

Sínteses de líquidos iônicos metilimidazólicos.

RESUMO

Jeiciane de Souza Paula
jeicianepaula@outlook.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná,
Medianeira, Paraná, Brasil

Michelle Budke Costa
michellebudke@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná,
Medianeira, Paraná, Brasil

Nathieli Thomas
Nathieli93@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná,
Medianeira, Paraná, Brasil

A química verde tem contribuído com a descobertas de novos tipos de solventes e catalisadores. Neste sentido os líquidos iônicos, formados pelo cátion imidazólico, ganham espaço nesse cenário, por conterem propriedades favoráveis para assumir o papel de solvente ou catalisador em uma reação química. O trabalho teve como objetivo sintetizar os LIs brometo de 1-butil-3-metilimidazol [BMI][Br], bissulfato de 1-butil-3-metilimidazol, [BMI][HSO₄] e a aplicação como catalisador na reação de transesterificação. O líquido iônico [BMI][Br], foi feito em etapa única e o líquido iônico [BMI][HSO₄] formou-se partindo do [BMI][Br], seguidos por análises de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C. Houve formação dos LIs, no entanto, a aplicação como catalisador em biodiesel foi insatisfatória. Embora o uso do líquido iônico [BMI][HSO₄] como catalisador no biodiesel tenha se mostrado ineficiente, o LI pode ser usado como solvente ou catalisador em outras reações químicas.

PALAVRAS-CHAVE: Líquido iônico. Catalisador. Cátion metilimidazólico.

1 INTRODUÇÃO

A química verde mostra-se como uma ótima alternativa para solucionar problemas ambientais, trazendo inovações e facilidades para a substituição de substâncias tóxicas por substâncias renováveis. Neste sentido, uma das descobertas mais exploradas na química verde são os líquidos iônicos.

Os líquidos iônicos (LIs) são compostos formados por íons e descrevem uma família de sais orgânicos e semi-orgânicos que apresentam um baixo ponto de fusão; dependendo de sua estrutura, encontram-se em estado físico líquido para temperaturas abaixo dos 100°C, os cátions e ânions organizam-se através de ligações de hidrogênio, formando uma rede tridimensional localizados em regiões polares e apolares.

LIs que apresentam o cátion imidazólico em sua composição, têm ganhando espaço por conter propriedades singulares que as denominam como solventes e catalisadores verde ou auxiliares em determinadas reações químicas.

O projeto de pesquisa descrito, teve como objetivo sintetizar os LIs brometo de 1-butil-3-metilimidazol [BMI][Br], bissulfeto de 1-butil-3-metilimidazol, [BMI][HSO₄] e a aplicação como catalisador na reação de transesterificação.

2 MÉTODOS

Síntese de brometo de 1-butil-3-metilimidazólio, [BMI][Br]: Uma mistura equimolar (50 mL) de 1-metilimidazol (C₄H₆N₂) e 1-bromobutano (C₄H₉Br) foi mantida sob agitação e aquecimento (80 °C), por um período de 24 horas, conforme descrito por Wadhawan et al (2000)¹. Após este período, a mistura foi submetida à rota-evaporação por 4 horas, resultando num líquido viscoso concentrado de cor amarelada.

Síntese de bissulfeto de 1-butil-3-metilimidazólio, [BMI][HSO₄]: Em um balão de fundo redondo foi adicionado o líquido iônico 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, água destilada e ácido sulfúrico 1,8M (H₂SO₄), com relação molar 1:1:3 respectivamente e colocado em refluxo e aquecimento (100 °C) durante 4 horas. A mistura foi rota-evaporada e secada em estufa a vácuo (85-90 °C).

Obtenção do biodiesel: Em um balão de fundo redondo acoplado com um condensador de refluxo, adicionou-se 100 g de óleo deixado em aquecimento até o alcance da temperatura de 95°C. No mesmo balão acrescentou-se o catalisador, 5g para o H₂SO₄ com suporte nas proporções de 25,50,75% razão molar do líquido iônico [BMI][HSO₄]. Misturado o metanol (razão molar óleo: metanol de 20:1) e deixado em sistema de refluxo e agitação magnética por 10 horas.

As análises de infravermelho dos líquidos iônicos foram obtido em um espectrômetro, PerkinElmer, modelo Frontier FT-IR, com varredura na região compreendido de onda entre 4000 cm⁻¹ e 650 cm⁻¹, com resolução de 2 cm⁻¹.

