



QFL5931/MPT6009 – Química Verde

Aula 5 – Fluidos Supercríticos

Prof. Dr. Leandro H. Andrade (leandroh@iq.usp.br)

Prof. Dr. Reinaldo C. Bazito (bazito@iq.usp.br)

Prof. Dr. Renato S. Freire (rsfreire@iq.usp.br)

Tópicos

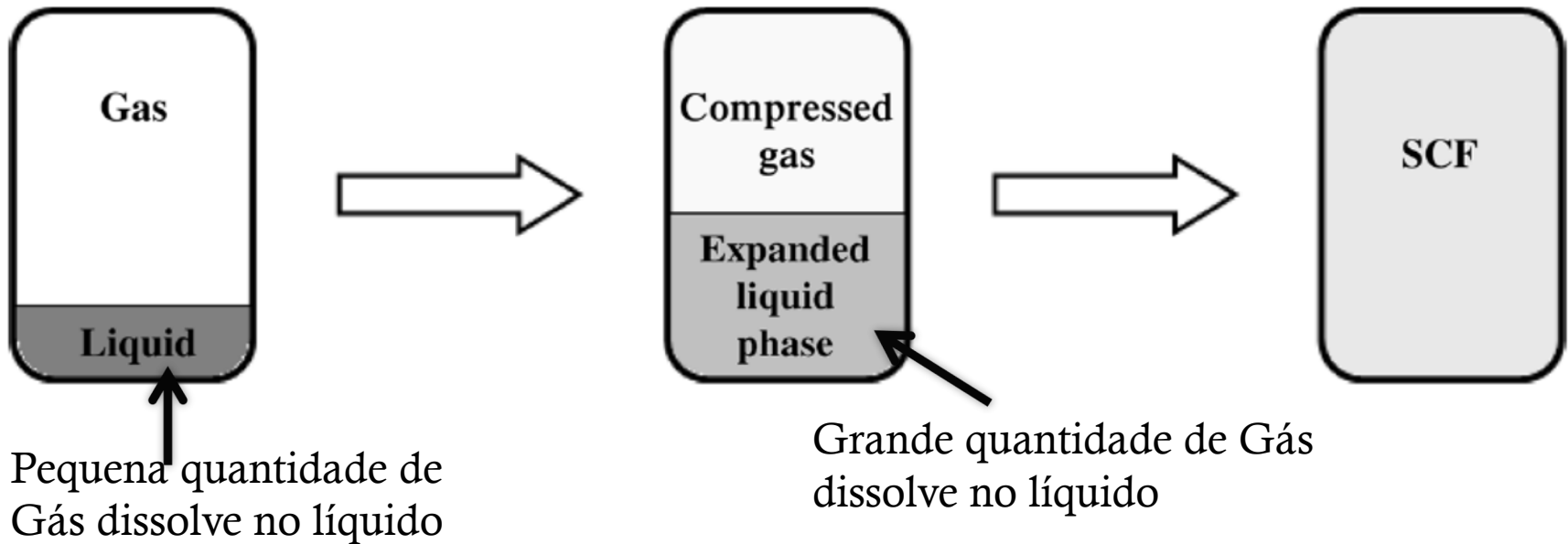
- Reatividade em CO₂ supercrítico:
 - fases líquidas expandidas em catálise;
 - química orgânica sintética;

Fases Líquidas Expandidas

FSC em Catálise/Reações Químicas

- Sistemas homogêneos, com uma única fase supercrítica (alta difusividade/miscibilidade com gases)
- Sistemas multifásicos, em especial uma fase líquida e outra super ou subcrítica. Essas fases líquidas são denominadas “*fases líquidas expandidas*” (ELP).

Fases Líquidas Expandidas



*Comportamento de fase de mistura binária
com o aumento da densidade do fluido*

$$(T > T_c)$$

Fases Líquidas Expandidas

“É a fase condensada de uma mistura de líquidos e gases em condições abaixo do ponto crítico da mistura, exibindo uma expansão mensurável de volume da fase líquida comparada com líquidos puros na ausência de gases”

GXL = fase líquida expandida por gás (sem fsc)

CXL = fase líquida expandida por CO₂ (sem fsc)

Fases Líquidas Expandidas: Classificação

Classe I:

- Fase líquida expandida em menos de 10% do volume original;
- Líquido é um mau solvente para o gás;
- Gás é um mau solvente para o líquido;
- Propriedades físicas do líquido não mudam, mas químicas podem mudar (acidez, polaridade, etc);
- Exemplos: $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$, CO_2/DMSO .

Fases Líquidas Expandidas: Classificação

Classe II:

- Fase líquida bastante expandida chegando a diversas vezes o volume original;
- Líquido é bom solvente para o gás;
- Gás é bom solvente para o líquido;
- Propriedades físicas e químicas do líquido mudam;
- Exemplos: maioria dos líquidos orgânicos voláteis, CO₂/líquidos orgânicos fluorados.

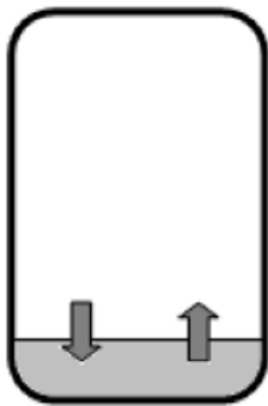
Fases Líquidas Expandidas: Classificação

Classe III:

- Fase líquida expandida em 10%-30% do volume original;
- Líquido é solvente razoável para o gás;
- Gás é um mau solvente para o líquido;
- Propriedades físicas e químicas do líquido mudam;
- Exemplos: líquidos iônicos, polímeros ou petróleo na presença de gás compressível como CO₂, etano, etc.

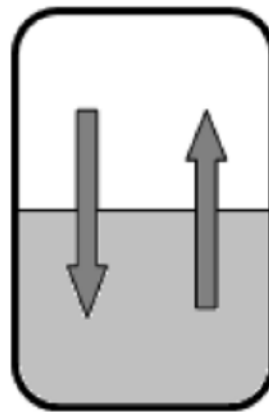
Fases Líquidas Expandidas: Classificação

CLASS I



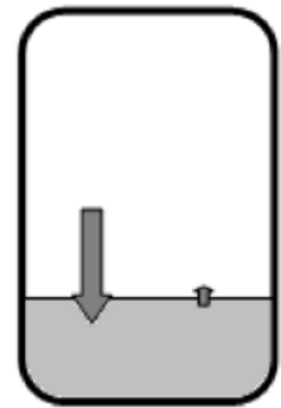
Water CO₂

CLASS II



CXL
(org. solvent/CO₂)

CLASS III



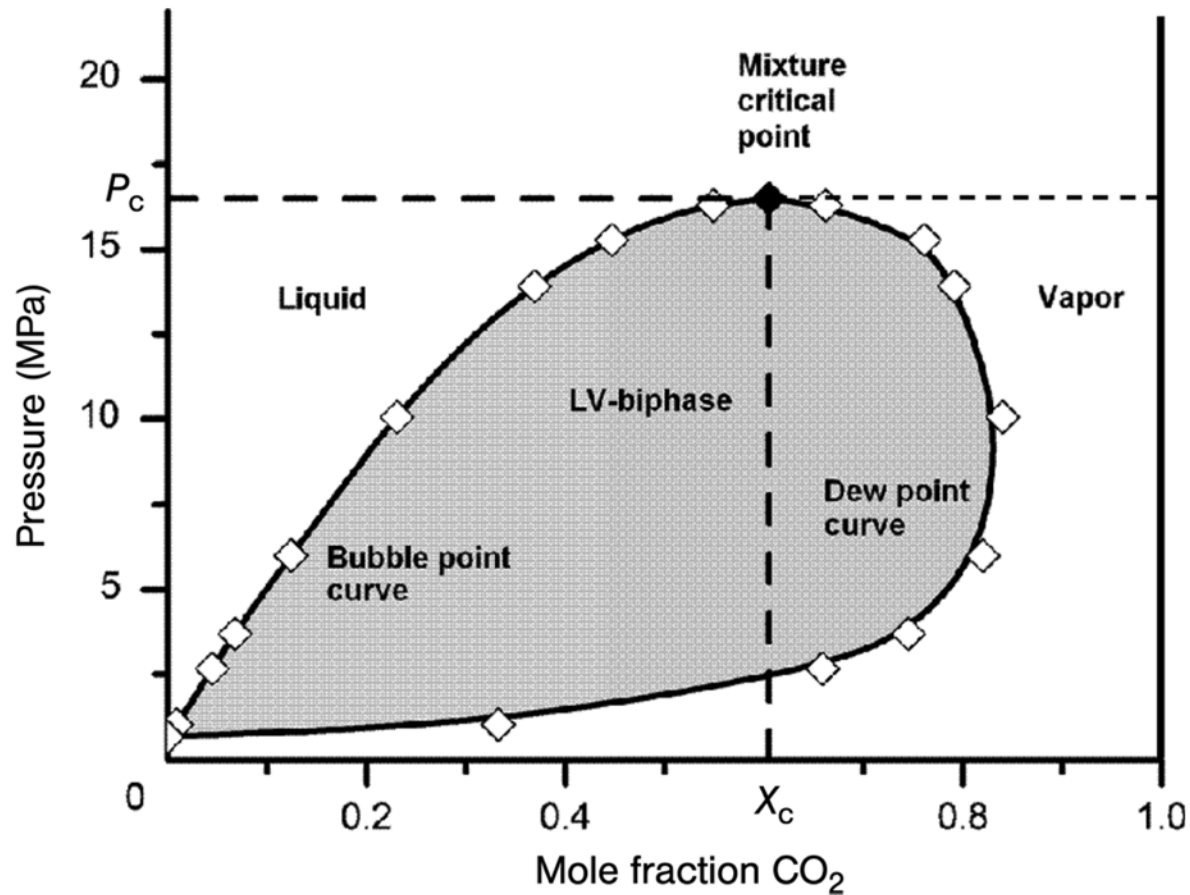
IL or PEG/CO₂

Solubilidade de CO₂ em Diversos Solventes: Expansão Volumétrica

Dados de Gustav Tammann (1911), a 49 bar e 35° C

Solvente	Expansão Volumétrica (%)
Acetato de etila	256
Éter dietílico	247
Nitrobenzeno	130
Tolueno	128
Propanol	81
Etanol	70
Água	3,5

MeOH/CO₂: uma ELP classe II



Fases Líquidas Expandidas

- Propriedades intermediárias entre solventes líquidos comuns e FSC homogêneos (uma única fase);
- Propriedades moduláveis;
- Aplicações em síntese e catálise, entre outras.

