

## Artigo

**Dimetilcarbonato: Uma Rota para a Conversão de CO<sub>2</sub>**

Ferreira, H. B. P.; Vale, D. L.; Andrade, L. S.; Mota, C. J. A.; Miranda, J. L.\*

Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (2), 188-200. Data de publicação na Web: 28 de março de 2013

<http://www.uff.br/rvq>**Dimethylcarbonate: A Route for the Conversion of CO<sub>2</sub>**

**Abstract:** This work describes the evaluation of the use of tin alkoxides as potential catalysts for an alternative route of CO<sub>2</sub> conversion into dimethylcarbonate. The study is in agreement with the pursuit of cleaner synthesis for dimethylcarbonate to replace phosgene, which is an extremely toxic reagent. Besides being a cleaner route, the proposed synthesis uses CO<sub>2</sub> as a reagent, which is regarded as the main greenhouse gas. There are several studies reporting proposed catalytic reactions for CO<sub>2</sub> conversion to economical valuable products. There are however technical challenges regarding conversion selectivity and stability of the catalyst. In the present work, some of the used catalysts seemed to be promising to diminish these reported difficulties.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> conversion; dimethylcarbonate; tin alkoxides.

**Resumo**

O presente trabalho descreve a avaliação da utilização de alcóxidos de estanho como possíveis catalisadores para uma rota alternativa de conversão de CO<sub>2</sub> a dimetilcarbonato. A proposta de rotas alternativas está concordante com a busca de uma síntese mais limpa para a produção de dimetilcarbonato que possa substituir a utilizada atualmente em escala industrial, que utiliza fosgênio como reagente. Além de ser uma rota mais limpa, a síntese proposta utiliza como reagente o dióxido de carbono, considerado principal gás do efeito estufa. Já existem muitos estudos relatando propostas de reações catalíticas para conversão de CO<sub>2</sub> em produtos com valor agregado. Porém, ainda há desafios nesta área que incluem desde a percentual de conversão desejado até a estabilidade e seletividade dos catalisadores. Neste trabalho, os catalisadores usados se mostraram promissores quanto à diminuição destas dificuldades relatadas.

**Palavras-chave:** Conversão de CO<sub>2</sub>; dimetilcarbonato; alcóxidos de estanho.

\* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Av. Athos da Silveira Ramos 149, CEP: 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

✉ [jussara@iq.ufr.br](mailto:jussara@iq.ufr.br)

DOI: [10.5935/1984-6835.20130021](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130021)

## Dimetilcarbonato: Uma Rota para a Conversão de CO<sub>2</sub>

Heitor B. P. Ferreira, Daniella L. Vale, Lucas S. Andrade, Claudio J. A. Mota, Jussara L. Miranda\*

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Av. Athos da Silveira Ramos 149, CEP: 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

\* [jussara@iq.ufr.br](mailto:jussara@iq.ufr.br)

*Recebido em 25 de setembro de 2012. Aceito para publicação em 22 de março de 2013*

1. Introdução
2. Dimetilcarbonato (DMC)
3. Rotas de síntese de DMC
4. Rota em estudo: Carbonilação do metanol
5. Síntese dos catalisadores
6. Testes catalíticos
7. Resultados iniciais obtidos
8. Limitações e perspectivas futuras
9. Conclusões

### 1. Introdução

---

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é o principal gás causador do agravamento do efeito estufa,<sup>1,2</sup> pois é capaz de absorver a radiação na região do infravermelho (térmica) proveniente do Sol, sendo considerado o maior contribuinte para o aquecimento global. O excesso de emissões de CO<sub>2</sub> está relacionado com as diversas consequências das mudanças climáticas como, por exemplo, o derretimento de geleiras, que pode, elevar significativamente o nível do mar, a mudança de índices pluviométricos nas regiões tropicais e subtropicais, que pode afetar a produção agrícola devido a longos períodos

de seca, inundações devido ao aumento de tempestades no norte e oeste da Europa, aumento de doenças transmitidas por insetos, que proliferariam num clima mais quente e úmido, aumento da temperatura do ar e da superfície dos oceanos, causando desequilíbrio na fauna e flora.<sup>1,2</sup>

Uma das soluções para minimizar o excesso de CO<sub>2</sub> na atmosfera é realizar a sua captura e armazenamento (CAC).<sup>3</sup> A captura de CO<sub>2</sub> pode ser feita de várias maneiras, sendo um dos procedimentos mais utilizados a absorção química com o uso de solventes aminados, como a monoetanolamina. Mais recentemente, são pesquisados diversos tipos de materiais sólidos adsorventes para a captura de CO<sub>2</sub>, como as membranas e os

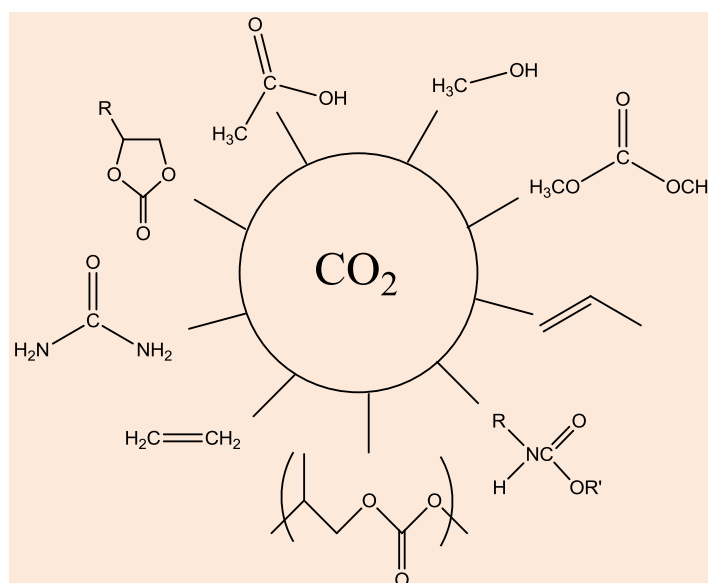
materiais híbridos metal-orgânicos, os MOFs.<sup>4</sup> Os processos de captura podem ser feitos pela retirada do CO<sub>2</sub> após a queima do combustível (pós-combustão), antes dessa queima (pré-combustão) ou utilizando como comburente o O<sub>2</sub> ao invés de ar (oxi-combustão).<sup>4</sup>

