

Produção de Carbonatos Orgânicos Cíclicos com Catalisadores Híbridos de MCM-41 Funcionalizados com Aminas

Raissa E. C. Cruz,¹ Rebecca P. R. dos Anjos,¹ Renata J. S. Bravim,² Leonardo P. Ozorio,¹ Ana Lúcia de Lima,¹ Claudio J. A. Mota^{1,2,3*}

*cmota@iq.ufrj.br

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química. Av Athos da Silveira Ramos 149, CT Bl A, 21949-909 Rio de Janeiro, Brasil

²Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. Av Athos da Silveira Ramos 149, CT Bl E, 21949-909 Rio de Janeiro, Brasil

³INCT Energia e Ambiente, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil

Resumo/Abstract

RESUMO - Catalisadores de MCM-41 e Al-MCM-41 funcionalizados com diferentes aminas — imidazol (imid), quinuclidina (qy) e 3-aminopropiltietoxissilano (3-APTS) — foram testados em reações de cicloadição de CO₂ ao óxido de estireno para formar o carbonato de estireno. A análise por difração de raios X (DRX) sugeriu uma possível redução na estrutura organizada dos materiais funcionalizados em relação aos suportes puros. Houve, também, uma redução acentuada da área superficial dos materiais funcionalizados, especialmente nos materiais de sílica mesoporosa MCM-41. A análise elementar confirmou que a funcionalização com as aminas foi realizada com sucesso, indicando os teores de C, H e N nos materiais. Os testes catalíticos foram realizados a 100 °C por 12 horas e sob pressão de 40 bar. O catalisador qy-Al-MCM-41 apresentou 99% de conversão e 99% de rendimento nas condições reacionais mencionadas. Os resultados podem ser interpretados como catálise nucleofílica, onde apenas as aminas terciárias levam a bons resultados.

Palavras-chave: carbonatos orgânicos, CO₂, MCM-41, aminas.

ABSTRACT - Catalysts based on MCM-41 and Al-MCM-41 functionalized with different amines—imidazole (imid), quinuclidine hydrochloride (qy), and 3-aminopropyl-triethoxysilane (3-APTS)—were tested for the cycloaddition of CO₂ to styrene oxide to produce styrene carbonate. XRD analysis indicated a possible reduction in structural order upon functionalization. N₂ physisorption showed a significant decrease in surface area, especially for MCM-41-based materials. Elemental analysis confirmed successful amine functionalization by detecting C, H, and N contents. FTIR-py showed that acidity increased with Al incorporation. Catalytic tests were conducted at 100 °C, 40 bar for 12 h. Among the catalysts, qy-Al-MCM-41 achieved 99% conversion and 99% yield under these conditions.

Keywords: organics carbonates, CO₂, MCM-41, amines.

Introdução

O CO₂ é um gás capaz de reter a radiação infravermelha na atmosfera, sendo essencial para a manutenção da temperatura do planeta. No entanto, seu excesso na atmosfera está associado às mudanças climáticas e ao aumento da temperatura média do planeta. O reaproveitamento do CO₂ destaca-se pelo seu potencial de transformá-lo em produtos de maior valor agregado, oferecendo vantagens ambientais e econômicas. Além disso, o CO₂ é uma fonte de carbono abundante, renovável e de baixo custo. Os carbonatos orgânicos cíclicos são de grande importância industrial e podem ser sintetizados a partir do CO₂ [1].

Os carbonatos orgânicos cíclicos são matérias-primas industriais com uma ampla gama de aplicações, como por exemplo, eletrólitos para baterias de íons de lítio, monômeros para a produção de polímeros, solventes polares apróticos “verdes”,

aditivos para combustíveis e intermediários para produção de fármacos e produtos químicos de importância industrial, como carbamatos e pirimidinas. A principal rota para a produção de carbonatos cíclicos é a cicloadição catalítica de CO₂ a epóxidos conforme ilustra a Figura 1 [1].

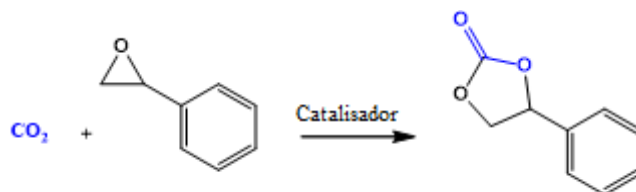


Figura 1. Reação de cicloadição de CO₂ ao óxido de estireno para produção de carbonato de estireno.