Fases Líquidas Expandidas: Propiedades

Fases Líquidas Expandidas: gases utilizados

- Gases próximos ao seu ponto crítico são os que permitem maior expansão: etano, etileno, propano, CHF_3 , SF_6 , xenônio e CO_2 ;
- Gases distantes de seu ponto crítico (especialmente T_c) não permitem grande expansão, devido à solubilidade limitada: H_2 , CO , O_2 , N_2 , CH_4 e He;
- Dióxido de carbono é o mais usado.

Fases Líquidas Expandidas: Expansão Volumétrica

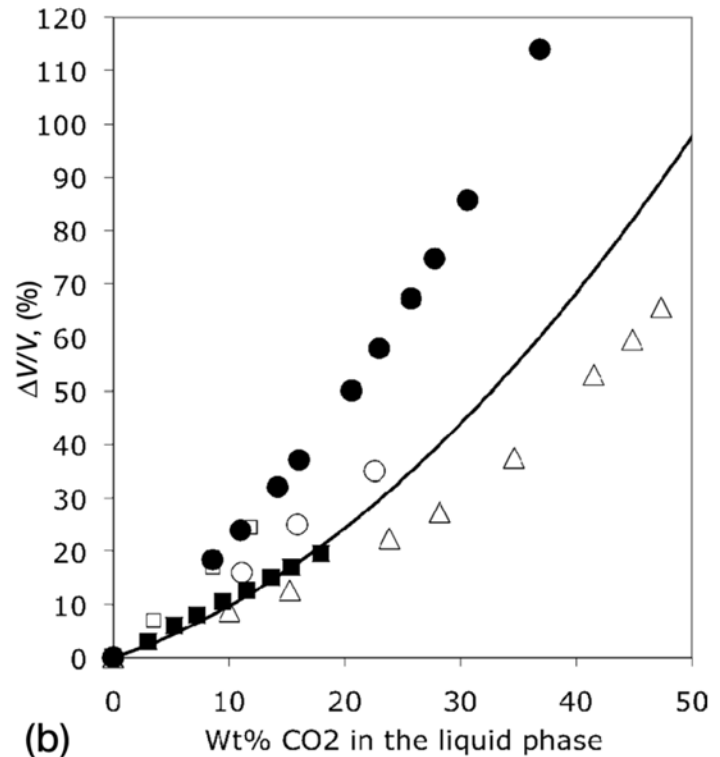
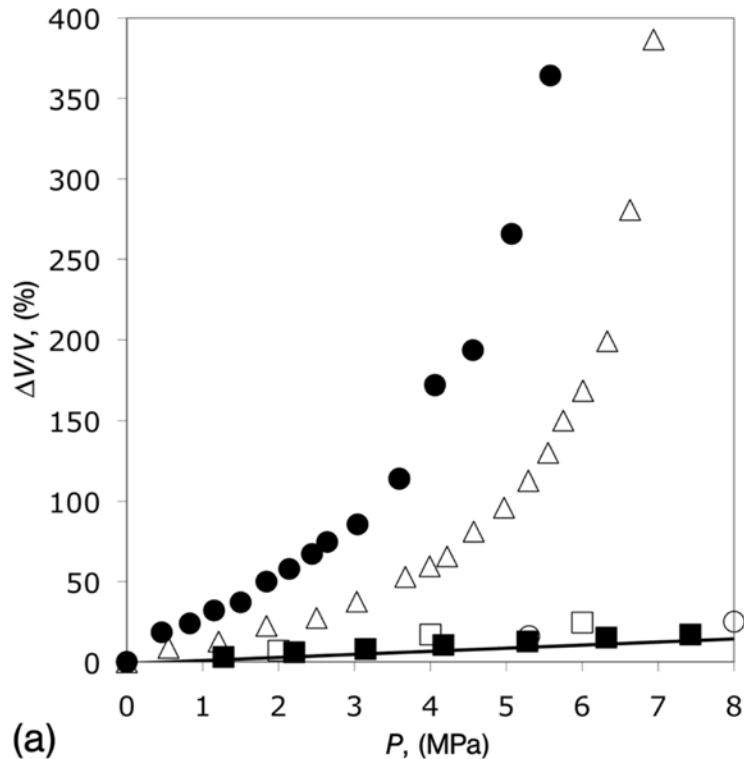


Figure 4.4 Expansion of solvents as a function of (a) CO_2 pressure and (b) wt% dissolved CO_2 at 40°C for Class II liquids ethyl acetate (●) [20] and MeCN (△) [20] and Class III liquids [bmim][BF₄] (■, interpolated) [28], crude oil (line, at 43°C) [29], PPG (□) [30], and PEG (○) [30].

Fases Líquidas Expandidas: Expansão Volumétrica

Table 4.1 Different solvents and their relative volume expansion ($\Delta V/V$) during CO₂ uptake at 40 °C [2].

Class	Solvent	p (MPa)	Volume expansion (%)	CO ₂ (wt%)	CO ₂ (mol%)	CO ₂ molar volume ^a (l mol ⁻¹)	Ref.
I	H ₂ O	7.0	n.a. ^d	4.8	2	n.a.	[31]
II	MeCN	6.9	387	83	82	46	[20]
	1,4-Dioxane	6.9	954	80	89	100	[20]
	DMF	6.9	281	52	65	119	[20]
III	[bmim][BF ₄] ^b	7.0	17	15	47	39	[28]
	PEG-400	8.0	25	16	63	53	[30]
	PPG-2700 ^c	6.0	25	12	89	83	[30]

^aCalculated from the increase in volume and moles of CO₂ from data in this table.

^bInterpolated from the literature data.

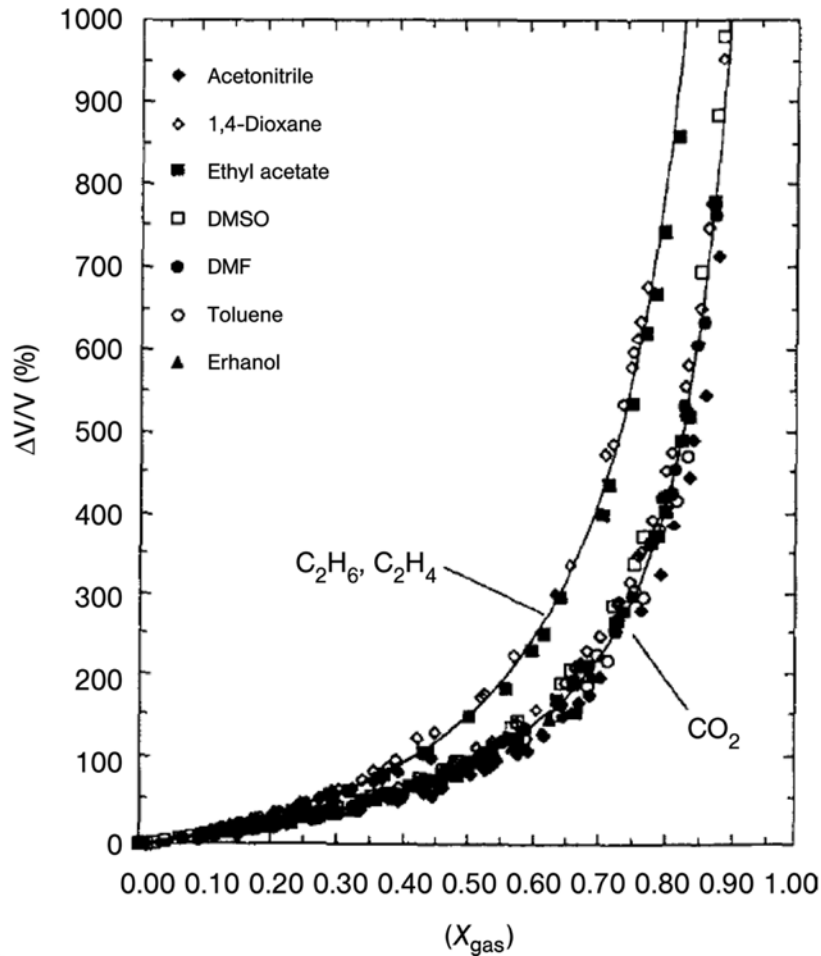
^cAt 35 °C.

^dNot available.

Fases Líquidas Expandidas: Expansão Volumétrica

- Classe II e III têm expansão similar se considerada %peso de CO_2 ;
- Classe III têm menor expansão por %mol CO_2 devido à menor quantidade de CO_2 dissolvido.

