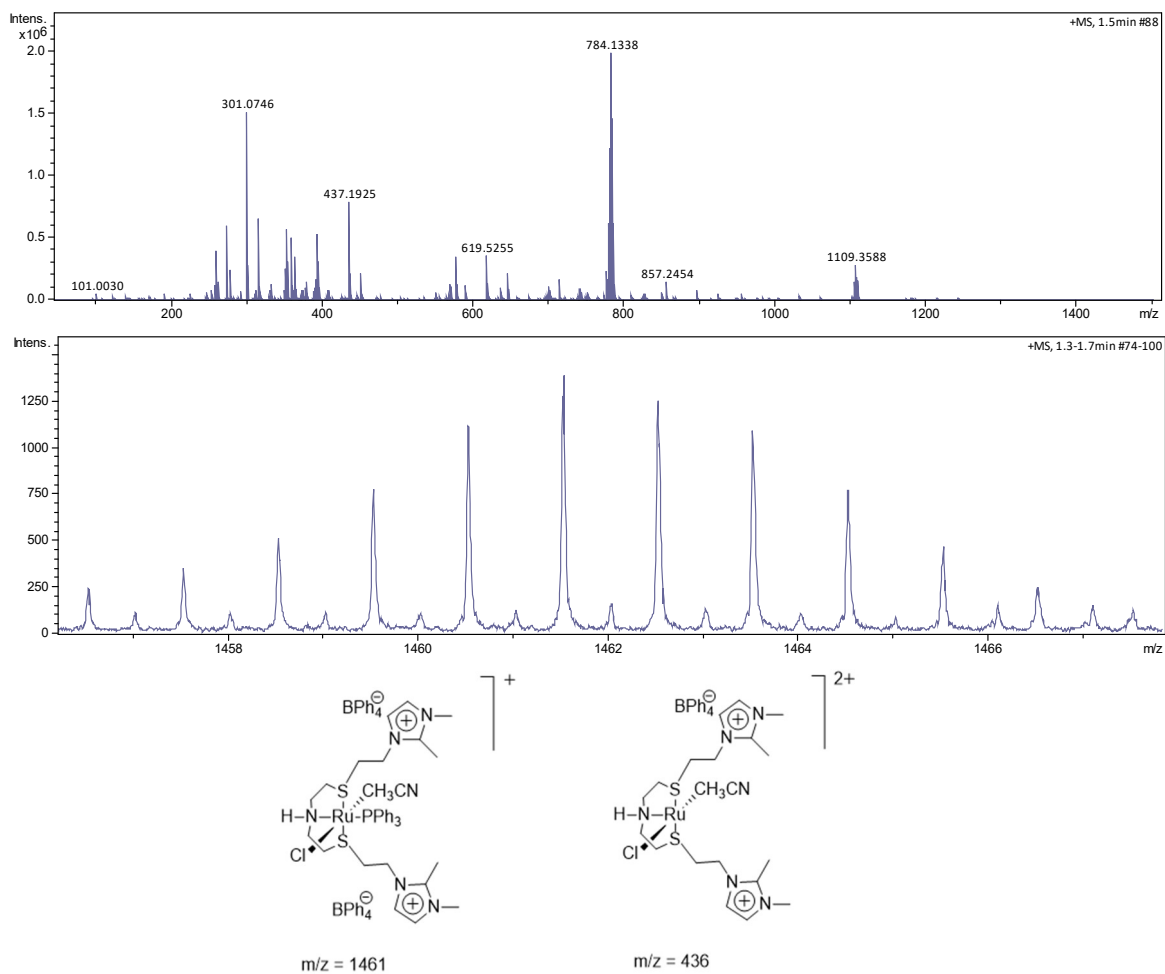
Na Figura 15 é apresentado o espectro de massas de alta resolução do complexo Ru(1A) e as estruturas de algumas espécies que foram identificadas. A principal espécie que confirma a estrutura do complexo Ru(1A) é com $m/z = 1488$, alusivo ao complexo sem um ligante clorido, mas com uma acetonitrila coordenada ao rutênio. Há outras duas espécies indicadas na Figura 15 com $m/z = 580$ e $m/z = 301$.

Figura 15. Análise de ESI-MS do complexo de rutênio Ru(1A).