O catalisador é, em geral, um ácido de Lewis ou de Brønsted, capaz de tornar o epóxido mais reativo, mas é normalmente necessário um co-catalisador, que em geral é um nucleófilo que ataca o anel para formar um alcóxido que reage, então, com o CO_2 , resultando na formação de um carboxilato. A última etapa envolve o ataque intramolecular com saída do nucleófilo e formação do carbonato cíclico (Figura 2). Catalisadores heterogêneos, como óxidos metálicos [2], zeólitas [3,4] e materiais baseados em sílica mesoporosa [5,6], são preferidos devido à sua facilidade de separação e maior estabilidade.

Materiais mesoporosos como a MCM-41 apresentam poros uniformes e estrutura hexagonal ordenada. Com a incorporação de Al à estrutura, é possível gerar sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. Neste trabalho, foram desenvolvidos catalisadores híbridos formados por sílica MCM-41 e sílica-alumina Al-MCM-41 funcionalizados com diferentes aminas, como imidazol, quinuclidina e propilamina (3-APTS), que foram caracterizados e testados na cicloadição de CO_2 ao óxido de estireno, visando a formação de carbonato de estireno (CE).

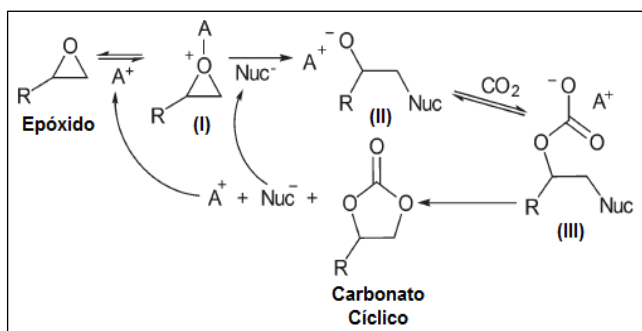


Figura 2. Esquema mecanístico para a produção de carbonatos orgânicos cíclicos. A^+ é um ácido de Lewis; Nuc^- é um nucleófilo.

Experimental

SÍNTESE DE MCM-41:

A síntese foi realizada utilizando 14,4 g de brometo de hexacetiltrimetilamônio (CTAB) dissolvido em 720 mL de água deionizada e mantido sob agitação até a formação de uma solução homogênea. Em seguida, 48 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) e 60 mL de tetraetilortossilano (TEOS) foram adicionados à solução. O sistema foi mantido sob agitação por 24 h e o sólido branco formado foi filtrado, lavado com água deionizada e etanol, e seco em estufa a 100°C . Para remoção do tensoativo, a calcinação foi realizada a 550°C por 6 h, com taxa de aquecimento de $14^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

SÍNTESE DO Al-MCM-41:

A síntese foi realizada dissolvendo 1,2 g de isopropóxido de alumínio ($\text{Al}(\text{O}-i\text{Pr})_3$) em 37,3 mL de TEOS. Paralelamente, dissolveu-se 7,8 g de CTAB em 23

2,5 mL de NH_4OH a 30% e 88,5 mL de água deionizada. Ambas as soluções foram agitadas vigorosamente por 2 h à temperatura ambiente. As soluções foram misturadas e o sistema foi mantido em refluxo por 72 h. O sólido foi filtrado e lavado até o pH do filtrado ficar entre 5 e 7. Posteriormente, o material foi seco em estufa por 12 h a 100°C . A remoção do tensoativo foi realizada em duas etapas de calcinação: 330°C por 3 h (taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$) e 550°C por 3 h (taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$).

SÍNTESE DO Cl-MCM-41 E Cl-Al-MCM-41:

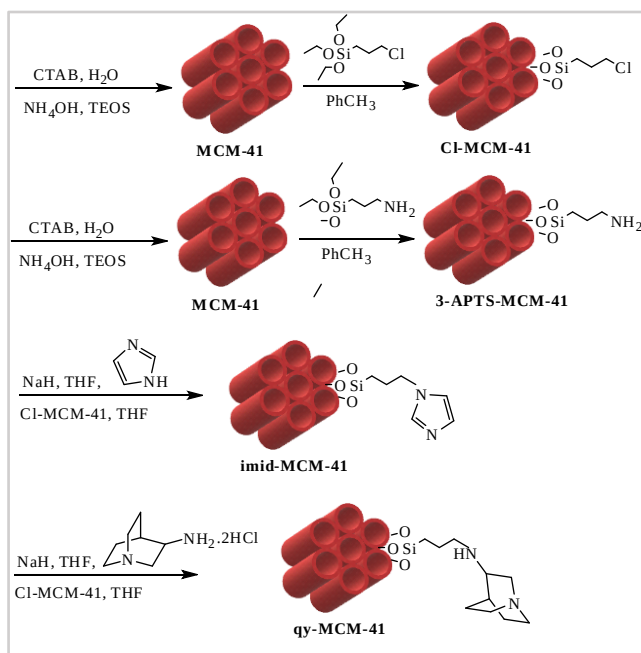
Nesse procedimento, 9,1 g de MCM-41 ativada em estufa a 100°C por 12 horas foram adicionados a 150 mL de tolueno anidro sob atmosfera inerte. Após o sistema entrar em refluxo, 9 mL (38,0 mmol) de 3-cloropropiltietoxissilano (3-CPTS) foram adicionados. Após 1,5 h, 21 mL de etanol, subproduto da reação, foram coletados e mais 9 mL de 3-CPTS foram adicionados. Este procedimento foi realizado mais duas vezes para deslocar o equilíbrio químico em direção à formação do produto. A suspensão obtida foi filtrada e o papel de filtro contendo o material foi fechado e transferido para um aparelho Soxhlet. O material permaneceu sob refluxo por 20 h com uma mistura (1:1) de éter etílico e diclorometano para remover os materiais que não estavam covalentemente ligados ao suporte de sílica mesoporosa. Após o procedimento, o material foi seco em estufa a 100°C . Para a síntese de 3-APTS-MCM-41 e 3-APTS-Al-MCM-41, o procedimento foi semelhante, substituindo o reagente 3-CPTS pelo reagente 3-APTS, em quantidades molares análogas (38,0 mmol).

SÍNTESE DE imid-MCM-41, qy-MCM-41, 3-APTS-MCM-41, imid-Al-MCM-41, qy-Al-MCM-41, 3-APTS-MCM-41:

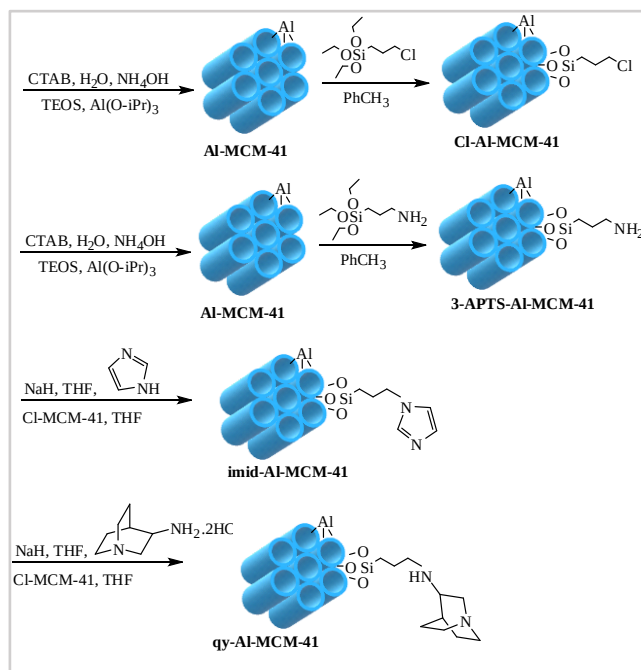
A síntese do imid-MCM-41 foi realizada pela dissolução de 1,08 g de imidazol (15,9 mmol) em 32 mL de tetrahidrofurano (THF) anidro. Essa solução foi adicionada gota a gota à uma solução de hidreto de sódio (NaH) em 12 mL de THF anidro sob atmosfera inerte e imersa em banho de gelo. Após agitação por 2 h à temperatura ambiente, 3 g de Cl-MCM-41, previamente seco em estufa a 100°C por 14 h, em 16 mL de THF anidro foram adicionados lentamente ao meio reacional mantido a 0°C . A dispersão resultante foi agitada por 18 h a 70°C . Posteriormente, a suspensão foi filtrada e o papel de filtro contendo o material foi transferido para o aparelho Soxhlet, onde permaneceu sob refluxo por 20 h com uma mistura (1:1) de éter etílico e diclorometano. Em seguida, o material foi seco em estufa a 100°C . Quantidades molares análogas (15,9 mmol) de reagentes foram utilizadas para substituir o

cloro dos materiais **Cl-MCM-41** e **Cl-Al-MCM-41** pelas demais aminas utilizadas: cloridrato de quinuclidina (qy) e 3-aminopropiltrietoxissilano (3-APTS).