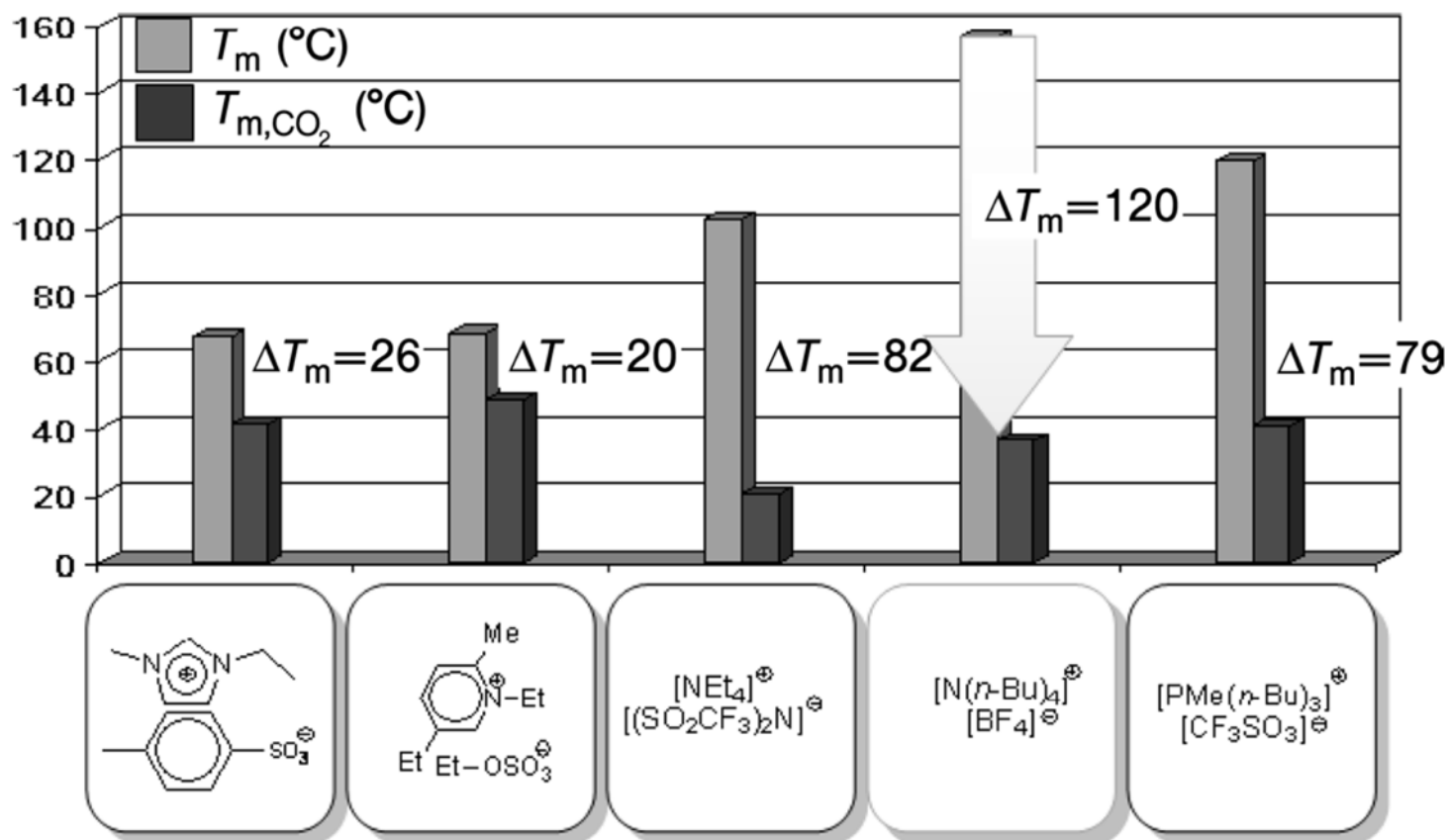
Fases Líquidas Expandidas: Expansão Volumétrica



- Massa de gás dissolvido na Classe II depende só da densidade do líquido.

Fases Líquidas Expandidas: Líquidos Iônicos Induzidos por CO₂

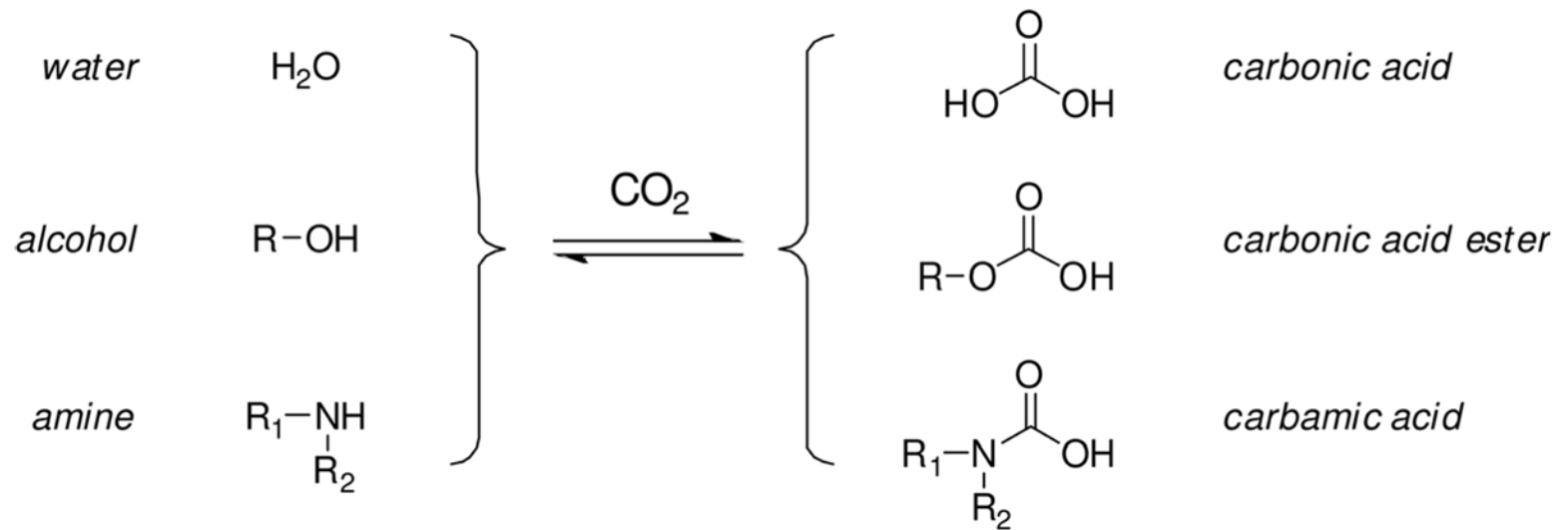
P=150 bar



Fases Líquidas Expandidas: Solubilidade de Gás

- ELPs classe II e III apresentam solubilidade aumentada de gases como H_2 , O_2 e CO (fatores de enriquecimento de até 3);
- Gás expensor funciona como um “carregador” para o gás não expensor.

Fases Líquidas Expandidas: Geração *in situ* de ácidos



- Reversível = ácidos auto-neutralizantes

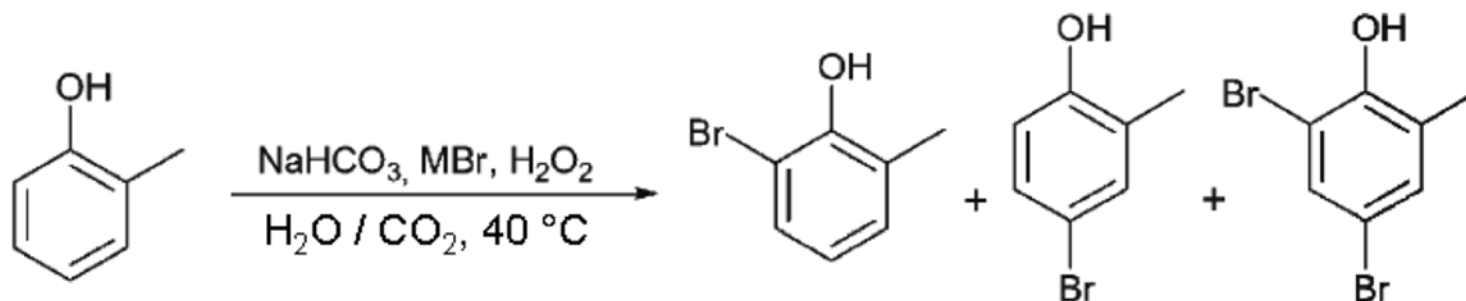
Fases Líquidas Expandidas: Geração *in situ* de ácidos – H₂O

- A 60°C o pH da H₂O é 3,6 a 10 bar de CO₂ ou 3,2 a 90 bar;
- Pode ser tamponado com base conjugada, mas precisa de concentração elevada a pressões mais elevadas.

Fases Líquidas Expandidas: Geração *in situ* de ácidos

- Tem efeitos sobre reatividade. Por exemplo, transesterificação de monoestearato de glicerila com metanol é 7 vezes mais rápida através da expansão com CO_2 a 65 bar, a 60°C;
- Posição de equilíbrio também pode ser mudada.

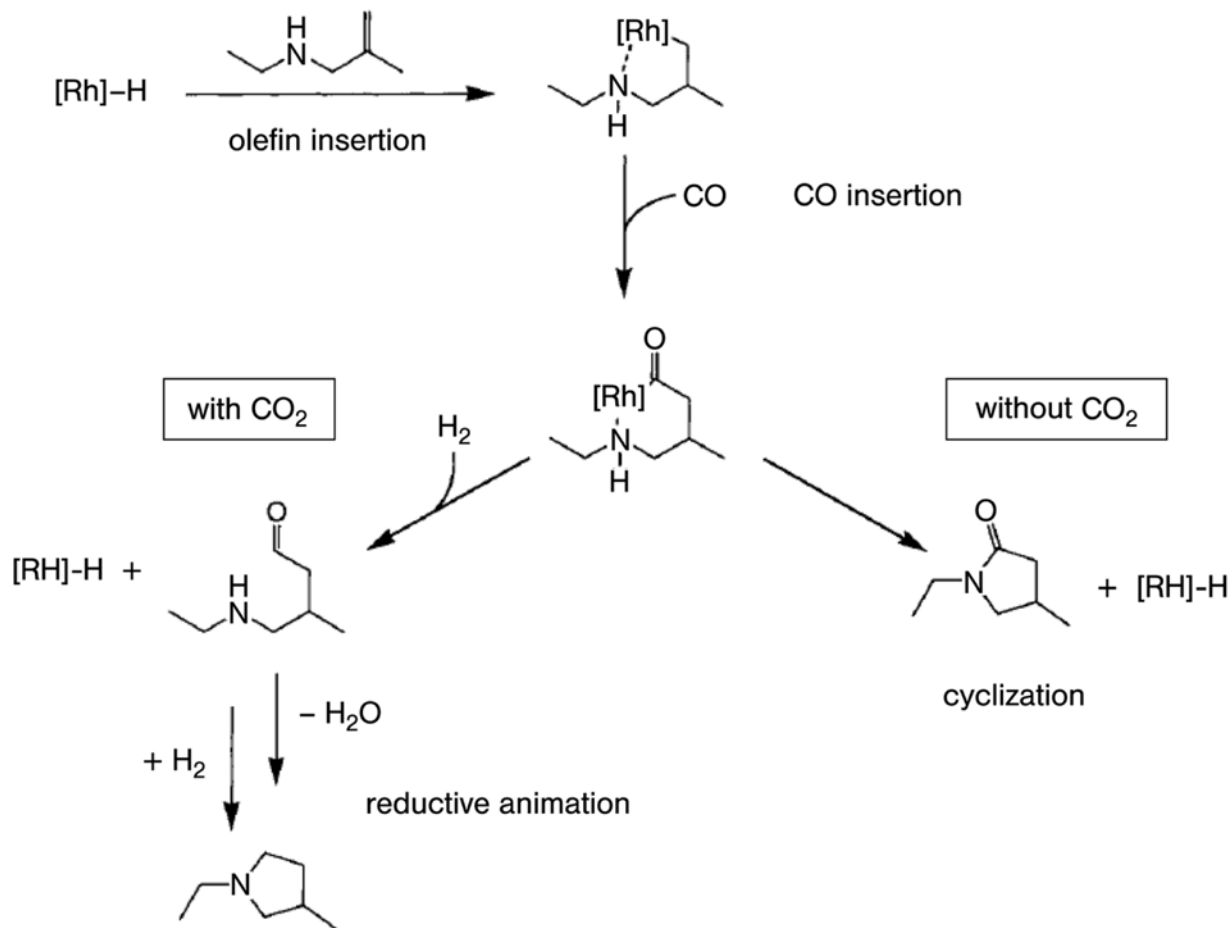
Geração *in situ* de ácidos em ELPs: Aumento de acidez