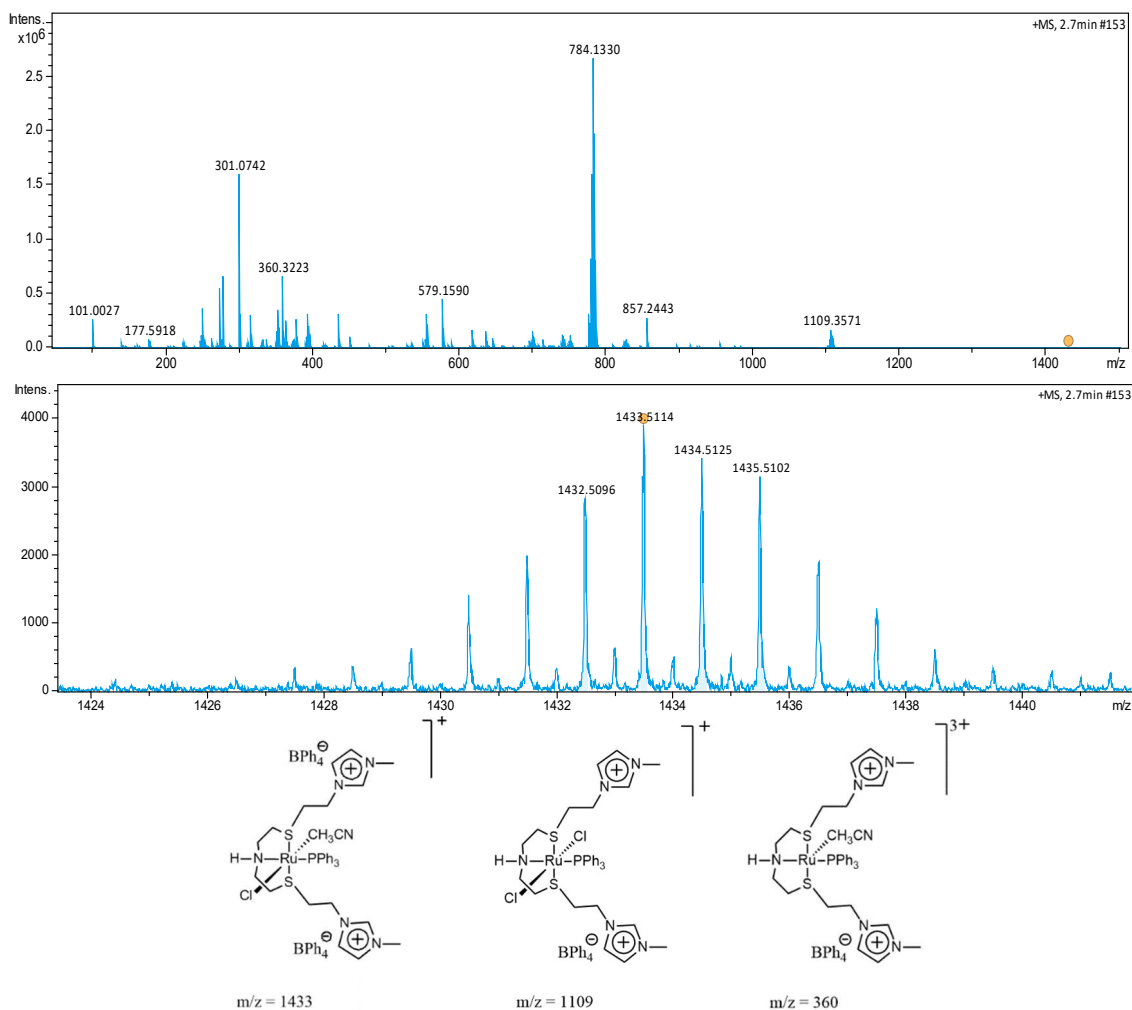
Fonte: a autora

O espectro de massas para o complexo Ru(2A) se encontra na Figura 16. Há uma espécie referente ao complexo sem um ligante clorido, mas com uma acetonitrila coordenada ao metal em $m/z = 1461$. Também há outra espécie identificada com $m/z = 436$. Na Figura 17 é mostrado o espectro de massas do complexo Ru(3A). Novamente foi identificada uma espécie referente ao complexo sem um ligante clorido, mas com uma acetonitrila coordenada ao rutênio com $m/z = 1433$. Há outras duas espécies indicadas, uma com $m/z = 1109$ e outra com $m/z = 360$.

Figura 16. Análise de ESI-MS do complexo de rutênio Ru(2A).



Fonte: a autora.

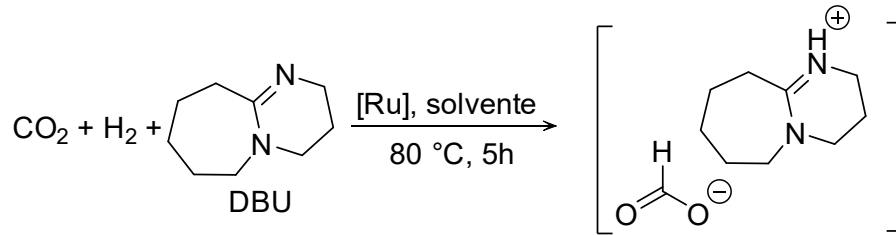
Figura 17. Análise de ESI-MS do complexo de rutênio Ru(3A).

Fonte: a autora.

5.3 REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO DE CO₂

No trabalho realizado por Matiello,¹⁸ o complexo Ru(1A) foi testado em reações de hidrogenação de CO₂ usando solventes orgânicos e líquidos iônicos. Os dois líquidos iônicos testados foram o BMIm.NTf₂ e o OMIm.NTf₂, já os solventes orgânicos foram CH₃CN e misturas de CH₃CN com H₂O e THF. Para os dois tipos de solventes, a base que obteve melhores resultados foi a DBU. No Esquema 7 está apresentado as reações de hidrogenação realizadas no presente trabalho com os novos complexos sintetizados, Ru(2A) e Ru(3A), cujo produto obtido foi o formiato de DBU. Essas reações foram realizadas usando o BMIm.NTf₂ e uma mistura de CH₃CN e THF como solventes.

Esquema 7. Reação de hidrogenação de CO₂ a formiato de DBU.

