

CONVERSÃO DE CO₂ A CARBONATOS CÍCLICOS COM LÍQUIDOS IÔNICOS SUPOSTADOS EM ZEÓLITAS

Aline Scaramuzza Aquino¹; Katia Bernardo-Gusmão¹; Michèle Oberson de Souza¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química - alinescaramuzza@yahoo.com.br

RESUMO

O desenvolvimento de tecnologias para a captura e o armazenamento ou utilização do carbono inclui a separação e a transformação química do CO₂ oriundo da queima de combustíveis fósseis. Visando a redução das emissões deste gás de efeito estufa, tem ganhado importância o uso do CO₂ oriundo de processos de captura, para transformação química em produtos de valor agregado na indústria química. Os líquidos iônicos (LIs) são uma proposta para próxima geração de solventes para separação seletiva de CO₂ e podem ser aplicados simultaneamente em catálise, como por exemplo, o uso de líquidos iônicos na síntese de carbonatos cíclicos. Quando suportados em zeólitas, materiais tradicionalmente adsorventes, os LIs atuam na síntese destes materiais como direcionador de estrutura, bem como catalisador heterogêneo, pois assumem as características do estado sólido. Desta maneira, vantagens associam-se as vantagens intrínsecas dos líquidos iônicos às da catálise heterogênea como a fácil separação entre os substratos e a possibilidade de se trabalhar com o catalisador confinado. O objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar estruturas de LIs suportados em zeólitas e utilizar como catalisadores heterogêneos na síntese do carbonato de propileno através da cicloadição a partir CO₂. Os resultados de conversão em carbonato de propileno atingem 95 % para beta BMI.Cl e de 97 % para beta BMI.BF₄, evidenciando serem favoráveis para esta aplicação.

Palavras-chave: Redução CO₂, Conversão, Zeólita beta, Líquidos Iônicos

1. INTRODUÇÃO

A mitigação dos impactos ambientais causados pelo aumento da concentração de CO₂ atmosférico baseia-se no uso mais eficiente da energia ou na substituição de combustíveis fósseis por fontes renováveis e, ainda, no desenvolvimento de tecnologias para a captura e o armazenamento ou utilização do carbono [IPCC, 2013]. Esta última inclui a separação de CO₂ de correntes gasosas e a transformação química do CO₂,

usando-o como bloco de construção C1 em síntese orgânica.

O CO₂ na indústria química tem grande valia na síntese de produtos bem conhecidos como, por exemplo, os carbonatos orgânicos, que são solventes polares com reduzido impacto ambiental, pois oferecem condições moderadas em reações químicas, atuando como precursores na síntese de policarbonato.

A separação do CO₂ de correntes gasosas ocorre pela absorção seletiva do gás em solventes e, é aplicada em usinas de geração de energia à combustão, separação de

CH₄ extraído de reservas naturais ou em plantas de produção de NH₃. Até o momento, são utilizados em captura, soluções aquosas de alcanolaminas, porém apresentam desvantagens, como custo para regeneração do solvente e degradação por oxidação que geram compostos corrosivos que diminuem a eficácia do processo.

Os líquidos iônicos (LIs) são uma proposta para próxima geração de solventes para separação seletiva de CO₂, pois são compostos nos quais o CO₂ apresenta uma solubilidade preferencial quando comparada com demais misturas gasosas. E ainda, os LIs são compostos não-voláteis, onde o CO₂ pode ser desorvido e o solvente regenerado. Os LIs também possuem vastas aplicações como catalisadores em reações de síntese orgânica, substituindo solventes orgânicos tradicionais, sendo assim, considerados solventes verdes.

Sun et al. [2011] relatam o uso de líquidos iônicos na síntese de carbonatos cíclicos, na qual o LI atua como catalisador. É importante destacar que o líquido iônico pode ser reutilizado nas reações de cicloadição com CO₂, pois o produto é imiscível no LI e, a separação e reuso do LI pode ser feita facilmente, pois é sabido que o CO₂ é significativamente solúvel em LIs. Devido a estas circunstâncias o uso de LIs é bastante atrativo para sínteses de carbonatos cíclicos a

partir do CO₂ e epóxidos [Sun, Fujita e Arai, 2005].

