

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

RAQUEL RIGO REINEHR

**HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE BICARBONATO: UMA ALTERNATIVA
PARA A VALORIZAÇÃO DE CO₂**

Porto Alegre, 2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

RAQUEL RIGO REINEHR

**HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE BICARBONATO: UMA ALTERNATIVA
PARA A VALORIZAÇÃO DE CO₂**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Prof.^a Dra. Silvana Inês Wolke
Orientadora

Porto Alegre, 2024

CIP - Catalogação na Publicação

Reinehr, Raquel Rigo
Hidrogenação catalítica de bicarbonato: uma
alternativa para a valorização de CO₂ / Raquel Rigo
Reinehr. -- 2024.
56 f.
Orientadora: Silvana Inês Wolke.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre,
BR-RS, 2024.

1. dióxido de carbono. 2. bicarbonato. 3. rutênio.
4. hidrogenação. 5. catálise. I. Wolke, Silvana Inês,
orient. II. Título.

RAQUEL RIGO REINEHR

**HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE BICARBONATO: UMA ALTERNATIVA
PARA A VALORIZAÇÃO DE CO₂**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química Industrial do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Prof.^a Dra. Silvana Inês Wolke

Aprovada em: 19/12/2024

BANCA EXAMINADORA:

Prof.^a Dra. Silvana Inês Wolke
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Pedro Migowski da Silva
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof.^a Dra. Silma Alberton Corrêa
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

Sou profundamente grata à UFRGS pela oportunidade de realizar este trabalho e pela excelência no ensino oferecido. Em especial ao Instituto de Química e a todos os professores que muito me ensinaram, ao Lamoca pela disponibilização do laboratório e equipamentos essenciais para os experimentos e ao setor de RMN, que semanalmente atendeu aos meus pedidos.

Agradeço à FAPERGS e à UFRGS pela concessão de bolsas que tornaram este trabalho possível.

Agradeço, principalmente, à Prof.^a Dra. Silvana Wolke, cuja orientação, paciência e ensinamentos foram essenciais para o desenvolvimento desta pesquisa. Também ao Prof. Dr. Ricardo Gomes da Rosa, que muito me auxiliou com o reator e me fez pensar para além do trivial.

Agradeço, com muito carinho, a todos os meus amigos e colegas que muito me auxiliaram no processo de aprendizagem. Acredito que o conhecimento se torna válido quando compartilhado, e é com grande gratidão que lembrarei de todas as discussões e estudos que muito contribuíram para minha formação.

Agradeço, com todo meu coração, à minha família. Mesmo a 564 quilômetros sempre estiveram presentes, apoiando e incentivando minha formação. E ao Arthur, por me ajudar todos os dias. Obrigada pelo companheirismo, foi fundamental.

RESUMO

O CO₂ é considerado subproduto indesejável das atividades industriais, gerado em grande quantidade pelo uso de combustíveis fósseis. É um dos principais gases do efeito estufa, comprometendo a vida na Terra com o aumento de eventos climáticos extremos, como enchentes e queimadas. Como o CO₂ pode ser recuperado em meio alcalino na forma de bicarbonato, o presente projeto tem como objetivo hidrogenar bicarbonato de sódio a formiato, um produto com várias aplicações e de maior valor agregado. Realizou-se a hidrogenação em fase homogênea, utilizando como precursor catalítico um composto organometálico sintetizado a partir de [RuCl₂(*para*-cimeno)]₂ e trifenilfosfinamonossulfonada (TPPMS) que, após coordenada ao centro metálico, torna o precursor solúvel em água, meio em que foram conduzidas as hidrogenações. A fim de otimizar o processo, iniciaram-se testes catalíticos alterando parâmetros reacionais. O primeiro parâmetro avaliado foi a razão TPPMS/Ru. Observou-se que a razão mínima de TPPMS/Ru para síntese do precursor solúvel em água corresponde a 3. Assim, foram estudadas razões TPPMS/Ru de 3, 5, 8 e 10, sendo que as razões 5, 8 e 10 produziram conversões semelhantes quando a relação bicarbonato/rutênio é 340 sob pressão de hidrogênio de 40 bar a 60°C. Após, alterou-se a razão de NaHCO₃/Ru para 1000 e 2000, alcançando número de rotação (*turnover number* (TON)) de 844 e 1008, respectivamente. Foram realizadas duas reciclagens com o sistema com razão TPPMS/Ru = 5, 40 bar de H₂ e 60°C, adicionando-se mais bicarbonato ao sistema. Na primeira reciclagem alcançou-se um rendimento total de 85,0% e na segunda reciclagem o rendimento total foi de 61,5% (TON de 1700 e 1845 respectivamente). Quando realizadas reciclagens com adição de TPPMS, na primeira reciclagem atingiu-se um rendimento de 86,6% e na segunda de 65,1%, correspondendo a TON de 1732 e 1953 respectivamente. A alteração na pressão de hidrogênio indicou que quando utilizados 20 bar de H₂ o rendimento e velocidade diminuem, mas que com 30 e 40 bar os resultados são muito similares. Em relação à natureza dos possíveis intermediários catalíticos, deduz-se que o complexo reage com o hidrogênio, formando um complexo com ligantes hidreto e fosfina, acusado por RMN de ³¹P. Os resultados obtidos demonstram que o sistema é eficiente e seletivo para a hidrogenação de bicarbonatos, o que permite a valorização do CO₂ e maiores avanços em direção à preservação do meio ambiente. Realizou-se, também, prática extensionista com estudantes do ensino médio, levando ao conhecimento da sociedade esses avanços, estimulando um interesse pelas possibilidades da pesquisa científica, além de um maior entendimento da necessidade dos cuidados com o meio ambiente.

Palavras-chave: dióxido de carbono; bicarbonato; rutênio; hidrogenação; *para*-cimeno; TPPMS; catálise.

ABSTRACT

CO₂ is considered an undesirable byproduct of industrial activities, generated in large quantities using fossil fuels and one of the main greenhouse gases, compromising life on Earth with the increase in extreme weather events, such as floods and fires. Since CO₂ can be captured in alkaline conditions as bicarbonate, the present project aims to hydrogenate sodium bicarbonate to formate, a product with several applications and greater added value. The hydrogenation was carried out in a homogeneous phase, using as a catalytic precursor an organometallic compound synthesized from [RuCl₂(*para*-cymene)] and monosulfonated triphenylphosphine (TPPMS) which, after coordination to the metal center, makes the precursor soluble in water, the ambience in which the hydrogenations were carried out. Catalytic tests were initiated by changing reaction parameters to optimize the process. The first parameter evaluated was the TPPMS/Ru ratio. Initially, it was noticed that the minimum TPPMS/Ru ratio for synthesizing the water-soluble precursor corresponds to 3. Thus, TPPMS/Ru ratios of 3, 5, 8 and 10 were studied, with ratios of 5, 8 and 10 producing similar specific values when the bicarbonate/ruthenium ratio is 340, under hydrogen pressure of 40 bar at 60°C. Afterwards, the amount of NaHCO₃ was changed to 1000 and 2000, reaching turnover numbers (TON) of 844 and 1008, respectively. Two recycling cycles were performed on the system with TPPMS/Ru ratio = 5, 40 bar of H₂ and 60°C, adding more bicarbonate. In the first cycle, a total conversion of 85.0% was achieved, and in the second cycle, the total conversion was 61.5% (TON of 1700 and 1845, respectively). When recycling cycles were performed with the addition of TPPMS, the first recycling achieved a conversion of 86.6% and the second 65.1%, corresponding to TON of 1732 and 1953 respectively. Regarding the nature of the possible catalytic intermediates, it can be stated that the complex reacts with hydrogen, forming a complex with hydride and phosphine ligands, as indicated by ³¹P NMR. The results demonstrate that the system is efficient and selective for the hydrogenation of bicarbonates, which allows the valorization of CO₂ and more significant advances towards environmental preservation. Additionally, activities concerning the project were conducted with high school students, bringing these advances to society's attention, stimulating an interest in the possibilities of scientific research, and a greater understanding of the need to care for the environment.

Keywords: carbon dioxide; bicarbonate; ruthenium; hydrogenation; *para*-cymene; TPPMS; catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do equilíbrio ácido/base de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$	13
Figura 2: Esquema da hidrogenação de bicarbonato a formiato	13
Figura 3: Reator aberto	17
Figura 4: Visão lateral da parte externa do reator	17
Figura 5: Visão frontal da parte externa do reator.....	18
Figura 6: Aparato utilizado na destilação fracionada a pressão atmosférica.....	22
Figura 7: estrutura do $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$	24
Figura 8: RMN de ^1H utilizado no cálculo do rendimento, (400 MHz, D_2O).....	25
Figura 9: Sistema heterogêneo após 15 minutos de reação (a) e após 18 horas de reação (b) .	27
Figura 10: RMN de ^{31}P da TPPMS pura (400 MHz, D_2O)	27
Figura 11: RMN de ^{31}P da síntese, (400 MHz, D_2O)	28
Figura 12: RMN de ^{31}P da mistura reacional, (400 MHz, D_2O)	29
Figura 13: RMN de ^{31}P da TPPMS com dois isômeros e maior quantidade de óxido, (400 MHz, D_2O).....	30
Figura 14: RMN de ^{31}P da reação entre TPPMS, NaHCO_3 e H_2 , (400 MHz, D_2O).....	30
Figura 15: RMN de ^{31}P da reação entre precursor e H_2 , (400 MHz, D_2O).....	31
Figura 16: RMN de ^{31}P da reação entre precursor e NaHCO_3 , (400 MHz, D_2O)	32
Figura 17: Reação com TPPMS/Ru igual a 3 após 24 horas.....	33
Figura 18: Gráfico do consumo de hidrogênio ao longo das 24 horas da reação com TPPMS/Ru = 3	34
Figura 19: Gráfico de pressão por tempo para reação com TPPMS/Ru igual a 3/1	35
Figura 20: Gráfico de pressão por tempo para reação com TPPMS/Ru igual a 5/1	35
Figura 21: Gráfico comparativo de pressão em função do tempo alterando-se a quantidade de fosfina	36
Figura 22: Gráfico de consumo de pressão ao longo de 24 horas da reação com NaHCO_3/Ru	39
Figura 23: Suspensão após primeira reciclagem, a temperatura ambiente.....	41
Figura 24: Resultado da primeira reciclagem após aquecimento	41
Figura 25: Resultado da segunda reciclagem	42
Figura 26: RMN de ^{31}P após segunda reciclagem, (400 MHz, D_2O).....	42
Figura 27: RMN de ^{31}P do sólido após reciclagem com recarga de fosfina, (400 MHz, CDCl_3)	43
Figura 28: Resultado da segunda reciclagem com recarga de reagentes e fosfina.....	44
Figura 29: RMN de ^{31}P após segunda reciclagem com recarga de reagentes e fosfina, (400 MHz, D_2O).....	44
Figura 30: Esquema do experimento extensionista	48
Figura 31: Apresentação da pesquisa com alunos do 2º ano.....	48
Figura 32: Realização do experimento demonstrativo com alunos do 3º ano.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados do estudo da relação TPPMS/Ru	19
Tabela 2: Dados do estudo da relação NaHCO ₃ /Ru	20
Tabela 3: Dados da variação da relação TPPMS/Ru	36
Tabela 4: Dados da análise da pressão de hidrogênio	38
Tabela 5: Dados da análise da proporção de bicarbonato.....	40
Tabela 6: Resultados das reciclagens.....	45
Tabela 7: Comparação das hidrogenações realizadas com a literatura.....	46
Tabela 8: Custos de uma reação de hidrogenação com uma reciclagem.....	50

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL.....	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 FORMIATO.....	12
3.2 HIDROGENAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BICARBONATO.....	13
3.3 SÍNTESE DO CATALISADOR.....	15
4 MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1 PREPARAÇÃO DO PRECURSOR CATALÍTICO.....	18
4.2 REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE BICARBONATO	19
4.3 ESTUDO DA RELAÇÃO TPPMS/RUTÊNIO.....	19
4.4 ALTERAÇÃO NA PRESSÃO DE HIDROGÊNIO	20
4.5 ALTERAÇÃO NA PROPORÇÃO DE BICARBONATO	20
4.6 RECICLAGEM DO CATALISADOR.....	21
4.7 SEPARAÇÃO DO CATALISADOR E PRODUTOS	21
4.8 ESTUDOS PRELIMINARES DA NATUREZA DO CATALISADOR	22
4.9 ATIVIDADE EXTENSIONISTA.....	23
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
5.1 ANÁLISE DO CATALISADOR E POSSÍVEIS INTERMEDIÁRIOS CATALÍTICOS ..	26
5.3 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA FOSFINA.....	33
5.4 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE HIDROGÊNIO	37
5.5 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO BICARBONATO.....	38
5.6 RECICLAGEM DO CATALISADOR.....	40
5.7 SEPARAÇÃO DOS PRODUTOS.....	46
6 IMPACTOS DA ATIVIDADE EXTENSIONISTA	47
7 IMPACTO ECONÔMICO E AMBIENTAL	49
8 IMPACTO NA CADEIA TECNOLÓGICA	51
9 CONCLUSÕES	52
10 PERSPECTIVAS FUTURAS	53
REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

Conforme a sociedade começa a perceber os efeitos do aquecimento global e perigos da emissão de dióxido de carbono em excesso, surge uma preocupação com a procura por soluções sustentáveis para enfrentar os desafios das mudanças climáticas. Ao mesmo passo, a indústria do desenvolvimento nunca para e precisa se reinventar para aplicar métodos industriais cada vez mais tecnológicos e também sustentáveis. Neste meio, o CO₂, subproduto indesejável das atividades industriais, pode ser usado como recurso para variados processos, valorizando-o e ao mesmo tempo mitigando as emissões deste gás que contribui para o efeito estufa.

O CO₂ recuperado em meio aquoso alcalino encontra-se também na forma de bicarbonatos, uma forma mais prática de se trabalhar com derivados do gás. Assim, o presente projeto tem como objetivo estabelecer um método adequado para a valorização do CO₂ pela hidrogenação de bicarbonato a formiato, que é um produto com várias aplicações. Para atingir esse objetivo, a hidrogenação catalítica de soluções aquosas saturadas de bicarbonato foi realizada com espécies ativas de rutênio (II) com ligantes *para*-cimeno (*p*-cimeno) e trifenilfosfinamonossulfonada (TPPMS). Para otimização do processo, investigou-se como a variação da relação molar de fosfina para centro metálico, relação molar de bicarbonato/rutênio e variação da pressão de hidrogênio influenciam no rendimento e cinética da reação, a fim de maximizar o número de rotação (*turnover number* (TON)). Simultaneamente, conduziram-se estudos que poderiam sugerir a natureza de possíveis intermediários do ciclo catalítico, buscando, também, rotas para reciclagem do catalisador. A TPPMS foi utilizada como ligante no composto para tornar o precursor catalítico solúvel em água, possibilitando a catálise homogênea. O produto de hidrogenação desejado é o formiato, sal com diversas aplicações industriais, e o sistema se mostrou extremamente seletivo, sem produtos secundários.

Ao final, têm-se um sistema eficiente e seletivo, quando comparado às metodologias similares para hidrogenação de bicarbonato a formiato, permitindo a valorização de CO₂.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Hidrogenação catalítica de bicarbonato a formiato, valorizando o CO₂, utilizando um catalisador de rutênio com ligantes *para*-cimeno e trifenilfosfinamonossulfonada (TPPMS).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o complexo de rutênio com ligantes *para*-cimeno e TPPMS.
- Testar diferentes relações TPPMS/rutênio, seu impacto no rendimento e velocidade inicial da reação de hidrogenação.
- Testar diferentes proporções de bicarbonato/rutênio e otimizar o TON da reação.
- Avaliar as possibilidades para reciclagem do catalisador.
- Realizar trabalho extensionista sobre a importância da valorização do CO₂ com alunos secundaristas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O dióxido de carbono desempenha um papel crucial na regulação do clima e na manutenção da vida na Terra, além de ser um dos produtos naturais da combustão. A partir da revolução industrial, a concentração de CO₂ na atmosfera tem aumentado de forma alarmante, principalmente pela queima de combustíveis fósseis, o que contribui para o aumento da retenção de calor que emana da superfície da Terra. O aumento desenfreado dos níveis atmosféricos de CO₂ contribui para fenômenos climáticos desmedidos como aquecimento global e enchentes, além da diminuição da expectativa de vida pela poluição do ar¹. A exploração deste gás como matéria-prima na indústria química é desejável porque é uma fonte abundante, barata e não tóxica de carbono². Nesse contexto, a captura e valorização do dióxido de carbono, transformando-o em produtos de interesse comercial, é uma área promissora de pesquisa e desenvolvimento sustentável.

3.1 FORMIATO

Uma das abordagens promissoras para a valorização do dióxido de carbono é a hidrogenação de CO₂ a ácido fórmico ou a seu sal (o formiato), compostos químicos que são produzidos em grande quantidade mundialmente. O ácido fórmico é utilizado na indústria têxtil e do couro como agente de tingimento, como agente coagulante na produção de borracha látex, conservante de alimentos na indústria alimentícia e altamente usado em silagem para ração animal. Além disso, as propriedades redutoras deste ácido são frequentemente exploradas na química sintética exploratória, como na reação Leuckart-Wallach, metilação Eschweiler-Clark e hidrogenólise e hidrogenação de transferência³

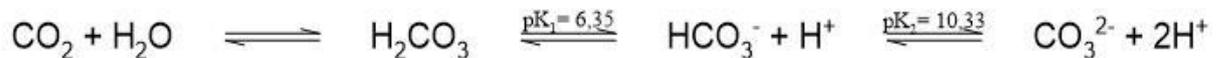
A produção industrial global de ácido fórmico é de 700.000 - 800.000 toneladas por ano, de acordo com Bulushev e Ross⁴. Uma das principais rotas de obtenção é o processo com duas etapas da BASF, onde, inicialmente, monóxido de carbono reage com metanol para formar o formato de metila, usando como catalisador metóxido de sódio fortemente básico. Na segunda etapa, o formato de metila produzido é hidrolisado em água, resultando em ácido fórmico e regenerando o metanol⁴.