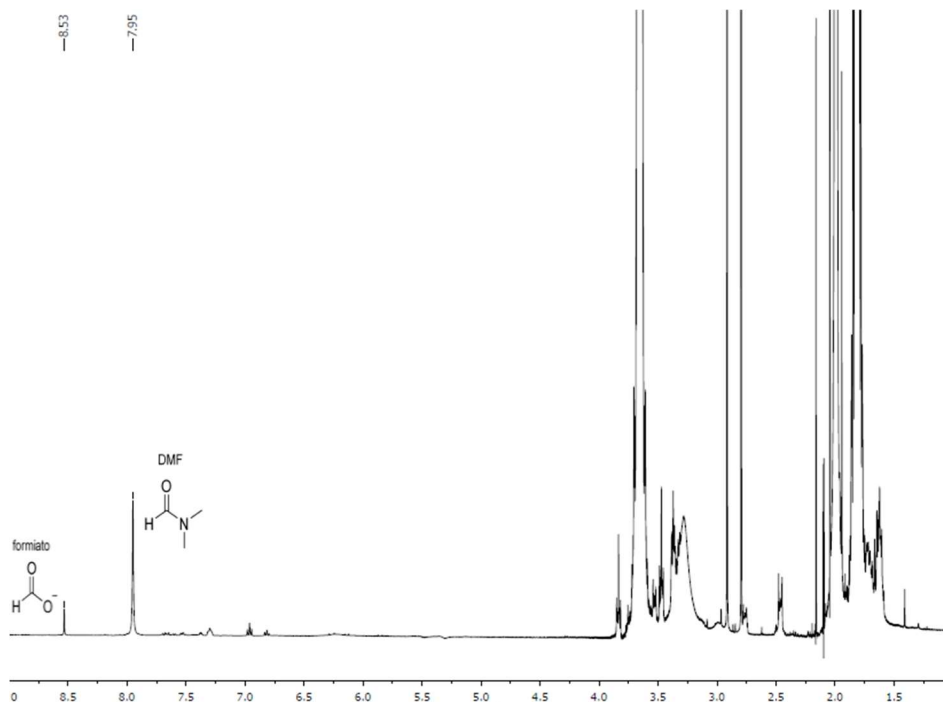


Fonte: a autora.

As reações foram realizadas em reator Fischer-Porter e todas as manipulações foram realizadas ao ar. A quantificação foi calculada através de RMN de ¹H e o rendimento foi calculado em relação ao consumo de DBU, pois ela é o reagente limitante. A fim de comparar as reações realizadas, foi utilizado os valores de TON (turnover number), que é o número de mols de produto formado dividido pelo número de mols do catalisador, e TOF (turnover frequency; h⁻¹), calculado pela razão entre o TON e o tempo de reação.

A Figura 18 é um espectro de RMN de ¹H típico de uma reação de hidrogenação de CO₂ em solventes orgânicos realizada neste trabalho. Como padrão interno foi usado o DMF e o sinal usado é referente ao hidrogênio ligado à carbonila, que sai em aproximadamente 7,95 ppm. O sinal do produto, formiato de DBU, sai em aproximadamente 8,53 ppm.

Figura 18. Exemplo de RMN de ¹H em CD₃CN de uma reação de hidrogenação de CO₂ em solventes orgânicos.



Fonte: a autora.

Nos testes com o BMIm.NTf₂ como solvente não houve formação de produto. Para os testes em reações com solvente orgânico foi usada a melhor condição apresentada no trabalho da literatura¹⁸ (Entrada 1, Tabela 1). Os rendimentos obtidos para os novos complexos foram menores que o reportado para o complexo Ru(1A), sendo 19% para o complexo Ru(2A) (Entrada 2, Tabela 1) e 22% para o complexo Ru(3A) (Entrada 3, Tabela 1). Foi realizado outro teste nas mesmas condições, porém com mais tempo de reação. Após as 20 h de reação, o rendimento obtido foi de 60% (Entrada 4, Tabela 1).

Tabela 1. Reações de hidrogenação de CO₂ a ácido fórmico.^a

	Catalisador	Solvente	Aditivo	t (h)	Rendimento (%)^b	TON	TOF (h⁻¹)	Ref
1	Ru(1A)	CH ₃ CN/THF	DBU	5	91	143,8	28,8	¹⁸
2	Ru(2A)	CH ₃ CN/THF	DBU	5	19	36,8	7,4	Este trabalho
3	Ru(3A)	CH ₃ CN/THF	DBU	5	22	44,6	8,9	Este trabalho
4	Ru(3A)	CH ₃ CN/THF	DBU	20	60	120	6	Este trabalho

(a) condições reacionais: 10 μmol de catalisador, 10 mL de solvente (5 mL de CH₃CN e 5 mL de THF), 1,6 mmol de aditivo, 40 bar total (1:1, H₂:CO₂), 80 °C. (b): rendimento em relação a base.