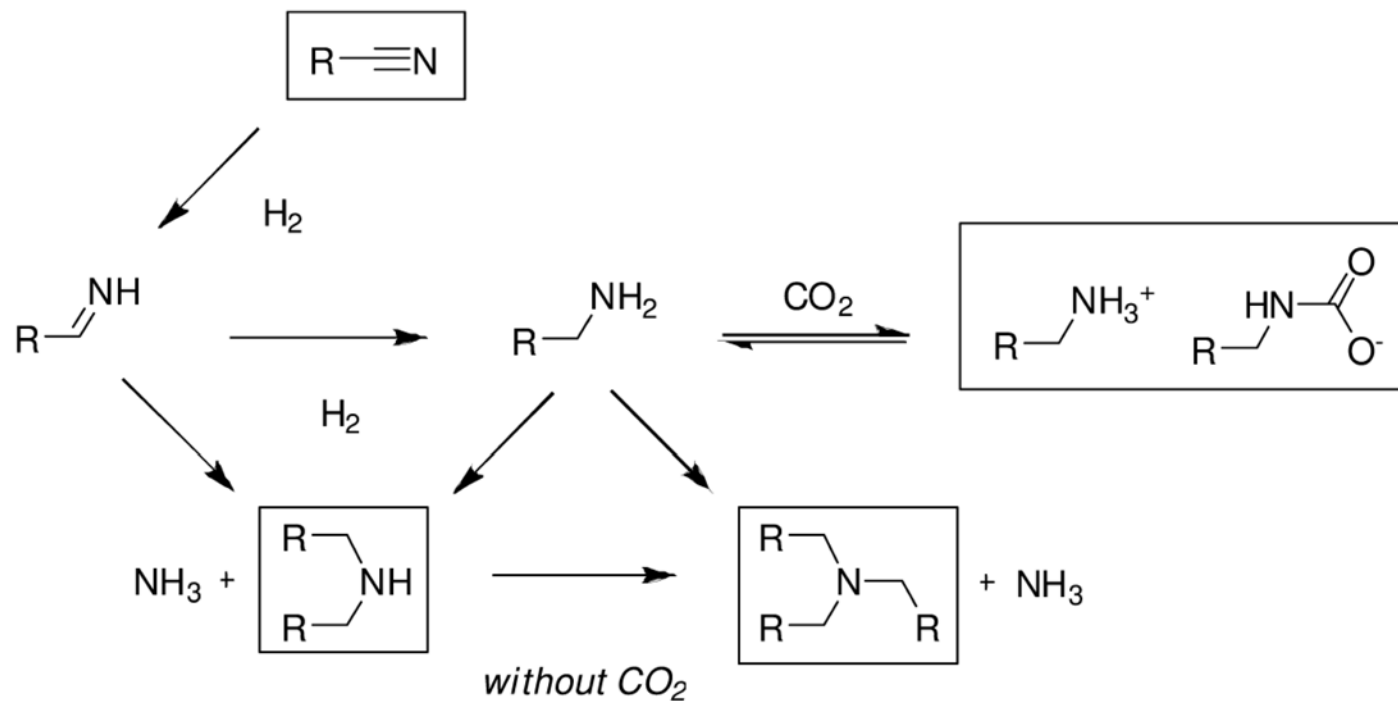
Scheme 4.2 Oxybromination of *o*-cresol in the H_2O – CO_2 biphasic system ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NBu}_4, \text{NH}_4$) [104].

- Formação de ácido peroxicarbônico (a partir de H_2O_2) aumenta acidez e caráter oxidante;
- Conversão = 32% em H_2O e 91% em $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$.

CO₂ em ELPs: Uso como grupo protetor – Hidroaminometilação



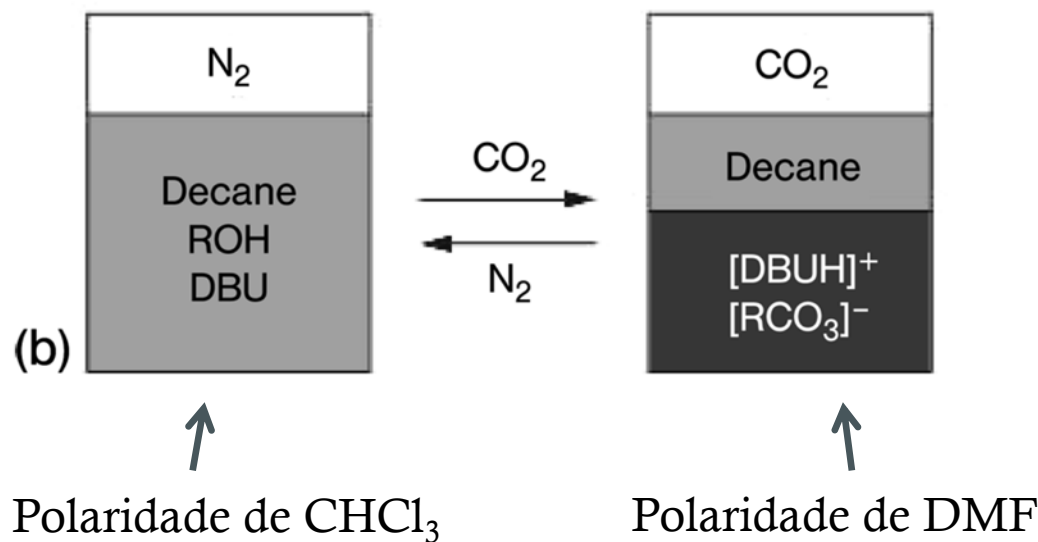
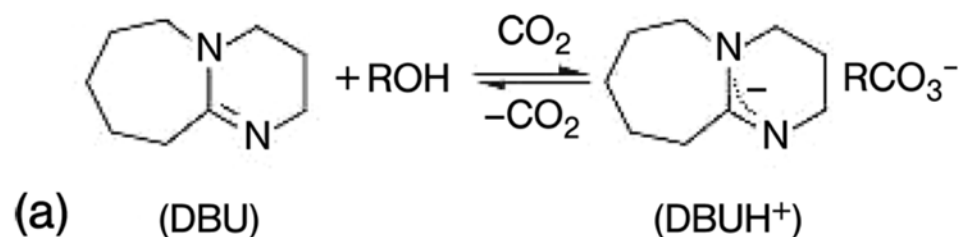
CO₂ em ELPs: Uso como grupo protetor – Hidrogenação



Scheme 4.4 The formation of secondary and tertiary amines during the hydrogenation of nitriles is suppressed when CO₂ is used to protect the primary amines [111].

Fases Líquidas Expandidas: Quimiossorção de Gases Solventes Chaveáveis

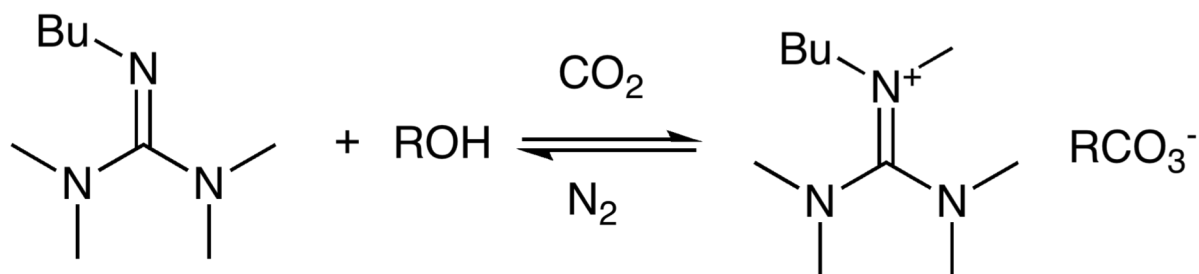
ELPs: Solventes Chaveáveis Líquidos Iônicos Reversíveis



- Protonação reversível de amidinas por éster de ácido carbônico gerado *in situ*, gerando LIs (dependendo do tamanho da cadeia do álcool).

