

APLICAÇÕES CATALÍTICAS DE MOFs DE Zr, Al, Ni, Co e Cu: CICLOADIÇÃO DE CO₂ E SÍNTESE DE GLICÓIS

B. M. MENDES, L.V. LIMA, L.F.F. JESUS, C.R.M. PUPIN

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química, Departamento
de Química Geral e Inorgânica
E-mail para contato: luizlffj18@gmail.com

RESUMO – Como alternativa ao alto gasto energético da síntese industrial de glicóis, este trabalho visa modificar a reação clássica de síntese, por um método no qual o epóxido é transformado em carbonato via cicloadição de CO₂ e, este último, etoxilado ao glicol correspondente. Assim, insere-se o objetivo central desse trabalho, que se baseia no estudo de *Metal Organic Frameworks* (MOFs) como catalisadores dessas reações. Estes compostos organometálicos porosos e com cavidades tem apresentado alta seletividade pela molécula de CO₂. A MOF NH₂-UiO-66 foi sintetizada e caracterizadas através de técnicas como Difração de Raios-X e Espectroscopia no Infravermelho e, em seguida, utilizada nas reações. Com o sucesso na rota sintética, o passo seguinte fundamentou-se nas reações de cicloadição de CO₂ em determinadas condições reacionais (por exemplo, na presença ou não de solvente). O produto obtido foi analisado para indicar a presença de carbonato, através da técnica Cromatografia Gasosa (GC) com uso de curva de calibração. Neste quesito, a etapa seguinte baseia-se nos testes destes carbonatos para a síntese dos glicóis catalisada pelas MOFs. Com o intuito de estudo das propriedades catalíticas nessas reações, buscou-se a síntese de novas MOFs utilizando os metais níquel, cobalto e cobre com ligante 3-amino-1,2,4-triazol, os produtos obtidos serão caracterizados e, aqueles que obtiveram características de MOF, prosseguirão para as mesmas reações citadas. Também estão sendo estudadas as propriedades catalíticas das MOFs da família CAU-10 (Al) e as MOFs 801 e 802 (Zr), sendo que todas já foram corretamente caracterizadas e os estudos catalíticos estão em fase de finalização.

1. INTRODUÇÃO

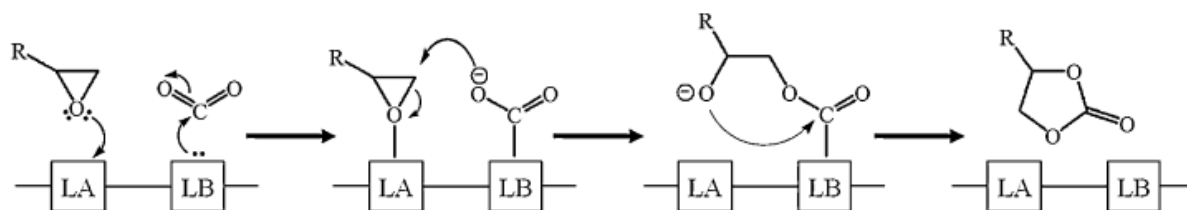
A combustão de combustíveis fósseis empregados em setores da indústria de energia e transporte é a principal fonte de emissão de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera (Zalomaeva *et al.*, 2013). Por ser um gás do efeito estufa, um dos causadores do aquecimento global, o interesse em explorá-lo, especificamente, para a produção de carbonatos cíclicos, vem crescendo nos últimos anos, isso porque os carbonatos apresentam-se como substitutos promissores dos óxidos nas reações de síntese de policarbonatos e glicóis (Zalomaeva *et al.*, 2013; Beyzavi *et al.*, 2015). Essa reação específica pode ser promovida via cicloadição de CO₂ a óxidos de hidrocarbonetos caracterizados por um grupo funcional epóxido (Zalomaeva *et al.*, 2013; Beyzavi *et al.*, 2015; Zhu *et al.*, 2013).