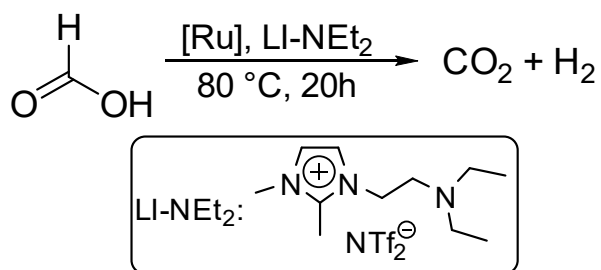
Apesar desses testes preliminares mostrarem que os complexos Ru(2A) e Ru(3A) possuem atividade catalítica inferior ao complexo Ru(1A), é importante ressaltar que as reações realizadas neste trabalho foram feitas em reator Fischer-Porter com agitação magnética, enquanto no trabalho de referência usou-se um reator Parr, com controle de temperatura interna e agitação mecânica. Portanto, não se pode afirmar que as condições reacionais foram idênticas. A temperatura interna do reator usado neste trabalho não pode ser medida, deste modo não tem como saber se a temperatura atingida dentro do reator foi de 80 °C e a agitação magnética pode ter sido um fator que dificultou a homogeneidade da reação e a solubilização dos gases.

5.4 REAÇÕES DE DESIDROGENAÇÃO DE HCOOH

O sistema proposto para as reações de desidrogenação de ácido fórmico foi baseado em um trabalho da literatura²⁵ e está descrito detalhadamente na parte experimental deste trabalho.

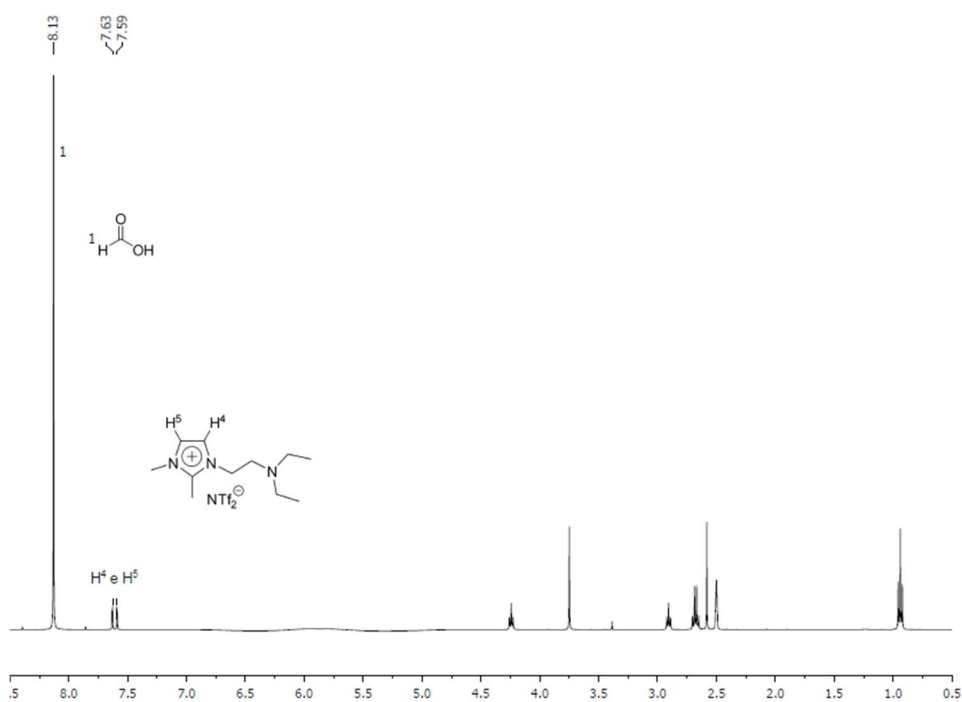
As reações foram realizadas em um reator Fischer-Porter e todas as manipulações foram realizadas ao ar (Esquema 8). A conversão de HCOOH foi calculada através do RMN de ^1H , comparando a integral do sinal do ácido fórmico de antes e depois da reação. Na Figura 19 está um espectro de RMN de ^1H de uma reação de desidrogenação realizada neste trabalho. Os sinais dos hidrogênios H^4 e H^5 do líquido iônico foram usados como padrão interno (dois dupletos que saem em torno de 7,59 e 7,63 ppm), não tendo necessidade de adicionar o DMF. O sinal referente ao produto sai perto de 8,13 ppm. Para comparar os três pré-catalisadores e as diferentes condições reacionais foi utilizado os valores de TON e TOF.

Esquema 8. Reação de desidrogenação de HCOOH realizada neste trabalho.



Fonte: a autora

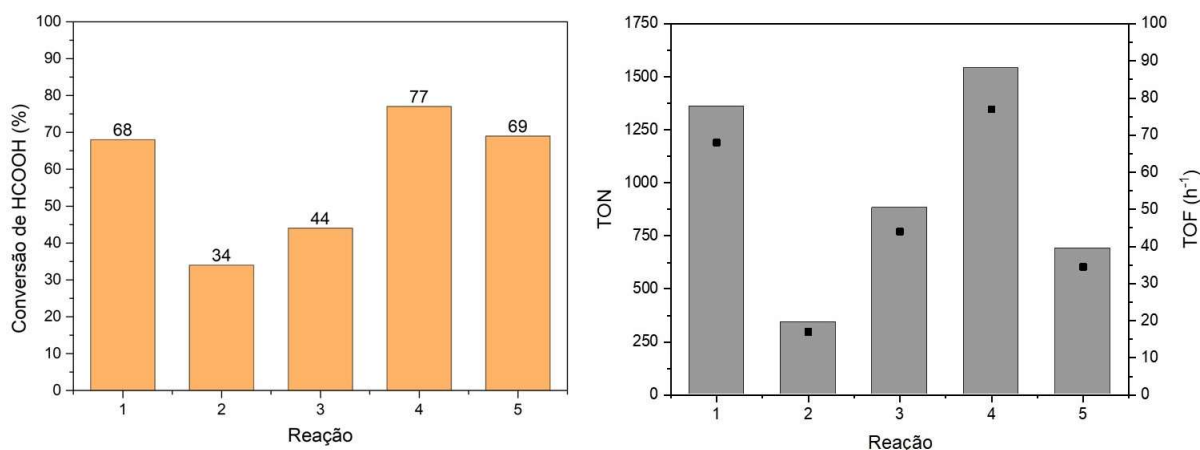
Figura 19. Análise de RMN de ^1H em DMSO- d_6 de uma reação de desidrogenação de HCOOH realizada neste trabalho.