Os esquemas 1 e 2 ilustram o procedimento experimental.



Esquema 1. Síntese dos materiais baseados em MCM-41.



Esquema 2. Síntese dos materiais a base de Al-MCM-41

CARACTERIZAÇÃO:

A difração de raios X (DRX) foi realizada em um difratômetro Rigaku Ultima IV (radiação Cu Ka, 40 kV e 20 mA) entre $2\theta = 2^\circ$ e 10° . As propriedades texturais foram avaliadas em equipamento Micromeritics ASAP 2020. A área superficial foi calculada pelo modelo BET, e o volume de poros foi obtido pelo método BJH. A análise elementar foi realizada no Centro de Instrumentação Analítica da Universidade de São Paulo. As análises de FTIR-py foram feitas em um espectrômetro Shimadzu IRTracer 100 equido com uma célula de refletância difusa da Harrick, capaz de operar em diferentes temperaturas e fluxo gasoso. Foi usada piridina como molécula sonda, passando-se um fluxo de 40 mL/min^{-1} de nitrogênio em um saturador contendo a base, sendo esse direcionado para a célula Harrick.

TESTES CATALÍTICOS:

Os testes catalíticos foram realizados em reator Parr® de 25 mL. Primeiramente, o catalisador foi seco em mufla a 120°C por 4 h, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min , para remover a água adsorvida. 0,2 g do sólido foi então transferido para o reator e 5 mL de óxido de estireno foram adicionados. O sistema foi selado e pressurizado com 40 bar de CO_2 . A reação foi realizada durante 12 horas a 100°C .

Ao final do tempo estabelecido, o aquecimento foi desligado e o reator foi submerso em uma mistura de água e gelo até que o sistema atingisse uma temperatura abaixo de 10°C . Em seguida, o sistema foi despressurizado e o conteúdo do reator foi filtrado utilizando seringas com filtros microporosos.

Uma alíquota de $20 \mu\text{L}$ foi retirada e diluída em $1480 \mu\text{L}$ de diclorometano em um frasco de 1,5 mL. Essa solução foi analisada por cromatografia em fase gasosa acoplada a um espectrômetro de massas. As condições de análise utilizadas foram: coluna capilar HP-5MS ($30 \text{ m} \times 0,250 \text{ mm} \times 0,25 \mu\text{m}$), gás de arraste foi hélio, com uma vazão de $2,0 \text{ mL/min}$, temperatura do injetor de 250°C , com um volume de injeção de $0,3 \mu\text{L}$. Cada amostra foi analisada em duplicata.

Os valores finais de conversão e seletividade foram obtidos pela média das duas análises.

Resultados e Discussão

ANÁLISE DE DRX:

A sílica MCM-41 apresentou picos relacionados aos planos (100), (110), (200) e (210), característicos de uma

estrutura hexagonal organizada, conforme relatado na literatura [7]. O mesmo padrão foi encontrado para o material Al-MCM-41, indicando que a estrutura organizada do material foi mantida após a funcionalização. Os difratogramas dos materiais funcionalizados mostrou uma redução na intensidade do pico de reflexão principal (100), enquanto os outros picos de reflexão não são mais observados, sugerindo uma possível redução na estrutura organizada em relação ao material original [8].

PROPRIEDADES TEXTURAIS:

A Tabela 1 mostra a área superficial e o volume de poros dos materiais. Pode-se observar que os suportes de sílica mesoporosa apresentam altas áreas específicas, compatíveis com os valores relatados na literatura [9]. A área BET dos materiais impregnados foi reduzida em relação ao suporte puro, sendo que alguns materiais baseados em MCM-41 apresentaram a redução mais drástica. A redução da área BET e do volume de poros dos materiais impregnados é consistente com a estrutura da sílica mesoporosa.