O armazenamento pode ser feito por diferentes métodos:<sup>4</sup>

- ✓ armazenamento no oceano - da injeção e dissolução do CO<sub>2</sub> no oceano (a profundidade de mais de 1 Km), com o uso de gasodutos fixos ou de navios;
- ✓ armazenamento geológico - através da injeção do CO<sub>2</sub> numa formação rochosa subterrânea;
- ✓ carbonatação mineral - reação do CO<sub>2</sub> com óxidos metálicos produzindo carbonatos inorgânicos;
- ✓ emprego em processos industriais - utilização do CO<sub>2</sub> como matéria-prima para a

produção de diversas substâncias químicas.

A conversão de CO<sub>2</sub> está diretamente relacionada ao aspecto ambiental e econômico.<sup>4</sup> O CO<sub>2</sub> pode ser matéria-prima para produtos de maior valor agregado como ureia, carbamatos, uretanos, lactonas, pironas e ácido fórmico.<sup>5</sup> Diversas reações de redução de CO<sub>2</sub> empregando processos catalíticos já foram descritas na literatura,<sup>3</sup> com várias limitações encontradas. O principal desafio das pesquisas de conversão é vencer a estabilidade termodinâmica desse gás, o que tem sido conseguido através do emprego de pressão e temperatura. Geralmente, as reações de conversão conduzem à formação de metanol,<sup>4,6-9</sup> formaldeído, CO e metano,<sup>3</sup> tendo sido verificada a falta de eficiência e seletividade das reações. Outro inconveniente deste processo é a sua difícil implementação industrial.<sup>10</sup> Na Figura 1 estão descritos diversos potenciais produtos na área de conversão de CO<sub>2</sub>.



**Figura 1.** Diversos produtos obtidos na conversão de CO<sub>2</sub>

## 2. Dimetilcarbonato (DMC)

As aplicações industriais do dimetilcarbonato estendem-se por vários

campos. Ele pode ser usado como aditivo de combustível, agente de metilação, solvente, monômero para a síntese de plásticos e em substituição ao fosgênio, gás altamente tóxico, além de outras inúmeras rotas sintéticas. O dimetilcarbonato (DMC) está descrito como aditivo em várias patentes.<sup>11</sup>

Numa concentração de 3 % m/m no diesel, ele diminui a tensão superficial deste combustível. O DMC também pode ser utilizado como aditivo na gasolina para aumentar a octanagem. Outra utilização do DMC é na síntese de policarbonatos, que são um grupo particular de polímeros que podem ser moldados quando aquecidos. Atualmente, uma das principais rotas sintéticas para os policarbonatos envolve a polimerização do bisfenol-A com o fosgênio. Diversos produtos podem ser feitos a partir dos policarbonatos, dentre eles placas resistentes ao impacto, janelas de segurança, escudos de proteção, painéis de instrumentos, lanternas de carros, partes do interior de aeronaves, cabines de proteção, capacetes, componentes elétricos e

eletrônicos, discos compactos (CDs), conectores, luminárias e, artigos esportivos, dentre outros.<sup>11</sup>

### 3. Rotas de síntese de DMC

Na literatura, existem diversos métodos descritos para a obtenção de DMC, sendo que a principal rota utiliza o fosgênio e metanol como reagentes (Figura 2). Esta rota possui diversos problemas, sendo o principal o uso do fosgênio, que é um gás extremamente tóxico e gera como subproduto o ácido clorídrico, que é altamente corrosivo.<sup>12</sup>

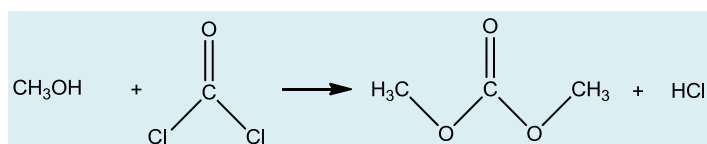


Figura 2. Processo de síntese de DMC pela rota de reação com fosgênio

A carbonilação oxidativa é um método, também, bastante empregado para a produção do DMC. O principal problema é a

alta agressividade do meio e o uso de monóxido de carbono, que é um reagente altamente tóxico (Figura 3).