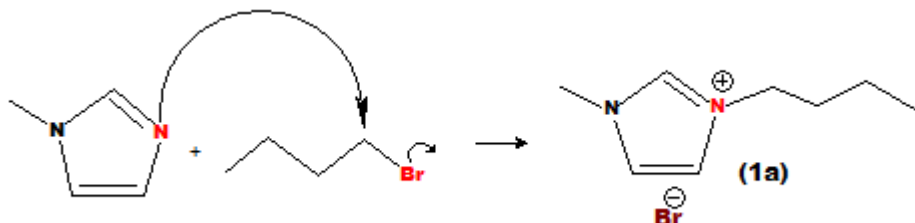
As análise de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. Conduzidas em equipamento espectrômetro Bruker Avance 3, operando a 500 Hz, as amostras foram feitas em CDCl₃.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese de brometo de 1-*n*-butil-3-metilimidazol, [BMI][Br] ocorreu em etapa única, pela reação de substituição nucleofílica. Nesta reação, a ligação N-C

forma-se ao mesmo tempo em que há quebra da ligação C-Br, gerando um nitrogênio quaternário no líquido iônico. A reação está ilustrada pela Figura 1.

Figura 1– Síntese do brometo de 1-butil-3-metilimidazol



Fonte: Autoria própria (2017).

O brometo de 1-butil-3-metilimidazol foi caracterizado a partir de espectroscopia de Infravermelho (IV) conforme figura 2, (tabela 1). Pode-se perceber alterações nas bandas compreendidas entre 3500cm^{-1} a 2500cm^{-1} , que descrevem a ligação do metilimidazol ao haleto alquila, que resulta na saída do íon brometo e a formação 1-butil-3-metilimidazol, tornando o Br^- um contra íon.

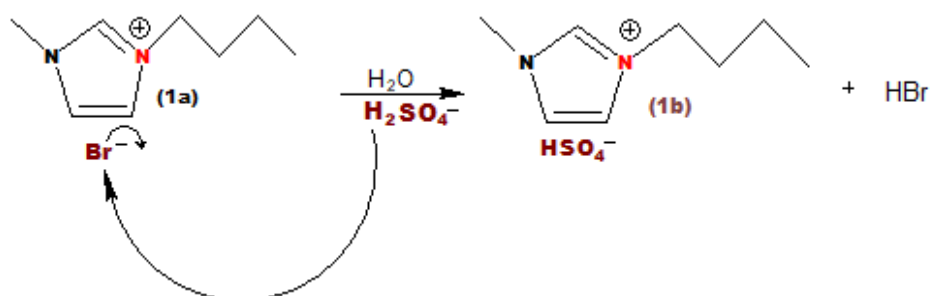
Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C confirmaram a conversão do $[\text{BMI}][\text{Br}]$. No espectro de RMN de ^1H é possível verificar a presença de um sinal em 4,33 referente a 2H do carbono metilênico ligado ao N do anel imidazólico. Os demais Hidrogênios do grupo butila encontram-se na região de 0,96 a 190 ppm.

Nas regiões compreendidas entre 7,44ppm e 10,29ppm, estão os hidrogênios do anel imidazol.

Da mesma forma, no espectro de ^{13}C , o H na região 36,72 ppm ligado a um carbono encontra-se deslocado nesta região devido à proximidade com o N do anel imidazólico. Os sinais encontrados nas regiões de 13,37 ppm a 36,72 ppm são referentes aos carbonos existentes na cadeia alquílica lateral do composto. Os sinais entre 49,86ppm e 137,36ppm representam os carbonos existentes no imidazol.

A Síntese de bissulfeto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, $[\text{BMI}][\text{HSO}_4]$, ocorre via reação de dupla troca, nesse caso o íon derivado do imidazol e o ânion HSO_4^- formam o bissulfato de 1-butil-3-metilimidazol. A figura 5 ilustra a reação.

Figura 2 – Obtenção do bissulfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazol.



Fonte: Autoria própria (2017).

Para o bissulfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazol as análises de espectroscopia de Infravermelho (IV) permitem perceber variação nas bandas compreendidas entre 3250cm^{-1} e 2500cm^{-1} , indicado a dupla troca, entre o íon derivado do

imidazol o íon bissulfato o que caracteriza a formação do LI bissulfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazol mais o ácido bromídrico.

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C atestaram a conversão do [BMI][HSO₄], sendo que no espectro de RMN de ^1H é possível verificar a presença de um sinal em 4,38 referente a 2H do carbono ligado ao N do anel imidazólico. Os demais hidrogênios do grupo butila encontram-se na região de 0,99 a 1,65 ppm.

Na região compreendida entre 4,13 ppm e 10,29 ppm, estão os hidrogênios do anel imidazol. Da mesma forma no espectro de ^{13}C , o H na região 37,05 ppm ligado à um carbono encontra-se deslocado, devido à proximidade com o N do anel imidazólico. Nas regiões de 13,42 ppm a 32,08 ppm os sinais encontrados são referentes aos carbonos existentes na cadeia alquílica lateral do composto. Os sinais entre 50,32 ppm e 137,80 ppm representam os carbonos existentes no imidazol. Na Tabela 1 estão descritos os dados de IV, RMN de ^1H e de ^{13}C para os compostos sintetizados.