Constituindo-se como a forma mais oxidada do carbono, o CO₂ apresenta natureza inerte, dessa forma, a síntese de carbonatos cíclicos via cicloadição necessita do uso de catalisadores (Zalomaeva *et al.*, 2013; Beyzavi *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2013). De modo a evitar o inconveniente da separação dos catalisadores homogêneos convencionais, diversos catalisadores heterogêneos têm sido investigados, dentre eles, os materiais que compõem a classe das *Metal-Organic Frameworks (MOFs)* (Zalomaeva *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2013). Tratam-se de polímeros de coordenação 3D com estrutura aberta contendo cavidades potencialmente vazias, formados por interações covalentes entre íons ou clusters metálicos (*secondary building units, SBUs*) e ligantes orgânicos multidentados (O'Keeffe *et al.*; Frem, 2010).

Algumas das propriedades que distinguem as MOFs das outras classes de materiais porosos como as zeólitas, sílicas mesoporosas e carbonos porosos são: a elevada área superficial podendo chegar até 10.000 m²/g (!), a ordenação de suas estruturas, a dimensão nanométrica dos poros, a boa estabilidade térmica (400-500 °C), os altos valores de volumes de poros que podem ser alcançados, mais do que 50% do volume do cristal (Kuppler *et al.*, 2009; Furukawa, H. *et al.*, 2013).

Muito importante na escolha da MOF é verificar a presença de sítios ácidos ou básicos na estrutura (Beyzavi *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2013). Em seus trabalhos, J. Kim *et al.* (2013) revelou que as MOFs que possuem somente sítios catalíticos ácido ou básico apresentam baixo desempenho na reação de cicloadição de CO₂ a um epóxido, em comparação com aqueles que possuem ambos os sítios. Na Figura 1 está representado um dos mecanismos propostos da reação de cicloadição, sendo possível observar que a presença de ambos os sítios catalíticos promove a ativação do epóxido e do CO₂ formando um intermediário que facilita a reação intramolecular (Kim *et al.*, 2013).

Figura 1 – Mecanismo para a reação de cicloadição de CO₂ a um epóxido.



LA: sítio ácido de Lewis, LB: sítio básico de Lewis

Analisando-se as características das MOFs que poderiam conduzir a bons resultados para a reação de cicloadição de CO₂ ao óxido de propileno, optou-se pela MOF de fórmula **NH₂-UiO-66**, por apresentar sítios catalíticos ácidos e básicos adjacentes e revelar altas afinidade e seletividade (quase 100%) por CO₂ em condições de reação moderadas (2 Mpa, 373 K), além de apresentar excelente seletividade a carbonatos (próxima a 100%);

Diante do sucesso da cicloadição, definiu-se como objetivo final do projeto a produção de glicóis a partir de uma rota ambientalmente viável. Industrialmente, os glicóis são obtidos pela hidrólise de óxidos em meio ácido, um processo que demanda um alto gasto energético e uso excessivo de água. Dessa forma, propôs-se substituir o óxido pelo carbonato resultante da

cicloadição, em uma reação catalisada pelos MOFs; neste caso, a razão água:carbonato seria menor que 2, diferente da razão água:óxido que é em torno de 25 (Martins *et al.*, 2015).

Além da MOF **NH₂-UiO-66**, também estão sendo estudadas as MOFs da família **CAU-10** baseadas no metal alumínio, que possuem uma grande flexibilidade em suas estruturas, permitindo a adsorção de CO₂ e também as MOFs de Zr **801** e **802** que possuem um diâmetro de poro maior que da ligação do CO₂ e devido ao bom desempenho das MOFs de Zr na reação de interesse. As MOFs citadas já foram sintetizadas e caracterizadas corretamente e estão em fase final dos estudos catalíticos. Também estão em estudos MOFs de Co, Zn e Ni com o ligante 3-amino- 1,2,4-triazol, que quando corretamente sintetizadas e caracterizadas, irão ser usadas como catalisadores das reações indicadas neste trabalho.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Síntese e Caracterização da MOF

As rotas sintéticas e caracterizações de cada uma das MOFs estudadas no presente trabalho são encontradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Tipos de síntese e caracterizações feita para a MOFs estudada.