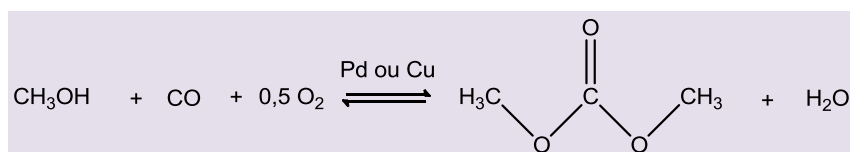
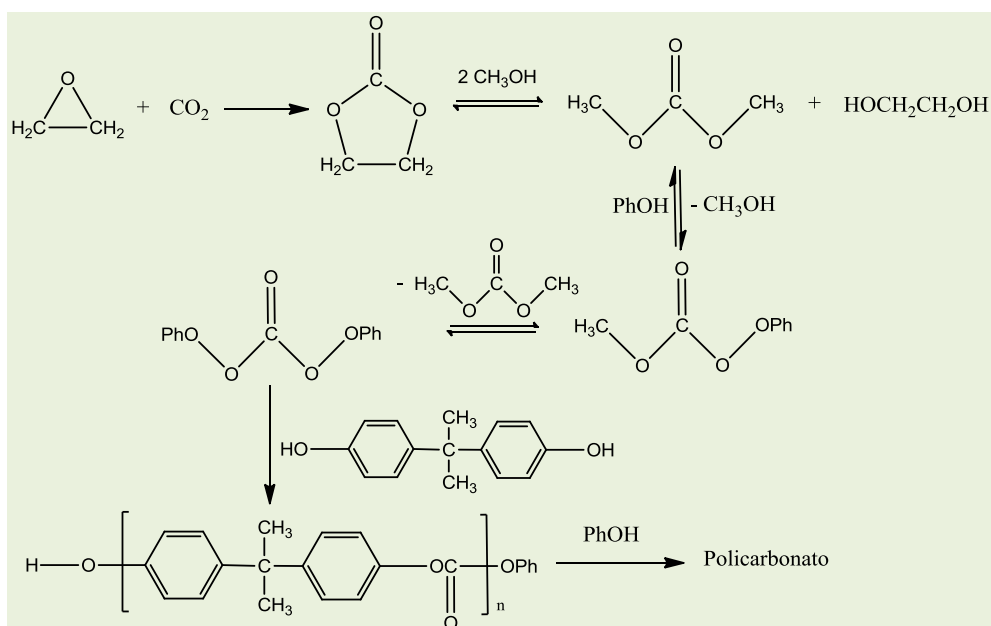


Figura 3. Rota empregando o processo de carbonilação oxidativa

A empresa *Asahi Kasei Chemical*, em Taiwan, produz, desde 2002, 50.000 toneladas/ano de policarbonato a partir do  $\text{CO}_2$ , sem o uso de fosgênio, empregando um

método ambientalmente mais apropriado.<sup>11</sup> As etapas de produção dos policarbonatos (PC) da *Asahi* estão descritas na Figura 4.

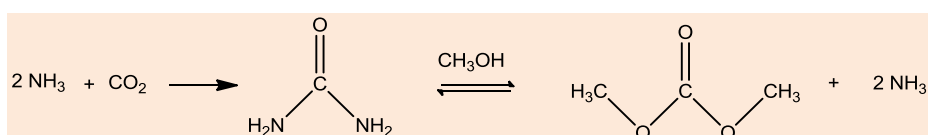


**Figura 4.** Processo de obtenção de policarbonatos da *Asahi Kasei Chemical* (adaptado da referência 10)

Este processo contribui para diminuir em 1.730 toneladas de CO<sub>2</sub> para cada 10.000 toneladas de PC produzida, pois o processo utiliza CO<sub>2</sub> como reagente. Caso toda a produção mundial de PC utilizasse este processo, haveria uma diminuição de em torno de 450.000 toneladas de CO<sub>2</sub> por ano.<sup>11</sup>

A utilização da ureia como reagente de partida para produção do DMC também é

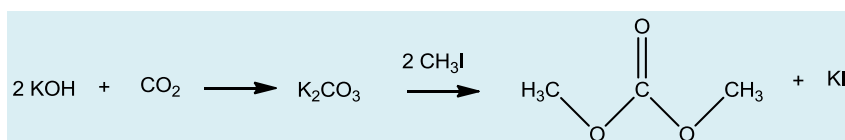
muito estudada. Neste processo, a ureia reage com metanol liberando amônia como subproduto (Figura 5). Como a ureia é obtida industrialmente a partir do CO<sub>2</sub>, esta rota é um processo indireto de produção de DMC a partir deste gás. A barreira, entretanto, é o equilíbrio que não é tão favorável para a formação dos produtos.<sup>13</sup>



**Figura 5.** Rota da síntese de DMC empregando a transesterificação da ureia

A alquilação de carbonatos inorgânicos com halogenetos de metila também é uma proposta que tem como fundamento a síntese indireta via CO<sub>2</sub> (Figura 6). Inicialmente, o CO<sub>2</sub> poderia ser capturado pela reação com um hidróxido de um metal alcalino para formar o respectivo carbonato. Em seguida, a reação do carbonato

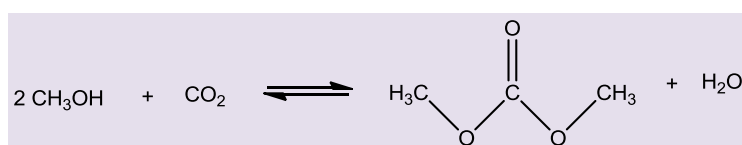
inorgânico com iodometano produz o carbonato de metila. Há inúmeros inconvenientes nesta rota, como a geração de sais halogenados como resíduos e a produção de halometanos, que é um processo que pode empregar condições de reação bastante agressivas.