Catalisadores heterogêneos formados por LIs apresentam a combinação das vantagens intrínsecas dos líquidos iônicos associada as vantagens da catálise heterogênea: fácil separação entre substratos, produtos e catalisador e a possibilidade de se trabalhar com o catalisador confinado [Chiaro, 2011].

Do ponto de vista de aplicação industrial, o desenvolvimento de um catalisador simples, estável, e reutilizável para a síntese dos carbonatos cíclicos é sempre atraente, e os LIs podem ser projetados introduzindo certos grupos funcionais em cátions e/ou ânions, e imobilizados podem proporcionar uma ampla aplicação para a indústria química na fixação e conversão de CO₂ [Zhang et al., 2011].

Desta maneira, o principal objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar estruturas de líquidos iônicos suportados em zeólitas, bem como aplicar estes materiais como catalisadores heterogêneos na síntese do carbonato de propileno através de cicloadição a partir CO₂.

2. METODOLOGIA

A síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl) se deu em um balão

de 3 bocas, sob atmosfera de nitrogênio, onde foi adicionada uma mistura de 1-clorobutano e 1-metilimidazol, permanecendo sob refluxo por 24 h, a temperatura de 50-90 °C com agitação magnética constante. Ao final da reação, o excesso do clorobutano foi removido sob pressão reduzida. O produto foi dissolvido em excesso de acetonitrila e então gotejado com auxílio de uma cânula metálica, sobre tolueno seco (razão volumétrica 2:5) para precipitar o sal BMI.Cl. A remoção do tolueno foi feita com seringa para retirada de impurezas dissolvidas e a secagem do sal foi realizada sob vácuo.

Para a síntese do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) foram colocados em um balão Schlenk, sob atmosfera inerte, o respectivo sal de sódio (tetrafluoroborato de sódio – NaBF₄) e o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl) usando acetona seca como solvente. A mistura permaneceu sob agitação durante 24 h à temperatura ambiente. É observada a formação de um precipitado branco (NaCl), sendo o sobrenadante o produto de interesse.

A mistura foi então filtrada em coluna de celite (aproximadamente 4 cm), sob atmosfera inerte e pressão reduzida, sendo arrastada por quantidade suficiente de diclorometano. O solvente é retirado sob pressão reduzida. O esquema da síntese está ilustrado na Figura 1.

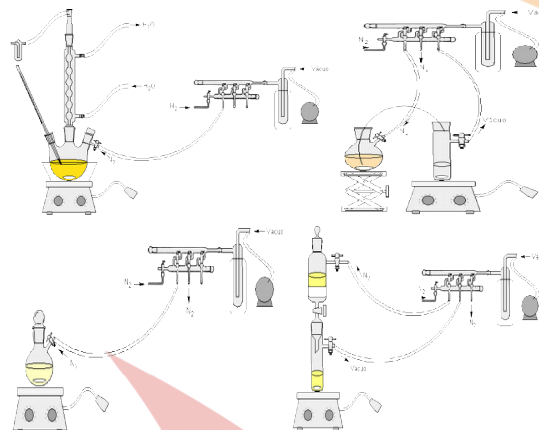


Figura 1: Síntese dos líquidos iônicos.

A zeólita foi preparada utilizando-se 7,23 g de SiO₂ (aerossil 300, Degussa) como fonte de silício, o líquido iônico como direcionador de estrutura, cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl) ou tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) 8,16 g e, 0,58 g de aluminato de sódio (Na₂Al₂O₄) como fonte de alumínio, de modo a obter-se uma relação Si/Al igual a 20, além de 2,44 g de hidróxido de sódio (NaOH) e 116 g de água (H₂O).