De acordo com cotação de preços realizada em agosto de 2024, o preço comercial para uma tonelada de ácido fórmico 85%, produzido na China pela Near Chem, parte de \$399,00 dólares americanos, enquanto ácido fórmico 99% parte de \$899,00 dólares americanos⁵. Já ácido fórmico $\geq 96\%$ para uso laboratorial, vendido pela Sigma Aldrich⁶, parte de R\$ 242,00 por 100 mL.

3.2 HIDROGENAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BICARBONATO

A utilização de sistemas com dióxido de carbono como reagente na procura por estratégias de diminuição de poluentes e de conversão destes em produtos de utilidade industrial, como sais de ácido fórmico, não é uma temática recente. Desde 1990 diversas publicações na área vêm sendo feitas. Porém, a hidrogenação do CO₂ na água é complicada devido ao equilíbrio ácido/base do CO₂ em soluções aquosas, como mostrado por Wang *et al*⁷:

Figura 1: Esquema do equilíbrio ácido/base de CO_{2(aq)}



Fonte: adaptado de Wang *et al*⁷

O bicarbonato é resultado do equilíbrio ácido/base de CO₂ em soluções básicas e pode ser hidrogenado a produtos de interesse, como sais de formiato, conforme a equação:

Figura 2: Esquema da hidrogenação de bicarbonato a formiato



Fonte: adaptado de Wang *et al*⁷

A hidrogenação do bicarbonato a formiato é exergônica e favorável em água, conforme previsto por cálculos termoquímicos realizados por Kovács *et al*⁸, em que o ΔG_{aq}^o calculado para a reação é de -2,3 kcal/mol.

Tentativas de hidrogenação de soluções aquosas de bicarbonato foram realizadas ainda no século XX. A primeira tentativa foi realizada em 1914 por Bredig e Carter⁹, utilizando como catalisador paládio preto*. Em 1988, Wiener *et al* também estudaram o uso de paládio suportado em carvão como catalisador para a hidrogenação de bicarbonato de sódio e potássio a sais de formiato¹⁰. Verificaram que a velocidade inicial de reação aumenta linearmente com o aumento da concentração de bicarbonato até 1,2 mol/L, estabilizando após este ponto. Em relação ao catalisador, a velocidade aumenta linearmente com o aumento da quantidade de catalisador até 3 g (5%), quando atinge velocidade máxima. Para analisar a conversão da reação, os autores realizaram hidrogenação de soluções supersaturadas de bicarbonato, alcançando um equilíbrio químico entre a solução de formiato obtida e o sólido em excesso. Assim, utilizando 0,5 mol de NaHCO₃, 100 mL de água, 5 g do catalisador, sob uma temperatura de 35°C, 6 atm de H₂ e após

* tradução literal, possivelmente trata-se de paládio sobre carvão.

28 horas de reação, foi obtida uma solução com 2,5 mol/L de formiato de sódio. O rendimento foi descrito como deficiente pelos autores, fato que julgam decorrente do efeito do íon comum.

No que diz respeito à catálise homogênea, vários complexos metálicos têm sido utilizados para hidrogenação de bicarbonato, porém, o foco será em compostos de rutênio, que é o centro metálico a ser utilizado no presente trabalho.

Em 2003, Elek *et al*¹¹ utilizaram como catalisador o complexo de rutênio (II) com ligante fosforado, o $\{[\text{RuCl}_2(\text{metaTPPMS})_2]_2\}$. Hidrogenou-se CO_2 gasoso e soluções de NaHCO_3 . Para hidrogenação de 0,5 mL de solução aquosa de NaHCO_3 0,3 mol/L utilizou-se 10^{-5} mol de $\{[\text{RuCl}_2(\text{mTPPMS})_2]_2\}$ e o dobro de *meta*-TPPMS, 10 bar H_2 , a 50°C . A frequência de rotação (*Turnover Frequency* (TOF)) obtida foi igual a 54 h^{-1} e a proporção ideal de fosfina para rutênio foi de 4, sendo as velocidades de reação de primeira ordem em relação à pressão de hidrogênio, de 0-10 bar, e à concentração do catalisador, de 0-2 mM. Em relação à concentração de NaHCO_3 , os autores obtiveram um máximo na velocidade de reação em concentrações de 0,3-0,4 molar, que começou a decrescer em soluções muito concentradas. Observaram que o produto da reação de $\{[\text{RuCl}_2(\text{mTPPMS})_2]_2\}$ com NaHCO_3 , na ausência de H_2 , resulta em um precipitado amarelo, que sugeriram ser $[\text{Ru}(\text{HCO}_3)_2(\text{mTPPMS})_2]$ com base na análise elemental e ^{31}P RMN que apresenta um singlete em $\delta = 51,0$ ppm e um tripleto em $\delta = 170,5$ ppm. Quando adicionado H_2 ao meio reacional, o sólido se dissolve, e sugere-se a formação de espécies de hidreto de rutênio com quatro ligantes *meta*-TPPMS nas condições de hidrogenação. Em pressões baixas, o *cis*- $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{mTPPMS})_4]$ é formado, enquanto que, de 3-10 bar de H_2 , forma-se um novo complexo de hidridorutênio (II), provavelmente também uma espécie $\{\text{H}_2\text{RuP}_4\}$ com singlete em RMN ^1H em $\delta = -7,1$ ppm. Quando $[\text{Ru}(\text{HCO}_3)_2(\text{mTPPMS})_2]$ foi reagido com H_2 e 2 equivalentes de *mTPPMS*, o RMN de ^{31}P não mostrou sinal do material de partida. Com um excesso de NaHCO_3 (0,3 M) sobre o catalisador de Ru (0,02 M), nenhum sinal pôde ser detectado na região do hidreto, mesmo abaixo de 5 bar H_2 , e o espectro de RMN ^{31}P foi dominado por dois sinais muito amplos em 43,7 e 78,2 ppm. Assim, em condições moderadas de temperatura e pressão obteve-se TOF de $35\text{-}50 \text{ h}^{-1}$, porém, condições mais severas (80°C , 95 bar de pressão total, utilizando CO_2 e H_2) levaram a uma alta taxa de reação (9600 h^{-1}) até então não observada em soluções puramente aquosas.

Federsel *et al*¹², em 2010, realizaram a hidrogenação de bicarbonato com um catalisador gerado *in situ* partindo de $[\text{RuCl}_2(\text{benzeno})]_2$ e testando diversos ligantes fosforados. O melhor sistema foi aquele em que se utilizou 1,1-bis(difenilfosfina)metano (dppm), no qual foi obtida um rendimento de 54% e número de rotação (TON) de 2473 a 50 bar de H_2 , 100°C , durante 20 h. Com a adição de CO_2 , o rendimento alcançou 61% com TON de 2793. Os autores sugerem

um mecanismo catalítico onde, inicialmente, o $[\text{RuHCl}(\text{dppm})_2]$ é formado pela reação de $[\text{RuCl}_2(\text{benzeno})]_2$ com H_2 aquecido a 70°C , que, na solução aquosa, tem seu cloreto substituído por bicarbonato, formando $[\text{RuH}(\text{HCO}_3)(\text{dppm})_2]$. Em relação à velocidade da reação, a primeira hora tem velocidade acentuada (chegando a aproximadamente 30% de concentração), que diminui e permanece linear nas próximas 10 horas em um sistema com NaHCO_3 na presença de dppm e $[\text{RuCl}_2(\text{benzeno})]_2$, com 90 bar de H_2 a 70°C .

Recentemente, em 2023, Kushwaha *et al* realizaram um estudo com catalisadores de rutênio para hidrogenação de bicarbonato e dióxido de carbono, assim como a desidrogenação de ácido fórmico e formiato¹³. Foi utilizado um catalisador de rutênio contendo ligante *p*-cimeno e piridiloxima dissolvido em água para hidrogenação de uma solução com 4 mmol de bicarbonato de potássio, utilizando 20 bar de H_2 , a 80°C e por 24 horas, obtendo um rendimento de 1,04 mmol (TON 42), ou seja, 26% de rendimento. Os autores descreveram ciclos de hidrogenação e desidrogenação e investigaram a produção de hidrogênio partindo do ácido fórmico, analisando a reusabilidade e reciclagem do catalisador. O processo de armazenamento e liberação de hidrogênio foi repetido por 4 ciclos (com um TON cumulativo de 133 para hidrogenação e 115 para desidrogenação), sem perda significativa na atividade catalítica do complexo em água.

3.3 SÍNTESE DO CATALISADOR

Para estabelecer parâmetros, possíveis rotas e métodos de análise do catalisador propostos nesse projeto, procurou-se na literatura formas de sintetizar catalisadores de rutênio com os ligantes TPPMS e *p*-cimeno.

Joó *et al*¹⁴ submeteram ao Inorganic Syntheses, em 1998, o procedimento para preparação de um sal de sódio de diclorobis[(meta-sulfonatofenil) difenilfosfina]rutênio (II), o $[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]_2$, partindo de 2 equivalentes de $\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_3$ e 4 equivalentes de TPPMS. Ambos foram dissolvidos em THF aquecido, sob atmosfera inerte e agitação até que se formasse um precipitado marrom, e refluxado por 60 minutos. Após, foi resfriado em água gelada por 5 minutos e agitado em temperatura ambiente por 30 minutos. O precipitado foi coletado sob atmosfera inerte e lavado com THF desoxigenado a frio, depois seco com fluxo de argônio ou nitrogênio e mantido sob vácuo durante a noite. O produto é um pó marrom claro que quando solubilizado em água é rapidamente oxidado a uma solução verde contendo Ru (III). Quando em excesso de TPPMS, absorve H_2 tornando-se $\text{HRuCl}(\text{TPPMS})_3$. O RMN de ^{31}P consiste em dois singletos com deslocamento de 55,3 e 54,8 ppm.

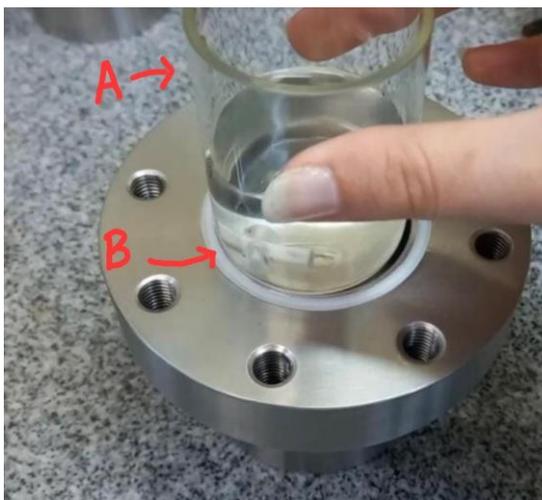
Em 2006, Díez *et al* realizaram a síntese e análise de compostos de rutênio com ligantes *p*-cimeno e TPPMS¹⁵. Partindo de $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cimeno})]_2$ e dois equivalentes de TPPMS em metanol, obtiveram um sólido laranja estável ao ar, o $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{TPPMS})]$, com rendimento de 95%. O espectro de RMN ³¹P em metanol deuterado apresentou um singlete em 26,1 ppm e análise elementar mostrou um teor de 48,90% de C e 4,13% de H, consistente com a fórmula $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{KO}_3\text{PRuS}$ (massa molar de 686.60).

Quando realizada uma síntese com 4 equivalentes de TPPMS em relação a $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cimeno})]_2$, obteve-se um complexo dissustituído com cloreto como contra-íon, o $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{TPPMS})_2][\text{Cl}]$, um sólido amarelo com rendimento de 94%, solúvel em água, mas insolúvel em dietil éter. O RMN de ³¹P revelou um sinal em 22,5 ppm. Os autores também realizaram a síntese de $[\text{RuClH}(p\text{-cimeno})(\text{TPPMS})]$, obtido ao adicionar NaOMe ao primeiro complexo sintetizado, que promove a substituição de um ligante cloreto por um hidreto. Obtém-se, após alguns passos, um sólido amarelo com rendimento de 63% e singlete em 55,0 ppm no RMN de P³¹ em metanol deuterado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes NaHCO_3 , $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cimen})]_2$ e TPPMS foram adquiridos comercialmente e usados como recebidos. As reações catalíticas foram conduzidas em reator de aço inox com (A) copo de vidro interno e (B) barra magnética para agitação (figura 3), munido de (I) funil de adição (figura 4), (a) termômetro de contato, (b) manômetro e (c) transdutor de pressão (figura 5).

Figura 3: Reator aberto



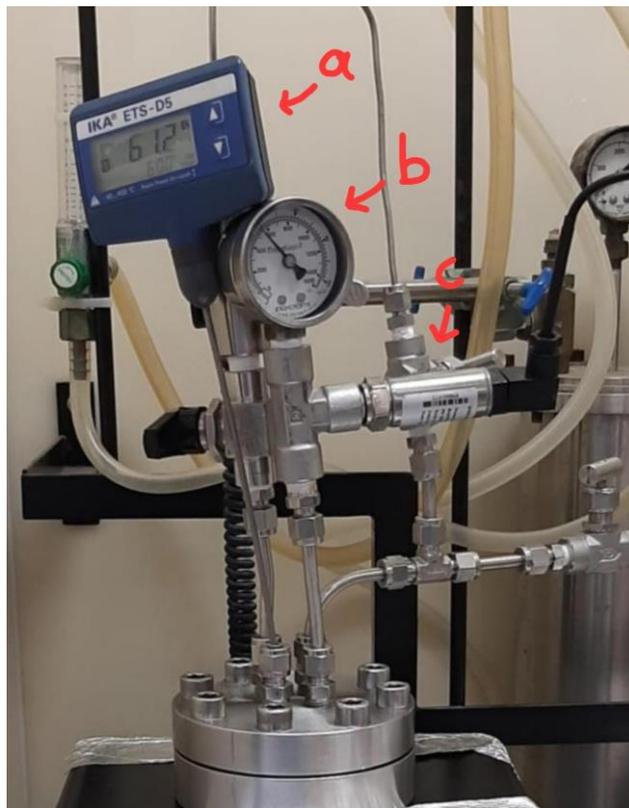
Fonte: da autora (2024)

Figura 4: Visão lateral da parte externa do reator



Fonte: da autora (2024)

Figura 5: Visão frontal da parte externa do reator



Fonte: da autora (2024)

Os espectros de RMN de ^1H foram feitos em *Bruker Advanced 3*, 400 MHz. Para análise quantitativa de formiato, os tempos de relaxação T_1 foram medidos para a combinação de solvente e produto. Os espectros de RMN de ^1H para esta combinação foram selecionados manualmente e integrados para garantir a precisão. O experimento de RMN quantitativo de ^1H foi realizado usando um atraso de reciclagem (recycle delay) D_1 determinado a partir de medições anteriores do tempo de relaxamento T_1 (o atraso de reciclagem é equivalente a 5 vezes T_1). Assim, o valor de D_1 mais ajustado para análise quantitativa de formiato é de 23,15 segundos, podendo ser arredondado para 24 segundos.

4.1 PREPARAÇÃO DO PRECURSOR CATALÍTICO

Em um schlenk foram adicionados 5 mL de H_2O e feitos três ciclos de vácuo-argônio com agitação forte. Depois, adicionou-se a quantidade de TPPMS desejada (conforme tabela 1) e agitou-se até a completa solubilização. A essa solução foram adicionados 10,0 mg (0,0163 mmol) de $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$. O dímero de rutênio, um sólido avermelhado, não se dissolve imediatamente na solução de TPPMS, mas à medida em que a fosfina se coordena ao rutênio,

a coloração do líquido se torna alaranjada e, após 18 horas sob agitação, todo o dímero foi dissolvido.

4.2 REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE BICARBONATO

Inicialmente a solução com o precursor catalítico foi adicionada ao funil de adição do reator de aço inox (Figura 4). Ao copo de vidro foram adicionados 40 mL de uma solução aquosa de NaHCO_3 . Tipicamente foram usados cerca de 930 mg (11,1 mmol) de NaHCO_3 , perfazendo uma relação molar $\text{NaHCO}_3/\text{Ru} = 340$. O reator foi pressurizado com a pressão de hidrogênio desejada (20, 30 ou 40 bar) e colocado em banho a 60°C . Após atingir a temperatura de 60°C , o funil de adição foi aberto e o precursor catalítico adicionado ao copo do reator, contendo a solução de bicarbonato. Uma vez estabilizada a temperatura, iniciou-se o monitoramento da pressão ao longo das 24 horas de reação.

Passado o tempo de reação, o reator foi resfriado, despressurizado, aberto e seu conteúdo transferido a um schlenk previamente purgado com argônio. Para fins de quantificação do rendimento por ^1H RMN, retirou-se alíquota de 0,2 mL à qual adicionou-se uma gota de solução 0,575 mol/L de dioxano e 0,4 mL de D_2O , pesando a massa adicionada em cada passo.

Todas as reações foram feitas pelo menos em duplicata.

4.3 ESTUDO DA RELAÇÃO TPPMS/RUTÊNIO

Utilizou-se precursor catalítico preparado conforme descrito com diferentes quantidades de fosfina, conforme tabela 1.