**Figura 6.** Rota da síntese de DMC empregando a alquilação de sais de carbonatos

Nos últimos anos, a rota que tem despertado maior interesse é a reação direta entre metanol e  $\text{CO}_2$  (Figura 7). Esta rota é considerada a mais favorável ambientalmente, tendo como desvantagens:

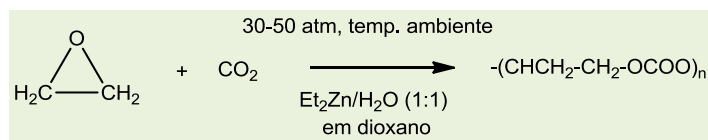
o equilíbrio desfavorável, regido pela alta estabilidade termodinâmica do  $\text{CO}_2$ , a decomposição dos catalisadores utilizados e a hidrólise do carbonato formado.<sup>13,14</sup>



**Figura 7.** Rota da síntese de DMC empregando a carbonilação do metanol

Diversas outras rotas foram propostas na síntese de carbonatos utilizando o  $\text{CO}_2$  como reagente de partida<sup>11,12</sup>. Inoue et al<sup>11</sup> foram os primeiros a descreverem, em 1969, a

síntese de um polímero de alta massa molecular pela copolimerização de  $\text{CO}_2$  com epóxido na presença de  $\text{Et}_2\text{Zn}$  como catalisador (Figura 8).



**Figura 8.** Copolimerização do  $\text{CO}_2$  com epóxido

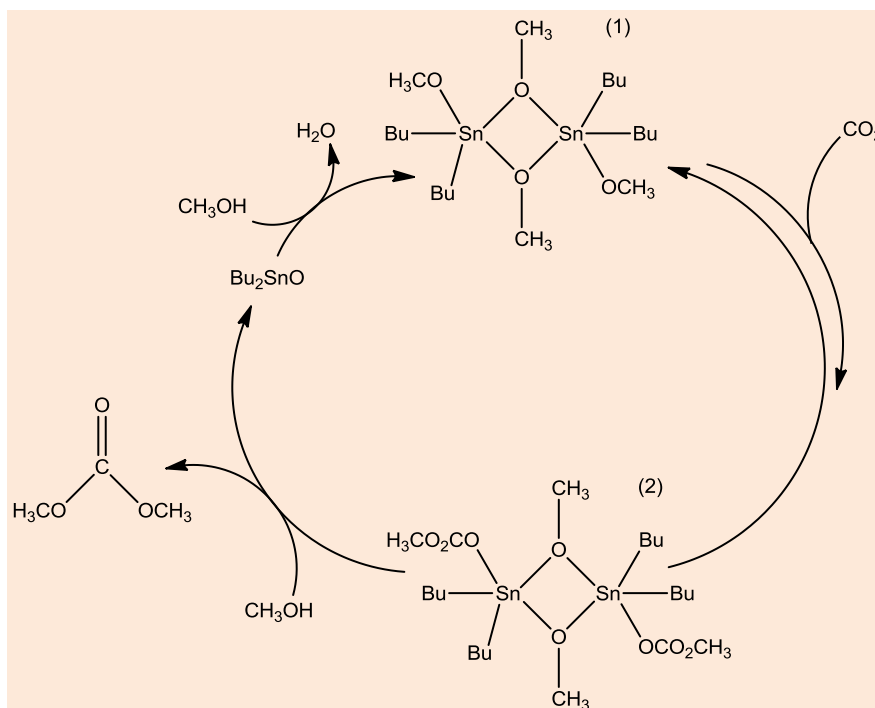
#### 4. Rota em estudo: Carbonilação do metanol

O estudo da carbonilação do metanol (Figura 7) é uma das rotas de síntese mais estudadas na área de conversão do  $\text{CO}_2$ . Isso se deve ao desejo de substituição do fosgênio ( $\text{COCl}_2$ ), que ainda é usado na síntese do DMC.<sup>19</sup> Os catalisadores mais utilizados na conversão direta de  $\text{CO}_2$  a DMC são a base de estanho, destacando entre eles os alcóxidos e óxidos de estanho. O catalisador dimetóxido de dibutilestanho (IV) ( $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ ) é o catalisador mais estudado para carbonilação do metanol. A Figura 9 mostra a proposta

mecânica mais aceita para este catalisador.<sup>20</sup>

Inicialmente, o catalisador  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  se apresenta na forma de um dímero (1), ocorrendo a inserção do  $\text{CO}_2$  na ligação  $\text{Sn}-\text{OCH}_3$  para formar o intermediário (2)  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})(\text{OCO}_2\text{Me})$ . A presença deste intermediário no meio de reação foi comprovada por análise de difração de raios X (DRX).<sup>21</sup> Após esta inserção ocorre o ataque nucleofílico do metanol a este complexo produzindo DMC e óxido de dibutilestanho ( $\text{Bu}_2\text{SnO}$ ). Na última etapa, o metanol interage com o óxido regenerando a estrutura (1) para começar um novo ciclo catalítico. Porém, nesta última etapa ocorre a

formação de água, que pode desativar o catalisador.<sup>20</sup>



**Figura 9.** Possível ciclo catalítico na síntese de DMC utilizando  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ . (adaptado da referência 20)

## 5. Síntese dos catalisadores

Todos os solventes utilizados tanto nas sínteses dos catalisadores como nos testes catalíticos foram destilados e estocados sobre peneira molecular 3A (pellets, 1.6 mm, SIGMA-ALDRICH). O  $\text{CO}_2$  (99.999 %) foi adquirido da LINDE Gases. Alguns catalisadores foram comprados, dentre eles, o óxido de dibutilestanho(IV) ( $\text{Bu}_2\text{SnO}$ , SIGMA-ALDRICH, 98 %), dimetóxido de dibutilestanho(IV) ( $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ , SIGMA-ALDRICH), óxido de estanho (II) (SIGMA-ALDRICH, 99 %), óxido de difenilestanho (IV), ( $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ , SIGMA-ALDRICH, 97 %), estanato de sódio (IV)(SIGMA-ALDRICH), óxido de estanho (IV)(ACROS, 99.9%) e óxido de dioctilestanho (IV) ( $\text{Sn}_2\text{O}_8$ , ACROS). Os demais catalisadores foram preparados a partir de cloreto de estanho (IV) (SIGMA-ALDRICH, 99 %), cloreto de trimetilestanho (IV) (SIGMA-ALDRICH), cloreto de dimetilestanho (IV) (SIGMA-ALDRICH), cloreto

de metilestanho (IV) e cloreto de difenilestanho (IV) (SIGMA-ALDRICH).