MOF	Rota sintética	Caracterização
NH ₂ -UiO-66	Sistema de aquecimento em banho-maria com agitação magnética: em um recipiente de Teflon foram adicionados 1mmol de tetracloreto de zircônio (ZrCl ₄), 1 mmol de ácido 2-aminotereftálico (H ₂ NC ₆ H ₃ -1,4-(CO ₂ H) ₂) e 3 mL de dimetilformamida (DMF). O sistema foi aquecido durante 24 horas a 100°C e resfriado até temperatura ambiente em um período de 24 horas em forno solvotérmico. Ao final, o precipitado foi filtrado em pressão reduzida e lavado três vezes com DMF e metanol (CH ₃ OH). A MOF foi ativada em estufa a vácuo em 150 °C durante 24 horas	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho; Difração de raios-X;

2.2 Cicloadição de CO₂

As reações de cicloadição de CO₂ foram conduzidas em reatores de autoclave de aço inoxidável de 100 mL, conforme ilustrado na Figura 2. Uma mistura de 18 mmol de óxido de propileno e 50 mg da MOF foi agitada no interior do reator durante 24 horas, tanto na presença quanto na ausência do solvente clorobenzeno, e submetida a diferentes temperaturas. A pressão máxima atingida pelos reatores era em torno de 9 atm. Ao término da reação o reator foi despressurizado lentamente. O sistema foi centrifugado para a recuperação do catalisador e sobrenadante analisado por Cromatografia Gasosa.

Figura 2 – Reatores e montagem geral dos experimentos de catálise, sob temperatura ambiente.



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

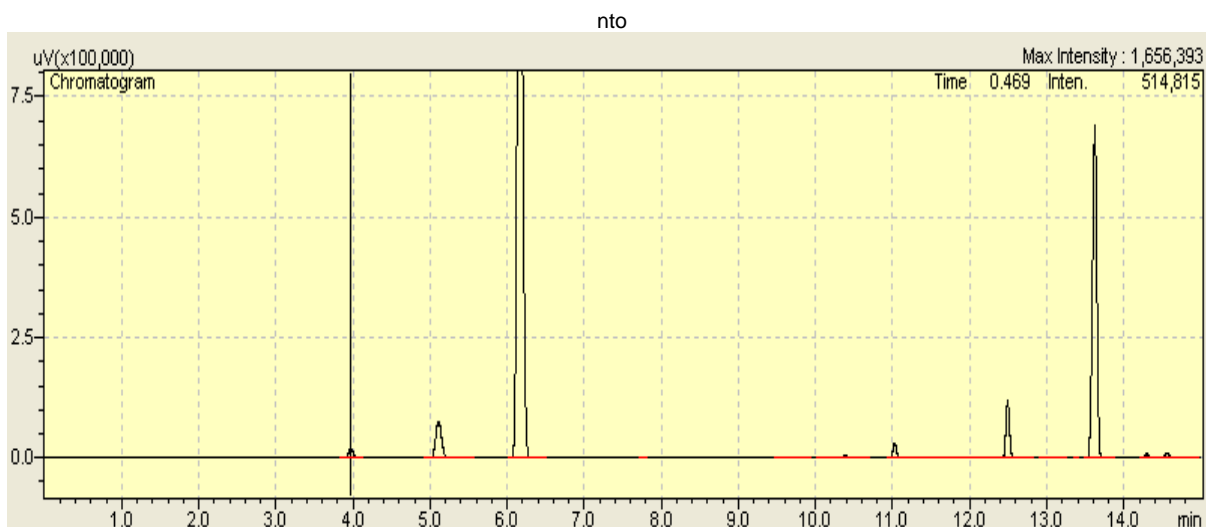
A abordagem experimental referente à síntese e caracterização da MOF foi bem sucedida e permitiu o prosseguimento do projeto. Para que a análise cromatográfica dos produtos das reações de cicloadição de CO_2 pudesse ser realizada, inicialmente obtiveram-se os cromatogramas dos padrões do óxido de propileno, cujo tempo de retenção estava entre 5 e 6 minutos, e do carbonato de propileno, com tempo de retenção entre 13 e 14 minutos.