Tabela 1: Dados do estudo da relação TPPMS/Ru^a

Razão	n TPPMS (mmol)	m TPPMS (mg)
0	0	0
3	0,0980	35,7
5	0,163	59,5
8	0,261	95,2
10	0,325	119

^(a) condições reacionais: NaHCO_3/Ru igual a 340, 40 bar de H_2 , 60°C , 24 horas de agitação

O precursor foi inserido no funil de adição e o reator montado conforme descrito em 4.1, adicionando NaHCO_3 ao copo do reator de maneira a manter uma razão molar de

bicarbonato em relação ao rutênio de 340 (0,933 g, 11,1 mmol de NaHCO_3), que foi solubilizado em 40 mL de água deionizada sob agitação. O reator foi pressurizado com 40 bar de hidrogênio, seguindo a metodologia descrita para montagem do reator e adição da solução precursora à solução de bicarbonato (seção 4.2). Todas as reações foram analisadas por RMN de ^1H e tiveram sua cinética monitorada pelo transdutor de pressão acoplado ao reator de aço inox (figura 5).

Realizou-se, também, uma reação sem adição de TPPMS. Para tanto, foram adicionados 10,0 mg (0,0163 mmol) de dímero de rutênio diretamente ao copo do reator com a solução de bicarbonato, pressurizando com 40 bar de H_2 , aquecendo até 60°C e mantendo sob aquecimento por 24 horas.

4.4 ALTERAÇÃO NA PRESSÃO DE HIDROGÊNIO

Analisou-se também o efeito da pressão de hidrogênio. Utilizando a metodologia descrita, foram realizadas reações com 40, 30 e 20 bar de H_2 , todas utilizando 0,933 g, 11,1 mmol de NaHCO_3 (razão 340) e 59,5 mg, 0,163 mmol de TPPMS (razão 5). Foram acompanhadas a cinética e rendimento após 24 horas de reação, utilizando RMN de ^1H para quantificação.

4.5 ALTERAÇÃO NA PROPORÇÃO DE BICARBONATO

Repetiu-se o procedimento experimental utilizado nos testes anteriores, porém, variando a quantidade de bicarbonato. Para tanto, foi utilizado o catalisador com a proporção otimizada de fosfina (razão molar 5, 59,5 mg, 0,163 mmol de TPPMS) e 40 bar de H_2 . Realizou-se a reação com proporção de 340, 1000 e 2000 mols de bicarbonato para mols de rutênio, respeitando limites de solubilidade do NaHCO_3 a 60°C (16,5 g de NaHCO_3 a cada 100 g de água nessa temperatura¹⁶), conforme tabela 2.

Tabela 2: Dados do estudo da relação $\text{NaHCO}_3/\text{Ru}^a$

Razão	n NaHCO_3 (mmol)	m NaHCO_3 (g)
340	11,1	0,933
1000	32,66	2,744
2000	65,32	5,487

^(a)condições reacionais: TPPMS/Ru igual a 5, 40 bar de H_2 , 60°C , 24 horas de agitação

Após hidrogenação, o conteúdo reacional foi transferido para um schlenk, de onde foram retiradas alíquotas dos testes para análise por RMN de ^1H .

4.6 RECICLAGEM DO CATALISADOR

Para tentativa de reciclagem do catalisador, o produto de uma reação com razão 5 de fosfina e 1000 de bicarbonato, feita com pressão de hidrogênio igual a 40 bar, foi retornado ao reator, adicionando-se uma nova carga de bicarbonato, em uma razão NaHCO_3/Ru de 1000 (2,744 g, 32,66 mmol de NaHCO_3). Novamente pressurizou-se o reator com 40 bar de hidrogênio, posicionou-se em banho de óleo até estabilização da temperatura a 60°C e manteve-se em agitação por 24 horas.

O processo de reciclagem foi repetido uma segunda vez, adicionando à solução da primeira reciclagem mais bicarbonato, em uma proporção molar 1000 em relação ao rutênio (2,744 g, 32,66 mmol de NaHCO_3), pressurizando o reator com 40 bar de hidrogênio e mantendo sob agitação por 24 horas. Entre cada uma das reciclagens retirou-se uma alíquota para análise por RMN de ^1H e ^{31}P .

A reciclagem foi realizada, também, com outra replicata da reação contendo TPPMS/Ru de 5, NaHCO_3/Ru de 1000 e 40 bar de H_2 , porém adicionando-se uma nova carga de bicarbonato (2,744 g, 32,66 mmol de NaHCO_3), de H_2 e de fosfina (59,5 mg, 0,163 mmol de TPPMS) ao copo do reator. Dessa forma houve recarga de reagentes e fosfina. À solução resultante da primeira reciclagem adicionou-se bicarbonato (2,744 g, 32,66 mmol de NaHCO_3) e fosfina (59,5 mg, 0,163 mmol de TPPMS), submetendo a uma nova etapa de reciclagem.

Como há efeito do aquecimento no gráfico de pressão por tempo, não foi analisado consumo de hidrogênio, apenas o rendimento por RMN de ^1H e análise do catalisador por ^{31}P RMN.

4.7 SEPARAÇÃO DO CATALISADOR E PRODUTOS

Foi realizada uma tentativa de extração do catalisador com os solventes éter etílico e clorofórmio. Retirou-se uma alíquota de cerca de 0,7 mL da mistura reacional e adicionou-se cerca de 0,7 mL de éter etílico com a finalidade de extrair o catalisador. O mesmo procedimento foi adotado com o uso de clorofórmio

A segunda técnica de separação abordada foi a destilação. Montou-se um sistema de destilação fracionada, conforme figura 6. À solução a ser destilada adicionou-se HCl 36% até atingir pH zero, verificado com fita de pH. A solução acidificada foi adicionada a um balão de fundo redondo, que foi aquecido e agitado com uma placa de aquecimento. Os vapores gerados

ascenderam pela coluna de Vigreux, atingindo a cabeça de destilação equipada com um termômetro para monitoramento da temperatura. Em seguida, os vapores condensaram no condensador e o líquido destilado foi coletado. Foi coletada uma fração que destilou a 103°C. Aumentando o aquecimento não houve destilação de outra fração. Analisou-se a fração destilada e a fração que não destilou por RMN de ^1H e ^{31}P .

Figura 6: Aparato utilizado na destilação fracionada a pressão atmosférica



Fonte: da autora (2024)

Também foi realizada destilação fracionada à pressão reduzida. Para tanto, montou-se um sistema parecido com a figura 6, com um trap posicionado entre o joelho de destilação e a bomba de vácuo. A mistura reacional destilou a 37°C. Analisou-se a fração destilada por RMN de ^1H e ^{31}P .

4.8 ESTUDOS PRELIMINARES DA NATUREZA DO CATALISADOR

Adicionou-se 5 mL de água deionizada a um schlenk, onde foram feitos três ciclos de vácuo-argônio com agitação forte. Depois, adicionou-se 11,9 mg (0,0326 mmol) de TPPMS, e agitou-se até a completa solubilização. A essa solução foram adicionados 10,0 mg (0,0163 mmol) de $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$, uma proporção equimolar de fosfina e rutênio, mantidos sob agitação por 18 horas. Após, adicionou-se mais 11,9 mg (0,0326 mmol) de TPPMS, mantendo sob agitação por mais 18 horas. Ao final do tempo, adicionou-se mais 11,9 mg

(0,0326 mmol) da fosfina, novamente agitando por 18 horas, alcançando uma razão de TPPMS/Ru = 3. A solução resultante foi analisada por RMN de ^{31}P .

Outro teste foi realizado adicionando TPPMS (63,5 mg, 0,163 mmol de TPPMS com pureza 93,7%), NaHCO_3 (0,933 g, 11,1 mmol de NaHCO_3) e 40 mL de H_2O ao copo do reator, que foi submetido às mesmas condições reacionais citadas, adicionando-se 40 bar de hidrogênio e aquecendo até 60°C , mantendo sob agitação por 24 horas. Realizou-se RMN de ^{31}P com o líquido resultante do teste.

Para testar outra hipótese, sintetizou-se o precursor catalítico em mais alta concentração, com 30,0 mg de $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ (0,0489 mmol do dímero) e 107,1 mg de TPPMS (0,2939 mmol, mantendo uma razão molar 3 em relação ao rutênio), adicionados a 5 mL de água. O precursor foi então adicionado ao copo do reator, que foi pressurizado com 40 bar de H_2 , aquecido a 60°C e mantido sob agitação por 18 horas. Após esse período, transferiu-se o conteúdo do reator a um schlenk, de onde retirou-se uma alíquota para análise por RMN de ^{31}P .

Ao precursor reagido com hidrogênio, presente no schlenk, adicionou-se 82,3 mg de NaHCO_3 (0,980 mmol, mantendo uma proporção molar 10 em relação ao rutênio), mantendo sob agitação por 4 horas. Após esse tempo, realizou-se RMN de ^{31}P com o líquido resultante.

4.9 ATIVIDADE EXTENSIONISTA

O debate sobre a importância de mitigar as emissões de gases do efeito estufa e valorizar o CO_2 não pode estar restrito à academia. É necessário promover atividades extensionistas com aqueles que podem vir a se tornar os protagonistas de futuras mudanças: os jovens estudantes do ensino básico. Com esse objetivo, contatou-se o colégio La Salle Peperi, de São Miguel do Oeste - SC, procurando um espaço para debate sobre a importância da valorização do CO_2 com alunos do 1º, 2º e 3º ano do ensino médio. Para conseguir esse espaço, realizou-se contato virtual com a coordenadora pedagógica da escola e com os professores de Química e Bioética e sustentabilidade, explicando e definindo as possibilidades extensionistas.

Previamente, muito se pesquisou e debateu em relação ao que deveria ser levado à sala de aula e ao que deveria ser abordado na experiência, partindo de conversas com alunos da escola sobre o que teriam mais curiosidade e gostariam de ver. Após isso, foram preparados slides para apresentação e um experimento sobre a geração de CO_2 foi montado e testado. A prospecção e preparo para atividade levou mais de 30 horas.

O vídeo apresentado aos estudantes, intitulado “Você sabe o que é e para que serve um reator?”, que mostra a infraestrutura de um dos laboratórios de pesquisa do Laboratório de Catálise Molecular, LAMOCA (*Laboratory of Molecular Catalysis*), a utilização de reator para

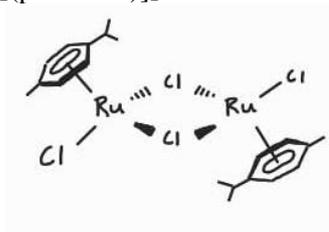
altas pressões e o setor de RMN do Instituto de Química- UFRGS, teve como objetivo mostrar as etapas da pesquisa desenvolvida na temática de captura de CO₂. Esse vídeo, após algumas adaptações, será também divulgado no canal de Youtube do Instituto de Química da UFRGS.

Com isso, ao demonstrar para os estudantes que CO₂ pode ser uma fonte de recursos e não somente um poluente, muda-se a percepção pública sobre como é possível lidar com os desafios das mudanças climáticas, frisando a importância da pesquisa para o desenvolvimento sustentável.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente projeto investigou-se a influência de diversos parâmetros na hidrogenação de bicarbonato utilizando como catalisador o dímero de rutênio [RuCl₂(*p*-cimeno)]₂ (figura 7) com a fosfina solúvel em água, trifenilfosfinamonossulfonada (TPPMS).

Figura 7: Estrutura do [RuCl₂(*p*-cimeno)]₂



Fonte: da autora

Com objetivo de verificar condições reacionais e viabilidade do projeto, iniciaram-se testes catalíticos para otimização das variáveis experimentais, como razão molar TPPMS/Ru, razão molar HCO₃⁻/Ru e pressão de H₂. Procurando condições que levassem ao maior rendimento possível, variou-se apenas um parâmetro em cada um dos testes, mantendo-se os demais constantes. Para fins de comparação, utilizou-se uma mesma sistemática: síntese do precursor catalítico e, quando atingida a temperatura desejada, reação entre o precursor, a solução de bicarbonato e o gás hidrogênio. Ao longo do processo, monitorou-se a variação de pressão com auxílio de transdutor de pressão.

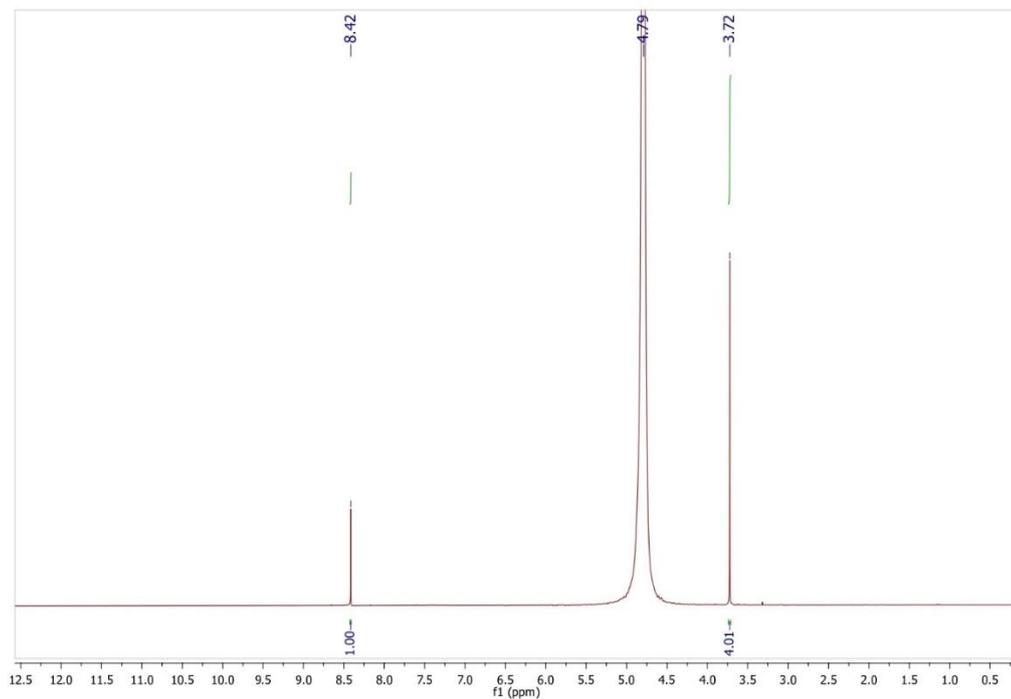
Em um primeiro momento, o sistema utilizado para as reações de hidrogenação foi o mesmo, alterando a relação TPPMS/Ru em cada um dos testes (todos realizados em replicata) para avaliar a influência da fosfina no rendimento e cinética, estabelecendo a melhor relação. Com essa relação determinada, deu-se início ao estudo da razão bicarbonato/rutênio, analisando o perfil cinético e sua influência no rendimento, procurando otimizar o TON da reação. Analisou-se, também, a influência da pressão de hidrogênio na cinética da reação. Foram realizadas reciclagens do catalisador e buscou-se a separação dos produtos por destilação.

Paralelamente, foi analisado o catalisador por meio ^{31}P RMN para tentar entender a natureza dos intermediários catalíticos.

A análise cinética foi feita de maneira comparativa, observando-se o consumo de hidrogênio pela diminuição da pressão no reator com auxílio de transdutor de pressão. A obtenção de dados iniciou-se após a adição do precursor à solução de bicarbonato. Em alguns gráficos de pressão por tempo de reação é possível observar flutuações referentes à alteração na temperatura do reator – o que influencia na pressão -, principalmente logo após a adição da solução com precursor, que se encontrava à temperatura ambiente, ao reator, que se encontrava à 60°C . Assim, as avaliações de cinética inicial da reação ocorrem de 60 a 180 minutos, evitando essas alterações na pressão por fatores não relacionados à reação e utilizando ajuste linear dos dados para obtenção da inclinação da reta.

As análises de rendimento foram realizadas por RMN de ^1H , onde obtêm-se um singlete referente ao formiato em $\delta = 8,42$ ppm, o singlete referente à água em $\delta = 4,79$ ppm e o singlete referente ao dioxano em $\delta = 3,72$ ppm, conforme figura 8.

Figura 8: RMN de ^1H utilizado no cálculo do rendimento, (400 MHz, D_2O)



Fonte: da autora

A concentração de formiato na alíquota pode ser obtida com a equação 1.

$$C_{\text{formiato}} = C_{\text{dioxano}} \times A_{\text{formiato}} / (A_{\text{dioxano}}/8) \quad (1)$$

Em que a área (A) é a integração do sinal referente a um único hidrogênio. Como o formiato tem apenas um hidrogênio, é utilizada a área do sinal, e a área do dioxano é dividida por 8 por conter 8 hidrogênios. Com a concentração do formiato na alíquota, de posse da massa de amostra adicionada e considerando a densidade como 1 g/mL (afinal, trata-se de uma solução aquosa com concentração baixa), é possível obter o número de mol de produto nos 45 mL (40 mL de solução de bicarbonato e 5 mL de precursor catalítico) do reator, e, portanto, o rendimento da reação.

A fim de validar essa metodologia de quantificação foram preparadas duas soluções com concentração de formiato de sódio conhecidas e verificou-se um erro de 1,42% em relação ao esperado.

Também se realizou a reação sem adição do dímero de rutênio, que foi submetida à análise por ^1H RMN e não apresentou sinal de formiato. Comprova-se, como era de se esperar, que o rendimento obtido sem utilização de catalisador é insignificante.