Tabela 1. Propriedades Texturais dos catalisadores

Materiais	Área BET (m ² .g ⁻¹)	Volume de Poro (cm ³ .g ⁻¹)
MCM-41	997	0,700
Cl-MCM-41	920	0,600
imid-MCM-41	2	0,100
qy-MCM-41	4	0,016
3-APTS-MCM-41	138	0,09
Al-MCM-41	622	978
Cl-Al-MCM-41	304	0,200
imid-Al-MCM-41	27	0,050
qy-Al-MCM-41	11	0,044
3-APTS-Al-MCM-41	3	0,009

ANÁLISE ELEMENTAR (CNH):

A análise elementar dos adsorventes foi realizada para determinar a quantidade de sítios ativos funcionalizados no suporte. A Tabela 2 mostra os teores de C, H e N, confirmando a funcionalização dos grupos orgânicos no suporte de sílica. O material 3-APTS-MCM-41 apresentou o maior conteúdo de funcionalização.

Tabela 2. Análise elementar dos materiais

Materiais	C (%)	H (%)	N (%)	mmol N.g ⁻¹
MCM-41	-	-	-	-
Cl-MCM-41	-	-	-	-
imid-MCM-41	8.50	2.07	1.37	0.49
qy-MCM-41	21.76	4.24	5.97	2.13
3-APTS-MCM-41	11.63	5.58	5.81	4.15
Al-MCM-41	-	-	-	-
Cl-Al-MCM-41	-	-	-	-
imid-Al-MCM-41	4.78	1.98	0.25	0.09
qy-Al-MCM-41	12	2.39	0.90	0.32
3-APTS-Al-MCM-41	20	2.50	0.47	0.34

ANÁLISE FTIR-Py:

O estudo das propriedades ácidas de superfícies sólidas por espectroscopia de infravermelho (FTIR) de piridina adsorvida tem sido amplamente utilizado para avaliar as acidez de Brønsted e de Lewis. A Figura 3 mostra o espectro de infravermelho dos catalisadores na região entre 1700 e 1300 cm⁻¹, aproximadamente. Pode-se observar a banda correspondente à adsorção de piridina nos sítios ácidos de Brønsted, localizada em torno de 1540 cm⁻¹, e a banda correspondente à adsorção de piridina nos sítios ácidos de Lewis, que aparece próxima de 1440 cm⁻¹. A partir da comparação entre os dois espectros é possível observar que a inserção de alumínio na MCM-41 aumenta a acidez de Brønsted do material, que será necessária para etapa de ativação do epóxido para a formação do carbonato.



A Tabela 3 mostra a conversão e seletividade a carbonato de estireno para todos os sistemas catalíticos. Apenas a quinuclidina e o imidazol puros formaram o carbonato de estireno nas condições utilizadas. O 3-APTS não formou produto. A presença de sítios ácidos é necessária para que a reação ocorra nas condições estudadas. Os resultados mostram que os catalisadores contendo funcionalização com aminas terciárias, o imidazol e a quinuclidina, apresentaram altas conversões e seletividades ao carbonato de estireno. O suporte tem efeito também na atividade catalítica. De forma geral, a conversão e seletividade ao produto desejado diminuem com o uso do suporte de sílica (MCM-41), considerando uma mesma amina. Os dados de TON ilustram bem esse ponto e mostram, de forma inequívoca, que os catalisadores de sílica-alumina (Al-MCM-41) são bem mais ativos. Isso pode ser explicado pela acidez de Brønsted do suporte, que ativa melhor o anel do epóxido via protonação do átomo de oxigênio. Os dados de TON devem ser utilizados com bastante cautela para as diferentes aminas, uma vez que as condições reacionais podem estar nivelando os resultados. Por exemplo, apesar do catalisador **imid-Al-MCM-41** apresentar TON cerca de 3 vezes maior que o **qy-Al-MCM-41**, a basicidade do imidazol (pKa do ácido conjugado 7,1) é menor que da quinuclidina (pKa do ácido conjugado 11,3), e isso também pode ser evidenciado ao observar os resultados de conversão e seletividade quando foram utilizados imidazol e quinuclidina puros

The diagram shows a segment of a poly(siloxane) chain, represented by a zigzag line with 'Si' and 'O' atoms at the vertices. Two pendant groups are attached to the chain via oxygen atoms. One pendant group is a 2-phenyl-1,2-epoxypropyl group, consisting of a three-membered epoxide ring with a phenyl (Ph) group and a hydrogen atom attached to the carbons, and a propyl chain connecting it to the siloxane backbone. The other pendant group is a 3-(trimethoxysilyl)propylpyridine group, consisting of a pyridine ring attached to a propyl chain, which is in turn connected to a trimethoxysilyl group (-Si(OCH₃)₃) that links to the siloxane backbone. A red curved arrow originates from the nitrogen atom of the pyridine ring and points towards the less substituted carbon of the epoxide ring, indicating a nucleophilic ring-opening reaction.