A utilização da MOF $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ como catalisador das reações de cicloadição com óxido de propileno mostrou-se ser um sucesso. As reações foram processadas na temperatura de 80°C . Os cromatogramas obtidos para as amostras resultantes da reação processada na presença de 20 mL de clorobenzeno, com tempo de retenção entre 12 e 13 minutos, e na ausência do mesmo, estão representados das Figuras 3 e 4, respectivamente.

Figura 3 – Cromatograma da amostra resultante da reação de cicloadição de CO_2 ao óxido de propileno, na presença de clorobenzeno e catalisada pela MOF $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$.



Figura 4 - Cromatograma da amostra resultante da reação de cicloadição de CO_2 ao óxido de propileno, catalisada pela MOF $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$.



Qualitativamente, verificou-se a presença do carbonato de propileno nas duas amostras por meio do sinal emitido entre 13 e 14 minutos, presente nas Figuras 3 e 4. A amostra resultante da reação processada na ausência de clorobenzeno foi diluída em diclorometano (cerca de 3 mL) para facilitar a análise cromatográfica, como evidenciado pelo sinal emitido entre 6 e 7 minutos, o tempo de retenção desse composto. O tamanho dos sinais está relacionado à concentração do carbonato de propileno em cada amostra, a qual, por sua vez, está associada ao volume de solvente utilizado.

4. CONCLUSÃO

Portanto, é possível aferir que o uso da MOF (Zr)- NH₂-UiO-66, quando analisada qualitativamente na reação catalítica de cicloadição de CO₂ nas condições relatadas, mostrou resultados animadores. Apresentando-se como uma proposta viável, econômica e ambientalmente promissora para a utilização do CO₂ produzido em procedimentos industriais.

Pretende-se posteriormente quantificar essas amostras para a determinação das concentrações obtidas e realizar os mesmos testes com óxido de estireno. Além disso, testar o uso do carbonato junto a MOF para síntese de glicóis. Com bons resultados, serão buscadas adaptações para uso desse material em maior escala.

5. REFERÊNCIAS

- VEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F. de; GIMENES, M. L.; SILVA, M. G. C. da. Removal of nickel on Bofe bentonite calcined clay in porous bed. *J. Hazard. Mater.*, v. 175, p. 109-118, 2010.
- BEYZAVI, M. H. et al. Metal-organic framework-based catalysts: Chemical fixation of CO₂ with epoxides leading to cyclic organic carbonates. *Frontiers in Energy Research*, v. 2, n. 63, 2015.
- FREM, R. C. G. A química dos MOFs (Metal Organic Frameworks). Tese (Livre Docência em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

- FURUKAWA, H. et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science*, v. 341, n. 6149, 2013.
- KIM, J. et al. CO₂ cycloaddition of styrene oxide over MOF catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 453, p. 175– 180, 2013.
- KUPPLER, R. J. et al. Potential applications of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 253, n. 23-14, p. 3042-3066, 2009.
- MARTINS, L.; CARDOSO, D. Produção de etilenoglicóis e derivados por reações catalíticas do óxido de eteno. *Química Nova*, v. 28, n. 2, p. 264-273, 2005.
- O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. New microporous crystalline materials: MOFs, COFs and ZIFs. Disponível em: <
<http://www.amerystalassn.org/documents/2010Transactions/OKeeffe.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2017.
- ZALOMAEVA, O. V. et al. Cyclic carbonates synthesis from epoxides and CO₂ over metal–organic framework Cr-MIL-101. *Journal of Catalysis*, v. 298, p. 179-185, 2013.
- ZHU, M. et al Catalytic activity of ZIF-8 in the synthesis of styrene carbonate from CO₂ and styrene oxide. *Catalysis Communications*, v. 32, p. 36-40, 2013.