5.1 ANÁLISE DO CATALISADOR E POSSÍVEIS INTERMEDIÁRIOS CATALÍTICOS

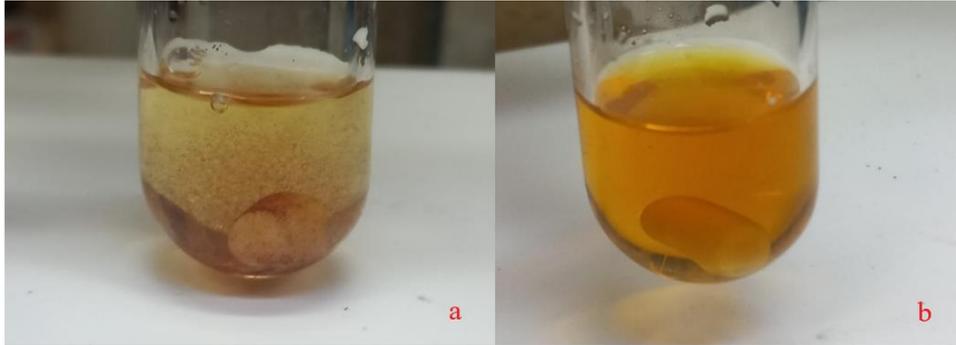
Procurando entender a natureza dos possíveis intermediários catalíticos, seja com a adição de fosfina, de bicarbonato ou hidrogênio, analisou-se o composto sintetizado com dímero de rutênio e fosfina. Para tanto, o precursor catalítico foi preparado em maiores concentrações para análises por RMN. O precursor foi preparado como descrito, adicionando-se TPPMS e $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ a um schlenk previamente purgado com argônio, contendo H_2O . Após agitação durante a noite, retirou-se alíquota e analisou-se por RMN de ^{31}P .

A síntese do precursor catalítico, como descrita, passa pela adição à água de TPPMS, que é solúvel, e dímero de rutênio, que é insolúvel, que são deixados sob agitação até completa formação do complexo solúvel. Ao testar-se uma razão equimolar de fosfina e rutênio (sendo, portanto, não equimolar ao dímero, uma vez que este contém dois mols de rutênio), verificou-se uma coloração amarelada no líquido. Após agitação por 18 horas o líquido permaneceu amarelado e observou-se um sólido branco. Então, adicionou-se mais fosfina, a fim de alcançar uma proporção 2/1 de TPPMS e rutênio, e agitou-se por 18 horas. Novamente após o período de agitação, obteve-se um produto amarelado e turvo, ao qual foi adicionado mais fosfina, até uma razão 3 onde, finalmente, obteve-se uma solução alaranjada utilizada na hidrogenação, sem a presença de sólidos, sugerindo a formação de um composto de rutênio solúvel em água.

Assim, para os testes catalíticos, adiciona-se inicialmente a fosfina à água, em razões molares iguais ou maiores que 3. Quando adicionado o dímero de rutênio, um composto

insolúvel em água, percebe-se um líquido amarelado e o dímero em suspensão, conforme (a) da figura 9. A medida em que a TPPMS, que é solúvel em água, reage com o dímero insolúvel ocorre a formação do complexo precursor solúvel em água, conferindo coloração alaranjada ao líquido. Ao final das 18 horas de agitação há uma solução alaranjada, conforme (b) da figura 9, que é utilizada na hidrogenação do bicarbonato.

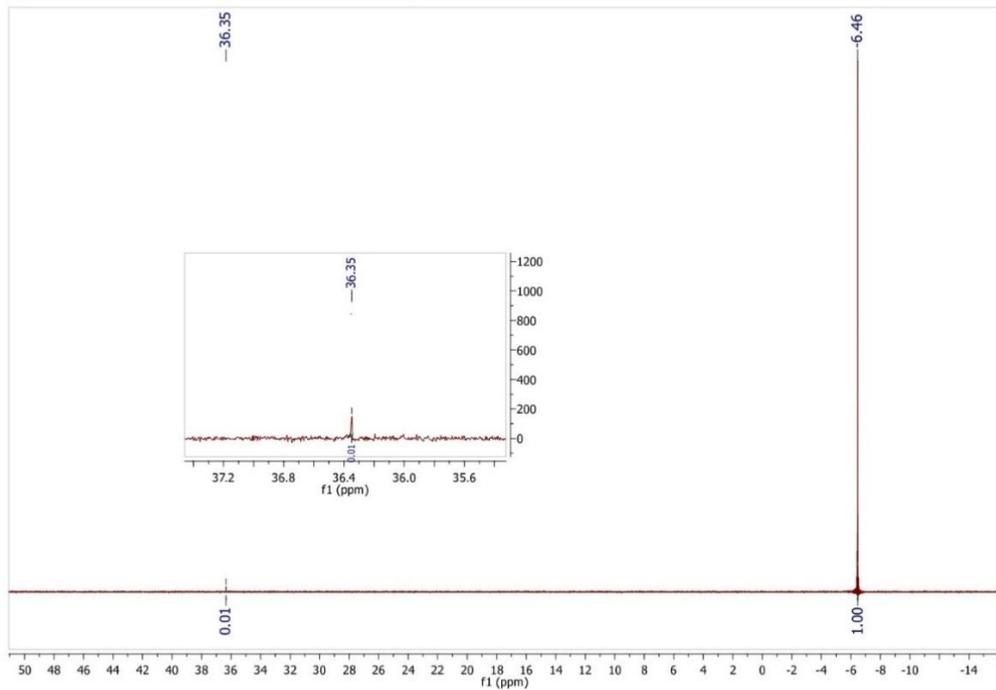
Figura 9: Sistema heterogêneo após 15 minutos de reação (a) e após 18 horas de reação (b)



Fonte: da autora (2024)

Após as 18 horas de reação do dímero com a proporção de fosfina para rutênio igual a 3, analisou-se por RMN de ^{31}P e comparou-se ao RMN de ^{31}P da TPPMS pura (figura 10).

Figura 10: RMN de ^{31}P da TPPMS pura (400 MHz, D_2O)

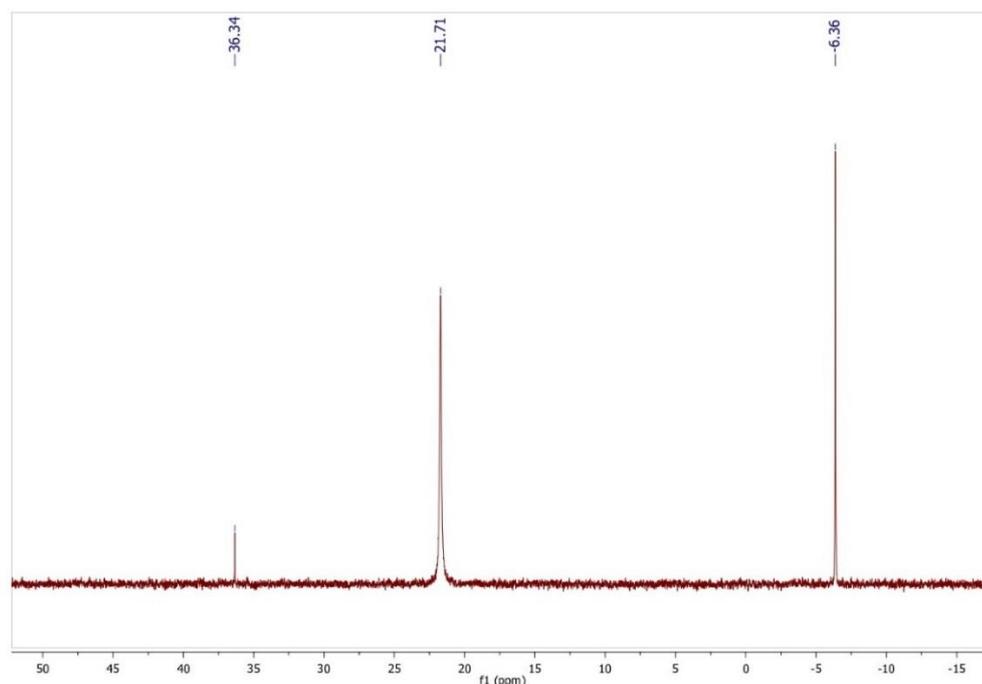


Fonte: da autora

No espectro obtido da fosfina pura observa-se um sinal em aproximadamente -6,4 ppm, referente a trifenilfosfinamonossulfonada, além de um pequeno sinal em aproximadamente 36 ppm, referente ao óxido de fosfina.

A solução sintetizada com razão 3 de fosfina apresentou espectro de ^{31}P RMN conforme figura 11.

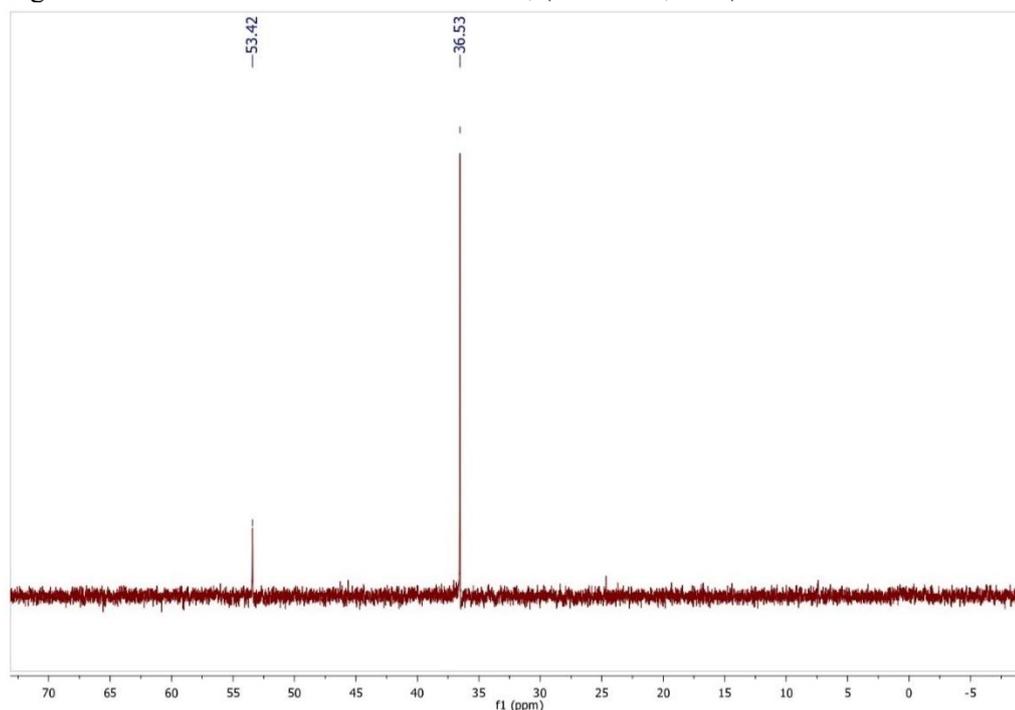
Figura 11: RMN de ^{31}P da síntese, (400 MHz, D_2O)



Fonte: da autora

Comparando com o ^{31}P RMN da síntese, observa-se os dois sinais em -6 e 36, referentes ao óxido de fosfina e à fosfina livre respectivamente, além de um sinal em aproximadamente 21 ppm, que é atribuído à/s fosfina(s) coordenada(s) no metal utilizado. Há duas possibilidades prováveis para o catalisador: um complexo com um ligante TPPMS ou um complexo com dois ligantes TPPMS e um cloreto como contra íon. Díez *et al*¹⁶ descrevem $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{TPPMS})]$ e $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{TPPMS})_2][\text{Cl}]$, com singletos em 26,1 ppm e 22,5 ppm, respectivamente, no RMN de ^{31}P em metanol deuterado. No presente trabalho observou-se um singlete em 21,7 ppm no RMN de ^{31}P em água deuterada, assim, não é possível concluir, com base na análise do RMN de ^{31}P , de qual espécie se trata. A fim de obter informações mais precisas sobre a espécie catalítica envolvida, novos testes e análises serão realizados, como análise elementar e espectrometria de massas.

Após a reação de hidrogenação de bicarbonato, o RMN de ^{31}P apresenta de um sinal em aproximadamente $\delta = 53$ ppm que não estava no espectro do precursor, conforme figura 12.

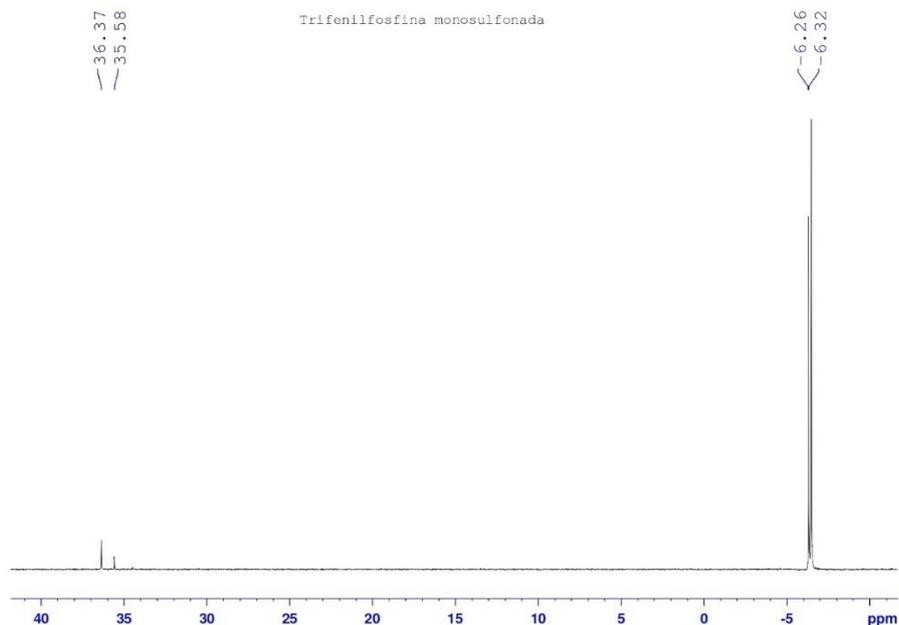
Figura 12: RMN de ^{31}P da mistura reacional, (400 MHz, D_2O)

Fonte: da autora

Esse deslocamento indica uma mudança na blindagem do fósforo presente na TPPMS ocorrida durante a reação de hidrogenação do bicarbonato. Para entender a modificação ocorrida no complexo após ter sido submetido à reação (acusada por meio de RMN de ^{31}P), foram realizados testes eliminatórios. Procurou-se determinar se, com a reação de hidrogenação, ocorre formação de aduto de fosfina e NaHCO_3 ou formação complexo de rutênio com hidreto ou com carbonato, entre outras possibilidades, contribuindo dessa forma para o entendimento de possíveis espécies relacionadas ao ciclo catalítico.

Verificando-se a hipótese de que o sinal em aproximadamente 53 ppm seria referente a um aduto entre fosfina e carbonato do meio, realizou-se uma reação com TPPMS, NaHCO_3 e H_2 , nas mesmas condições reacionais descritas para todas as hidrogenações, porém sem o dímero de rutênio. Para este teste, utilizou-se uma TPPMS diferente da empregada nos outros testes. Esta apresentou maior quantidade de óxido, tendo uma pureza de 93,7%, além de conter dois sinais em aproximadamente -6,3 ppm, referentes a dois isômeros da trifenilfosfinamonossulfonada, além de dois sinais em aproximadamente 36 ppm, referentes aos isômeros do óxido de fosfina, conforme figura 13.

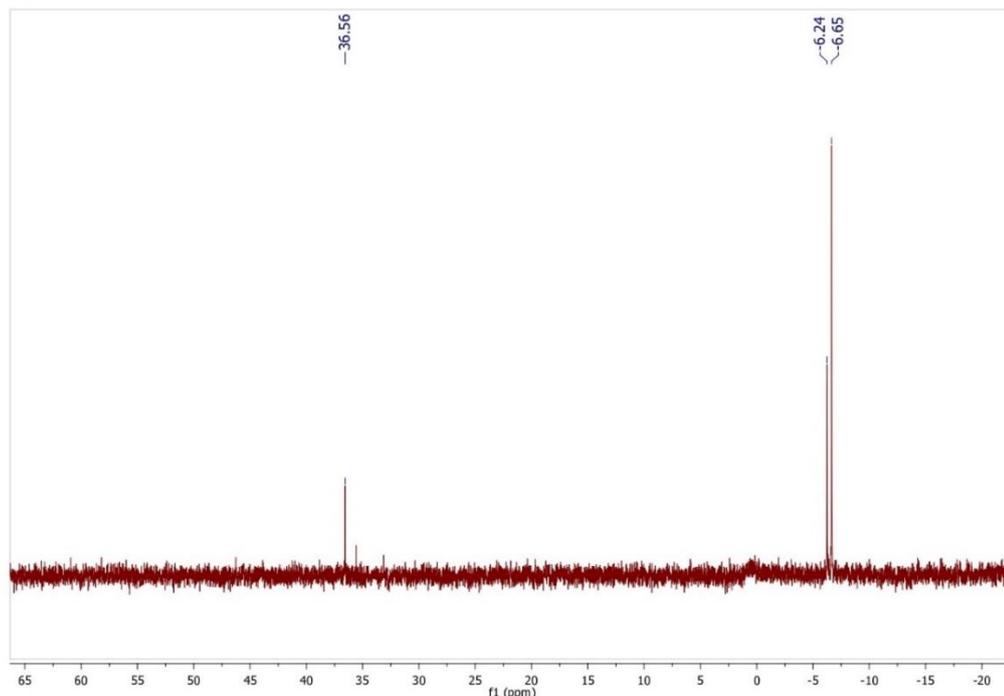
Figura 13: RMN de ^{31}P da TPPMS com dois isômeros e maior quantidade de óxido, (400 MHz, D_2O)



Fonte: da autora

O resultado do teste de reação entre essa fosfina, bicarbonato e hidrogênio foi analisado com ^{31}P RMN. Obteve-se um espectro somente com sinais em aproximadamente -6 e 36 ppm, referentes à fosfina livre e ao seu óxido, respectivamente (figura 14). Com isso excluiu-se a possibilidade de formação de aduto entre fosfina e bicarbonato.