Fonte: a autora.

Em um primeiro momento foram realizados testes a fim de otimizar o sistema e os resultados desta primeira etapa estão compilados em forma de gráfico na Figura 20. Para isso, foram usados o catalisador Ru(1A) e o líquido iônico funcionalizado com grupo amino (LI-NEt₂), que possui o mesmo cátion do líquido iônico usado na literatura.²⁵ Foi percebido que a reação demora a começar, pois mesmo após algumas horas de reação o reator não indicava um aumento da pressão, ou seja, não estava formando os gases CO₂ e H₂. Isto ocorre provavelmente porque a etapa de ativação do catalisador é lenta, por isso o tempo de reação escolhido foi de 20 h.

Figura 2020. Reações de desidrogenação de HCOOH (0,46 g; 10 mmol) realizada a 80 °C por 20 h com diferentes quantidades do catalisador Ru(1A) e líquido iônico: (1) 5 μmol de catalisador e 0,5 mmol de LI-NEt₂; (2) 10 μmol de catalisador e 0,5 mmol de LI-NEt₂; (3) 5 μmol de catalisador e 1 mmol de LI-NEt₂; (4) 5 μmol de catalisador, 0,5 mmol de LI-NEt₂ e 10 μmol de AgBF₄; (5) 10 μmol de catalisador e 1 mmol de LI-NEt₂.



Fonte: a autora.

Na primeira reação, usou-se 5 μmol de catalisador e 0,5 mmol de LI-NEt₂, este sistema obteve uma conversão de 68% e TON de 1360 após 20 h. Na reação 2, dobrou-se apenas a quantidade de catalisador, mas surpreendentemente foi a que teve uma conversão e valor de TON mais baixa. Na reação 3, dobrou-se somente a quantidade de líquido iônico, o que também diminuiu o rendimento da reação. Uma possível causa deste rendimento mais baixo foi o aumento da viscosidade do meio que dificulta a homogeneidade.

Numa tentativa de agilizar o processo de ativação do catalisador, na reação 4 usou-se a mesma quantidade de reagentes da reação 1, porém foi acrescentado AgBF₄. Em solução, o AgBF₄ se dissocia em Ag⁺ e BF₄⁻, o íon prata reage com o cloreto ligado ao metal, formando um sal pouco solúvel (AgCl). Isso transforma o catalisador em uma espécie catiônica mais

reativa, pois gera um sítio livre de coordenação no metal. O rendimento da reação 4 foi melhor dentre os cinco testes realizados, com TON de 1540, porém ao final da reação havia um sólido preto, provavelmente Ag^0 , que torna mais difícil a limpeza do reator e a posterior reciclagem do LI-NEt_2 e do catalisador.

Em um último teste realizado dobrou-se a quantidade de catalisador e líquido iônico. A pressão no reator ao final da reação era de 10 bar, a conversão foi de 69% e o valor de TON foi de 690. Esperava-se um rendimento mais elevado, pois nas outras reações a pressão do reator ao final era mais baixa. Mas provavelmente essa pressão foi o suficiente para que a reação inversa pudesse acontecer. Esta hipótese é sustentada pois havia gás absorvido na solução após o término da reação e essa é uma etapa crucial para que ocorra a reação de hidrogenação do CO_2 . Este resultado leva a considerar que ao usar um sistema com liberação de gás contínua é possível chegar em conversões bastante elevadas, pois o equilíbrio da reação seria constantemente deslocado na direção da desidrogenação do HCOOH .

As condições da reação 1 (5 μmol de catalisador e 0,5 mmol de LI-NEt_2) foram usadas para os testes realizados posteriormente, com resultados compilados na Tabela 2. Primeiro, verificou-se a influência de usar um líquido iônico com o cátion 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio como solvente (Entrada 1 e 2, Tabela 2). A conversão foi de 13% ao usar o BMIm.NTf_2 e 24% ao usar o BMIm.OAc . Nessas duas situações provavelmente o aumento da viscosidade foi um fator que atrapalhou a desidrogenação do HCOOH . Porém, o melhor rendimento ao usar o BMIm.OAc pode ser atribuído à basicidade do ânion.

O ânion acetato (CH_3COO^-) é a base conjugada do ácido acético (CH_3COOH), por isso, o BMIm.OAc foi testado como aditivo básico no lugar do LI-NEt_2 (Entrada 3, Tabela 2). Entretanto, essa troca não se mostrou efetiva, pois reduziu a conversão de ácido fórmico (24%) quando comparado com a reação nas mesmas condições usando o LI-NEt_2 que teve conversão de 68%.