Foram escolhidos como catalisadores os complexos organometálicos contendo ligantes metila a fim de promover maior densidade eletrônica no centro metálico, favorecendo, assim, a reação proposta pelo mecanismo proposto na **Figura 10**. Esta escolha foi feita com base em diversos trabalhos citados na literatura.<sup>21-30</sup> Os catalisadores foram sintetizados conforme os seguintes procedimentos:

### Síntese do $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OMe})_2$ <sup>31,32</sup>

Inicialmente, preparou-se uma solução de metóxido de sódio adicionando-se de 976,0 mg (42,56 mmol) de sódio metálico a 40 mL de metanol sob agitação por 30 minutos. Após se verificar a completa dissolução do sódio metálico, foram adicionados 4,1 g (11,49 mmol) de  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  (96 %) e 40 mL

de tolueno a solução, ocorrendo a formação de um sólido branco, provavelmente NaCl. A mistura permaneceu em aquecimento sob refluxo por 4 horas a 80 °C e na sequência foram adicionados 20 mL de tolueno a solução, seguida de filtração e separação por centrifugação. A fase sólida foi descartada e a líquida levada ao evaporador rotatório para a redução do volume de solvente. Por último, a solução foi levada a uma linha de vácuo até secar completa e formação de um sólido branco amarelado de ponto de fusão de 118 °C, que foi obtido em 30 % de rendimento. O sólido foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho, sendo observadas bandas características de estiramento da ligação Sn-C em 553 cm<sup>-1</sup> e do estiramento da ligação Sn-O em 448 cm<sup>-1</sup>. A análise elementar (CHN) mostrou a composição de 50,20 % de carbono, 4,81 % de hidrogênio, estando de acordo com o esperado para o complexo Sn(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub> (C 50,54 % H 4,62 %).

#### Síntese do SnMe<sub>3</sub>(OMe). SnMe<sub>3</sub>Cl<sup>31,32</sup>

Inicialmente, preparou-se uma solução de metóxido de sódio adicionando-se de 508,5 mg (21,83 mmol) de sódio metálico a 40 mL de metanol sob agitação por 30 minutos. Após se verificar a completa dissolução do sódio metálico foi adicionada uma solução contendo 4,4 g (21,830 mmol) de SnMe<sub>3</sub>Cl e 20 mL de metanol a temperatura ambiente, ocorrendo a formação de um sólido branco. Após 24 horas, a solução foi filtrada e centrifugada. A solução obtida teve seu volume reduzido, inicialmente, em um evaporador rotatório a 70 °C, seguida de uma secagem a pressão reduzida em uma linha de vácuo, observando-se a formação de um sólido branco com rendimento de 45 %. A caracterização do material por espectroscopia de infravermelho mostrou bandas características de estiramento Sn-C em 543 cm<sup>-1</sup>, do estiramento Sn-O em 511 cm<sup>-1</sup> e do estiramento Sn-Cl em 282 cm<sup>-1</sup>. Pela análise elementar (CHN) obteve-se o um percentual de 21,98 % de C e 5,83 % de H,

estando de acordo com a composição esperada para SnMe<sub>3</sub>(OMe). SnMe<sub>3</sub>Cl (21,95 % C e 5,59 % H). Pela análise de RMN de <sup>13</sup>C (DMSO) foram observados os seguintes deslocamentos químicos: um simpleto em -3,30 ppm referente às metilas e um simpleto em 49,60 ppm relativo ao carbono do grupo metoxila. Na análise de RMN de <sup>1</sup>H foram observados: um simpleto em 0,54 ppm referente aos hidrogênios dos grupos metila e em 3,13 ppm, um simpleto relativo aos hidrogênios do grupo metoxila. No RMN de <sup>119</sup>Sn foi observado um simpleto em -3,27 ppm relativo ao centro metálico do complexo.

#### Síntese do SnMe<sub>2</sub>(OMe)Cl.5,5 NaCl<sup>31,32</sup>

Inicialmente, preparou-se uma solução de metóxido de sódio adicionando-se de 509,1 mg (21,83 mmol) de sódio metálico a 40 mL (1,0 mol) de metanol sob agitação por 30 minutos. Após se verificar a total dissolução do sódio metálico foi adicionada uma solução contendo 2,4 g (10,93 mmol) de SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e 20 mL de metanol a temperatura ambiente ocorrendo a formação de um sólido branco. Após 24 horas, a solução foi filtrada e centrifugada. A solução obtida teve seu volume reduzido, inicialmente, em um evaporador rotatório a 70 °C, seguida de evaporação a pressão reduzida em uma linha de vácuo, com a formação de um sólido branco em rendimento de 52 %. O material obtido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho, sendo observadas bandas características em 566 cm<sup>-1</sup>, relativa ao estiramento da ligação Sn-C, 504 cm<sup>-1</sup> relativa ao estiramento da ligação Sn-O e 282 cm<sup>-1</sup>, correspondente ao estiramento Sn-Cl. A análise elementar (CHN) mostrou uma composição com 6,91 % de C e 1,72 % de H e o obtido C 6,97 % H 1,28 %, concordante com a proposta calculada para SnMe<sub>2</sub>(OMe)Cl. 5,5 NaCl (C 16,71 % H 4,18 %) no qual há ainda a presença de NaCl residual, fato este já reportado na literatura para sínteses análogas. A análise de RMN de <sup>13</sup>C



(DMSO) mostrou os seguintes deslocamentos químicos: um simpleto em -4,13 ppm referente às metilas e um simpleto em 49,14 ppm relativo ao carbono do grupo metoxila. Na análise de RMN de  $^1\text{H}$  foram observados: um simpleto em 0,01 ppm referente aos hidrogênios dos grupos metila e em 3,15 ppm, um simpleto relativo aos hidrogênios do grupo metoxila. No RMN de  $^{119}\text{Sn}$  foi observado um simpleto em 124,94 ppm relativo ao centro metálico do complexo.