Figura 14: RMN de ^{31}P da reação entre TPPMS, NaHCO_3 e H_2 , (400 MHz, D_2O)

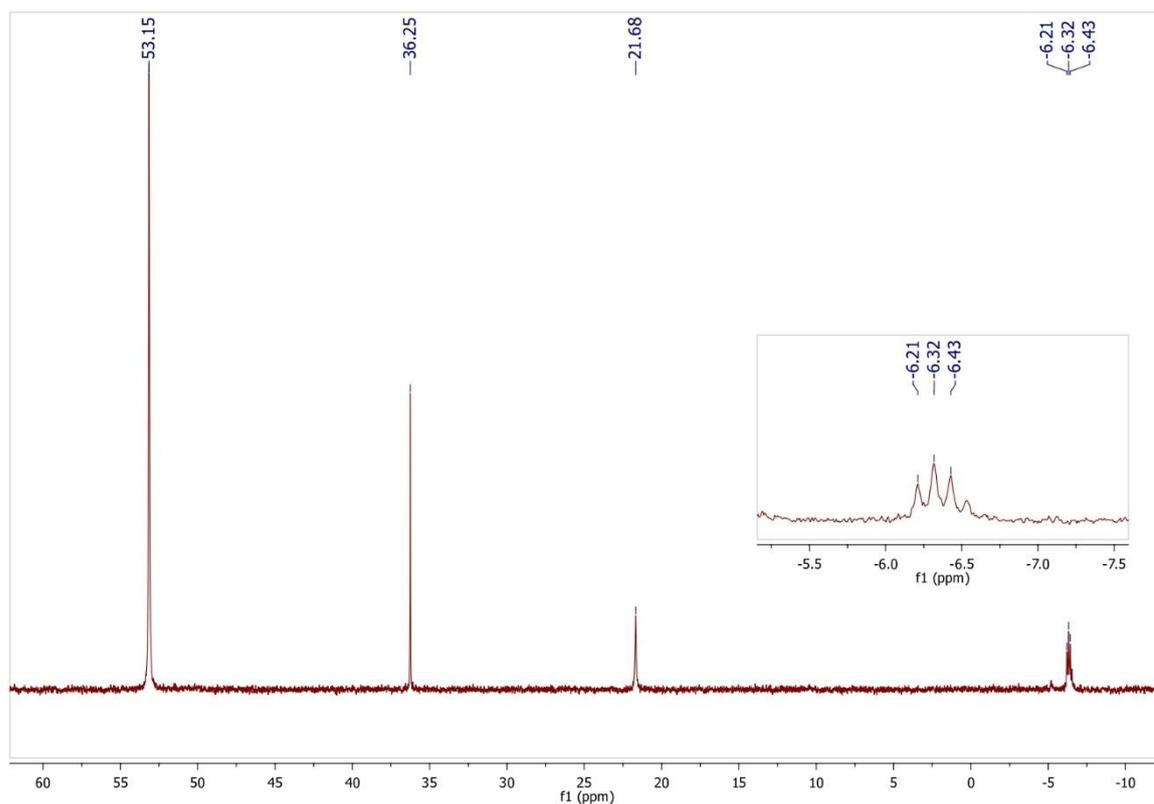


Fonte: da autora

Percebe-se, portanto, que é necessária a presença do dímero de rutênio para aparecimento dos sinais em 53 ppm. Assim, iniciaram-se os testes de reação entre dímero e reagentes.

Para verificar se o sinal de fósforo mais desblindado é referente a um complexo formado quando há presença de hidrogênio, adicionou-se TPPMS (a fosfina utilizada foi a descrita na figura 10, com apenas um isômero) e dímero de rutênio, ambos em maior concentração, à água. Após formação do complexo precursor catalítico, adicionou-se o líquido laranja ao reator, pressurizando com hidrogênio e agitando por 18 horas, a 60°C. O resultado foi um líquido alaranjado mais suave, com bolhas, que foi analisado por RMN de ^{31}P . O espectro apresenta sinais de óxido, fosfina livre, complexo precursor, mas, também, o sinal em 53 ppm, conforme figura 15.

Figura 15: RMN de ^{31}P da reação entre precursor e H_2 , (400 MHz, D_2O)



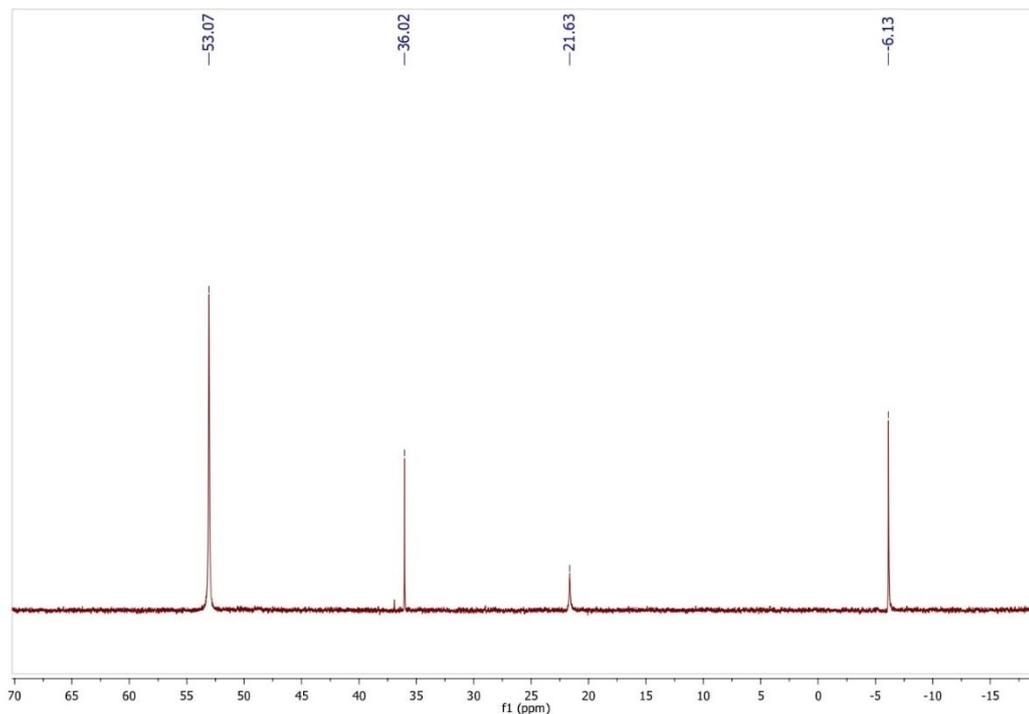
Fonte: da autora

O novo sinal no espectro de fósforo indica que há uma nova espécie fosforada, mais desblindada até mesmo que o óxido de fosfina, que surge quando há hidrogênio no meio. Provavelmente trata-se de uma espécie que há o ligante TPPMS e ligante hidreto coordenados ao rutênio, uma vez que complexos semelhantes como $\text{HRuCl}(\text{TPPMS})_3$, de Joó *et al*¹³ e

[RuClH(*p*-cimeno)(TPPMS)], de Díez *et al*¹⁶, apresentam sinais em 55,3 e 54,8 ppm e 55,0 ppm respectivamente.

Para verificar se não há influência também do bicarbonato, adicionou-se à esta solução NaHCO₃ em uma proporção molar de 10 em relação ao rutênio, em banho a 60°C e com constante agitação por 4 horas. O RMN de ³¹P apresentou os mesmos sinais de quando adicionado apenas H₂, divergindo apenas na maior quantidade proporcional de óxido de fosfina, conforme figura 16.

Figura 16: RMN de ³¹P da reação entre precursor e NaHCO₃, (400 MHz, D₂O)



Fonte: da autora

Por conseguinte, comparando a figura 11, do complexo precursor, com a figura 12, do obtido após a hidrogenação de bicarbonato, e sabendo que isso se deve à reação do complexo com o hidrogênio presente no meio, conclui-se que o complexo formado durante a síntese não está presente após a hidrogenação e, em seu lugar, obtém-se um novo composto de rutênio com ligantes TPPMS e hidreto, que é mais desblindado que o óxido da TPPMS.

Esta hipótese é embasada pela literatura. Elek *et al*¹⁰ descrevem um intermediário [Ru(HCO₃)₂(*m*TPPMS)₂] com singleto em $\delta = 51,0$ ppm e um tripleto em $\delta = 170,5$ ppm no ³¹P RMN na ausência de H₂. Quando reagindo este complexo com H₂ e excesso de *m*TPPMS, observaram dois sinais amplos em 43,7 e 78,2 ppm no RMN de ³¹P. Em nenhum espectro de fósforo do presente projeto observa-se um tripleto em região tão desblindada quanto descrito ou sinais em 43 e 78 ppm, além de que a reação com bicarbonato não apresentou mudança no

espectro de ^{31}P RMN. Já Joó *et al*¹³ descrevem um complexo de rutênio com hidreto e TPPMS, $\text{HRuCl}(\text{TPPMS})_3$, cujo RMN de ^{31}P consiste em dois singletos com deslocamento de 55,3 e 54,8 ppm. Além disso, Díez *et al*¹⁴ sintetizaram $[\text{RuClH}(p\text{-cimeno})(\text{TPPMS})]$, que apresenta singlete em 55,0 ppm no RMN de ^{31}P em metanol deuterado.

Assim, o complexo obtido após hidrogenação, verificado com RMN de ^{31}P em D_2O , é, com base na literatura, um complexo de rutênio com ligantes hidreto, *p*-cimeno e TPPMS, com deslocamento químico próximo de $\delta = 51$ ppm.

O bicarbonato muito possivelmente coordena-se ao complexo para sua hidrogenação à formiato, mas por não ser a espécie mais estável não se encontra após a reação.

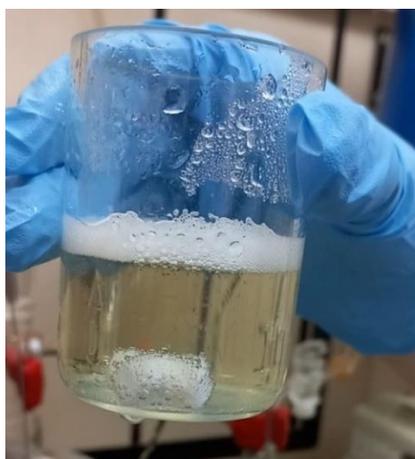
5.3 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA FOSFINA

Realizaram-se reações utilizando razão de TPPMS para rutênio de 3, 5, 8 e 10, analisando as velocidades iniciais (de 60 a 180 minutos) e o rendimento total da reação. Para isso, manteve-se a razão NaHCO_3/Ru em 340 e a pressão de hidrogênio em 40 bar em todos os testes.

Inicialmente foi realizado um teste sem adição de fosfina. Para tanto, adicionou-se $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ diretamente ao copo do reator contendo bicarbonato. Isso foi realizado porque o dímero não é solúvel em água, impossibilitando a utilização do funil de adição acoplado ao reator. Como há um período de aquecimento até a temperatura desejada, não foi possível aproveitar dados de pressão para análise cinética uma vez que há influência da temperatura na pressão. O rendimento obtido por RMN de ^1H foi de 12,5%.

Ao final das reações com as razões TPPMS/Ru de 3, 5, 8 e 10 obteve-se uma solução amarelada, conforme figura 17, com grande quantidade de gás.

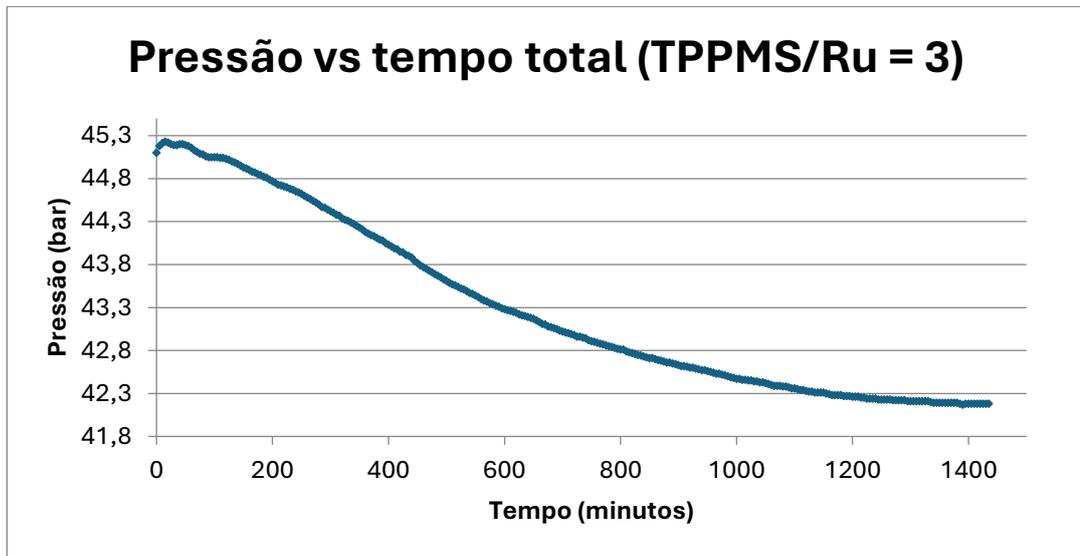
Figura 17: Reação com TPPMS/Ru igual a 3 após 24 horas



Fonte: da autora (2024)

Para uma razão 3, o rendimento obtido após 24 horas de reação é de 84,0%, alcançando um TON de 286. O gráfico de pressão do reator por tempo, conforme figura 18, representa um consumo acelerado nas primeiras oito horas, havendo diminuição da velocidade após esse tempo e consumo baixo após 18 horas. Como observável, os primeiros 60 minutos apresentam instabilidade e não foram considerados na análise de velocidade inicial. Os demais gráficos totais de pressão pelo tempo apresentam o mesmo comportamento.

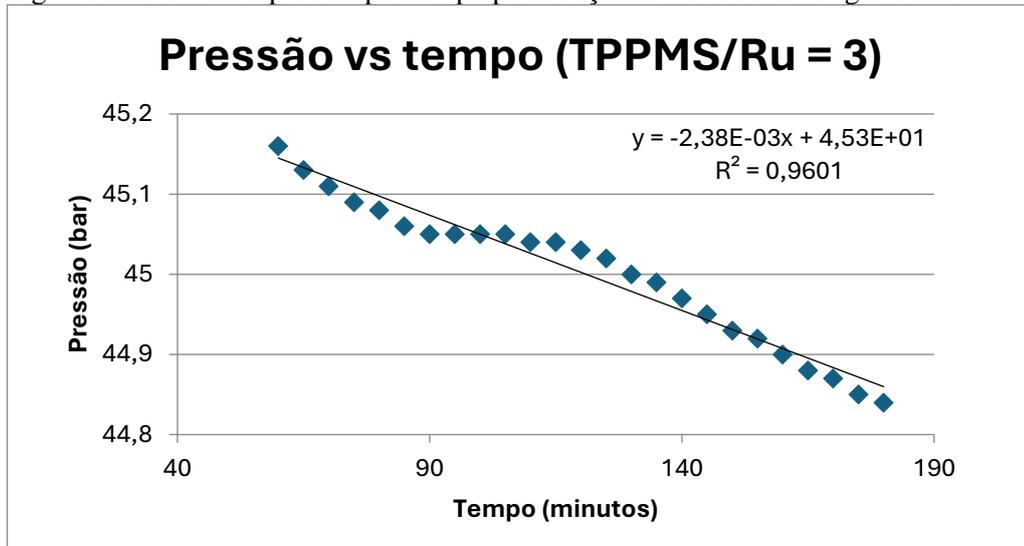
Figura 18: Gráfico do consumo de hidrogênio ao longo das 24 horas da reação com TPPMS/Ru = 3



Fonte: da autora

O consumo de hidrogênio médio das duplicatas de razão 3, de 60 a 180 minutos, é equivalente a $2,55 \cdot 10^{-3}$ bar/minuto (figura 19). Observa-se uma leve não-linearidade nos dados de consumo em função da temperatura, referente a um aumento de temperatura. No entanto, o coeficiente de determinação (R^2) de 0,9601 sugere um ajuste linear satisfatório, comparável aos demais experimentos, indicando que o leve desvio da linearidade não compromete a relação entre as variáveis.

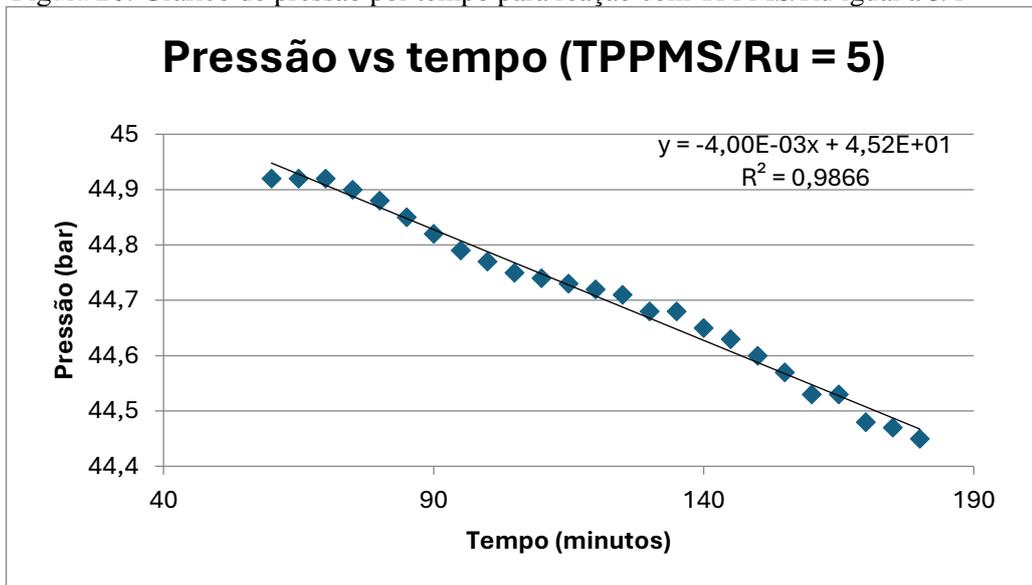
Figura 19: Gráfico de pressão por tempo para reação com TPPMS/Ru igual a 3/1



Fonte: da autora

Para uma proporção 5 o rendimento é de 88,7% de bicarbonato a formiato, enquanto a velocidade de consumo de hidrogênio é de $4,29 \cdot 10^{-3}$ bar/min.