A mistura foi colocada em agitação mecânica durante aproximadamente 30 minutos para total homogeneização da solução. Posteriormente o gel formado foi transferido para autoclaves de aço inoxidável, revestidas internamente com teflon (Figura 2), que foram mantidas sob aquecimento a 180 °C e agitação durante sete dias. Ao término da reação o sólido foi lavado com água e acetona, filtrado e seco em estufa a 105 °C por 6 h.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO



Figura 2. Autoclaves de aço inoxidável revestidas com teflon e a estufa com agitação.

A caracterização da zeólita foi realizada por Difração de Raios-X, em difratômetro marca Siemens D500 com radiação Cu Ka, $1\frac{1}{4}$ 1.54056 Å, bem como, a determinação da área específica da superfície e do volume de poros medidos pela técnica de Adsorção de Nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ em aparelho Micromeritics Instrument Corporation, TriStar II 3020 V1.03. A presença do LI foi verificada por análise termogravimétrica (TGA), em aparelho TA Instruments Q50, de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados quanto à caracterização dos líquidos iônicos sintetizados são

expressos pela Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear:

BMI.Cl: RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) δ ppm 0,89 (t, J = 7,4 Hz, 3H); 1,22-1,35 (m, 2H); 1,82 (qp, J = 7,4 Hz, 2H); 3,86 (s, 3H); 4,17 (t, J = 7,2 Hz, 2H); 7,40 (d, J = 2,0 Hz, 1H); 7,45 (d, J = 2,0, 1H, H4) 10,54 (s, 1H).

BMI.BF₄: RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) δ ppm 1,00 (t, J = 7,3 Hz, 3H); 1,36 (d, 2H); 1,95-1,76 (q, J = 14,9; 7,5 Hz, 2H); 3,94 (s, 3H); 4,26 (t, J = 7,2 Hz, 2H); 7,79 (d, J = 1,6 Hz, 1H); 7,85 (d, J = 1,7, 1H, H4) 9,17 (s, 1H).

As atribuições foram: triplete refere-se à CH₃ da extremidade da cadeia de carbono possuindo dois vizinhos H; multiplete atribuído à segunda CH₂ é uma butila com um intervalo de sinal, uma vez que tem 4H vizinhos que não são simétricos; duplo-triplete corresponde a H do CH₂ do metileno acoplado à extremidade do butil que tem 5H vizinhos; singlete atribuído à CH₃ ligado ao N do grupo imidazol; tripleto correspondente ao primeiro grupo CH₂ da butila; o seguinte pertence aos hidrogênios do anel aromático do grupo imidazol, a estes são atribuídos valores de constante de acoplamento, pois são vizinhos um do outro, em formato duplete; singlete refere-se ao H que esta entre heteroátomos do grupo imidazol, não mostrando hidrogênios vizinhos.

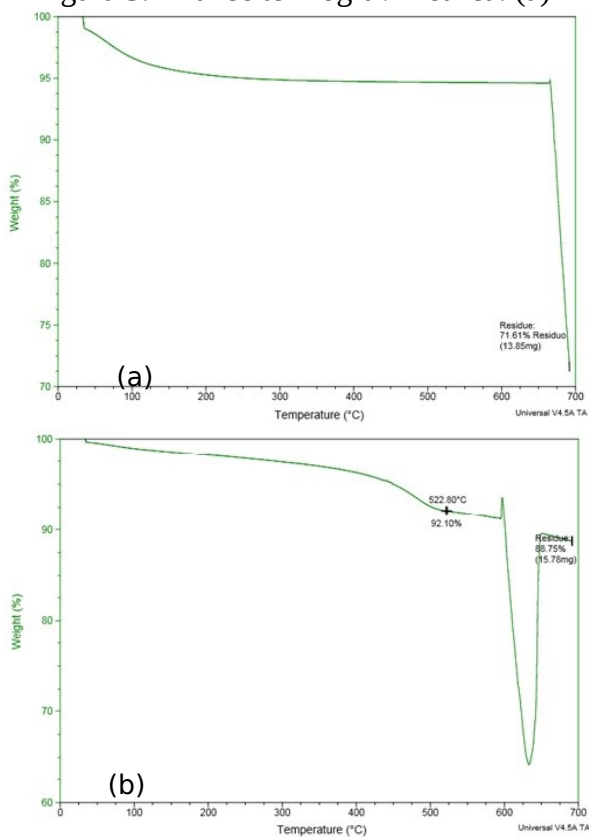
www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

A Figura 3 mostra as análises térmicas dos LIs puros que foram realizadas por termogravimetria, na qual se pode observar as temperaturas de degradação ou a estabilidade térmica dos LIs, pois quando suportados em materiais inorgânicos, estes valores tendem a ser maiores.