Tabela 2. Reações de desidrogenação do HCOOH.^a

	Catalisador	Solvente^b	Aditivo	Conversão (%)	TON	TOF (h⁻¹)
1	Ru(1A)	BMIm.NTf ₂	LI-NEt ₂	13	260	13
2	Ru(1A)	BMIm.OAc	LI-NEt ₂	24	480	24
3	Ru(1A)	-	BMIm.OAc	24	480	24
4	Ru(2A)	-	LI-NEt ₂	56	1120	56
5	Ru(3A)	-	LI-NEt ₂	44	880	44

(a) condições experimentais: 10 mmol de HCOOH, 5 μmol de pré-catalisador, 0,5 mmol de aditivo, 80 °C, 20 horas. (b) 0,5 mL.

O sistema que obteve melhor desempenho para o catalisador Ru(1A) foi usado para testar os outros dois pré-catalisadores. O Ru(2A) teve uma conversão de 56% e TON de 1120 (Entrada 4, Tabela 2), enquanto a conversão do Ru(3A) foi de 44% e o TON de 880 (Entrada 5, Tabela 2). Portanto, os três complexos de rutênio sintetizados neste trabalho são ativos para a reação de desidrogenação de ácido fórmico. Na melhor condição experimental, o complexo Ru(1A) obteve melhor desempenho, seguido pelo Ru(2A) e as conversões de HCOOH foram menores para o pré-catalisador Ru(3A).

6 AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA PROPOSTA

6.1 ANÁLISE ECONÔMICA E AMBIENTAL DA PROPOSTA

Para a análise econômica do sistema proposto neste trabalho, partiu-se dos valores dos reagentes usados para a síntese do complexo de rutênio e das reações de hidrogenação e desidrogenação. Não foi agregado custos de mão de obra, equipamentos, energia, entre outras despesas existentes. Os valores estipulados para os reagentes e solventes foram adquiridos no site da Sigma Aldrich. Na Tabela 3 estão os custos dos reagentes e solventes usados na síntese dos pré-catalisadores, levando em consideração a quantidade sintetizada no trabalho.

Tabela 3. Custos de reagentes e solventes para produzir 0,3 mmol de um pré-catalisador sintetizado neste trabalho.

Reagente/Solvente	Custo por L ou kg (R\$)	Quantidade utilizada (mL ou mg)	Custo para produzir 0,3 mmol
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	2779,00 (5g)	315,04	175,10
Sal de isotiourônio ^a	-	224,51	5,33
KOH	489,00	100,99	0,05
H ₂ O	113,00	5	0,57
Cloridrato de 2,2-diclorodietilamina	261,00 (25g)	53,54	0,26
NaBPh ₄	235,00 (5g)	256,66	12,06
CH ₃ CN	402,00	10	4,02
Éter etílico	610,00	50	30,5
Hexano	380,00	50	19
		Total	246,89

(a) O preço foi calculado com base nos reagentes e solventes usados na síntese do sal de isotiourônio, pois ele não é comercial.

Este valor estipulado na Tabela 3 pode ser usado para os três complexos, portanto ao total foram gastos R\$740,67 para a síntese dos três complexos de rutênio. Nas tabelas 4 e 5 estão os custos referentes para as reações de hidrogenação de CO₂ e desidrogenação de HCOOH, considerando o gasto relativo a uma única reação.

Tabela 4. Custo necessário para realizar uma reação de hidrogenação de CO₂.

Reagente/Solvente	Custo (R\$)	Quantidade utilizada	Custo para uma reação (R\$)
Catalisador	246,89	0,01 mmol	8,23
CH ₃ CN	846 (1 L)	0,005 L	4,23
THF	652 (1 L)	0,005 L	3,26
DBU	1108 (100 g)	0,247 g	2,73
CO ₂ (4.8)	49,00 (m ³)	0,022 mol	0,0006
H ₂ (5.0)	74,15 (m ³)	0,022 mol	0,0003
		Total	18,45

A lei dos gases ideais, Equação 4, foi usada para calcular a quantidade em mol de gás usada em cada reação e assim avaliar o custo referente aos gases usados.

$$PV = nRT \quad (4)$$

Tabela 5. Custo necessário para realizar uma reação de desidrogenação de HCOOH.

Reagente/Solvente	Custo (R\$)	Quantidade utilizada	Custo para uma reação (R\$)
Catalisador	246,89	0,005 mmol	4,11
LI - NEt ₂ ^a	-	0,5 mmol	1,41
HCOOH	429 (0,5 L)	0,4019 mL	0,34
		Total	5,87

(a) O preço foi calculado com base nos reagentes e solventes usados na síntese do líquido iônico.

A otimização de processos já existentes é uma maneira de promover a industrialização sustentável. Portanto, muitas pesquisas buscam redução de etapas do processo, sistemas que operem em condições mais brandas de temperatura e pressão para diminuir o gasto energético e uso de matéria prima sustentável. Neste trabalho, foi proposto um sistema para síntese de ácido fórmico/formiato em uma única etapa e usando o gás carbônico como fonte de carbono que opera em condições de temperatura e pressão brandas. Além disso, demonstrou-se a possibilidade de realizar o processo de desidrogenação de ácido fórmico, fechando um ciclo de hidrogenação/desidrogenação.

