

CO₂ Hydrogenation to Formic Acid Using Basic Poly(Ionic Liquids) and Ruthenium Complexes

Roberto da Silva Correa¹, Jairton Dupont¹, Pedro Migowski¹

¹Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química – UFRGS (Av. Bento Gonçalves, 9500, Agronomia - Porto Alegre/RS)

Resumo/Abstract

RESUMO – Tecnologias capazes aproveitar o CO₂ antropogênico como matéria-prima para compostos de valor agregado se mostram cada dia mais necessárias para isso as reações de hidrogenação se mostram como alternativas tecnológicas, uma vez que geram compostos como o ácido fórmico (HCOOH), que atuam como armazenamento de hidrogênio, principal vetor energético na transição energética, para isso alternativas heterogeneizadas, como os PILB, quando aplicadas em sistemas catalíticos homogêneos se mostram promissores uma vez que combinam a eficiência da catálise homogênea como o uso de catalisadores de Ru-MACHO, e a versatilidade da catálise heterogênea.

Palavras-chave: Hidrogenação, Ácido Fórmico, Poli (líquido Iônico), Resina Iônica, Rutênio

ABSTRACT - Technologies capable of harnessing anthropogenic CO₂ as feedstock for value-added compounds are becoming increasingly essential. Hydrogenation reactions emerge as viable technological alternatives since they produce compounds like formic acid (HCOOH), which serves as hydrogen storage, the primary energy vector in the energy transition. In this context, heterogenized approaches using basic poly (ionic liquids) (PILBs) in homogeneous catalytic systems show great promise by combining the efficiency of homogeneous catalysis with Ru-MACHO catalysts and the versatility of heterogeneous catalysis.

Keywords: Hydrogenation, Formic Acid, Basic Poly (Ionic Liquid), Ionic Resin, Ruthenium

Introdução

As altas concentrações de CO₂ antropogênico fazem com que haja uma demanda cada vez maior de tecnologias capazes de mitigar seus efeitos. Alinhado a isso, o uso de hidrogênio, essencial na transição energética, faz com que tecnologias de hidrogenação catalítica do CO₂ se apresentem de forma viável.(1) Em catálise homogênea, o uso de bases, como os líquidos iônicos, se mostra vantajoso, porém a reciclabilidade e separação desses líquidos iônicos do produto de reação se mostra desafiadora. Para isso, alternativas heterogeneizadas, como os poli(líquidos iônicos) básicos (PILB), apresentam uma separação simplificada do catalisador e da base do meio reacional.(2) Catalisadores de rutênio se mostram promissores nas reações de hidrogenação do CO₂ por conta de sua alta eficiência, frequência catalítica e seletividade e, quando combinados com ligantes fosfinas, apresentam também alta estabilidade.(3,4)

Assim sendo, o objetivo deste trabalho se trata da investigação da hidrogenação do CO₂ a ácido fórmico com o uso do precursor catalítico Ru-MACHO suportado em PILB.

Experimental

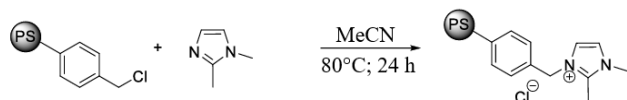
Materiais

Todos os reagentes foram utilizados sem purificação adicional. As seguintes resinas de Merrifield foram utilizadas como suportes de partida para o PIL: Resina de

Merrifield HL (Nova Biochem), Resina de Merrifield Peptídica 2,0–2,5 mmol·g⁻¹ (Sigma-Aldrich), Resina de Merrifield Peptídica 3,5–4,5 mmol·g⁻¹ (Sigma-Aldrich), e (clorometil)poliestireno 5,5 mmol·g⁻¹ (Sigma-Aldrich). Outros reagentes utilizados foram: 1,2-dimetilimidazol, acetonitrila, metanol, ácido clorídrico, acetato de sódio anidro, nitrato de sódio, nitrato de prata, cromato de potássio e dimetilsulfóxido. O catalisador Ru-MACHO foi adquirido da Sigma-Aldrich. Para os testes catalíticos, foram usados hidrogênio 5.0 (Air Liquide) e dióxido de carbono 5.0 (White Martins). As análises de RMN ¹H foram realizadas utilizando DMSO-d₆, usando mesitileno como padrão interno.

Métodos

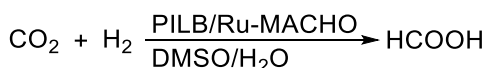
A síntese do PIL.Cl foi realizada por meio de substituição nucleofílica dos grupos cloro da resina de Merrifield com 1,2-dimetilimidazol, sob refluxo em acetonitrila (MeCN) por 24 horas (Esquema 1). Após a resina funcionalizada foi sucessivamente lavada com 500 mL de MeCN, 200 mL de solução de HCl 0,1 mol·L⁻¹ e metanol (MeOH), até a completa remoção do imidazol em excesso. Em seguida, realizou-se a troca iônica do ânion Cl⁻ pelo ânion acetato (OAc⁻), utilizando uma solução de acetato de sódio 3 mol·L⁻¹. A troca foi monitorada por testes qualitativos com nitrato de prata (AgNO₃), em meio ácido, até a completa substituição do Cl⁻, obtendo assim o PILB.



