Síntese e reatividade de sílicas mesoporosas preparadas com diferentes cátions orgânicos frente a reações de conversão do CO2

Andressa Vieira Hilário1, Francine Bertella1, Vicente Pereira Matos1, Christian Wittee Lopes1*ǂ*, Marcelo Mignoni2 e Katia Bernardo-Gusmão1

1Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500. Bairro Agronomia, Porto Alegre-RS, Brasil. 2Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Campus de Erechim – Av. Sete de Setembro, 1621, Bairro Fátima, Erechim-RS, Brasil. ǂDepartamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 81531-990, Curitiba-PR, Brasil.

\*andressavh1@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – Neste trabalho, quatro sílicas mesoporosas foram sintetizadas utilizando dois sais orgânicos dicatiônicos do tipo amônio e imidazólio contendo grupos bifenil, os quais, a nosso conhecimento, nunca haviam sido utilizados na síntese de materiais mesoporosos ordenados. As técnicas de caracterização utilizadas confirmaram o sucesso das sínteses. Os materiais preparados foram utilizados em sua forma não calcinada como catalisadores da reação de cicloadição de CO2 em epóxidos para formação de carbonatos cíclicos. Os materiais foram ativos na conversão de CO2 e óxido de propileno, com seletividades superiores a 50% para o produto de interesse (carbonato de propileno).

*Palavras-chave:* cátions amônio, cátions imidazólio, sílicas mesoporosas, cicloadição de CO2, carbonatos cíclicos.

ABSTRACT - In this work, four mesoporous silicas were synthesized using two dicationic organic salts of the ammonium and imidazolium type containing biphenyl groups, which, to our knowledge, had never been used in the synthesis of ordered mesoporous materials. The characterization techniques employed confirmed the success of the syntheses. The prepared materials were used in their non-calcined form as catalysts for the cycloaddition reaction of CO2 with epoxides to form cyclic carbonates. The materials exhibited activity in the conversion of CO2 and propylene oxide, with selectivities greater than 50% for the desired product (propylene carbonate).

*Keywords: Ammonium cations, imidazolium cations, mesoporous silica, CO2 cycloaddition, cyclic carbonates.*

## Introdução

Sílicas mesoporosas com estruturas porosas bem definidas e áreas específicas elevadas têm mostrado grande potencial em uma ampla gama de aplicações, incluindo catálise, adsorção e liberação de medicamentos. A síntese controlada de materiais mesoporosos ordenados tem sido objeto de intensa pesquisa, visando adequar suas propriedades para aplicações específicas. Sais orgânicos contendo cátions amônio e imidazólio são utilizados como *templates*/direcionadores de estrutura na síntese de sílicas mesoporosas. Ao selecionar cuidadosamente o cátion orgânico e ajustar as condições de síntese, é possível controlar o tamanho dos poros, a área específica e a estrutura porosa do material resultante (1).

Uma aplicação promissora das sílicas mesoporosas sintetizadas utilizando cátions orgânicos é na reação de cicloadição do dióxido de carbono (CO2) com epóxidos para produzir carbonatos cíclicos. Essa reação é ecologicamente amigável e tem recebido grande atenção como um método potencial para a captura e utilização do CO2 (2). Assim, o objetivo geral deste trabalho foi sintetizar materiais mesoporosos a base de sílica utilizando dois novos cátions orgânicos: o cloreto de 1,1’-([1,1’-bifenil]-4,4’-diil*bis*(metileno))*bis*(3-metilimidazólio) (**LI1**) e o cloreto de N-N’([1,1’-bifenil]-4,4’-diil*bis*(metileno))*bis*(N,N-dietiletanamínio) (**LI2**) e testar estes materiais em reações de fixação química do CO2 em óxido de propileno para produzir carbonato de propileno como produto.

## Experimental

Para a síntese do **LI1** foi utilizado metilimidazol (2 mol) e 4,4'bis-(clorometil)-1,1'-bifenil (1 mol). Estes foram misturados em um balão Schlenk com 50 mL de acetonitrila e aquecido a 90 °C sob refluxo com agitação magnética em atmosfera de Ar por 24h. O mesmo procedimento foi adotado para a síntese do **LI2**. A única alteração feita foi a troca do metilimidazol por trietilamina (2 mol). Posteriormente, ambos os sólidos resultantes foram lavados 2x com 100 mL de acetona, secos sob vácuo até massa constante e armazenados sob argônio.

As sílicas mesoporosas foram sintetizadas de acordo com a metodologia descrita por Kumar et al. (3).

Os sais catiônicos foram caracterizados por RMN de 1H e 13C. As sílicas obtidas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), análise textural de adsorção/dessorção de nitrogênio (N2), análise termogravimétrica (ATG) e análise elementar (CHN).

