

## A INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO NO CÁTION PIRIDÍNICO DE LÍQUIDOS IÔNICOS NA SÍNTESE DO DMC A PARTIR DE CO<sub>2</sub> E METANOL



Michele O. Vieira<sup>1</sup>; Sandra Einloft<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais – PUCRS

mov\_0702@hotmail.com

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
**PGETEMA**  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

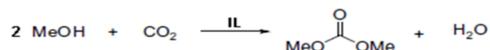
### Introdução

A geração de gases poluentes, provenientes da atividade humana, atinge patamares nunca antes vistos<sup>1-3</sup>. O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) se destaca como um dos principais gases de efeito estufa na atmosfera, sendo assim, o principal responsável para o aquecimento global<sup>1-3</sup>. A concentração de CO<sub>2</sub> apresentou um aumento de 280 ppm na era pré-industrial para uma média global de 404 ppm registrados no início deste ano. Desta forma, tecnologias relacionadas à captura, transformação e armazenamento do CO<sub>2</sub> ganham grande espaço no meio científico<sup>4</sup>.

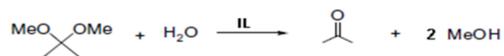
Líquidos Iônicos (LIs) têm sido amplamente promovidos como solventes verdes e atraem atenção para aplicações em vários campos da química<sup>5</sup>. O dimetil carbonato (DMC) é uma alternativa segura, não corrosivo e ambientalmente aceitável para processos de metilação e carbonilação<sup>6</sup>.

Estudos realizados anteriormente<sup>6</sup>, relataram a utilização de líquidos iônicos na síntese de DMC a partir de metanol e CO<sub>2</sub>. Esta rota de síntese é uma alternativa interessante pois utiliza pressões inferiores quando comparadas a outras vias, além da possibilidade de utilização CO<sub>2</sub> vindo de plantas de captura.

Desta forma, os LIs atuam como um catalisador na reação direta (carbonilação oxidativa) com metanol e CO<sub>2</sub>, conforme reação ilustrada abaixo:



É fundamental o uso de um agente secante (DMP) transpor a barreira termodinâmica desfavorável da síntese<sup>6</sup>, conforme mostra reação abaixo:

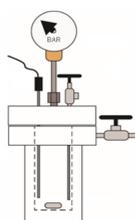


Ele atua reagindo com a água que é formada durante a primeira etapa, eliminando-a e alimentando a reação com metanol.

### Metodologia

A síntese dos líquidos iônicos foi realizada segundo procedimento descrito em literatura<sup>5,7</sup>. A caracterização foi realizada por FTIR e <sup>1</sup>H-RMN.

- [bpy][NTf<sub>2</sub>]
- [epy][NTf<sub>2</sub>]
- [dmbpy][NTf<sub>2</sub>]



- Reator de aço inox de 120 cm<sup>3</sup>;
- Agitação magnética;
- 25 mmol de 2,2-dimetoxipropano
- 250 mmol de metanol;
- 2 mmol de líquido iônico.

#### Condições Reacionais:

Temperatura: 175 °C    Tempo: 24 h    Pressão de CO<sub>2</sub>: 40 bar

Para resultados de conversão e seletividade, foi separado o catalisador do restante dos componentes por pressão reduzida e depois analisado em CG-FID.

### Resultados

Segue a descrição da caracterização dos líquidos iônicos comprovando as devidas estruturas.

**[bpy][Tf<sub>2</sub>N]** - FTIR ν (cm<sup>-1</sup>): 3142-3094 (C-H aromática), 2969 (C-H de CH<sub>2</sub>), 2879 (C-H de CH<sub>3</sub>), 1636 (C=N aromática), 1500-1467 (C=C aromática), 1231 (C-N aromática), 1176 (C-N alifática), 1052 (S=O), 850 (N-S), 786 (C-S), 739-653 (C-F). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 9,11-9,04 [m, 2H]; 8,59 [t, 1H, J = 7,8 Hz]; 8,15 [t, 2H]; 4,59 [t, 2H, J = 7,4 Hz]; 1,89 [m, 2H, J = 9,2 Hz]; 1,35 [dt, 2H]; 0,91 [t, 3H, J = 7,4 Hz].