Figura 20: Gráfico de pressão por tempo para reação com TPPMS/Ru igual a 5/1

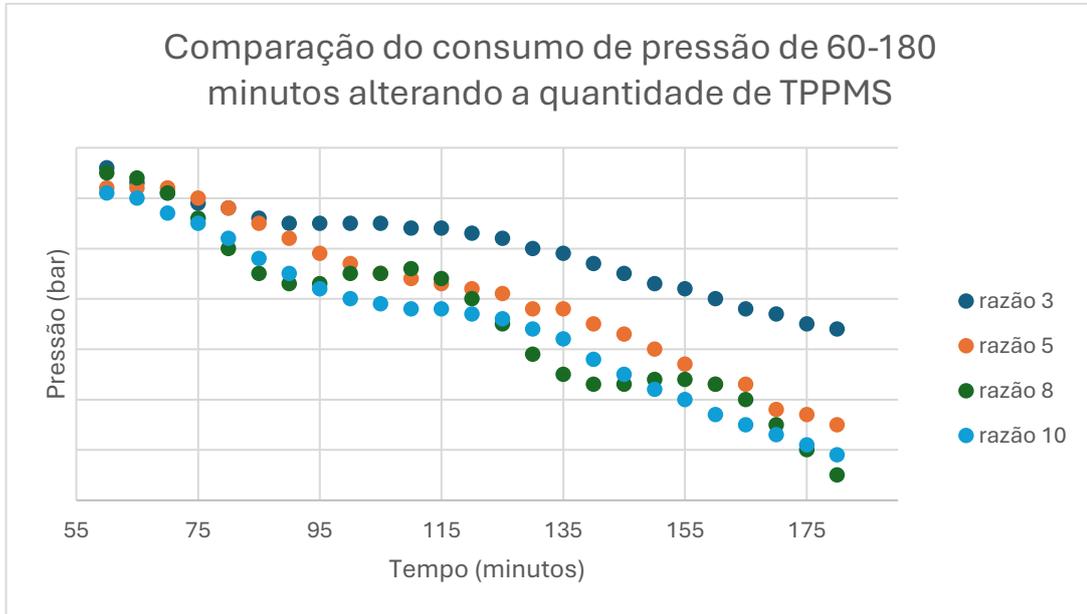


Fonte: da autora

Para uma relação molar de fosfina e rutênio igual a 8 o rendimento obtido foi de 88,0% e o consumo de hidrogênio $4,22 \cdot 10^{-3}$ bar/min. Já para proporção 10 o rendimento obtido foi de 82,7% com uma velocidade de consumo de $4,43 \cdot 10^{-3}$ bar/minuto. Construiu-se um gráfico com os dados de pressão de 60 a 180 minutos para as 4 razões de fosfina que foram transladados verticalmente, conforme figura 21, demonstrando a semelhança na inclinação dos dados (ou

seja, velocidade de consumo) entre os testes com proporção molar de TPPMS para rutênio de 5, 8 e 10, divergindo do teste com 3, que apresenta velocidade visivelmente menor.

Figura 21: Gráfico comparativo de pressão em função do tempo alterando-se a quantidade de fosfina



Fonte: da autora

A tabela 3 sintetiza os dados obtidos para testes alterando a quantidade molar de fosfina adicionada:

Tabela 3: Dados da variação da relação TPPMS/Ru^a

TPPMS/Ru	V ₆₀₋₁₈₀ (10 ⁻³ bar/min)	Rendimento (%)	TON
0	-	12,5	38
3	2,55	84,0	286
5	4,29	88,7	302
8	4,22	88,0	299
10	4,43	82,7	281

^(a) condições reacionais: NaHCO₃/Ru igual a 340, 40 bar de H₂, 60°C, 24 horas de agitação

Percebe-se, portanto, um rendimento relativamente alto quando se utiliza mais de 3 fosfinas para cada mol de rutênio, com um leve decréscimo na maior das proporções. A razão TPPMS/Ru = 3 é a razão mínima para a formação do complexo solúvel e apresenta rendimento mais baixo. Quando a razão foi aumentada para 5, houve um aumento no rendimento, atingindo 88,7%. Ao aumentar-se a razão para 8 e 10 não houve aumento no rendimento do sistema em

relação à razão 5. Assim, confirma-se a hipótese de que a trifenilfosfinamonossulfonada tem importante papel para a estabilização do complexo, aumentando o rendimento de 12,5% para 88,0% quando em proporção ideal.

Já em relação à velocidade da reação, medida de acordo com o consumo de mols de hidrogênio (conforme figura 2), há um aumento de quase duas vezes quando se aumenta de 3 para 5 a razão de fosfina, um aumento que pode ser considerado de *pseudo*-primeira ordem. Quando comparada a velocidade de 5, 8 e 10 mols de fosfina para 1 mol de rutênio, obtêm-se uma constância, ou seja, não há benefício cinético do aumento da proporção.

Considerando os aspectos cinéticos e de rendimento da reação, optou-se por utilizar uma proporção 5 de TPPMS nas investigações de outros parâmetros. Assim como na razão 8, apresenta rendimento e velocidade altos, mas é preferencial pela economia significativa de fosfina, impactando positivamente no custo e na geração de resíduos do processo.

5.4 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE HIDROGÊNIO

Seguindo os testes catalíticos, foi alterada a pressão de hidrogênio adicionada ao reator. Vale mencionar que a medição de 40, 30 e 20 bar foi feita à temperatura ambiente no momento de pressurização do reator, com auxílio de manômetro, e que, uma vez em banho de óleo a 60°C, a pressão no reator aumenta ligeiramente em todas as reações. Nos testes realizados até o momento, adicionava-se 40 bar de H₂ para reação, e, ao final da reação, ao abrir o reator, percebia-se uma grande quantidade de hidrogênio dissolvido. É possível utilizar a equação dos gases ideais para estimar o número de mols de hidrogênio consumidos e número de mols de formiato formados (conforme figura 2), utilizando a equação 2:

$$\Delta n = \frac{\Delta PV}{RT} \quad (2)$$

Em que o volume V é relativo ao volume livre no reator (igual a 0,055 L em um copo de reator com capacidade de 100 mL e preenchido com 45 mL), a temperatura é 333K e R é a constante universal dos gases, igual a 0,082 atm.L.mol⁻¹.K⁻¹. O número de mols obtido utilizando a variação de pressão medida pelo transdutor de pressão não considera a quantidade de hidrogênio dissolvido na solução durante a pressurização do reator, nem durante o aquecimento e agitação da solução de bicarbonato até 60°C. Assim, o valor para Δn obtido utilizando a diferença de pressão nas 24 horas de reação é menor que o obtido utilizando RMN de ¹H, e, portanto, não foi utilizado no cálculo de TON e TOF.

Como visto anteriormente, na reação feita com uma proporção de TPPMS de 5/1 e NaHCO_3 de 340/1 em relação ao rutênio, utilizando 40 bar de H_2 , foi obtido um rendimento médio de 88,7% (TON de 302) e velocidade de consumo de hidrogênio de $4,29 \cdot 10^{-3}$ bar/minuto.

Diminuindo a pressão de H_2 para 30 bar, mantendo a quantidade de bicarbonato, precursor catalítico e água, e utilizando a metodologia já descrita para os testes catalíticos, chegou-se a um rendimento médio de 85,4% e velocidade de consumo de $4,32 \cdot 10^{-3}$ bar/minuto. Ao realizar testes com 20 bar de H_2 , o rendimento foi reduzido a 70,8% com uma velocidade de $3,09 \cdot 10^{-3}$ bar a cada minuto.

Fica claro que a velocidade não foi alterada significativamente de 40 para 30 bar, o que indica que o sistema atinge sua saturação de hidrogênio em 30 bar. Já analisando a mudança de velocidade de 20 para 30 bar, nota-se um aumento de 40% na velocidade enquanto a pressão aumenta em 50%, representando um aumento na velocidade em relação ao H_2 de ordem 0,82.

O rendimento, porém, é significativamente menor quando utilizados 20 bar de H_2 . Utilizando a equação dos gases ideais (equação 2), obtêm-se que o número de mols de H_2 disponíveis para reação nesta pressão são 0,0403 mol, mais de três vezes o número de mols de bicarbonato adicionados (0,0111 mol, ou seja, 0,930 g de NaHCO_3). Dessa forma, percebe-se que o hidrogênio continua sendo o reagente em excesso.

A tabela 4 sintetiza os dados obtidos para os testes com diferentes pressões de hidrogênio adicionadas ao reator, medidas a temperatura ambiente pelo manômetro acoplado ao reator:

Tabela 4: Dados da análise da pressão de hidrogênio^a

P H_2 (bar)	V_{60-180} (10^{-3} bar/min)	Rendimento (%)	TON
40	4,29	88,7	302
30	4,32	85,4	290
20	3,09	70,8	240

^(a)condições reacionais: TPPMS/Ru igual a 5, NaHCO_3 /Ru igual a 340, 60°C, 24 horas de agitação

5.5 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO BICARBONATO

Utilizar a maior quantidade possível de reagente por mol de catalisador tem enorme apelo industrial. Utilizando a proporção de TPPMS ideal, iniciaram-se testes modulando a quantidade de bicarbonato. Estabeleceu-se que o rendimento, quando utilizados 5 mols de fosfina e 340 mols de NaHCO_3 para cada mol de rutênio, pressurizados com 40 bar de

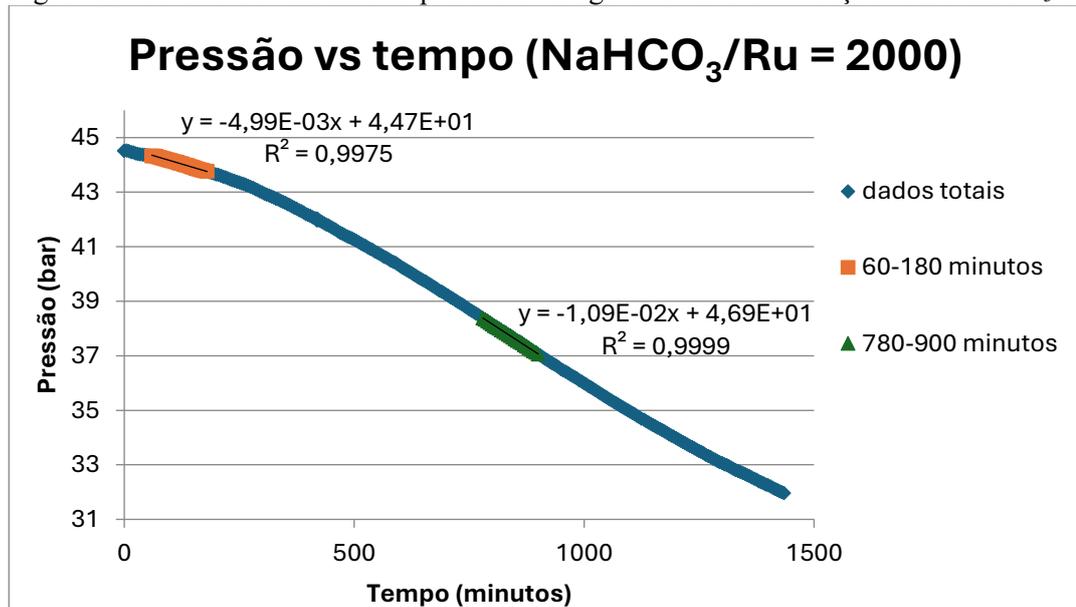
hidrogênio, é de 88,7%, correspondente a um TON de aproximadamente 302. O consumo médio de hidrogênio da reação foi de $4,29 \cdot 10^{-3}$ bar/minuto. Logo, decidiu-se por aumentar a proporção de bicarbonato adicionado.

Utilizando uma razão de bicarbonato para rutênio igual a 1000, realizou-se a hidrogenação, conforme metodologia citada, em duplicata. O rendimento médio obtido foi de 84,4%, correspondendo a um TON de 844, o que representa uma conversão alta e similar ao rendimento com menor quantidade de reagente. A velocidade média de consumo foi de $5,76 \cdot 10^{-3}$ bar/minuto, quase 40% mais alta, havendo um aumento de ordem 0,27 em relação ao bicarbonato.

Utilizou-se, também, uma razão de 2000, que representa quase 5,5 gramas de bicarbonato em 45 mL de água. A solubilidade do bicarbonato de sódio a cada 100 g de água é de 9,6 g a 20°C e 16,5 g a 60°C¹⁶. Assim, quando montado o reator em uma temperatura ambiente de cerca de 20°C o bicarbonato não se encontrava totalmente solubilizado, porém, uma vez que se atinja os 60°C, a solução deve estar homogênea. Após 24 horas de reação, não se observou a solução amarelada que usualmente resulta, mas sim um líquido quase incolor com sólido branco em suspensão. Ao aquecer levemente em banho de água, a solução tornou-se amarelada e límpida.

O rendimento médio obtido para essa reação foi de apenas 50,4%, porém com TON alcançando 1008. Já o gráfico de pressão pelo tempo (figura 22) apresentou um comportamento não observado em outras reações:

Figura 22: Gráfico de consumo de pressão ao longo de 24 horas da reação com NaHCO_3/Ru



Fonte: da autora

Nesta reação a inclinação da reta, ou seja, a velocidade do consumo de hidrogênio, aumenta com o passar do tempo, chegando a dobrar seu valor quando comparado o intervalo utilizado até agora (60-180 minutos) a um intervalo após mais de 13 horas de reação (780-900 minutos). Supõe-se que a alta concentração de bicarbonato tenha influência nesse aumento inesperado da velocidade, afinal, foi o único parâmetro alterado.

Não foram realizados testes com maior quantidade de bicarbonato uma vez que a solução de bicarbonato não seria monofásica quando alcançada a temperatura de reação, porém, um TON de 1008 já representa uma grande quantidade de bicarbonato convertido em relação à quantidade de catalisador utilizada.

A tabela 5 reúne os dados obtidos para as reações onde a proporção de bicarbonato é o parâmetro alterado:

Tabela 5: Dados da análise da proporção de bicarbonato^a

NaHCO ₃ /Ru	V ₆₀₋₁₈₀ (10 ⁻³ bar/min)	V ₇₀₀₋₉₀₀ (10 ⁻³ bar/min)	Rendimento (%)	TON
340	4,29	-	88,7	302
1000	5,76	-	84,4	844
2000	4,99	10,9	50,4	1008

^(a) condições reacionais: TPPMS/Ru igual a 5, 40 bar de H₂, 60°C, 24 horas de agitação

5.6 RECICLAGEM DO CATALISADOR

A primeira tentativa de reciclagem partiu de uma das réplicas da reação com razão de TPPMS/Ru igual a 5 e NaHCO₃/Ru igual a 1000 e 40 bar de H₂, que apresentou bom rendimento. Transferiu-se todo líquido resultante da hidrogenação mencionada ao reator, onde se adicionou mais bicarbonato em proporção 1000 em relação ao rutênio e 40 bar de H₂. Após atingir 60°C foi deixado sob agitação por 24 horas, o que faz com que os dados iniciais de cinética sejam perdidos, uma vez que o catalisador se encontra em solução ao longo do aquecimento e, portanto, a diferença de pressão lida é afetada tanto pelo aquecimento quanto pelo consumo de hidrogênio. Ao final das 24 horas, obteve-se um líquido turvo acinzentado com bolhas e um pouco de sólido escuro, quase preto, nas paredes do copo, conforme figura 23.

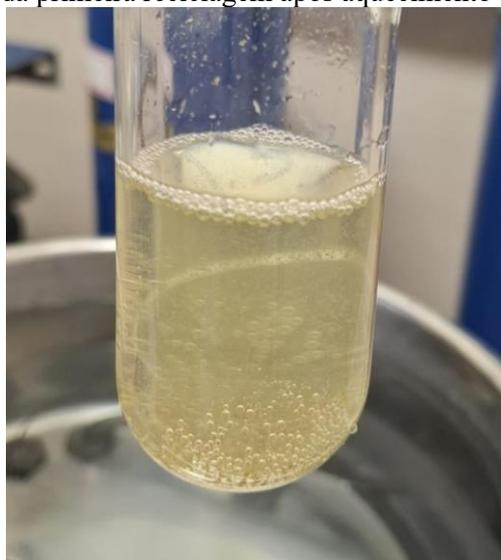
Figura 23: Suspensão após primeira reciclagem, a temperatura ambiente



Fonte: da autora (2024)

A suspensão foi transferida a um schlenk e, quando levemente aquecida, começou a ficar límpida e com coloração amarelada, conforme figura 24:

Figura 24: Resultado da primeira reciclagem após aquecimento



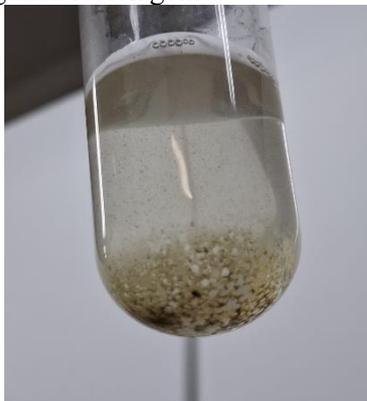
Fonte: da autora (2024)

Retirou-se uma alíquota que foi analisada por RMN de ^1H . Somando todo o bicarbonato adicionado a esta reação (duas vezes uma razão 1000, ou seja, 2000/1 de NaHCO_3/Ru), tem-se que o rendimento total da reação foi igual a 85,0%, alcançando um TON de aproximadamente 1700 e comprovando que após uma reação o catalisador continua ativo, com rendimento da reciclagem muito semelhante à primeira reação.