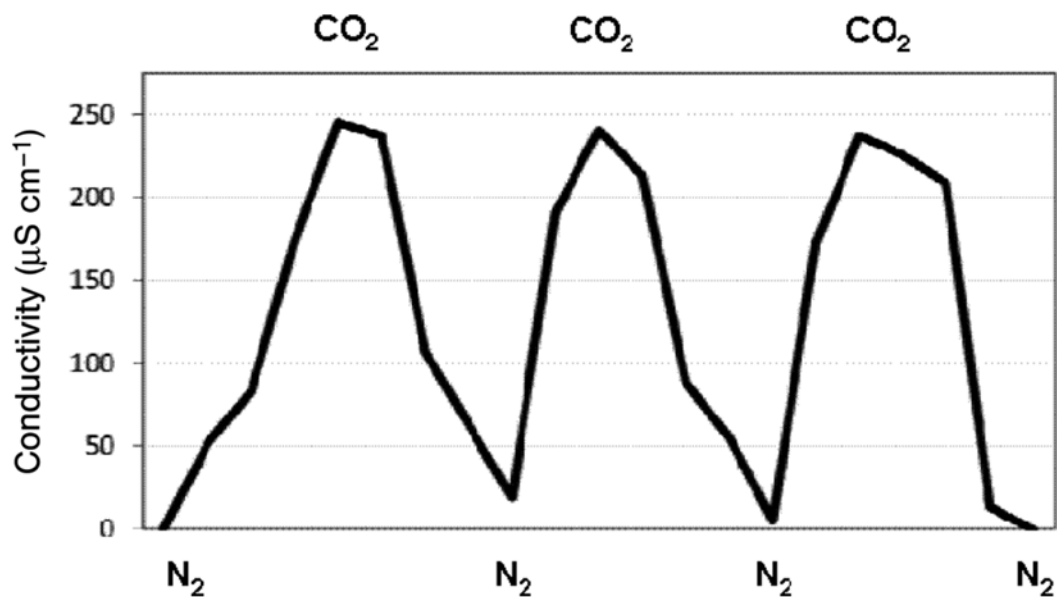
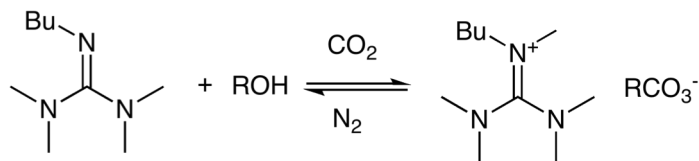
ELPs: Solventes Chaveáveis

Líquidos Iônicos Reversíveis



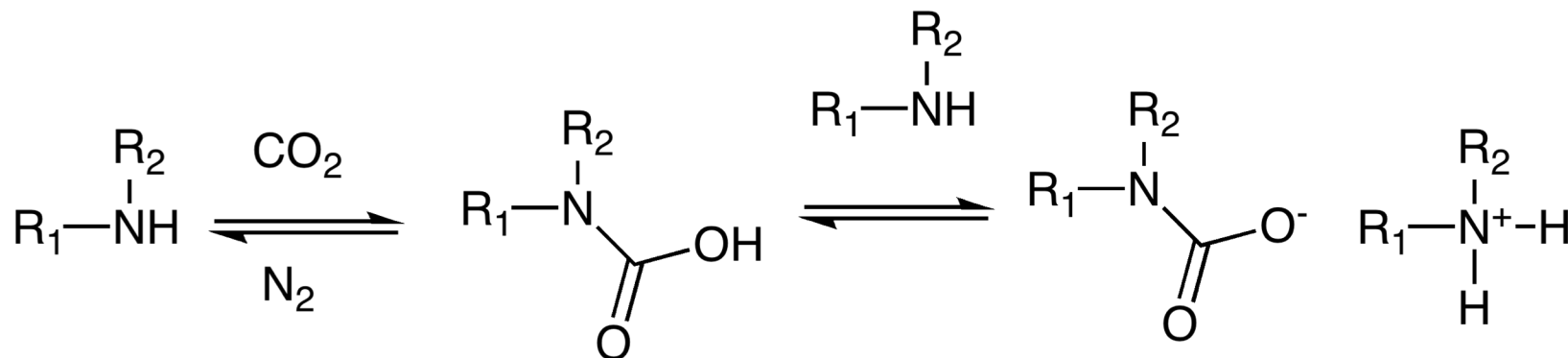
- Guanidinas também podem ser usadas (TMBG)

ELPs: Solventes Chaveáveis Líquidos Iônicos Reversíveis



ELPs: Solventes Chaveáveis

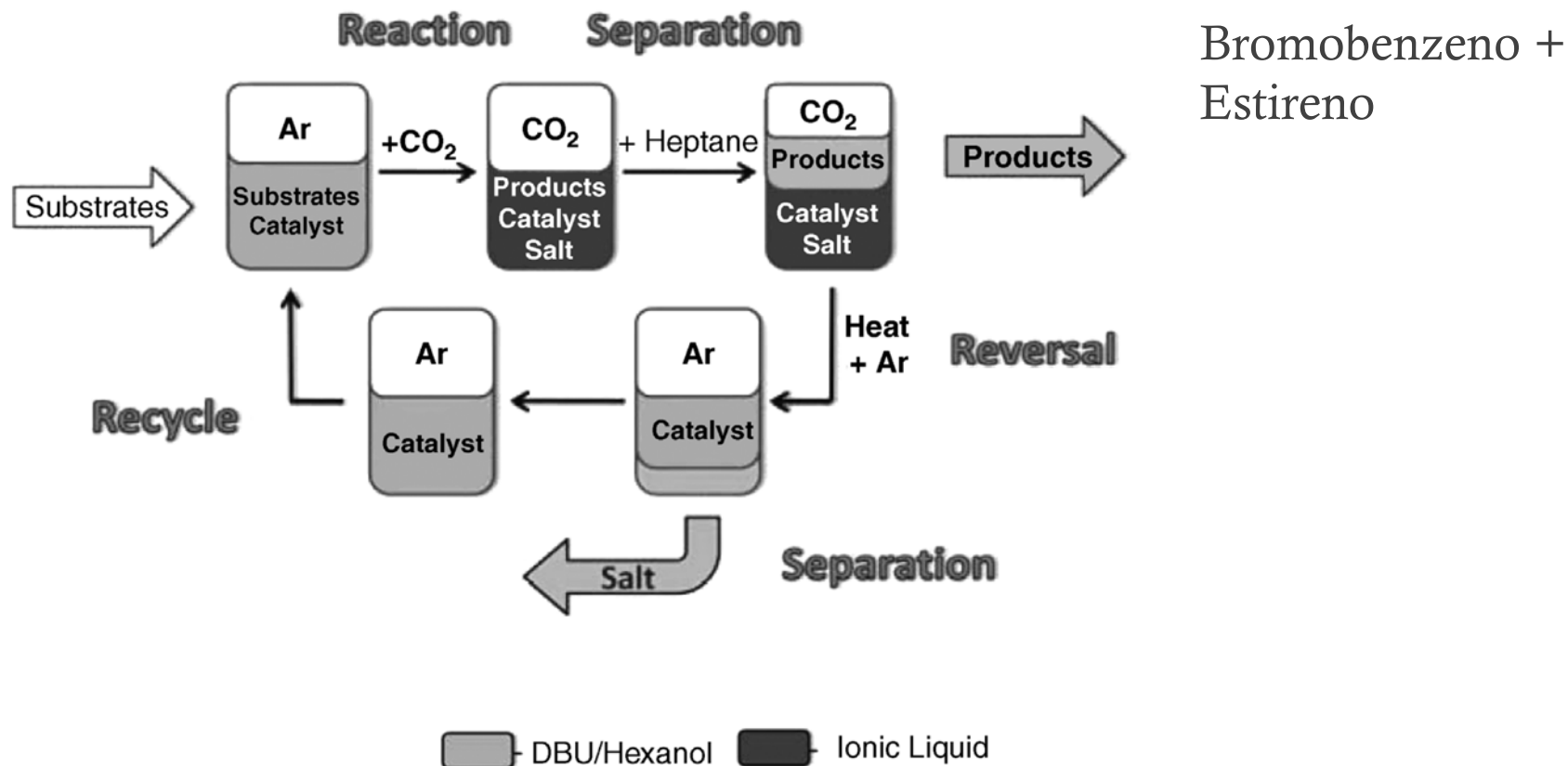
Líquidos Iônicos Reversíveis



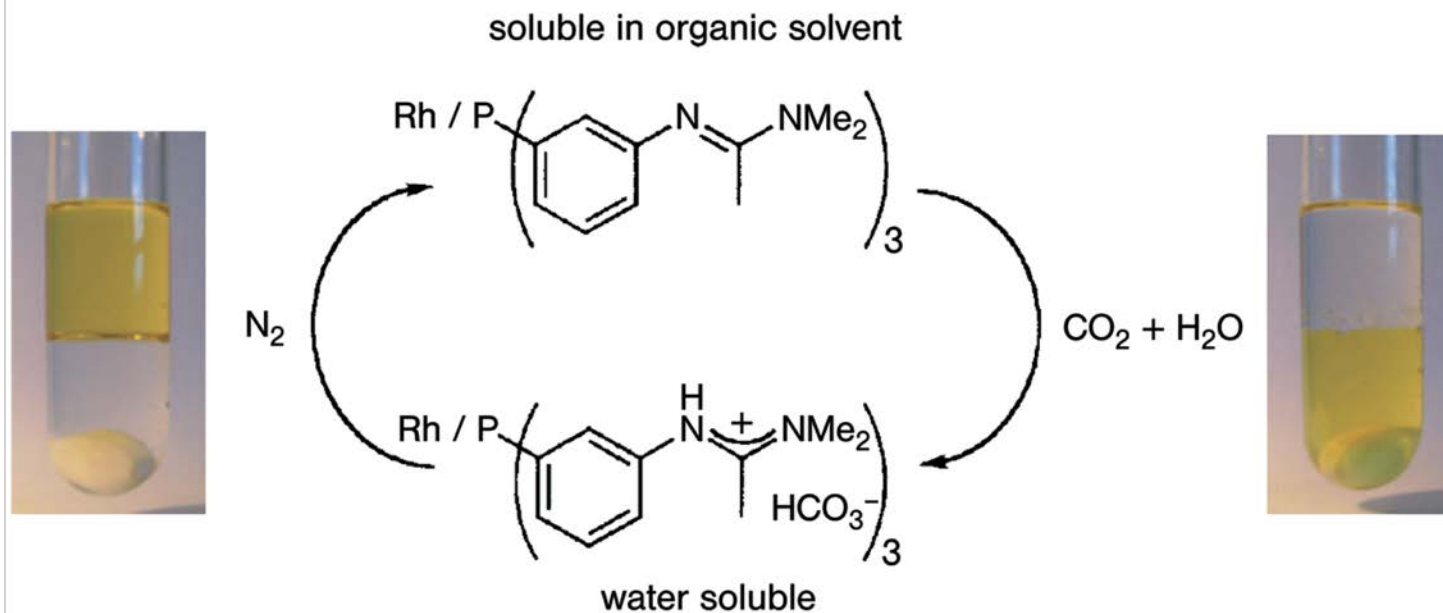
- Sistemas monocomponente também podem ser usados (dialquilaminas)

ELPs: Solventes Chaveáveis

Líquidos Iônicos Reversíveis – Reação de HECK



ELPs: Catalisadores Chaveáveis



CO₂ supercrítico em Síntese Orgânica

CO₂-sc em Síntese Orgânica

- Benefícios Ambientais;
- Versatilidade (propriedades únicas) – especialmente em sistemas complexos com possibilidade de muitos produtos.