**[epy][Tf<sub>2</sub>N]** - FTIR ν (cm<sup>-1</sup>): 3159-3122 (C-H aromática), 2989 (C-H de CH<sub>2</sub>), 2890 (C-H de CH<sub>3</sub>), 1630 (C=N aromática), 1575-1468 (C=C aromática), 1225 (C-N aromática), 1177 (C-N alifática), 1050 (S=O), 845 (N-S), 790 (C-S), 740-652 (C-F). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 9,15-9,04 [m, 2H]; 8,63 [t, 1H, J = 7,8 Hz]; 8,30 [t, 2H]; 4,60 [m, 2H, J = 7,3]; 1,51 [t, 6H, J = 7,3 Hz].

**[dmbpy][Tf<sub>2</sub>N]** - FTIR ν (cm<sup>-1</sup>): 3155-3122 (C-H aromática), 2963 (C-H de CH<sub>2</sub>), 2874 (C-H de CH<sub>3</sub>), 1640 (C=N aromática), 1579-1472 (C=C aromática), 1219 (C-N aromática), 1178 (C-N alifática), 1050 (S=O), 839 (N-S), 791 (C-S), 740-652 (C-F). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 9,10-9,05 [m, 2H]; 8,62 [t, 1H, J = 7,8 Hz]; 8,12 [t, 2H]; 4,65 [t, 2H, J = 7,4 Hz]; 1,83 [t, 2H]; 0,97 [s, 9H].

Os três líquidos iônicos de cátion piridínico testados apresentam pouca diferença tanto na conversão de metanol quanto na seletividade para DMC. Podemos verificar, na Tabela 1, que a diminuição da cadeia de C<sub>4</sub> para C<sub>2</sub> (Entradas 1 e 2) há uma melhora nos resultados, isso em função do menor impedimento estereo que a molécula promove.

Tabela 1: Comparação entre diferentes LIs

Entrada	LI	% Conversão	% Seletividade
1	[bpy][NTf <sub>2</sub> ]	7,43	34,54
2	[epy][NTf <sub>2</sub> ]	9,35	38,49
3	[dmbpy][NTf <sub>2</sub> ]	6,78	28,81

Este comportamento também é observado quando se adiciona dois metilenos a cadeia lateral de C<sub>4</sub> (Entradas 1 e 3), desta forma, obtemos uma molécula mais volumosa, aumentando, conseqüentemente, o impedimento estereo.

### Conclusão

Os resultados deste estudo demonstram que os líquidos iônicos testados podem ser utilizados como catalisadores na carbonilação oxidativa do metanol. A diminuição da cadeia lateral do cátion piridínico faz com que aumente 25% a conversão de metanol e 11% a seletividade em DMC, assim como a adição de ramificações, devido ao impedimento estereo, faz com que diminua 9% na conversão de metanol e 16% na seletividade em DMC.

### Referencias

- 1 - EPA – United States Environmental Protection Agency, 2014.
- 2 - HERZOG, H.; SZULCZEWSKI, M.; MACMINN, C.; JUANES, R. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v. 109, p. 5185-5189, 2012.
- 3 - IPCC – INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Special Report. Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation, 2011.
- 4 - SAKAKURA, T.; CHOI, J.; YASUDA, H. Chemical Reviews, v. 107, p. 2365-2387, 2006.
- 5 - SUAREZ, P. A. Z.; EINLOFT, S. M. O.; DULLIUS, J. E. L.; SOUZA, R. F.; DUPONT, J. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie biologique, v. 95, n. 7, p. 1626-1639, 1998.
- 6 - ETA, V.; ARVELA, P. M.; SALMINEN, E.; SALMI, T.; MURZIN, D. Y. Catalysis Letters, v. 141, p. 1254-1261, 2011.
- 7 - EINLOFT, S.. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais). UFRGS. Porto Alegre. 1993. 128p

### Agradecimentos