Figura 3: Análise termogravimétrica: (a)



zeólita pura; (b) zeólita com BMI.Cl.

O suporte não mostrou nenhum evento de degradação até 700 °C. Quando os LIs foram suportados na zeólita, apenas uma etapa de degradação foi observada em cerca de 500 °C, evidenciando uma elevação na temperatura de degradação quando comparado com LIs puros (250-300 °C).

A fim de verificar a estrutura dos sólidos e observar se a inclusão dos líquidos iônicos na zeólita foi eficiente como um direcionador de estrutura na síntese ou se causou alguma modificação na cristalinidade, se fez análise de difração de raios-X que se encontra ilustrada na Figura 4.

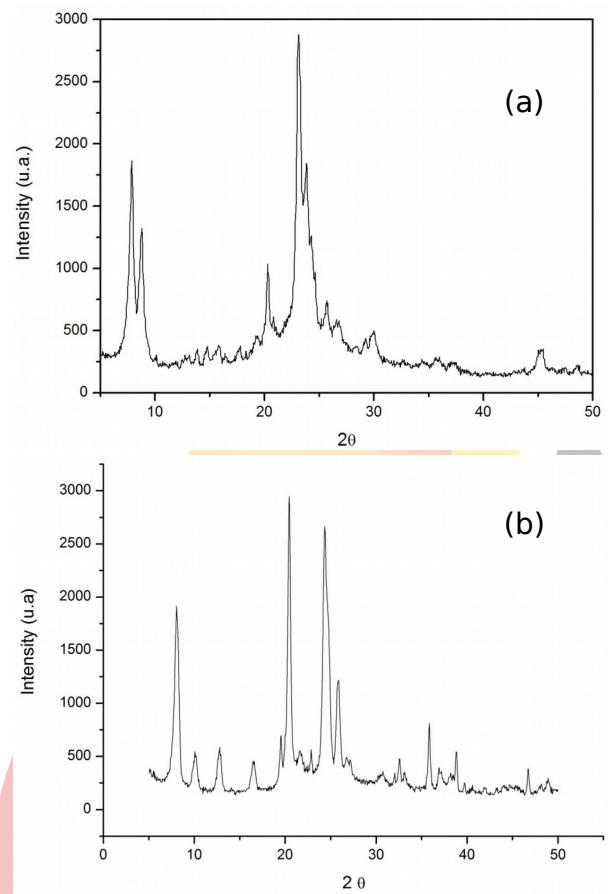


Figura 4: Difratogramas da zeólita beta: (a) BMI.Cl; (b) BMI.BF₄.

Nos difratogramas expostos na Figura 4 se nota que ao se utilizar BMI.Cl como direcionador de estrutura na síntese da zeólita beta o resultado é uma cristalinidade similar ao padrão IZA desta morfologia, com os

sinais característicos da zeólita beta em 7,78°; 8,88° e 23,08°, referentes aos planos (101), (102) e (302), respectivamente. Entretanto, quando se utilizou BMI.BF₄ foi percebida uma modificação na proporção dos polimorfos da zeólita beta, onde há uma redução significativa do polimorfo B, pela diminuição do sinal em 8,88 °, há também um aumento da fase quartzo em 20 °. Mesmo assim, manteve sua cristalinidade original e pode ser empregada nos testes catalíticos.

Outra caracterização realizada foi em relação às propriedades físicas dos materiais, como área superficial específica e volume de poros, estas analisadas via adsorção de Nitrogênio a -196 °C (método BET). A Figura 5 mostra as isotermas de adsorção para as amostras de zeólitas beta sintetizadas com BMI.Cl e BMI.BF₄.