Tabela 1. Dados IV, RMN de ^1H e RMN de ^{13}C do LI [BMI][HSO₄]

[BMI][Br]	IV cm ⁻¹	3062, 2966, 1569, 1464, 1166, 753
	RMN ^1H ppm	0,960(t,3H), 1,396 (m,2H), 1,905(m,2H), 4,122 (s,3H), 4,336(t,2H), 7,448(s,1H), 7,559(s,1H), 10,296 (s,1H)
	RMN ^{13}C ppm	13,376, 19,401, 32,068, 36,725, 49,862, 121,906, 123,522, 137,361
[BMI][HSO ₄]	IV cm ⁻¹	3105, 2968, 1565, 1465, 1223, 1168, 1031, 845, 745
	RMN ^1H ppm	0,994 (t,3H), 1,414(m,2H), 1,654(s,3H), 1,932(m,2H), 4,129(s,3H), 4,338(t,2H), 7,229 (s,1H), 7,251 (s,1H), 10,297(s,1H).
	RMN ^{13}C ppm	13,418, 19,542, 32,085, 37,055, 50,318, 123,100, 123,700, 137,801.

Notas: (s) Singleto (d) dubleto (t) tripleto (m) multipletto

Fonte: Autoria própria (2017).

A aplicação do líquido iônico [BMI][HSO₄] como catalisador na reação de transesterificação não apresentou atividade catalítica uma vez que não foi observada a formação de ésteres metílicos quando a reação foi conduzida somente com o LI como catalisador. Entretanto buscando entender a influência desse LI foi realizada a adição de diferentes proporções dos catalisadores [BMI][HSO₄] e H₂SO₄. Os resultados são encontrados na tabela 2.

Tabela 2. Conversão de ésteres metílicos

Proporção de Catalisadores	Conversão de Ésteres
75% [BMI][HSO ₄] e 25% de H ₂ SO ₄	28,65%
50% [BMI][HSO ₄] e 50% de H ₂ SO ₄	32%
25% [BMI][HSO ₄] e 75% de H ₂ SO ₄	39,47%
100% H ₂ SO ₄	80,57%

Fonte: Autoria própria (2017).

Percebe-se que o composto [BMI][HSO₄] não apresentou atividade catalítica e a presença deste composto na reação de transesterificação fez com que o rendimento diminuísse, demonstrando que sua estrutura não está adequada para este tipo de reação.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir destes resultados, serão realizados novos ensaios para obtenção de novos líquidos iônicos, com diferentes tamanhos de cadeias laterais (buscando o aumento do caráter apolar), os quais serão aplicados na síntese de biodiesel como catalisadores.

Synthesis of methylimidazole ionic liquids.

ABSTRACT

Green chemistry has contributed to the discovery of new types of solvents and catalysts. In this sense, the ionic liquids, formed by the imidazole cation, gain space in this scenario, because they contain favorable properties to assume the role of solvent or catalyst in a chemical reaction. The objective of this work was to synthesize 1-butyl-3-methylimidazole [BMI] [Br], 1-butyl-3-methylimidazole bisulfate, [BMI] [HSO₄] and the application as a catalyst in the transesterification reaction. The ionic liquid [BMI] [Br] was made in a single step and the ionic liquid [BMI] [HSO₄] was formed starting from [BMI] [Br], followed by ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance analyzes. There was formation of the LIs, however, the application as a catalyst in biodiesel was unsatisfactory. Although the use of ionic liquid [BMI] [HSO₄] as a catalyst in biodiesel has proved to be inefficient, LI can be used as a solvent or catalyst in other chemical reactions.

KEYWORDS: Ionic liquid. Catalyst. Methylimidazole cation.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Fundação Araucária, Universidade Tecnológica Federal do Paraná e a orientadora Michelle Budke Costa pelo suporte ao projeto de pesquisa.

REFERÊNCIAS

Alvaro J. P. Agudelo. Efeito de líquidos iônicos sobre a micelização de copolímeros. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica 14-16 (2015)

Anastas, P. T.; Warner, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press: New York,30 (1998)

Wadhawan, J. D. *et al.* Ionic liquid modified electrodes. Unusual partitioning and in droplet and thin layer deposits diffusion effects of $\text{Fe}(\text{CN})_4$ tetrafluoroborate. *Electroanal. Chem.* 493, 75–83 (2000).

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

PAULA, J. S. et. al. Sínteses de líquidos iônicos metilimidazólicos. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Jeiciane de Souza Paula
Avenida Brasil, 4232, Medianeira, Paraná Brasil.

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-Não Comercial 4.0 Internacional.