Aplicações do CO₂-sc em Síntese Orgânica

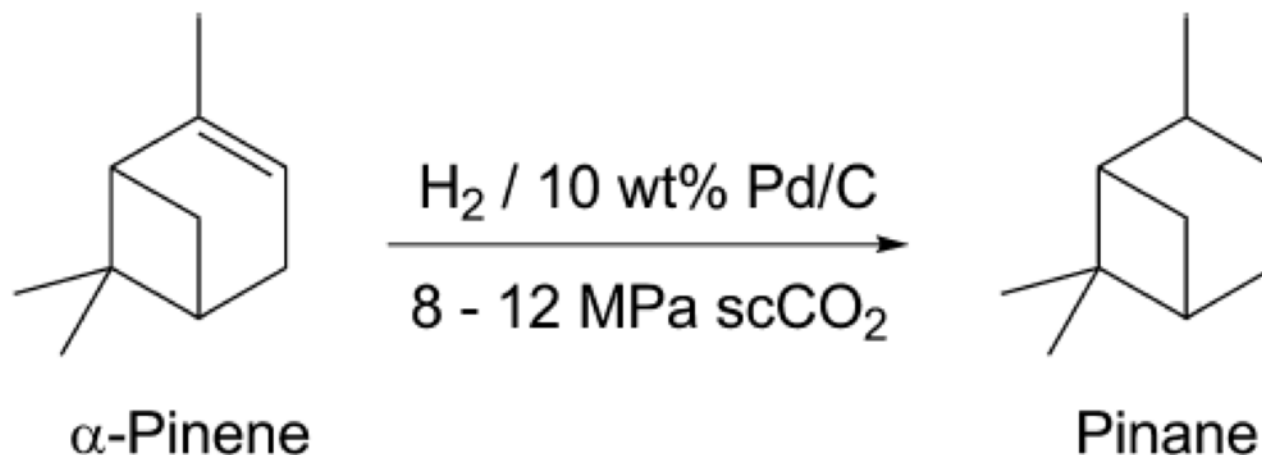
Reações de:

- Hidrogenação (incluindo assimétrica) e similares;
- Hidroformilação e similares;
- Oxidação;
- Acoplamento mediado por Pd;
- Catalíticas diversas (metais, ácidos ou bases);
- Cicloadição;
- Fotoquímica;
- Radicais;
- Biotransformações

Hidrogenação em CO₂-sc

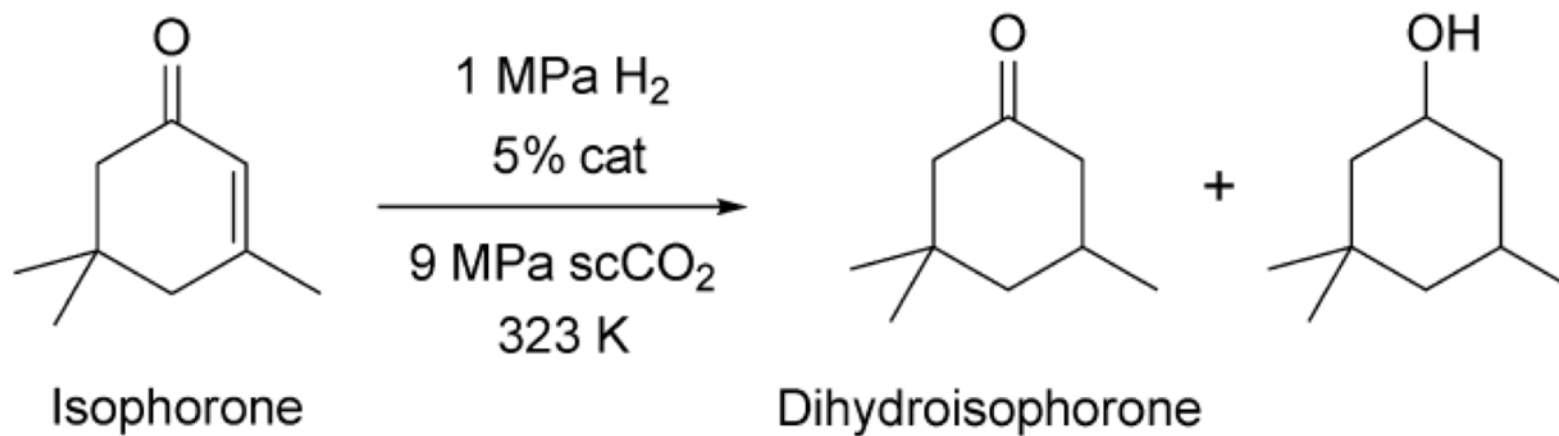
- Altas concentrações de H₂;
- Sistemas bifásicos;
- Mudanças de fase/condições alteram produtos.

Hidrogenação em CO₂-sc



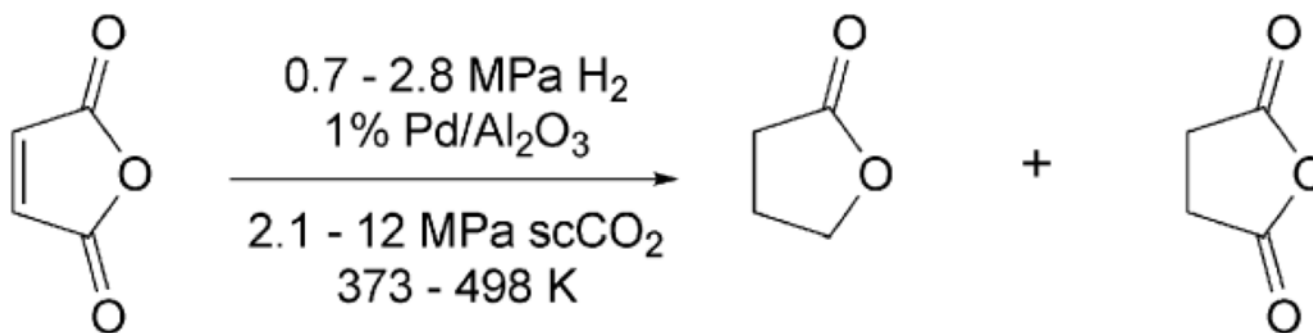
Reação mais rápida em sistemas bifásicos: maior [H₂] e adsorção do pineno no catalisador