A suspensão resultante da primeira reciclagem foi transferida novamente ao reator e foi adicionado mais bicarbonato em uma razão 1000 em relação aos mols de rutênio, totalizando

uma proporção 3000. O mesmo processo foi feito com essa mistura, aquecendo a 60°C e permanecendo sob agitação por 24 horas. Após as 24 horas de reação obteve-se um líquido cinza turvo, com sólido escuro, conforme a figura 25.

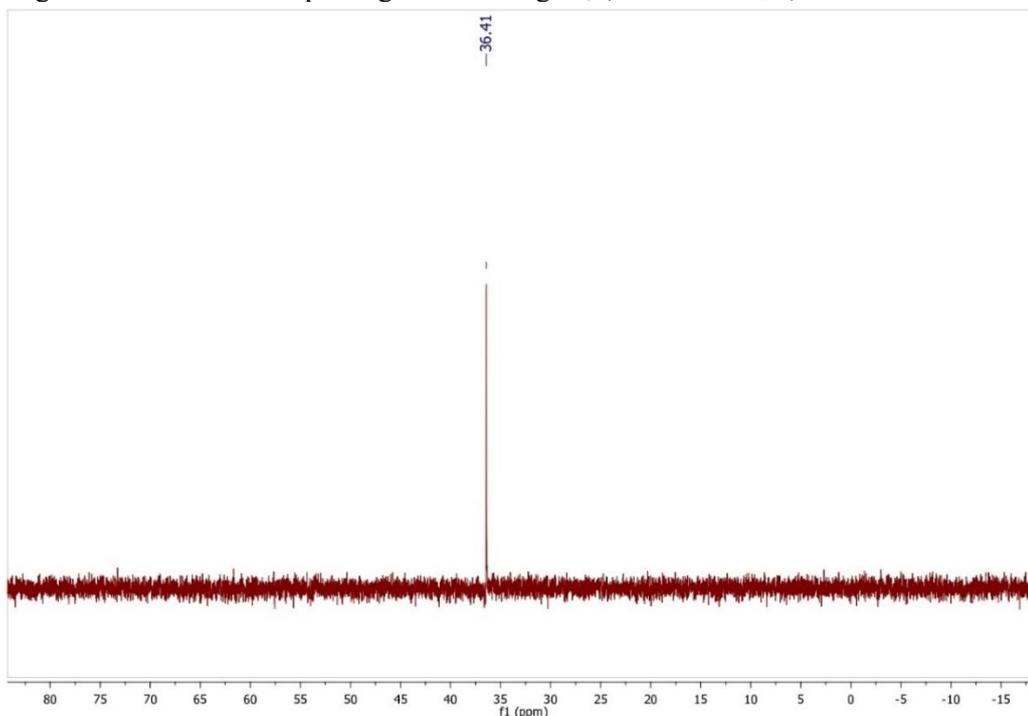
Figura 25: Resultado da segunda reciclagem



Fonte: da autora (2024)

Uma alíquota da segunda reciclagem foi analisada por RMN de ^1H , com o qual obteve-se que o rendimento da reação foi de 61,5%. O RMN de ^{31}P indica que o catalisador foi desativado, conforme figura 26, e só há óxido de fosfina presente. Esse resultado, juntamente com a observação das partículas de coloração preta, sugere a redução do rutênio, inativando-o.

Figura 26: RMN de ^{31}P após segunda reciclagem, (400 MHz, D_2O)

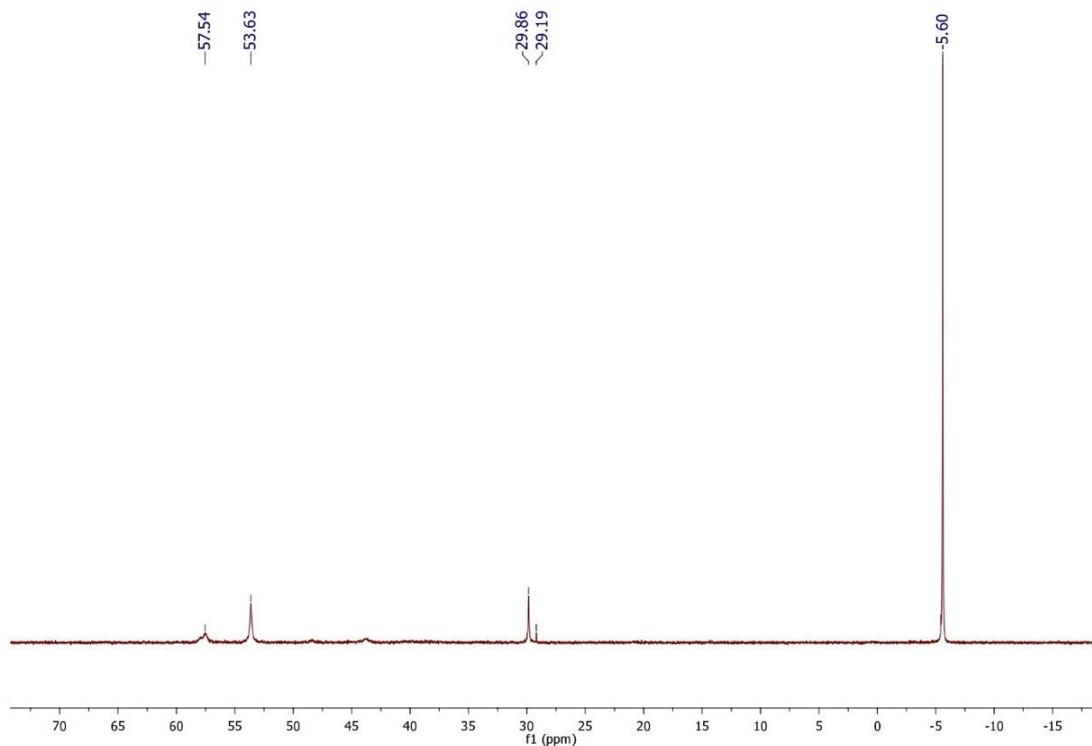


Fonte: da autora

A reciclagem também foi realizada com outra réplica da hidrogenação com razão 1000 de bicarbonato, 5 de fosfina e 40 bar de hidrogênio, porém, realizando recarga de bicarbonato, H₂ e TPPMS. Assim, transferindo o líquido amarelado resultante da hidrogenação ao reator, adicionou-se NaHCO₃ em uma razão 1000 e TPPMS em uma razão 5 em relação aos mols de rutênio, e pressurizou-se o reator com 40 bar de H₂. O mesmo método descrito foi utilizado para esta reciclagem, obtendo um líquido mais amarelado e turvo ao final, com sólido amarelado.

O RMN de ¹H do líquido obtido mostrou que o rendimento foi de 86,6%. Já o sólido foi separado da fase aquosa, seco sob vácuo e adicionado a clorofórmio deuterado para análise por RMN. O resultado do RMN de ³¹P (Figura 27) demonstra que havia presença de fosfina livre e complexo no sólido, assim, o catalisador ainda se encontrava ativo, mas não totalmente solúvel. Uma vez que este foi separado da solução para análise por RMN e não esteve presente na segunda reciclagem, é possível afirmar que a segunda reciclagem apresentou conversão mais baixa que o esperado se o sólido não fosse retirado para análise.

Figura 27: RMN de ³¹P do sólido após reciclagem com recarga de fosfina, (400 MHz, CDCl₃)

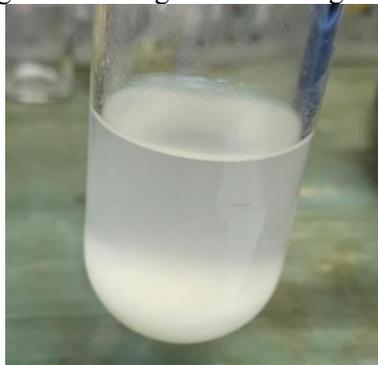


Fonte: da autora

Uma segunda reciclagem foi realizada, adicionando-se mais uma carga de 1000 NaHCO₃, razão 5 de TPPMS e 40 bar de H₂ ao reator, submetido a 24 horas de agitação por 24

horas. O resultado foi um líquido incolor com sólido branco, conforme figura 28. Não houve formação de sólido preto.

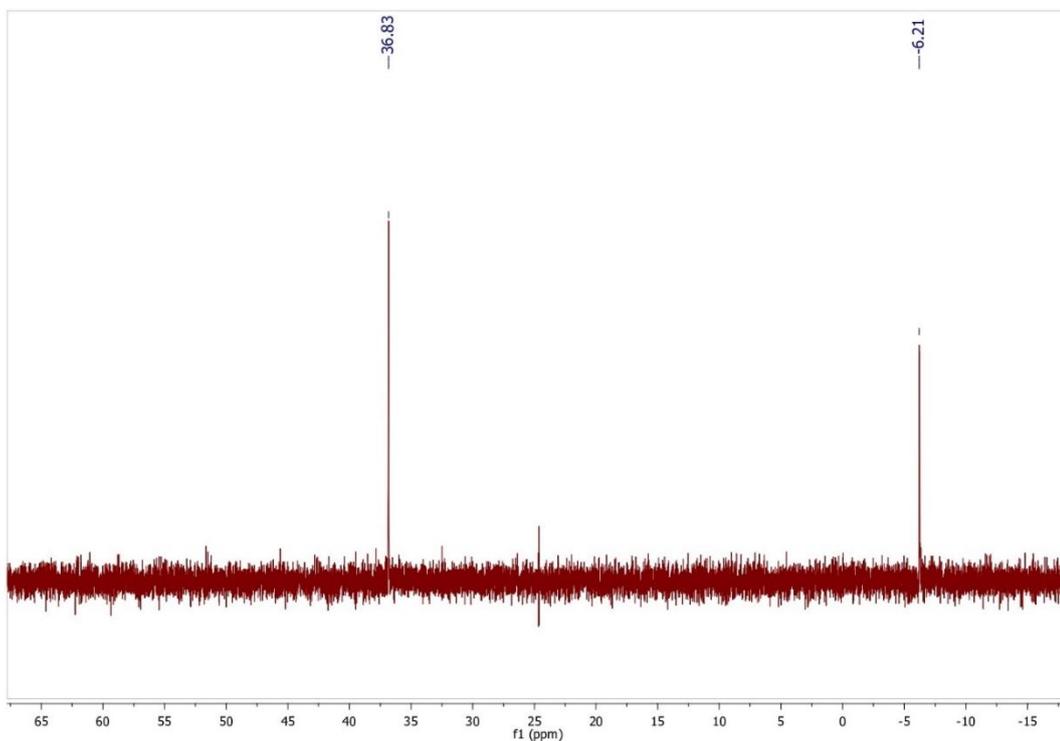
Figura 28: Resultado da segunda reciclagem com recarga de reagentes e fosfina



Fonte: da autora (2024)

Realizou-se RMN de ^1H , indicando um rendimento total de 65,1% do bicarbonato a formiato. O RMN de ^{31}P indicou apenas presença de fosfina livre e óxido de fosfina, conforme figura 29:

Figura 29: RMN de ^{31}P após segunda reciclagem com recarga de reagentes e fosfina, (400 MHz, D_2O)



Fonte: da autora

A tabela 6 sintetiza os dados de rendimento de cada uma das reciclagens.

Tabela 6: Resultados das reciclagens^a

Reação	NaHCO ₃ /Ru total	TPPMS/Ru total	Rendimento (%)	TON
	1000	5	80,0	800
1 ^a reciclagem	2000	5	85,0	1700
2 ^a reciclagem	3000	5	61,5	1845
	1000	5	88,9	889
1 ^a reciclagem	2000	10	86,6	1732
2 ^a reciclagem	3000	15	65,1	1953

^(a)condições reacionais: 40 bar de H₂, 60°C, 24 horas de agitação

Percebe-se, portanto, que a adição de fosfina em cada uma das reciclagens não representa aumento real no rendimento e TON da reação. Embora os resultados da segunda reciclagem com adição de fosfina sejam iguais ao da segunda reciclagem sem adição de fosfina, poderia se pensar que a falta do catalisador retirado para análise por RMN pode ter influenciado na conversão diminuta após a segunda reciclagem com recarga de fosfina. Outra explicação pode ser a adição de fosfina em excesso, causando uma estabilização excessiva do complexo, perdendo sua atividade catalítica ótima.

A diminuição da atividade catalítica após duas reciclagens também pode ser explicada pela possibilidade de formação de nanopartículas de rutênio, havendo desativação após a utilização extensiva para converter uma razão de NaHCO₃/Ru igual a 3000. Novos testes para elucidação deste comportamento serão realizados.

Comparando os resultados com a bibliografia apresentada (tabela 7), pode-se observar que o sistema catalítico desse trabalho apresenta bons resultados.

Tabela 7: Comparação das hidrogenações realizadas com a literatura

Referências	Catalisador	P H ₂ (bar)	T (°C)	HCO ₃ ⁻ /Ru	Resultados
Elek <i>et al</i> ¹¹	[RuCl ₂ (<i>meta</i> TPPMS) ₂] ₂	10	50	150	TOF = 54 h ⁻¹
		60 + 35 CO ₂	50	150	TOF = 9600 h ⁻¹
Federsel <i>et al</i> ¹²	[RuCl ₂ (benzeno)] ₂ + dppm	50	100	4580	TON = 2473 TOF = 124 h ⁻¹
Kushwaha <i>et al</i> ¹³	[RuCl(<i>p</i> -cimeno) piridiloxima]Cl	20	80	160	TON = 42
Presente trabalho	[RuCl ₂ (<i>p</i> -cimeno)] ₂ + TPPMS	40	60	3000	TON = 1845

5.7 SEPARAÇÃO DOS PRODUTOS

Um aspecto importante de qualquer processo catalítico industrial é a facilidade de separação de catalisador e produtos, que pode ser particularmente difícil e requer cuidadosa consideração em processos catalíticos homogêneos¹⁶.

A separação do complexo de rutênio, funcionalizado com TPPMS, dos produtos da reação por meio de extração líquido-líquido seria uma opção interessante e mais prática. Porém, por mais que o ligante TPPMS favoreça a solubilidade em água e a catálise homogênea, ela passa a dificultar a partição em fases orgânicas devido à elevada polaridade do complexo resultante. Assim, a tentativa de extração utilizando clorofórmio e éter não teve êxito.

Outra opção para separação dos produtos do catalisador homogêneo é a destilação, baseada na diferença de ponto de ebulição dos integrantes do sistema. Em um sistema binário, composto por água e ácido fórmico, é formado um azeótropo¹⁷ com composição mássica de 77,4% de ácido fórmico, com temperatura de ebulição igual a 107,2°C. A temperatura de ebulição do ácido fórmico puro é de aproximadamente 100,7°C, muito próxima a da água¹⁸. Como o objetivo da destilação é separar ambos do complexo de rutênio (que tem um ponto de ebulição muito maior que estes), não há problema em obter água e ácido fórmico no destilado.

Para tanto, utilizou-se uma réplica da reação com 5 mols de TPPMS e 340 mols de NaHCO₃ para cada mol de rutênio e 30 bar de H₂, além de ter-se adicionado cerca de 1 mL de HCl, de forma a protonar o formiato de sódio à ácido fórmico. O líquido amarelado foi transferido a um balão de fundo redondo e submetido ao processo de destilação fracionada.

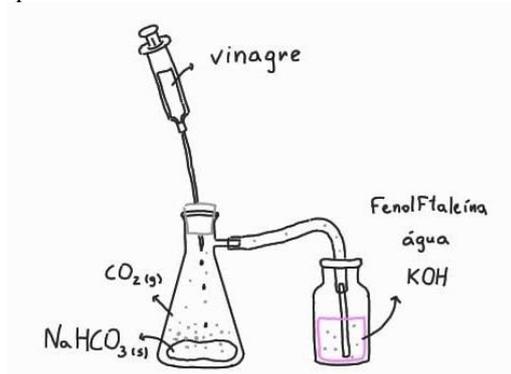
Observou-se que a destilação ocorreu a aproximadamente 103°C e que o destilado era incolor. Este destilado foi analisado RMN de ^{31}P , que não apresentou sinal algum, comprovando que o complexo ou fosfina não foram destilados. Também se realizou análise por RMN de ^1H utilizando a mesma sistemática citada para quantificação do rendimento, obtendo uma concentração de apenas 0,0469 mol/L (0,2% (m/m)). O processo foi muito demorado e, por isso, não foi destilado todo o volume disponível.

A destilação a pressão reduzida foi feita com a parcela não destilada na tentativa anterior, ou seja, o líquido amarelado não destilado com destilação a pressão atmosférica. Retirou-se uma alíquota deste líquido inicial que foi analisado por RMN de ^1H , indicando concentração de ácido fórmico de 0,3557 mol/L (1,64% (m/m)), o que corresponde a 52,7 mg de ácido fórmico. Observou-se que a destilação ocorreu a uma temperatura de aproximadamente 37°C e que o destilado incolor se acumulou tanto no balão quanto no trap alocado próximo a este. Realizou-se RMN de ^1H com ambos, obtendo uma concentração de 0,8532 mol/L (3,9% (m/m)) de ácido fórmico no balão e uma concentração de 0,0582 mol/L (0,4% (m/m)) de ácido fórmico retido no trap. Com isso foi possível recuperar 64,7% do ácido fórmico. O processo foi muito rápido, em menos de uma hora todo o líquido havia sido destilado e no balão inicial encontrava-se apenas sólido branco, amarelado e marrom, que se supõe ser NaCl, o precursor catalítico e alguma quantidade de fosfina/óxido de fosfina que se encontrava em excesso.