As reações catalíticas foram realizadas utilizando 0,57% mol (em base a óxido de propileno) considerando apenas a fase ativa dos materiais sintetizados (**LI1** ou **LI2**). O catalisador pesado foi transferido para um reator Parr modelo 4842 com capacidade de 100 mL. Em seguida foram adicionados 5 mL de óxido de propileno (1,2-epoxipropano, Aldrich). O reator foi pressurizado com CO2 até 20 bar de pressão e, posteriormente, aquecido até a temperatura atingir 100 °C. A reação ficou sob agitação mecânica a 500 rpm por 24 h e então, o sistema foi resfriado e posteriormente despressurizado. A sílica foi separada do meio reacional por filtração simples e o catalisador foi lavado com acetona. O líquido filtrado foi recolhido e a acetona foi evaporada a pressão reduzida, obtendo-se a massa final de produto, a qual foi utilizada para calcular o rendimento. A seletividade a carbonato de propileno foi calculada por cromatografia gasosa utilizando acetofenona como padrão interno e acetonitrila como solvente.

## Resultados e Discussão

Os sólidos obtidos com diferentes cátions foram submetidos a análise de difração de raios X (**Figura 1a**).

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

**Figura 1.** (a) Difratogramas de raios X (b) isotermas de adsorção/dessorção de N2 das sílicas sintetizadas.

Observando a **Figura 1a** é possível verificar que os materiais exibiram um padrão de difração característico dos materiais da família M41S, com a principal reflexão posicionada entre 3-5° (2, sendo esta característica do plano hkl (100) (4). Ainda, é possível verificar que as sílicas obtidas com o sal catiônico de amônio (**LI2**) apresentaram poros maiores que as obtidas com cátions imidazólio (**LI1**) devido ao maior tamanho da molécula do primeiro.

As isotermas obtidas através da adsorção/dessorção de N2 (**Figura 1b**) podem ser classificadas como do tipo II, característica de sólidos não porosos ou pouco porosos (5). Isso se deve à presença dos cátions orgânicos dentro dos poros das sílicas sintetizadas, sendo que, os cátions formam micelas densas que dificultam a difusão do N2 pela estrutura do material. Como consequência, todas as sílicas apresentaram um baixo valor de área específica (3-8 m2/g e volume total de poro (~0,01 cm3/g).

A **Tabela 1** apresenta os resultados em termos de rendimento (%) e seletividade a carbonato de propileno (%) para as reações de fixação química do CO2. Todos os catalisadores apresentaram seletividades a carbonato de propileno superiores a 50%, entretanto, diferentes seletividades foram obtidas dependendo da sílica mesoporosa (SM1 ou SM2) e do sal utilizado (**LI1** ou **LI2**), o que indica que a interação SM-LI pode desempenhar um papel na formação do produto desejado.

**Tabela 1.** Rendimento (R) e seletividade (S) a carbonato de propileno das reações de fixação química do CO2 utilizando as sílicas preparadas com cátions amônio e imidazólio.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Amostra** | **R (%)** | **S (%)** |
| SM1-LI1 | 12 | 70 |
| SM1-LI2 | 12 | 52 |
| SM2-LI1 | 13 | 61 |
| SM2-LI2 | 8 | 73 |

Na Tabela 1 também estão apresentados os dados de rendimento, os quais foram baixos (entre 8 e 13%) para todos os catalisadores. Está reportado na literatura que o mecanismo de reação ocorre, normalmente, através de um par ácido-base de Lewis, no qual o ácido de Lewis se coordena ao oxigênio do epóxido, ativando-o, enquanto a base de Lewis realiza o ataque nucleofílico, abrindo o anel. Posteriormente, há a inserção do CO2, gerando o carbonato cíclico. Neste caso, os grupos OH presentes na superfície da sílica mesoporosa podem estar atuando na ativação do epóxido, como reportado para outros sistemas (6).

## Conclusões

As sílicas mesoporosas sintetizadas com os sais catiônicos **LI1** e **LI2** apresentaram seletividades a carbonato de propileno superiores a 50% na fixação química de CO2 em óxido de propileno. Entretanto, baixos valores de rendimento foram obtidos, o que poderia ser otimizado através do uso de um cocatalisador, como ZnBr2, por exemplo. Como perspectiva deste trabalho será realizada a otimização das condições das reações de cicloadição de CO2.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH 50.1 (PPGQ/UFRGS) e à Agência Nacional do Petróleo (ANP). Ao CNPq, a CAPES e a FAPERGS (Número 22/2551-0000838-0).

## Referências

1. A.J. Schwanke *et al*., *Materiais mesoporosos: um caminho acessível*, Editora da UFRN, Natal, 2016.
2. P. P. Pescarmona, *Cur. Opin. Green Sustain. Chem.* **2021,**29, 100457.

D. Kumar *et al*., *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, 187–188, 109–116.

1. M. Fathy, H. Selim, A.E.L. Shahawy, *RSC Adv*. **2020**, 10, 23417-23430.
2. M. Thommes *et al*., *Pure Appl. Chem*. **2015**, 87, 9-10, 2015, 1051-1069.
3. Wei-Li Dai *et al., Catal Lett.* **2010**, 137, 74–80.