### Síntese do $\text{SnMe}(\text{OMe})_2\text{Cl}$ <sup>31,32</sup>

Inicialmente, preparou-se uma solução de metóxido de sódio adicionando-se de 13,1 g (65,50 mmol) de sódio metálico a 40 mL de metanol, sob agitação, por 30 minutos. Após se verificar a completa dissolução do sódio metálico foi adicionada uma solução contendo 4,4 g (21,83 mmol) de  $\text{SnMeCl}_3$  e 20 mL de metanol. Esta mistura permaneceu em agitação, a temperatura ambiente, ocorrendo à formação de um sólido branco. Após 24 horas, a solução foi filtrada e centrifugada. A solução obtida teve seu volume reduzido em um evaporador rotatório a 70 °C, seguida de evaporação a pressão reduzida em linha de vácuo até formação de um sólido branco, obtendo um rendimento de 39 %. O material foi caracterizado por espectroscópica na região do infravermelho, sendo observadas as bandas principais, relativa ao estiramento Sn-C em  $556\text{ cm}^{-1}$ , ao estiramento Sn-O em  $496\text{ cm}^{-1}$  e ao estiramento Sn-Cl em  $258\text{ cm}^{-1}$ . A análise elementar (CHN) mostrou a composição com percentuais de 6,44 % de C e 2,42 % de H, concordante com a proposta de formação do  $\text{SnMe}(\text{OMe})_2\text{Cl} \cdot 5\text{NaCl} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  (C 6,64 % H 2,30 %). A análise de RMN de  $^{13}\text{C}$  (DMSO) foi observado apenas um simpleto em 48,56 ppm, relativo ao carbono do grupo metoxila. Na análise de RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO) foram observados um simpleto em 0,94 ppm, referente aos prótons dos grupos metila, um simpleto em 3,15 ppm e outro em 3,18 ppm, relativos aos prótons dos grupos metoxilas. O RMN de  $^{119}\text{Sn}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) mostrou um simpleto em 2,25 ppm relativo ao centro metálico do

complexo.

## 6. Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um reator Parr modelo 4560, utilizando-se 0,5 g de catalisador, 20 mL de metanol, pressão de 700 psi de  $\text{CO}_2$ , 170 °C de temperatura e tempo de reação de 3 horas. As condições experimentais foram determinadas após otimização do processo através de planejamentos experimentais. A fase líquida foi analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas - (Agilent 7890A CG acoplado com 5975C) usando uma coluna HP-5 (30 m x 0.32 mm x 0.25  $\mu\text{m}$  de filme).

## 7. Resultados iniciais obtidos

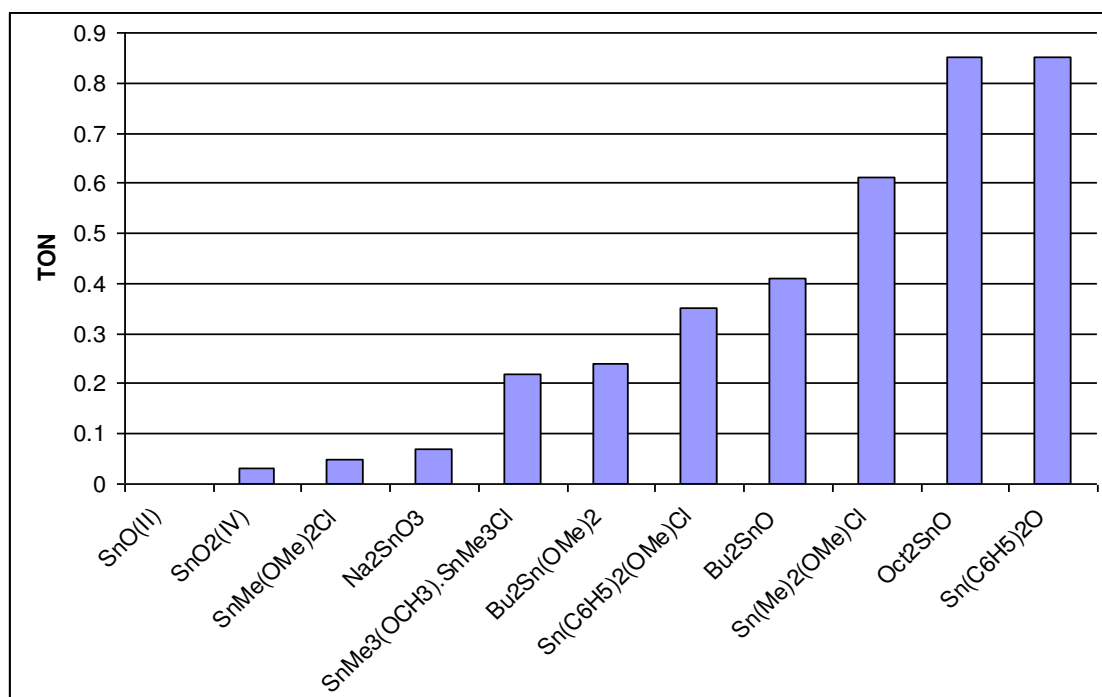
A Figura 10 mostra os resultados de conversão de metanol e frequência de rotação da reação (TON), que pode ser definida como moles de DMC produzidos por moles de catalisador no meio de reação. Os óxidos puros e os complexos contendo cloro apresentaram as menores conversões e valores de TON. Os melhores resultados foram obtidos para o óxido de dioctilestanho,  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnO}$ , e óxido de difenilestanho ( $\text{Ph}_2\text{SnO}$ ). Estes resultados estão concordantes com o mecanismo da Figura 9, e com a proposição que a presença de grupos substituintes doadores de elétrons favoreça a inserção do  $\text{CO}_2$  no complexo. O DMC foi produzido como único produto com a maioria dos catalisadores testados. Em alguns casos, como para o  $\text{SnMe}(\text{OMe})_2\text{Cl}$ , observou-se a formação de dimetóximetano (DMM), oriundo de processo de desidrogenação do metanol a formaldeído e subsequente formação do acetal. Também se observou alguns produtos de decomposição do catalisador, formados pela perda de um ou mais grupos ligados ao átomo de estanho. Isto mostra que o mecanismo do processo