6 IMPACTOS DA ATIVIDADE EXTENSIONISTA

Nos dias 10 e 11 de setembro de 2024 foi realizada a atividade extensionista com os alunos do colégio La Salle Peperi, em São Miguel do Oeste, SC, situado a 570 km dos campi da UFRGS em Porto Alegre. Procurou-se tratar da importância tanto ambiental, quanto econômica, de projetos como a presente pesquisa, explicando de maneira breve o que é realizado. Foi apresentado, por meio de mídias visuais, o laboratório de pesquisa onde foi realizado esse trabalho e alguns instrumentos utilizados (como um reator e aparelhos de RMN, que captaram mais a atenção dos alunos). Além disso, foi realizado um pequeno experimento prático presencial demonstrando a transformação de NaHCO_3 para CO_2 com a utilização de vinagre, borbulhando o gás formado em uma solução básica de KOH com fenolftaleína até neutralização, verificado pelo desaparecimento da cor rosa da fenolftaleína (conforme esquema da figura 30). O objetivo foi demonstrar a relação entre a hidrogenação de bicarbonatos e a diminuição dos efeitos de CO_2 emitido. Foram necessários cerca de 45 minutos (uma aula) para realização da atividade com cada uma das turmas, totalizando duas horas e meia.

Figura 30: Esquema do experimento extensionista



Fonte: da autora

Ao todo, 70 alunos presenciaram a atividade de extensão, que ocorreu no laboratório da escola, conforme figuras 32 e 32. Na primeira figura é possível observar uma parte da turma do segundo ano do ensino médio durante as explicações iniciais sobre a valorização de CO_2 . Já na figura 31 é observável uma parte da turma do terceiro ano do ensino médio durante a demonstração do experimento.

Figura 31: Apresentação da pesquisa com alunos do 2º ano



Fonte: autora

Figura 32: Realização do experimento demonstrativo com alunos do 3º ano



Fonte: autora

Os alunos interessaram-se, principalmente, pelos aparelhos e técnicas apresentados no vídeo, que eles não conheciam. Ajudaram na adição de vinagre ao Kitassato utilizando seringa, realizando o experimento mais de uma vez para que todos os interessados pudessem participar. O projeto teve um impacto muito positivo para os alunos, principalmente na curiosidade sobre a química fina e mais tecnológica. Não somente isso. Os alunos demonstraram-se interessados pelo cenário de estudar em uma universidade federal como a UFRGS e todas as possibilidades que a chance abarca. O resultado da atividade foi muito positivo, gerando interesse na pesquisa científica e curiosidade em uma universidade situada em outro estado.

O vídeo apresentado, após adaptações, será divulgado nas mídias do Instituto de Química da UFRGS. Essa iniciativa busca divulgar parte do trabalho que é desenvolvido dentro do projeto “Rede Gaúcha para Captura e Valorização de CO₂ (RG-CO₂)”, coordenado pelo Professor Jairton Dupont, do Lamoca. Com isso, pretende-se alcançar um público mais amplo, incluindo docentes e discentes do curso de Química da UFRGS, além de outros entusiastas e interessados na área, promovendo o conhecimento científico e estimulando o engajamento em torno da temática de catálise, utilização de reatores a altas pressões e valorização de CO₂.

Somando ambas as atividades extensionistas têm-se um grande compartilhamento de conhecimento produzido na universidade, que é a premissa da extensão universitária. Assim, obteve-se um impacto muito positivo, principalmente no público-alvo, despertando a curiosidade sobre a química como carreira e o ingresso em uma universidade federal como a UFRGS em estudantes de ensino médio.

7 IMPACTO ECONÔMICO E AMBIENTAL

Para a análise econômica do sistema proposto, é necessário partir dos valores dos reagentes e solventes utilizados na síntese do precursor catalítico bem como nas reações de hidrogenação, levando em consideração as quantidades usadas. É complexo realizar uma comparação com sistemas convencionais para produção de formiato, uma vez que o principal atrativo da proposta é a sustentabilidade ao usar derivados de um gás de efeito estufa produzido em larga escala na indústria.

Comprovou-se que o sistema pode sofrer até duas reciclagens, sem adição de fosfina com diminuição da atividade catalítica após a segunda reciclagem, alcançando um TON de aproximadamente 1845.

Os custos de produção foram estimados (tabela 8), considerando a quantidade de reagente/solvente utilizados em um sistema com razão molar de TPPMS igual a 5, 40 bar de H₂ por rota, e duas reciclagens, sistema que comprovadamente obteve TON de 1845. O volume de

H₂ considera o volume livre do reator multiplicado pelas 3 vezes que este foi pressurizado. O bicarbonato de sódio, obtido a partir do CO₂ industrial, não foi incluído nos custos, uma vez que se trata de um subproduto de rejeitos industriais. Os valores unitários dos reagentes foram pesquisados em sites oficiais que estão detalhados na Tabela 8.

Tabela 8: Custos de uma reação de hidrogenação com uma reciclagem

Reagente/Solvente	Valor (R\$)	Quantidade utilizada	Custo por reação (R\$)
Água deionizada	117 (1 L) ^a	45 mL	5,26
TPPMS	3440 (1 g) ^b	59,5 mg	204,68
[RuCl ₂ (<i>p</i> -cimeno)] ₂	652 (1 g) ^a	10 mg	6,52
H ₂	980 (7 m ³) ^c	0,00017 m ³	0,02
HCl	55 (12 mol/L, 1 L) ^d	55 mmol	2,52
		Total	219,00

^(a)site da Sigma Aldrich⁶ ^(b)cotação realizada por e-mail com a Astra Scientific
^(c)cotação realizada por e-mail com a Oxisul ^(d)site da Art Química²⁰

A reação descrita obtém, ao final, 63,7 mmol de formiato de sódio, ou 63,7 mmol de ácido fórmico uma vez acidificado com HCl. Para que a comparação seja fidedigna, a comparação será feita com ácido fórmico para análise. O preço de 100 mL ácido fórmico ≥96% pela Sigma Aldrich é, em cotação realizada em novembro de 2024 de R\$ 243,00. Assim, 63,7 mmol de ácido fórmico correspondem a aproximadamente R\$ 7,42.

Aparentemente, o sistema aqui proposto parece ter custos muito elevado, mas há que se considerar que uma comparação entre proposta e o sistema industrial é complexa, pois os resultados aqui apresentados são em escala de bancada, considerando apenas reagentes e solventes utilizados. Se o processo sugerido fosse escalonado para proporções industriais, certamente os custos de produção do formiato seriam muito menores.

Para além do aspecto econômico, um dos principais atrativos da proposta é seu impacto ambiental. O CO₂ é um dos grandes problemas industriais, sendo gerado em grande quantidade como rejeito industrial. Ao procurar formas de transformá-lo em bicarbonato e após em formiato/ácido fórmico, têm-se a diminuição da concentração de um perigoso poluente, lançado em toneladas à atmosfera. Ao redirecionar a produção de CO₂ para a criação de produtos com aplicação no mercado, o projeto demonstra um compromisso com a sustentabilidade e com a busca por soluções inovadoras para os desafios ambientais atuais.

Em relação ao impacto ambiental dos resíduos têm-se, como resíduo das destilações e reciclagens, um sal não agressivo (NaCl), uma quantidade diminuta de Ru⁰ e óxido de TPPMS,

não sendo componentes muito tóxicos. Apesar de serem considerados de baixa toxicidade, a gestão adequada dos resíduos, especialmente aqueles contendo rutênio e fósforo, é crucial para garantir a sustentabilidade do processo.

8 IMPACTO NA CADEIA TECNOLÓGICA

A sugestão de uma nova rota para produção de formiato pode causar grande impacto em diversas indústrias, uma vez que o formiato e o ácido fórmico são produzidos em grande quantidade e utilizados para diversas finalidades. Quando comparado a rota de duas etapas da BASF, por exemplo, o presente sistema conta com uma maior simplicidade operacional. Trata-se da adição de solução de bicarbonato (ou de CO₂ capturado em meio básico), gás hidrogênio e precursor catalítico a um único reator, não sendo necessária uma segunda operação para obtenção do produto de forma 100% seletiva. Além disso, a utilização de um solvente como a água, que não é tóxica e não adiciona um custo alto a produção, solubilizando o bicarbonato muito mais facilmente do que a utilização direta de CO₂ gasoso é um grande atrativo da proposta.

Assim, têm-se um sistema homogêneo, seletivo, carregado em um único reator e passível de reciclagem e destilação dos produtos. A sugestão de um sistema prático e eficiente para hidrogenação de bicarbonato pode aumentar a capacidade de produção de formiato de sódio/ácido fórmico, atendendo a demandas industriais crescentes, implantando um método com flexibilidade operacional.

Ao final, tem-se um produto com valor econômico associado, utilizado em diversos setores da indústria, produzido por grandes empresas como a BASF.

9 CONCLUSÕES

A presente pesquisa sugere um sistema catalítico para hidrogenação de bicarbonato, espécie química que pode ser obtida pela recuperação de CO₂ em meio básico, a formiato/ácido fórmico, que apresenta vasta aplicação industrial. Assim, sintetizou-se um complexo de rutênio com ligantes *para*-cimeno e TPPMS que foi utilizado em reações de hidrogenação de bicarbonato, apresentando grande atividade catalítica e seletividade. Percebeu-se que o complexo utilizado sofre alteração durante a reação, tornando-se uma espécie catalítica com hidreto e fosfina mais desblindada que no complexo precursor catalítico, mudança que foi acusada por RMN de ³¹P.

Conforme os objetivos específicos da proposta, foram testados diversos parâmetros, analisando sua influência no sistema reacional. Observou-se que a menor razão TPPMS/Ru para síntese do complexo solúvel em água é de 3 mols de fosfina para cada mol de rutênio, mas que uma razão 5 representa uma velocidade de consumo de hidrogênio maior (de 2,55.10⁻³ bar/min para 4,29.10⁻³ bar/min) e rendimento médio de 88,7%, quando utilizada uma razão NaHCO₃/Ru de 340, 40 bar de H₂, temperatura de reação de 60°C e 24 horas de agitação.

Em consonância com o objetivo de modular a razão NaHCO₃/Ru, realizaram-se testes aumentando a quantidade de bicarbonato no sistema. Observou-se que, utilizando a proporção otimizada de fosfina (razão 5) e condições reacionais citadas, é possível chegar a um TON de 1008, utilizando razão 2000 e obtendo rendimento de 50,4%. Já com duas reciclagens sucessivas do sistema, foi possível alcançar um TON de 1845 com recarga de reagentes e 1953 com recarga de reagentes e fosfina. O catalisador permaneceu ativo e com conversão idêntica à hidrogenação na primeira reciclagem, porém com diminuição de sua atividade na segunda tentativa, tanto com adição de fosfina quanto sem.

A pressão de hidrogênio também tem influência na reatividade do sistema. Observou-se que quando utilizada uma pressão de 20 bar de H₂ há uma queda na velocidade (de cerca de 4,3.10⁻³ bar/min em 40 e 30 bar para 3,09.10⁻³ bar/min) e no rendimento (de 85,4% com 30 bar para 70,8%, correspondendo a um TON de 240), utilizando um sistema com razão de fosfina igual a 5, bicarbonato igual a 340, 60°C e 24 horas de agitação.

Para além do trabalho de bancada, a fim de contribuir para a formação de cidadãos mais conscientes e engajados com as questões ambientais, este trabalho desenvolveu ações de extensão voltadas para alunos do ensino médio. Os estudantes demonstraram não somente o interesse em questões de valorização do CO₂ e suas diversas aplicações, mas especialmente no

que tange um laboratório de pesquisa e seus instrumentos. Essa experiência pode ter sido um catalisador para a busca por uma formação superior e a exploração de carreiras científicas.

O sistema catalítico proposto no presente projeto exibiu grande aplicabilidade e excelentes resultados. Como os testes iniciais buscando identificar intermediários e precursor catalítico foram insuficientes, pretende-se, em planos futuros, desenvolver a fundo estudo sobre catalisador e possíveis espécies relacionadas ao ciclo catalítico a partir das condições experimentais delineadas. Os resultados obtidos até o momento demonstram que esse sistema é altamente eficiente para a hidrogenação de bicarbonatos permitindo a valorização do CO₂.

10 PERSPECTIVAS FUTURAS

As perspectivas futuras deste trabalho envolvem a elucidação de intermediários catalíticos da reação de hidrogenação de bicarbonato utilizando catalisador de rutênio com ligantes *p*-cimeno e TPPMS. Para tanto, serão empregadas técnicas de análise como RMN de ¹H e ¹³C, a análise elementar e a espectrometria de massas. Essas técnicas permitirão a identificação e caracterização dos intermediários catalíticos, analisando complexos formados durante a catálise homogênea, além das informações obtidas até o momento sobre a otimização das condições reacionais da hidrogenação catalítica de bicarbonato.

REFERÊNCIAS

- ¹LIELVELD, J. et al. Loss of life expectancy from air pollution compared to other risk factors: a worldwide perspective. **Cardiovascular Research**, v. 116, n. 11, p. 1910–1917, set. 2020.
- ²FEDERSEL, C.; JACKSTELL, R.; BELLER, M. State-of-the-Art Catalysts for Hydrogenation of Carbon Dioxide. **Angewandte Chemie**, v. 49, n. 36, p. 6254–6257, ago. 2010.
- ³LEITNER, W. Carbon Dioxide as a Raw Material: The Synthesis of Formic Acid and Its Derivatives from CO₂. **Angewandte Chemie**, v. 34, n. 20, p. 2207–2221, nov. 1995.
- ⁴BULUSHEV, D. A.; ROSS, J. R. H. Heterogeneous catalysts for hydrogenation of CO₂ and bicarbonates to formic acid and formates. **Catalysis Reviews**, v. 60, n. 4, p. 566–593, out. 2018.
- ⁵**Formic Acid**. Alibaba, Shandong Near Chemical Co., Ltd. (revenda). Disponível em: <<http://https://nearchemical.en.alibaba.com/search/product?SearchText=formic%20acid>>. Acesso em: 11 ago. 2024.
- ⁶**Sigma Aldrich**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/products>>. Acesso em: 11 ago. 2024.
- ⁷WANG, W.-H. et al. CO₂ Hydrogenation to Formate and Methanol as an Alternative to Photo- and Electrochemical CO₂ Reduction. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 23, p. 12936–12973, dez. 2015.
- ⁸KOVÁCS, G. et al. Theoretical investigation of catalytic HCO₃⁻ hydrogenation in aqueous solutions. **Catalysis Today**, v. 115, n. 1–4, p. 53–60, jun. 2006.
- ⁹BREDIG, G.; CARTER, S. R. Katalytische Synthese der Ameisensäure unter Druck. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 47, n. 1, p. 541–545, jan. 1914.
- ¹⁰WIENER, H. The heterogeneous catalytic hydrogenation of bicarbonate to formate in aqueous solutions. **Journal of Catalysis**, v. 110, n. 1, p. 184–190, mar. 1988.
- ¹¹ELEK, J. et al. Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonate in aqueous solution catalyzed by water-soluble ruthenium(II) phosphine complexes. **Applied Catalysis A: General**, v. 255, n. 1, p. 59–67, nov. 2003.
- ¹²FEDERSEL, C. et al. Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of Bicarbonate in Water. **ChemSusChem**, v. 3, n. 9, p. 1048–1050, set. 2010.
- ¹³KUSHWAHA, S.; PARTHIBAN, J.; SINGH, S. K. Ruthenium-Catalyzed Formic Acid/Formate Dehydrogenation and Carbon Dioxide/(bi)carbonate Hydrogenation in Water. **Organometallics**, v. 42, n. 21, p. 3066–3076, nov. 2023.
- ¹⁴JOÓ, F. et al. (*Meta* - Sulfonatophenyl) Diphenylphosphine, Sodium Salt and its Complexes with Rhodium(I), Ruthenium(II), Iridium(I). Em: DARENSBOURG, MARCETTA. Y. (Ed.). **Inorganic Syntheses**. 1. ed. [s.l.] Wiley, 1998. v. 32p. 1–8.
- ¹⁵DÍEZ, J. et al. Transfer Hydrogenation of Ketones Catalysed by New Half-Sandwich Ruthenium(II) Complexes Bearing the Sulfonated Phosphane (*meta* -

Sulfonatophenyl)diphenylphosphane Potassium Salt (TPPMS). **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2006, n. 14, p. 2855–2864, jul. 2006.

¹⁶THIEME, C. Sodium Carbonates. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 7. ed. *New York, NY: John Wiley & Sons* Wiley, 2000.

¹⁷BHADURI, S.; MUKESH, D. (EDS.). **Homogeneous catalysis: mechanisms and industrial applications**. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2002.

¹⁸LANGE, N. A.; DEAN, J. A. **Lange's handbook of chemistry**. 15th ed ed. New York St. Louis San Francisco [etc.]: McGraw-Hill, 1998.

¹⁹LINSTROM, P. **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69**. National Institute of Standards and Technology, 1997. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 16 nov. 2024

²⁰**Ácido clorídrico 37% PA ACS**. Art Química (revenda). Disponível em: <<http://https://nearchemical.en.alibaba.com/search/product?SearchText=formic%20acid>>. Acesso em: 19 nov. 2024.