Hidrogenação em CO₂-sc



Catalisador: Pt/C

Hidrogenação em CO₂-sc



Maleic anhydride

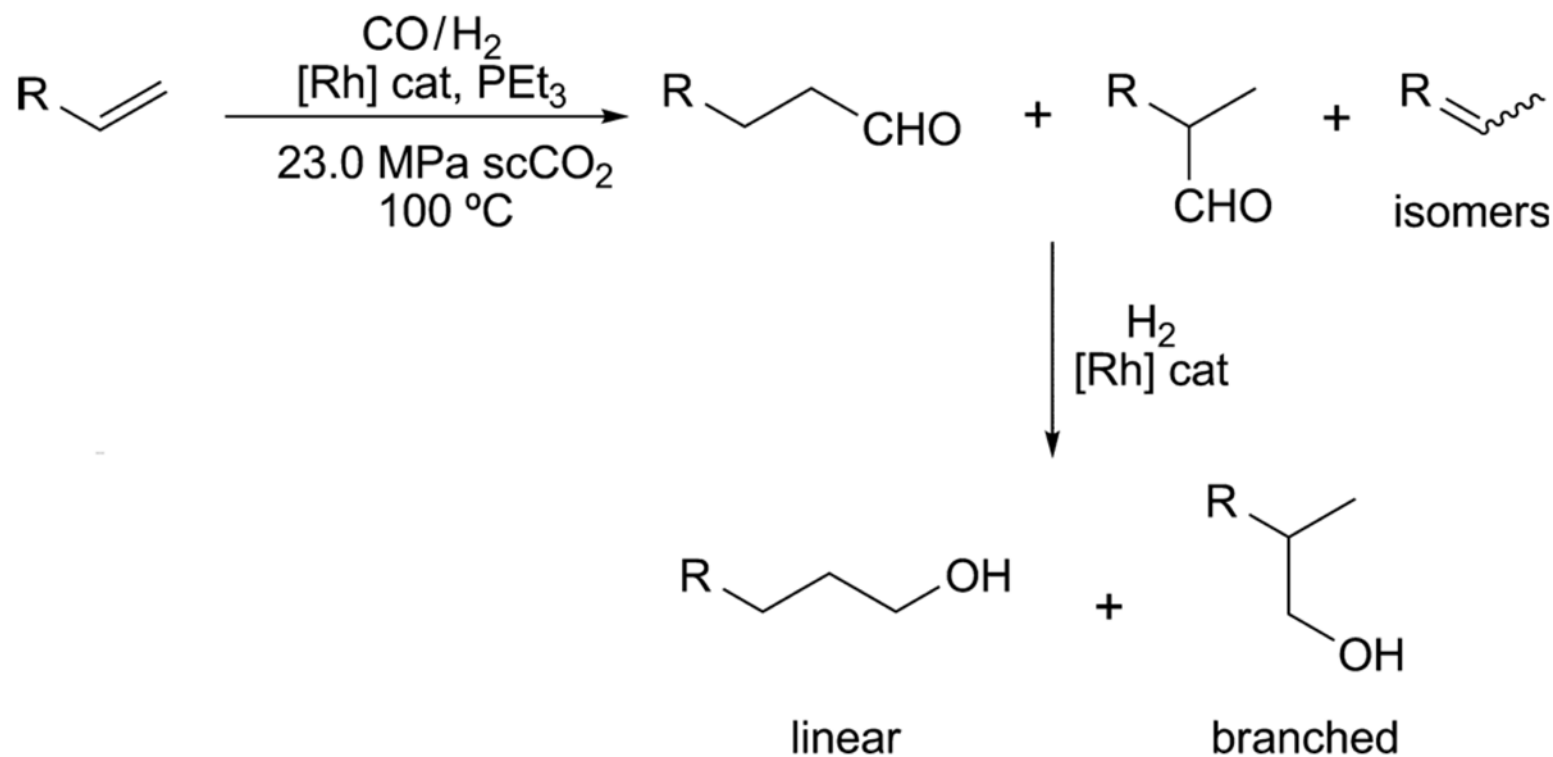
γ -Butyrolactone

Succinic anhydride

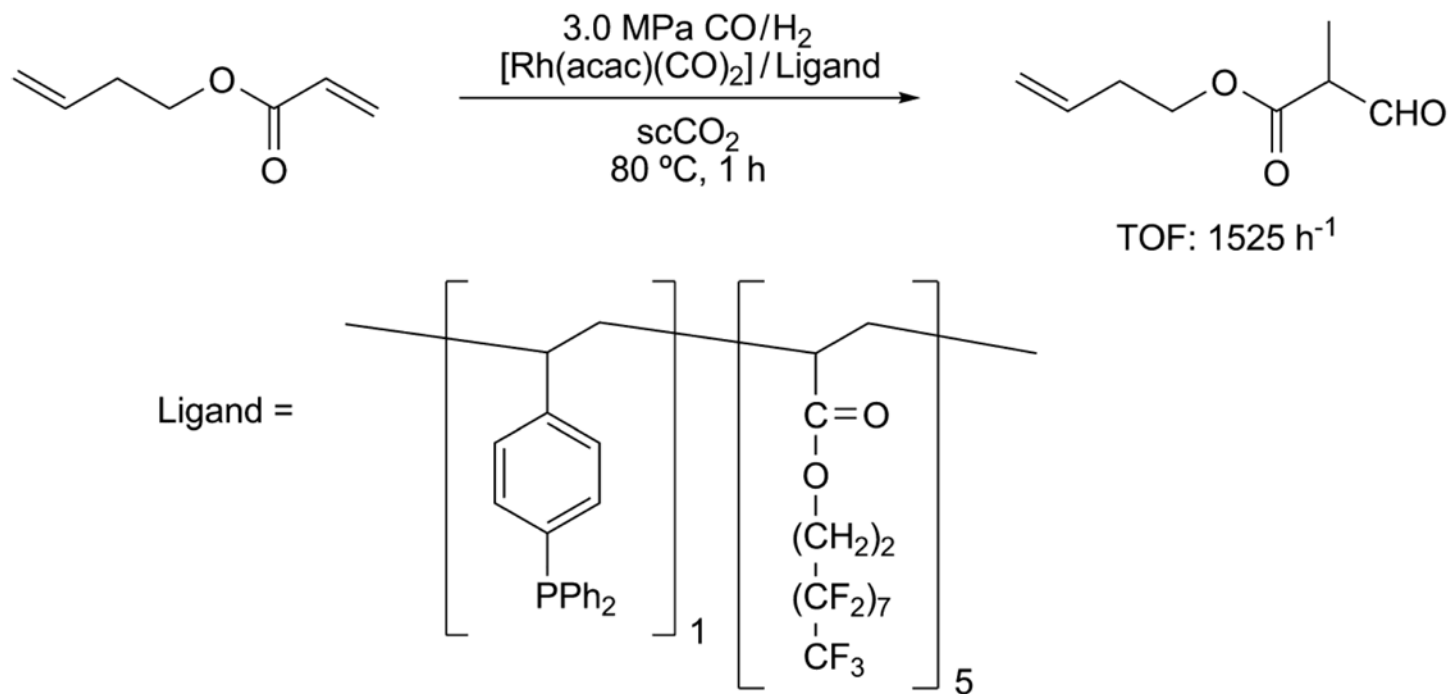
Hidroformilação e similares em CO₂-sc

- Altas solubilidades de CO e H₂ em CO₂-sc;
- Sistemas bifásicos;
- Mudanças de fase/condições alteram produtos (linear vs. ramificado);
- Catalisadores Homogêneos: complexos Ru/Rh-trialquilfosfina, CO, ACAC e similares

Hidroformilação e similares em CO₂-sc



Hidroformilação e similares em CO₂-sc



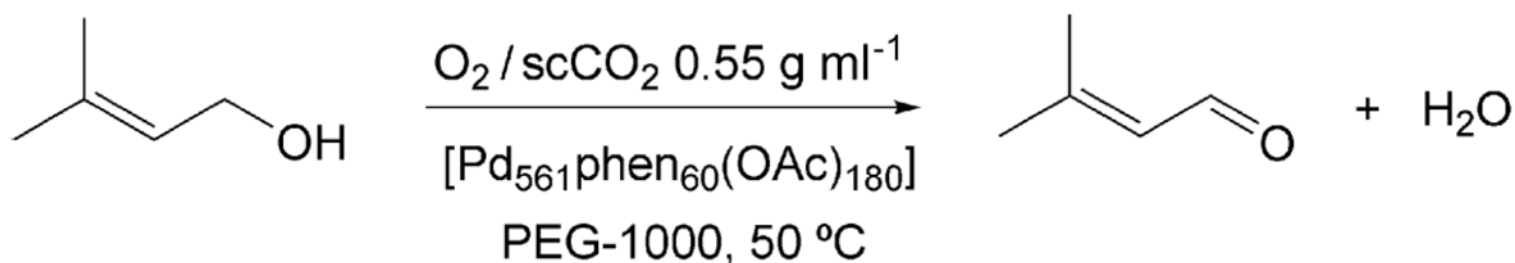
Scheme 5.23 Hydroformylation of acrylates in scCO₂.

Lenta em solventes convencionais, rápida em CO₂-sc

Oxidação em CO₂-sc

- Uso de O₂ (ou ar) como oxidante (subproduto é água);
- Altas solubilidades de O₂ em CO₂-sc;
- CO₂-sc é estável frente à oxidação (não combustível);
- Mudanças de fase/condições alteram produtos.

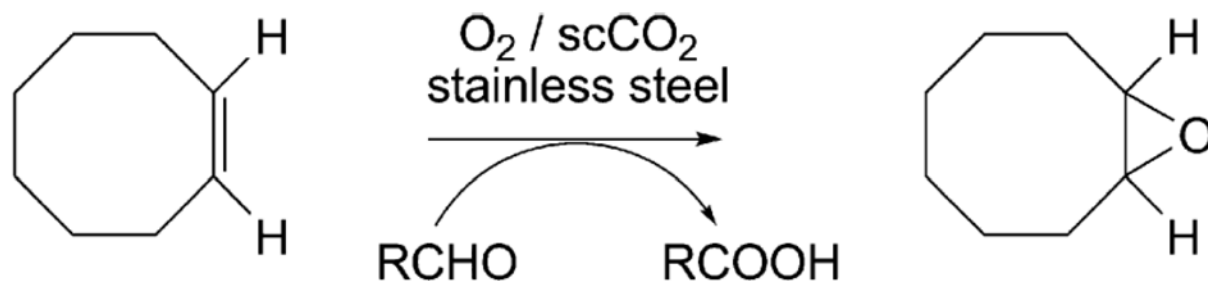
Oxidação em CO₂-sc



Scheme 5.27 Oxidation of alcohols using PEG-stabilized Pd nanoparticles.

Mais rápida e melhores conversões em CO₂-sc

Oxidação em CO₂-sc

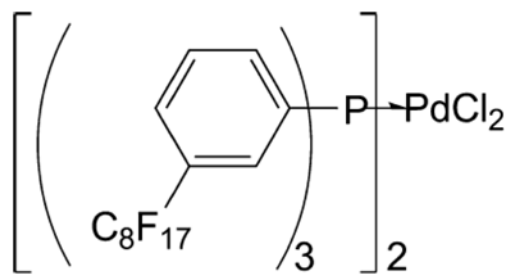


Scheme 5.28 Epoxidation of alkenes using a sacrificial aldehyde in scCO₂.

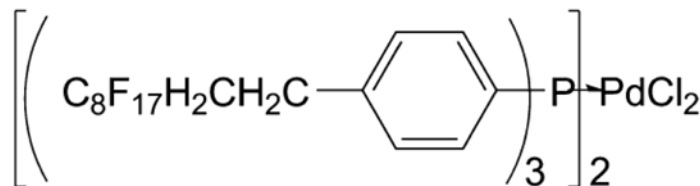
O aldeído é um “agente de transferência de oxigênio” de sacrifício na epoxidação

Acoplamentos mediados por Pd em CO₂-sc

- Catalisadores convencionais dão baixos rendimentos em CO₂-sc;
- Ligantes perfluorados e similares são empregados;
- Adaptação dos sais usados (cloreto de tetrabutilamônio no lugar de LiCl, por ex.).