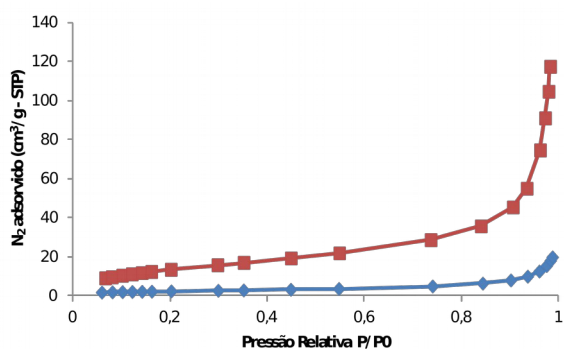


Figura 5: Isotermas de Adsorção de N₂ e propriedades físicas: ■ BMI.BF₄ ♦ BMI.Cl.

Com base nas imagens acima se conclui que são isotermas do *tipo II*, pois apresentam condensação capilar e a partir do ponto de

inflexão da curva a adsorção se dá em camadas múltiplas. Observa-se também que a zeólita com BMI.BF₄ adsorve mais Nitrogênio, atribuído ao fato de apresentar uma área superficial específica e volume de poros maiores (Tabela 1), e que estes poros são maiores que os da zeólita com BMI.Cl, pois no final da curva há um aumento significativo do consumo de N₂.

Tabela 1: Propriedades físicas.

Amostras	Beta BMI.Cl	Beta BMI.BF ₄
Área Superficial (m ² /g)	8,46	52,09
Volume do poro (cm ³ /g)	0,03	0,16
Tamanho do poro (nm)	13,12	12,41

As reações de cicloadição tiveram testadas as condições de temperatura, pressão de CO₂ e tempo. Também foi testado o efeito do ânion do LI suportado, BMI.Cl e BMI.BF₄, clorado e fluorado, na atividade catalítica. As Tabelas 2 e 3, a seguir, resumem os resultados obtidos até o presente momento.

Os dados das reações realizadas até o momento com LI BMI.Cl (Tabela 2) suportado em zeólita beta mostram que a baixas pressões (até 10 bar), a conversão de epóxido de propileno chega aos 42 %, porém com o aumento somente da temperatura, a conversão cai para 24 %. No entanto, com o aumento da temperatura e da pressão simultaneamente, há um incremento atingindo

97 %. A variação do tempo mostra que a conversão diminui com o aumento do tempo.

Tabela 2: Resultados de conversão de epóxido de propileno empregando beta BMI.Cl.

Entrada	T (°C)	t (h)	P CO ₂ (bar)	Conv. (%)
1	110	4	10	27
2	110	6	10	21
3	110	8	10	43
4	130	4	10	33
5	130	6	10	35
6	130	8	10	24
7	150	4	10	36
8	150	6	10	15
9	110	4	30	33
10	110	6	30	18
11	130	4	30	97
12	130	6	30	11
13	150	4	30	19

Para incrementos da temperatura, com testes a 110, 130 e 150 °C a 10 bar e 4 h, entradas 1, 4 e 7 (Tabela 2), respectivamente, mostraram resultados em que aumenta a conversão de de epóxido de propileno. Pois com elevações de 20 °C, entre a temperatura inicial e final, aumentou o percentual de conversão de 27 a 36 %.

Entretanto, nos ensaios realizados a 10 bar e 6 h nas mesmas temperaturas, entradas de 2, 5 e 8 (Tabela 2), respectivamente, se encontrou que nas entradas 2 e 5, a conversão aumenta em 24 %, mas a 150 °C (entrada 8 - Tabela 2), a conversão diminuiu, pois neste caso o aumento da temperatura foi prejudicial para a formação de carbonato de propileno.

Não obstante, ao aumentar a temperatura e a pressão simultaneamente (entrada 11), se atinge um percentual de conversão de 97 %.