Figura 5. Ciclização para formar o carbonato de estireno tendo a amina terciária como grupo de saída.

Tabela 3. Resultado dos testes catalíticos

Materiais	C (%)	S (%)	TON (mmol CE . mmol N ⁻¹)
Imid	45	83	-
imid-MCM-41	74	76	250
imid-Al-MCM-41	87	91	1921
qy	97	99	-
qy-MCM-41	96	98	97
qy-Al-MCM-41	99	99	669
3-APTS	0	0	-
3-APTS-MCM-41	0	0	0
3-APTS-Al-MCM-41	10	100	64

Legenda: C: conversão; S: Seletividade CE: Carbonato de estireno.

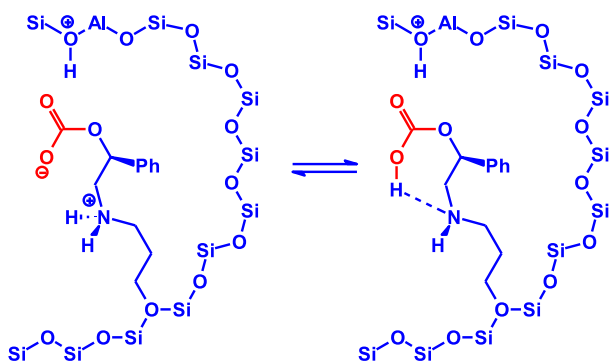


Figura 6. Transferência interna de próton quando o catalisador é funcionalizado com amina primária. Interrupção.

Conclusões

Os resultados das caracterizações mostraram que a funcionalização das aminas foi realizada com sucesso, mas houve perda de organização estrutural e de área específica.

Os testes catalíticos evidenciaram que os catalisadores baseados em Al-MCM-41 apresentaram maiores conversões e seletividade ao carbonato de estireno que os similares em MCM-41. Isso pode ser explicado pela acidez do suporte de sílica-alumina, que é importante para ativar o anel do epóxido.

Os catalisadores baseados em aminas terciárias se mostraram mais ativos que o catalisador com a amina primária. A razão para isso está no provável mecanismo reacional, na etapa de ciclização. Quando imidazol e quinuclidina são funcionalizados no suporte, há a saída de uma amina terciária na etapa de ciclização. Já quando o suporte está funcionalizado com amina primária, ocorre uma transferência interna de próton e a formação do carbonato é suprimida.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, FINEP, Capes, Central Analítica USP, LIPCAT.

Referências

1. A. A. Marciniak, K. J. Lamb, L. P. Ozório, Claudio J. A. Mota, Michael North. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2020**, 26, 100365.
2. L.P. Ozorio, C.J.A. Mota. *Chem Phys Chem*, **2017**, 18, 3260 – 3265.
3. L. P. Ozório, F. J. S. Henrique, J. Comerford, M. North, Claudio J. A. Mota. *Reac. Chem. Eng.* **2021**, 6, 672-678.
4. Fábio J. F. S. Henrique, Paulo A. S. Barbosa, Lucas M. Grisolia, Renata J. Silva, Claudio J. A. Mota. *Molec. Catal.* **2022**, 522, 112216
5. R. Locus, D. Verboekend, R. Zhong, K. Houthoofd, T. Jaumann, S. Oswald, L. Giebler, G. Baron, B.F. Sels. *Chem. Mater.*, **2016**, 28, 7731–7743.
6. J.N. Appaturi, F. Adam. *Appl. Catal. B* **2013**, 136–137, 150– 159.
7. F. Gao, C.J.G. Chen, S. Wang, J. Dong, C. Guo, Y. Gao. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2023**, 666, 131304.
8. A.L. de Lima, J.S.C. Vieira, C.M. Ronconi, C.J.A. Mota. *Molec. Catal.*, **2018**, 458, 240–246.
9. E.V. Benvenutti, Y. Gushikem, C. U. Davanzo, *Appl. Spectrosc.*, **1992**, 46, 1474-1476.