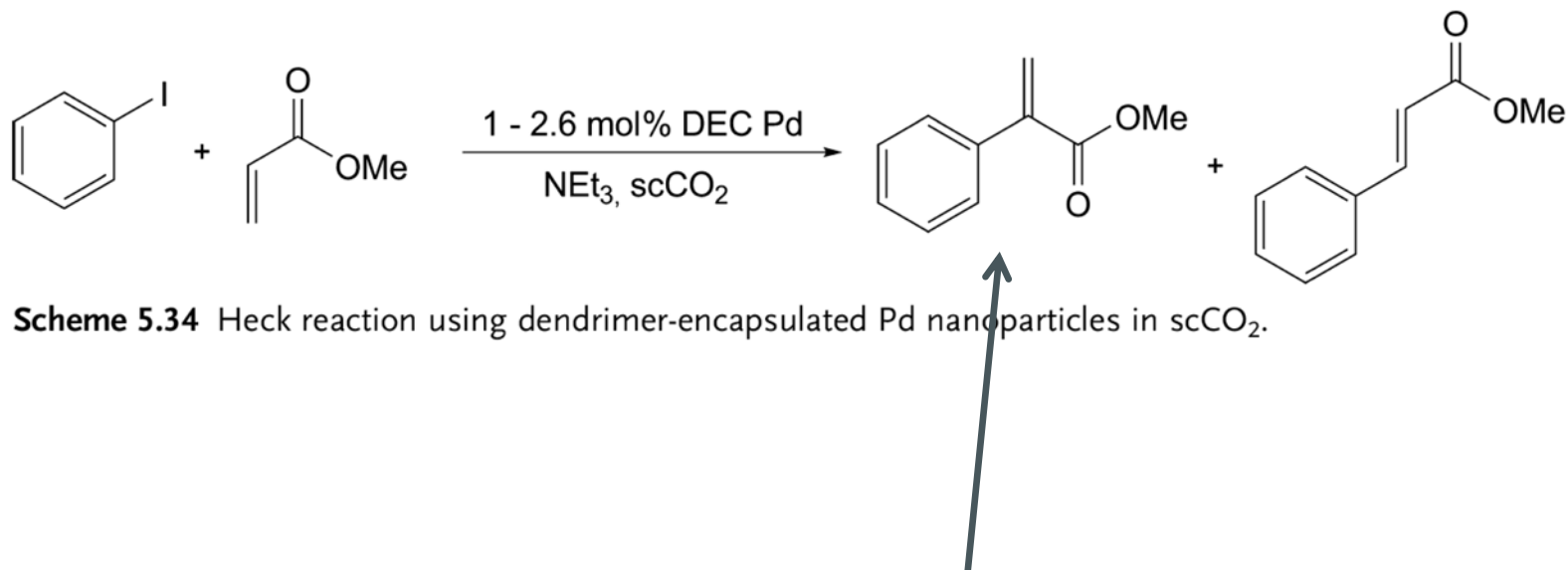


1



2

Acoplamentos mediados por Pd em CO₂-sc



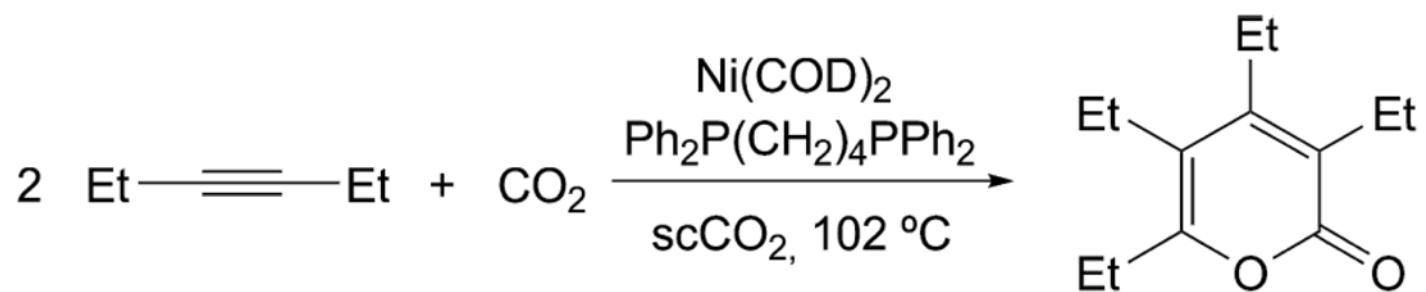
Scheme 5.34 Heck reaction using dendrimer-encapsulated Pd nanoparticles in scCO₂.

Produto preferencial em CO₂-sc (inverso de solventes convencionais)

Acoplamentos mediados por Pd em CO₂-sc

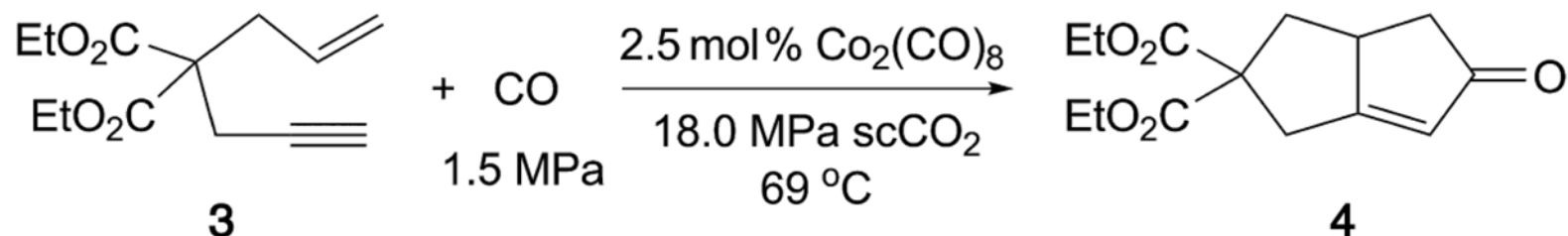
- Ligantes comerciais mais baratos (PBU₃, etc) também são eficientes, com fontes “fluoradas” de paládio (trifluoroacetato, hexafluoroacetilacetato, etc), em temperaturas e pressões moderadas;
- Suportes sólidos também dão bons resultados.

Processos catalisados por metais em CO₂-sc

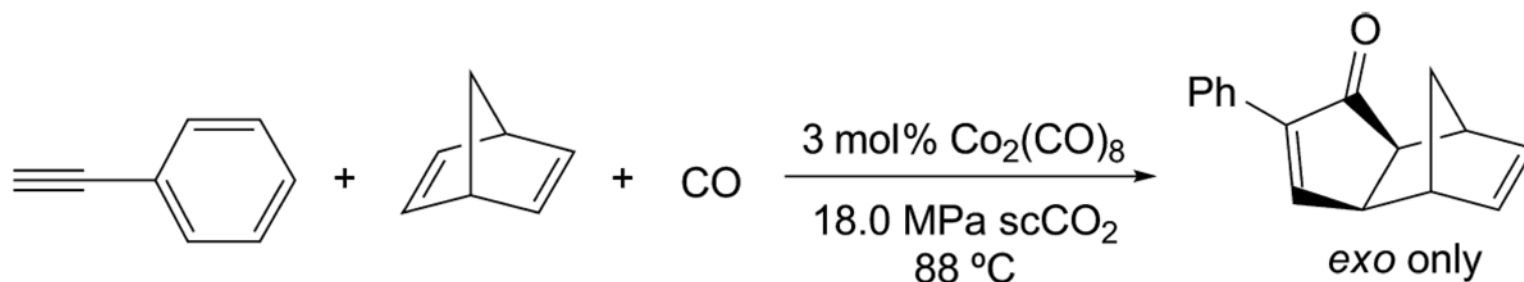


Scheme 5.45 Ni-mediated pyrone formation in scCO₂.

Processos catalisados por metais em CO₂-sc

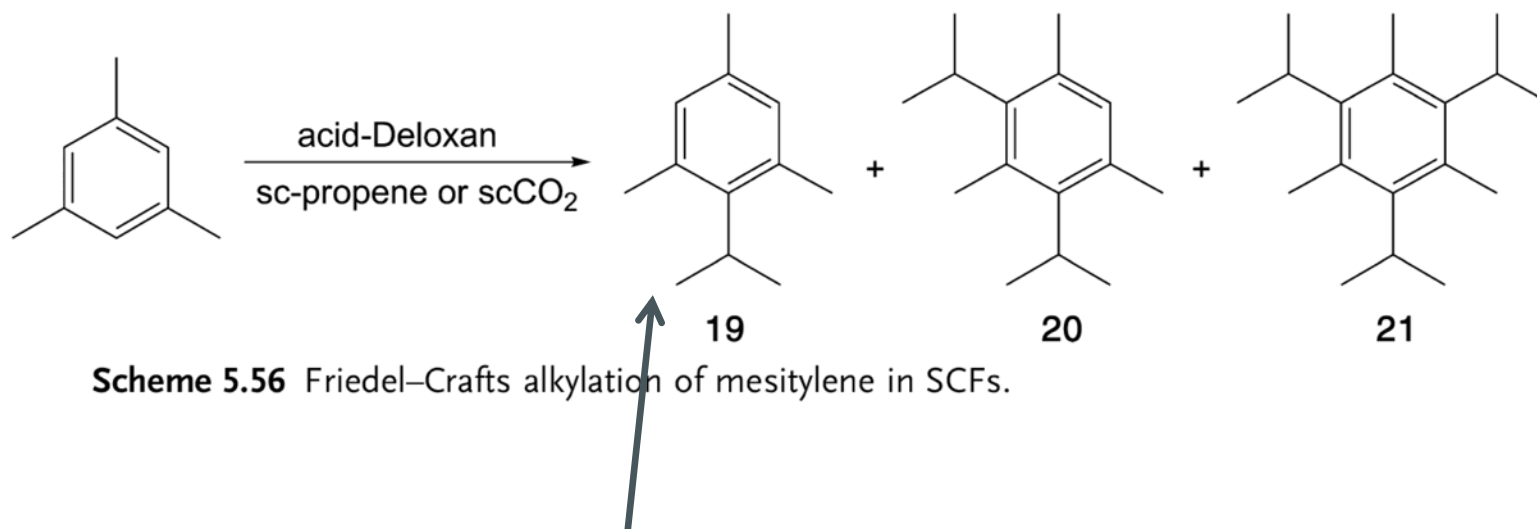


Scheme 5.46 Intramolecular Pauson–Khand reaction in scCO₂.



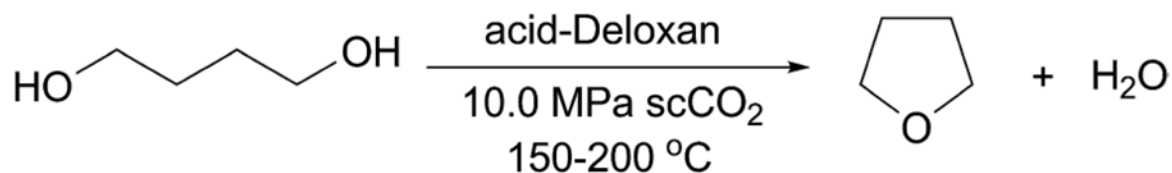
Scheme 5.47 Intermolecular Pauson–Khand reaction in scCO₂.

Processos catalisados por ácido em CO₂-sc



CO₂-sc – T=250°C, P = 20MPa, 2:1 mesitileno:propanol, fluxo 0,60 g/min
42% conversão – único produto.

Processos catalisados por ácido em CO₂-sc



Scheme 5.57 Acid-catalyzed etherification in scCO₂.