

Bases Zwitteriônicas como Catalisadores Bifuncionais na Síntese de Etilenoglicol a partir de CO₂

Vinícius Pospichil Gil¹, Bárbara Caroline Leal^{1*}

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Instituto de Química, 91501-970, Porto Alegre, RS

*barbara.leal@ufrgs.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Este trabalho aborda a valorização do dióxido de carbono (CO₂) por meio de sua conversão em produtos de alto valor agregado, utilizando sistemas catalíticos baseados em bases zwitteriônicas (ZWB). A investigação concentra-se na cicloadição de CO₂ ao óxido de etileno (EO), formando o carbonato de etileno (EC), seguido por sua hidrólise a etilenoglicol (EG). O objetivo é desenvolver catalisadores bifuncionais mais eficientes e recicláveis, capazes de integrar as etapas de carbonatação e hidrólise sob condições reacionais mais brandas. A base zwitteriônica testada demonstrou-se ativa na reação de hidrólise. Com 5,0 mol% de catalisador e razão EC:H₂O de 1:4, foi obtida conversão superior a 99% em 3 horas. Mesmo com a razão reduzida para 1:2, a conversão permaneceu elevada, atingindo 98% no mesmo tempo. Por outro lado, ao diminuir a carga catalítica para 1,7 mol%, observou-se queda na eficiência, com conversão de 79% após 7 horas. Diante do desempenho promissor na etapa de hidrólise, a próxima fase do estudo incluirá a aplicação do catalisador na cicloadição de CO₂ ao EO, além da avaliação de um escopo ampliado de bases zwitteriônicas.

Palavras-chave: cicloadição, carbonatação, bases zwitteriônicas, catálise.

ABSTRACT - This study explores the valorization of carbon dioxide (CO₂) through its conversion into value-added products using catalytic systems based on zwitterionic bases (ZWB). The focus lies on the cycloaddition of CO₂ to ethylene oxide (EO), forming ethylene carbonate (EC), followed by its hydrolysis to ethylene glycol (EG). The goal is to develop more efficient and recyclable bifunctional catalysts capable of integrating the carbonation and hydrolysis steps under milder reaction conditions. The tested zwitterionic base proved to be active in the hydrolysis reaction. Using 5.0 mol% of catalyst and an EC:H₂O ratio of 1:4, a conversion above 99% was achieved in 3 hours. Even with a reduced ratio of 1:2, the conversion remained high, reaching 98% in the same time. On the other hand, decreasing the catalyst loading to 1.7 mol% led to reduced efficiency, with 79% conversion after 7 hours. Given the promising performance in the hydrolysis step, the next phase of the study will involve applying the catalyst in the CO₂ cycloaddition to EO, as well as evaluating a broader range of zwitterionic bases.

Keywords: cycloaddition, carbonation, zwitterionic bases, catalysis.

Introdução

A conversão sustentável do CO₂ em produtos de alto valor agregado representa um dos principais desafios da Química Verde. (1) Entre as estratégias mais promissoras destaca-se a cicloadição de CO₂ a epóxidos, que leva à formação de carbonatos cíclicos - compostos amplamente utilizados como solventes e intermediários na indústria química. (2)

Um exemplo relevante é a reação do óxido de etileno com CO₂, formando o carbonato de etileno, o qual pode ser subsequentemente hidrolisado a etilenoglicol (Figura 1), um insumo de grande importância industrial. (2)

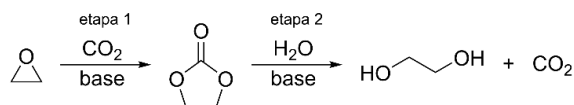


Figura 1. Reação estudada.

Essa rota em duas etapas fundamenta o processo industrial OMEGA[®], caracterizado por alta seletividade e eficiência, com formação mínima de subprodutos indesejados como di- e trietilenoglicóis. No entanto, o processo ainda apresenta limitações significativas, como alto consumo energético, uso de catalisadores pouco sustentáveis e necessidade de separação entre as etapas reacionais. (3)

Nesse contexto, este trabalho propõe o desenvolvimento de um sistema catalítico baseado em bases zwitteriônicas, com foco em catalisadores bifuncionais termoestáveis, recicláveis e capazes de promover, de forma integrada, as etapas de carbonatação e hidrólise sob condições mais brandas e sustentáveis.