catalítico deve ser mais complexo que o apresentado na Figura 9, havendo modificação estrutural e de composição da espécie ativa. Por exemplo, o  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  apresentou 100 % de seletividade para DMC, mas, após recuperação e análise do catalisador foi constatada sua polimerização, conforme já relatado na literatura.<sup>20</sup>

Os resultados obtidos demonstraram que todos os catalisadores testados foram capazes de converter  $\text{CO}_2$  a DMC. Contudo, não foi possível recuperá-los para novos ciclos catalíticos devido à sua degradação nas condições testadas e a solubilidade em

metanol. Estes resultados iniciais podem ser considerados promissores, visto que se empregou um tempo de reação de somente três horas (na literatura, esse tempo pode superar 24h) e não se adicionou nenhum supressor de água no meio reacional, fatores que desfavorecem a obtenção de maiores conversões.

Na Tabela 1 podem-se observar alguns dos resultados obtidos na literatura, onde maiores conversões são observadas para longos tempos de reação (24 h) e inclusão de aditivos, sejam ela supressores de água ou iniciadores de reação.



**Figura 10.** Valores de TON (mol DMC/mol catalisador) obtidos para cada um dos catalisadores de estanho utilizados. Condições dos testes catalíticos: 700 psi de  $\text{CO}_2$ , 170 °C, 20 mL de metanol e 3 horas de reação

**Tabela 1.** Comparação de valores de conversão de CO<sub>2</sub> em DMC usando catalisadores de estanho.

Experi- mento	Catalis- ador	Aditivos	Condiç ões	Rendimento DMC (TON)	Ref.
1	Bu <sub>2</sub> SnO	-	110° C, 45 bar, 6 h	0.2	22
2	Bu <sub>2</sub> Sn( OMe) <sub>2</sub>	-	150° C, 66 bar, 6 h	0.32	23
3	Bu <sub>2</sub> Sn( OMe) <sub>2</sub>	Si(OMe) <sub>4</sub>	150 °C, 200 bar, 12 h	3	24
4	Bu <sub>2</sub> Sn( OMe) <sub>2</sub>	-	100 °C, 30 bar, 27 h	0.1	25
5	Bu <sub>2</sub> Sn( OMe) <sub>2</sub>	-	100 °C, 50 bar	0.98	26
6	Bu <sub>2</sub> Sn( OMe) <sub>2</sub>	N,N'- diciclohexacarbodii mida	150 °C, 25 bar, 20 h	1.2	27
7	Bu <sub>2</sub> Sn( OMe) <sub>2</sub>	-	180 °C, 28 bar, 20 h	1	27
8	Bu <sub>2</sub> Sn( OMe) <sub>2</sub>	-	180 °C, 300 bar, 24 h	1	29
9	Bu <sub>2</sub> SnO	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 2,2- dimetoxipropano	180 °C, 300 bar, 24 h	6.5	30

TON =Frequência de rotação da reação,  
mol DMC/ mol de catalisador

## 8. Limitações e perspectivas futuras

Atualmente a utilização da rota de carbonilação do metanol é industrialmente inviável, pois os catalisadores utilizados apresentam conversões limitadas em condições de curto tempo de reação e sem processos adicionais de remoção de água.<sup>33</sup>

Os principais problemas da conversão de CO<sub>2</sub> a DMC são a decomposição dos catalisadores e hidrólise do carbonato. Há também restrições termodinâmicas, já que a reação não favorece a formação dos produtos nas condições de temperatura e pressão empregadas. O deslocamento do equilíbrio pode ser alcançado trabalhando a maiores pressões de CO<sub>2</sub> ou removendo a água do sistema. Para este último fim, pode-se utilizar reagentes de captura de água como a dicitlo-hexil-carbodiimida (DCC) e ortoésteres, dentre outros ou dessecantes tradicionais como peneiras moleculares. Os estudos futuros baseiam-se no desenvolvimento de aditivos para suprimir a água formada na reação (Figura 7) e melhores sistemas catalíticos, sobretudo heterogêneos, que possam atuar melhor na cinética da reação.