Esquema 1 – Funcionalização da resina Merrifield com 1,2-dimetilimidazol para obtenção do poli (líquido iônico) (PIL.Cl).

A quantificação da funcionalização do PIL.Cl foi realizada por titulação com base no método de Mohr. Aliquotas com diferentes resinas funcionalizadas, com resinas de partida com diferentes cargas, foram tituladas em meio contendo NaNO_3 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, com cromato de potássio (K_2CrO_4) como indicador e solução padronizada de AgNO_3 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ como titulante. A eficiência do método foi validada por análise elementar (CHN), comparando-se a proporção de nitrogênio (grupos imidazólicos) e cloretos na estrutura da resina.

As reações de hidrogenação do CO_2 foram realizadas utilizando $1,18 \text{ g}$, $1,2 \text{ mmol}_{\text{OAc}} \cdot \text{g}^{-1}$ do PILB combinado com $8,6 \text{ mg}$ do catalisador Ru-MACHO, em diferentes misturas de solventes DMSO/ H_2O (0–100% v/v), 20 mL . As misturas reacionais foram seladas em autoclaves de alta pressão, previamente purgadas com vácuo e argônio, e posteriormente pressurizadas com 40 bar de CO_2 e 40 bar de H_2 . As reações foram conduzidas a 80°C por 18 horas (Esquema 2). A quantificação do ácido fórmico foi realizada por ressonância magnética nuclear de prótons (RMN ^1H), utilizando mesitileno como padrão interno.



Esquema 2 – Hidrogenação do CO_2 ácido fórmico utilizando catalisador Ru-Macho suportado em PILB.

Resultados e Discussão

A validação do método de Mohr para quantificação da funcionalização da resina demonstrou ser eficaz, apresentando boa concordância com os resultados obtidos por análise elementar (CHN), que mede o teor de nitrogênio imidazólico. Esta validação foi fundamental para garantir a confiabilidade dos dados de funcionalização das resinas utilizadas. O efeito da composição do solvente DMSO/ H_2O na eficiência catalítica foi investigado sistematicamente. Ao aumentar as concentrações de DMSO nas reações de hidrogenação, observou-se um aumento progressivo na conversão a ácido fórmico, chegando aos valores máximos de TON $329,60$ e TOF $16,79 \text{ h}^{-1}$ em 95% de DMSO. Porém, ao maximizar a concentração de DMSO para 100%, foi verificado um decréscimo nos valores de TON e TOF.

Conclusões

A hidrogenação do CO_2 a ácido fórmico catalisada por complexos de rutênio-fosfina imobilizados em poli(líquidos iônicos) básicos se mostrou uma alternativa promissora,

demonstrando a combinação eficaz da atividade e seletividade da catálise homogênea com a reciclabilidade e estabilidade de suportes heterogêneos.

O estudo do efeito da composição do solvente DMSO/ H_2O revelou que a proporção de 95% DMSO/5% H_2O oferece as melhores condições para a reação, com TON de $329,60$ e TOF de $16,79 \text{ h}^{-1}$. Este sistema representa uma alternativa viável para a mitigação do CO_2 e para o armazenamento de hidrogênio, contribuindo não apenas para a redução das emissões de gases de efeito estufa, mas também para a transição energética sustentável.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH/ANP - PRH50.1/UFRGS), a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo número 2024/10290-0, a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio Grande Do Sul, (FAPERGS) processo número 22/2551-0000386-9 e a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) processo número 01.23.0202.00.

Referências

- Dupont J, Lozano P. Earth: An Oxidative Planet with Limited Atom Resources and Rich Chemistry. 2024; <https://doi.org/10.1002/anie.202416459>.
- Weilhard A, Qadir MI, Sans V, Dupont J. Selective CO_2 Hydrogenation to Formic Acid with Multifunctional Ionic Liquids. *ACS Catalysis*. 2018;8(3): 1628–1634. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03931>.
- Cândido BA, Zanirati MLC, dos Santos FP, Villarreal W, Dupont J, Migowski P. Zwitterionic alcoholic solutions for integrated CO_2 capture and hydrogenation. *Green Chemistry*. 2025;27(16): 4190–4195. <https://doi.org/10.1039/d4gc05917d>.
- Scott M, Blas Molinos B, Westhues C, Franciò G, Leitner W. Aqueous Biphasic Systems for the Synthesis of Formates by Catalytic CO_2 Hydrogenation: Integrated Reaction and Catalyst Separation for CO_2 -Scrubbing Solutions. *ChemSusChem*. 2017;10(6): 1085–1093. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601814>.