Uma comparação entre esta proposta e o sistema convencional é difícil, pois os resultados aqui apresentados são em escala de bancada. Ainda são necessários muitos testes a

fim de verificar a aplicabilidade deste sistema em escala industrial, por enquanto, verifica-se que os catalisadores sintetizados são ativos para as reações de hidrogenação de CO_2 em solventes orgânicos e de desidrogenação de HCOOH usando pouca quantidade de aditivo.

6.2 IMPACTO DA PROPOSTA NA CADEIA TECNOLÓGICA

Neste trabalho foram sintetizados três complexos de rutênio com ligantes ionofílicos que podem ser empregados em reações de hidrogenação de CO_2 a HCOOH . A captura e transformação de CO_2 em produtos de maior valor agregado é muito desejável, pois é uma forma de usar um rejeito industrial que causa graves problemas ambientais. E, além de encontrar uma utilidade ao CO_2 , busca-se soluções sustentáveis para a crescente demanda energética. O ácido fórmico pode ser considerado como uma excelente fonte de H_2 quimicamente estocado e desempenhar uma função importante no armazenamento e transporte seguro de H_2 . E os catalisadores sintetizados neste trabalho também se mostraram ativos para a desidrogenação de HCOOH , formando um sistema reversível de hidrogenação/desidrogenação.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho foram obtidos três sais de tialquilimidazólio com diferentes cátions e o ânion BPh_4^- (1A, 2A e 3A). Eles foram usados como ligantes em três complexos de rutênio, Ru(1A), Ru(2A) e Ru(3A), respectivamente. Os ligantes foram caracterizados através de RMN de ^1H e FT-IR, enquanto os complexos foram caracterizados por ESI-MS e FT-IR.

A rota sintética de síntese dos ligantes mostrou-se eficiente para obter ligantes ionofílicos do tipo SNS, com vantagem de ser um processo simples, rápido, sem o uso de substâncias tóxicas e com odor forte de enxofre. Além disso, o rendimento das reações foram entre 80 e 82%. A etapa de síntese do complexo também se mostrou eficaz, sendo feita em uma única etapa usando acetonitrila como solvente. Apesar dos cuidados necessários para que o complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ não entre em contato com o oxigênio quando em solução, após a formação do complexo de interesse é possível trabalhar sem atmosfera inerte.

O complexo Ru(1A) já havia sido avaliado em trabalhos anteriores para a reação de hidrogenação de CO_2 para obter ácido fórmico, então neste trabalho os dois novos complexos foram testados usando a base DBU e como solvente uma mistura de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$ ou líquido iônico derivado do cátion imidazólio. Não houve formação de produto nas reações em líquido iônico com os pré-catalisadores novos. Em solvente orgânico, os rendimentos para estes novos complexos de rutênio foram mais baixos que os reportados para o Ru(1A). Os três complexos foram avaliados para o processo inverso, a desidrogenação de HCOOH , a fim de produzir H_2 a partir do ácido fórmico e assim fechar o ciclo de hidrogenação/desidrogenação. Para estas reações foram usados líquidos iônicos imidazólios como aditivos e os três pré-catalisadores se mostraram eficientes, sendo que com o complexo Ru(1A) se obteve o melhor resultado com TON de 1360.

REFERÊNCIAS

- 1 CRIPPA, M. *et al.* **GHG emissions of all world countries**. Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2023.
- 2 GLOBAL MONITORING LABORATORY (Estados Unidos da América). Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. 2024. Disponível em: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>. Acesso em: 17 jan. 2024.
- 3 BANKAR, B. D. *et al.* Direct hydrogenation of CO₂ to formic acid using Ru supported Co₃O₄ oxide as an efficient heterogeneous catalyst. **Molecular Catalysis**, v. 535, n. 112875, jan. 2023.
- 4 RA, E. C. *et al.* Recycling Carbon Dioxide through Catalytic Hydrogenation: Recent Key Developments and Perspectives. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 19, p. 11318-11345, out. 2020.
- 5 OTTO, A. *et al.* Closing the loop: captured CO₂ as a feedstock in the chemical industry. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 11, p. 3283-3297, 2015.
- 6 PICCIRILLI, L. *et al.* Versatile CO₂ Hydrogenation–Dehydrogenation Catalysis with a Ru–PNP/Ionic Liquid System. **Journal of the American Chemical Society**, v. 145, n. 10, p. 5655-5663, mar. 2023.
- 7 QADIR, M. I.; WEBBER, R.; DUPONT, J. Chapter Five - Transition metal-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide in ionic liquids. In: PÉREZ, P. J. **Advances in Organometallic Chemistry**: Academic Press, v.71, 2019. p.259-274.
- 8 HIETALA, J. *et al.* Formic Acid. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2016. p.1-22.
- 9 WANG, A. *et al.* Reviews on Homogeneous and Heterogeneous Catalysts for Dehydrogenation and Recycling of Formic Acid: Progress and Perspectives. **Energy & Fuels**, v. 37, n. 22, p. 17075-17093, nov. 2023.
- 10 ALSABEH, P. G. *et al.* Ruthenium-Catalyzed Hydrogen Generation from Alcohols and Formic Acid, Including Ru-Pincer-Type Complexes. In: DIXNEUF, P. H. e BRUNEAU, C. 1. ed. **Ruthenium in Catalysis**. Cham: Springer International Publishing, 2014. p.45-79.
- 11 GUO, J. *et al.* Formic Acid as a Potential On-Board Hydrogen Storage Method: Development of Homogeneous Noble Metal Catalysts for Dehydrogenation Reactions. **ChemSusChem**, v. 14, n. 13, p. 2655-2681, jul. 2021.
- 12 FILONENKO, G. A. *et al.* Highly Efficient Reversible Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formates Using a Ruthenium PNP-Pincer Catalyst. **ChemCatChem**, v. 6, n. 6, p. 1526-1530, jun. 2014.