## 9. Conclusões

A utilização de CO<sub>2</sub> como matéria-prima para a indústria química é factível, sendo importante para a fixação do carbono e mitigação do principal gás de efeito estufa. O DMC aparece como forte candidato para direcionar este CO<sub>2</sub> para plásticos e outros produtos. Alcóxidos de estanho se mostraram ativos para catalisar a reação do CO<sub>2</sub> com metanol. Pôde-se observar com os resultados desse trabalho que a natureza dos substituintes afeta bastante a conversão e frequência de rotação da reação (TON). Também concluiu-se que, grupos ligados ao estanho doadores de elétrons tendem a

aumentar a atividade do catalisador. A seletividade ao DMC com os catalisadores estudados foi de praticamente 100% em todos os sistemas deste trabalho, mas o catalisador se modifica estruturalmente ao longo da reação, indicando que o mecanismo do ciclo catalítico é bastante complexo.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Viola, E. *Rev. Bras. Ciênc. Sociais* **2012**, *17*, 25. [CrossRef]
- <sup>2</sup> Aresta, M.; Carbon Dioxide Recovery and Utilization, Springer: New York, 2003.
- <sup>3</sup> Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259. [CrossRef]
- <sup>4</sup> Hatimondi, S. A.; Leite, T. O. C.; Costa, E. S. *Petro & Química* **2012**, *341*, 1.
- <sup>5</sup> Johnson, T. L.; Keith, D. W. *Energ. Policy* **2004**, *32*, 367. [CrossRef]
- <sup>6</sup> Sakakura, T.; Saito, Y.; Okano, M.; Choi, J. C.; Sako, T. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7095. [CrossRef]
- <sup>7</sup> Hirose, T.; Maeno, Y.; Himeda, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *193*, 27. [CrossRef]
- <sup>8</sup> Chiavassa, D. L.; Barrandeguy, J.; Bonivardi, A. L.; Baltanás, M. A. *Catal. Today* **2008**, *133*, 780. [CrossRef]
- <sup>9</sup> Mahajan, D.; Goland, A. N. *Catal. Today* **2003**, *84*, 71. [CrossRef]
- <sup>10</sup> Omae, I. *Catal. Today* **2006**, *115*, 33. [CrossRef]
- <sup>11</sup> Pacheco, M. A.; Marshall, C. L. *Energy Fuels* **1997**, *11*, 2. [CrossRef]
- <sup>12</sup> Keller, N.; Rebmann, G.; Keller, V. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *317*, 1. [CrossRef]
- <sup>13</sup> Sakakura, T.; Kohno, K. *Chem. Commun.* **2009**, *11*, 1312. [CrossRef]
- <sup>14</sup> Dibenedetto, A.; Pastore, C.; Aresta, M. *Catal. Today* **2006**, *115*, 88. [CrossRef]
- <sup>15</sup> Baba, A.; Kashiwagi, H.; Matsuda, H. *Organometallics* **1987**, *6*, 137. [CrossRef]
- <sup>16</sup> Sugimoto, H.; Ogawa, A. *React. Funct. Polym.* **2007**, *67*, 1277. [CrossRef]
- <sup>17</sup> Darensbourg, D. J.; Frantz, E. B.; Andreatta, J. R. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 523. [CrossRef]

- <sup>18</sup> Schilt, M.; Kemmere, M.; Keurentjes, J. *Catal. Today* **2006**, *115*, 162. [[CrossRef](#)]
- <sup>19</sup> Dai, W.; Luo, S.; Yin, S.; Au, C. *Appl. Catal. A: General* **2009**, *366*, 2. [[CrossRef](#)]
- <sup>20</sup> Sakakura, T.; Choi, J.; Saito, Y.; Sako, T. *Polyhedron* **2000**, *19*, 573. [[CrossRef](#)]
- <sup>21</sup> Choi, J.; Toshiyasu, S.; Sako, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3793. [[CrossRef](#)]
- <sup>22</sup> Ferreira, H. B. P.; Vale, D. L.; Mota, C. J. A., Miranda, J. L. *Braz. J. Petroleum Gas* **2012**, *6*, 93. [[CrossRef](#)]
- <sup>23</sup> Kizlink, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1993**, *58*, 1399. [[CrossRef](#)]
- <sup>24</sup> Ballivet-Tkatchenko, D.; Jerphagnon, T.; Ligabue, R.; Plasseraud, L.; Poinot, D. *Appl. Catal. A: General* **2003**, *255*, 93. [[CrossRef](#)]
- <sup>25</sup> Sakai, S.; Fujinami, T.; Yamada, T.; Furusawa, S. *Nippon Kagaku Kaishi* **1975**, 1789. [[CrossRef](#)]
- <sup>26</sup> Yamazaki, N.; Nakahama, S.; Higashi, F. *Rep. Asahi Glass Found. Ind. Technol.* **1978**, *33*, 31.
- <sup>27</sup> Kizlink, J.; Pastucha, I. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1994**, *59*, 2116. [[CrossRef](#)]
- <sup>28</sup> Sakakura, T.; Choi, J.; Saito, Y.; Masuda, T.; Sako, T.; Oriyama, T. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4506. [[CrossRef](#)]
- <sup>29</sup> Choi, J.; He, L.; Yasuda, H.; Sakakura, T. *Green Chem.* **2002**, *4*, 230. [[CrossRef](#)]
- <sup>30</sup> Choi, J.; Kohno, K.; Ohshima, Y.; Yasuda, H.; Sakakura, T. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1630. [[CrossRef](#)]
- <sup>31</sup> Bradley, D. C.; Caldwell, E. V.; Wardlaw, W. *J. Chem. Soc.* **1957**, 4775. [[CrossRef](#)]
- <sup>32</sup> Amberger, E.; Kula, M. *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2562. [[CrossRef](#)]
- <sup>33</sup> Razali, N. A. M.; Lee, K. T.; Bhatia, S.; Mohamed, A. R. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2012**, *16*, 4951. [[CrossRef](#)]