Experimental

O catalisador zwitteriônico utilizado foi o 1,3-dimetil-2-(3-oxifenil)imidazólio (ZWBm) (Figura 2), cuja síntese seguiu protocolo descrito na literatura. (4)

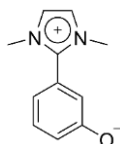


Figura 2. Base zwitteriônica empregada.

Inicialmente, otimizou-se a etapa de hidrólise do carbonato de etileno. As reações foram conduzidas em tubos selados contendo o EC (5,0 mmol), o catalisador ZWBm (5,0 mol% ou 1,7 mol% em relação ao EC) e a água, na razão molar EC:H₂O de 1:4. As misturas reacionais foram mantidas sob agitação constante a 90 °C. A conversão foi monitorada em intervalos de 0,5 a 6 horas, por cromatografia gasosa.

Resultados e Discussão

O desempenho do sistema catalítico proposto foi avaliado na etapa de hidrólise do carbonato de etileno. O catalisador zwitteriônico ZWBm demonstrou alta eficiência sob condições brandas. Em experimentos com 5,0 mol% de catalisador e razão molar EC:H₂O de 1:4, obteve-se conversão superior a 99% após 3 horas de reação (Entrada 1, Tabela 1).

Tabela 1. Comparativo de Conversões da Hidrólise do EC com ZWBm sob Diferentes Condições.^a

Entrada	EC:H ₂ O	ZWBm (mol%)	Tempo (h)	Conversão (%)
1	1:4	5	3	> 99
2	1:2	5	3	98
3	1:4	1,7	7	79

^aCondições Reacionais: EC (5 mmol); T = 90 °C.

Quando a quantidade de água foi reduzida (razão EC:H₂O de 1:2, Entrada 2, Tabela 1), a conversão ainda permaneceu elevada (98%), indicando que o sistema tolera variações na proporção de reagentes sem comprometer significativamente a eficiência. Por outro lado, ao diminuir a carga catalítica para 1,7 mol% (Entrada 3, Tabela 1), observou-se uma queda na conversão, atingindo 79% após 7 horas de reação. A evolução da conversão nessa condição encontra-se na Figura 3, revelando uma cinética mais lenta, mas ainda promissora considerando a baixa quantidade de catalisador empregada.

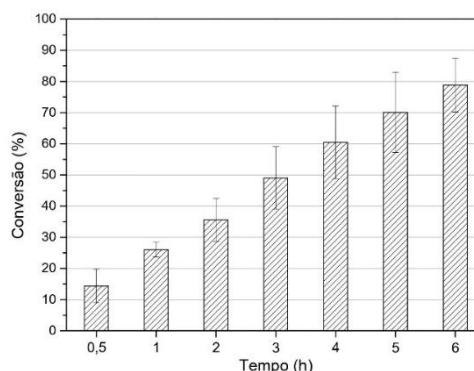


Figura 3. Conversão da reação em função do tempo (condição com 1,7 mol% de ZWBm). Condições: 5 mmol de EC; razão molar EC:H₂O 1:4; 90 °C. Média de três replicatas.

A performance observada sugere que o ZWBm atua como catalisador bifuncional, favorecendo a ativação simultânea do EC e da água, o que pode estar relacionado à presença de centros básicos e grupos capazes de estabilizar intermediários reacionais. A eficiência em condições brandas e com baixa carga catalítica reforça o potencial do sistema para aplicações em processos sustentáveis de conversão de CO₂.

Conclusões

O sistema catalítico baseado no ZWBm apresentou excelente desempenho na hidrólise do carbonato de etileno, atingindo altas conversões em tempos reduzidos e sob condições reacionais brandas. Esses resultados reforçam o potencial da estratégia proposta e fornecem uma base sólida para a continuidade do estudo, com ênfase na otimização da etapa de cicloadição e na avaliação da reciclabilidade do catalisador. Além disso, está previsto o estudo de um escopo ampliado de bases zwitteriônicas, visando aprimorar a eficiência e a versatilidade do sistema catalítico.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto de Química da UFRGS, ao Laboratório de Catálise Molecular (Lamoca) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Referências

- P. P. Pescarmona. *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.* **2021**, 29, 100457.
- J. Martínez et al. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, 9, 4, 105464.
- T. L. Lohr et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2024**, 63, 43, 18221-18240
- G. L. P. Aydos et al. *ChemSusChem.* **2023**, 16, 23, e202300971.