- 13 VERRON, R. *et al.* Base-Free Reversible Hydrogen Storage Using a Tethered π -Coordinated-Phenoxy Ruthenium-Dimer Precatalyst. **ACS Catalysis**, v. 13, n. 9, p. 5787-5794, maio 2023.
- 14 JELETIC, M. S. *et al.* A Cobalt-Based Catalyst for the Hydrogenation of CO₂ under Ambient Conditions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 31, p. 11533-11536, ago. 2013.
- 15 CURLEY, J. B. *et al.* Catalytic Formic Acid Dehydrogenation and CO₂ Hydrogenation Using Iron Pincer Complexes with Isonitrile Ligands. **Organometallics**, v. 37, n. 21, p. 3846-3853, nov. 2018.
- 16 MELLMANN, D. *et al.* Formic acid as a hydrogen storage material – development of homogeneous catalysts for selective hydrogen release. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 14, p. 3954-3988, 2016.
- 17 SPASYUK, D.; SMITH, S.; GUSEV, D. G. Replacing Phosphorus with Sulfur for the Efficient Hydrogenation of Esters. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 9, p. 2538-2542, fev. 2013.
- 18 MATIELLO, G. **Hidrogenação de dióxido de carbono utilizando sistemas catalíticos homogêneos contendo um novo complexo de rutênio com ligante ionofílico sulfurado**. 2022. 189 f. Tese (Doutorado). UFRGS, Porto Alegre, 2022.
- 19 DUPONT, J.; SOUZA, R. F. D.; SUAREZ, P. A. Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3667-3692, 2002.
- 20 CORVO, M. C. *et al.* Solvation of Carbon Dioxide in C₄mim BF₄ and C₄mim PF₆ Ionic Liquids Revealed by High-Pressure NMR Spectroscopy. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 49, p. 13024-13027, 2013.
- 21 WEILHARD, A. *et al.* Selective CO₂ Hydrogenation to Formic Acid with Multifunctional Ionic Liquids. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 3, p. 1628-1634, mar. 2018.
- 22 WEILHARD, A.; ARGENT, S. P.; SANS, V. Efficient carbon dioxide hydrogenation to formic acid with buffering ionic liquids. **Nature Communications**, v. 12, n. 1, p. 231, jan. 2021.
- 23 ZHANG, Z. *et al.* Hydrogenation of Carbon Dioxide is Promoted by a Task-Specific Ionic Liquid. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 6, p. 1127-1129, jan. 2008.
- 24 ZHANG, Z. *et al.* Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid Promoted by a Diamine-Functionalized Ionic Liquid. **ChemSusChem**, v. 2, n. 3, p. 234-238, mar. 2009.
- 25 SCHOLTEN, J. D.; PRECHTL, M. H. G.; DUPONT, J. Decomposition of Formic Acid Catalyzed by a Phosphine-Free Ruthenium Complex in a Task-Specific Ionic Liquid. **ChemCatChem**, v. 2, n. 10, p. 1265-1270, out. 2010.

- ²⁶ LI, X. *et al.* Hydrogen Generation from Formic Acid Decomposition with a Ruthenium Catalyst Promoted by Functionalized Ionic Liquids. **ChemSusChem**, v. 3, n. 1, p. 71-74, 2010.
- ²⁷ BERGER, M. E. M. *et al.* Simple and recyclable ionic liquid based system for the selective decomposition of formic acid to hydrogen and carbon dioxide. **Green Chemistry**, v. 13, n. 6, p. 1411-1415, 2011.
- ²⁸ CASSOL, C. C. *et al.* A Simple and Practical Method for the Preparation and Purity Determination of Halide-Free Imidazolium Ionic Liquids. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 348, n. 1-2, p. 243-248, 2006.
- ²⁹ MATIELLO, G. I. *et al.* Isothiuronium salts as useful and odorless intermediates for the synthesis of thiaalkylimidazolium ionic liquids. **Tetrahedron Letters**, v. 60, n. 11, p. 780-784, mar. 2019.
- ³⁰ MANN, F. G. 107. Hofmann's ethylene bases. Synthesis of $\beta\beta'$ -diaminodiethylamine and of $\beta\beta'$ -diaminodiethylmethylamine. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, n. 0, p. 461-466, 1934.
- ³¹ HALLMAN, P. S.; STEPHENSON, T. A.; WILKINSON, G. Tetrakis(triphenylphosphine)dichlororuthenium(II) and Tris(triphenylphosphine)dichlororuthenium(II). In: **Inorganic Syntheses**. 12. ed. John Wiley & Sons Ltd, 1970. p. 237-240.