Os resultados de conversão para beta BMI.BF₄ (Tabela 3) mostram que o aumento da temperatura beneficia muito a conversão, pois da entrada 1 para entrada 5, ambas a 10 bar, a conversão foi de 10 % para 95 %.

Tabela 3: Resultados de conversão de epóxido de propileno empregando beta BMI.BF₄.

Entrada	T (°C)	t (h)	P CO ₂ (bar)	Conv. (%)
1	110	4	10	15
2	110	6	10	3,2
3	110	4	30	26
4	110	6	30	23
5	130	4	10	95
6	130	6	10	27
7	130	4	30	3,1
8	130	6	30	10
9	150	4	10	12
10	150	6	10	14

Já o aumento na pressão de 10 para 30 bar, nas entradas 1 para 3, também foi favorável, na temperatura de 110 °C, porém a 130 °C não se repetiu este comportamento.

Com relação ao efeito dos ânions [Cl]⁻ e [BF₄]⁻ dos líquidos iônicos suportados na zeólita beta, se obteve 97 % de conversão para o LI com ânion [Cl]⁻ (entrada 11), e com LI ânion [BF₄]⁻ (entrada 15 - Tabela 3), 95 %. De um modo geral, as conversões foram melhores para BMI.Cl. Este comportamento é

provavelmente devido ao seu forte caráter nucleofílico.

Estes resultados demonstram que a atividade catalítica dos LIs está fortemente influenciada pela natureza do ânion, dada a baixa atividade para $[BF_4]^-$, a qual pode estar diretamente relacionada com o volume estrutural e sua baixa nucleofilicidade. Trabalhos anteriores indicam que os melhores LIs para captura de CO_2 não são necessariamente os melhores catalisadores para a transformação de CO_2 .

A principal vantagem de usar LIs suportados em zeólitas como catalisador está no uso de pequena quantidade de LI e elevado rendimento em carbonato de propileno. LIs suportados têm vantagem em catálise heterogênea, porque o produto PC (carbonato de propileno) é removido facilmente do catalisador no final da reação, e o LI pode ser reutilizado.

4. CONCLUSÕES

Baseando-se nos resultados obtidos, se observa que a imobilização dos líquidos iônicos é uma técnica vantajosa que reduz os custos no uso dos líquidos iônicos, já que se pode usar em uma menor quantidade. Outra vantagem de usar produtos imobilizados é a fácil separação do produto do catalisador, e a possibilidade de uma maior reutilização.

Quando estes materiais se aplicam como adsorventes para a captura de CO_2 mostram uma boa capacidade de adsorção e quando se usam como catalisadores em reações de cicloadição com CO_2 , também se comportam de maneira favorável, posto que mostraram conversões acima de 95 % de carbonato de propileno.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimento ao apoio financeiro de Braskem e Petrobras S.A.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

IPCC, PAINEL INTERGOVERNAMENTAL SOBRE MUDANÇA DO CLIMA. Mudança do Clima 2013 a Base das Ciências Físicas: Sumário para os Formuladores de Políticas – Contribuição do Grupo de Trabalho I. *4º Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima*. Suíça, 25 p., 2013.

SUN, J.; LIU, R.; FUJITA, S.; ARAI, M. *Ionic Liquids in Green Carbonate Synthesis*. T. Handy Editor. Ionic Liquids – classes and properties. 1ra ed. Intech Open Access Publisher-Scott, Rijeka p. 273-310, 2011.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

SUN, J.; FUJITA, S.; ARAI, M. *Development in the green synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using ionic liquids.*

Journal of Organometallic Chemistry. v. 690, p. 3490-3497, 2005.

CHIARO, S.S.X. *Atividade hidrogenante de Pd, Pt e Rh em catalisadores contendo líquido iônico imobilizado.* 2011, 275 p. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós Graduação em Química. Porto Alegre-RS.

ZHANG, J.; SUN, J.; ZHANG, X.; ZHAO, Y.; ZHANG, S. *The recent development of CO₂ fixation and conversion by ionic liquid.* Greenhouse Gases Science and Technology v. 2, p. 142-159, 2011.



www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br