

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS
QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

**Produção de carbonatos orgânicos cíclicos a partir de dióxido
de carbono**

LEONARDO PEÇANHA OZORIO

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Maio de 2018

LEONARDO PEÇANHA OZORIO

Produção de carbonatos orgânicos cíclicos a partir de dióxido de carbono

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS.

Orientador: Prof. D.Sc. Claudio José de Araújo Mota

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

2018

Produção de carbonatos orgânicos cíclicos a partir de dióxido de carbono

Leonardo Peçanha Ozorio

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS.

Orientada por:

Prof. D.Sc. Claudio José de Araújo Mota

Aprovada por:

Prof. D.Sc. Claudio José de Araújo Mota

Prof^a. D.Sc. Ana Maria Rocco

Prof^a. D.Sc. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo

Prof^a. D.Sc. Elizabeth Roditi Lachter

D.Sc. Lucia Gorenstin Appel

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

099p Ozorio, Leonardo Peçanha
Produção de carbonatos orgânicos cíclicos a partir
de dióxido de carbono / Leonardo Peçanha Ozorio. --
Rio de Janeiro, 2018.
150 f.

Orientador: Claudio José de Araújo Mota.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Processos Químicos e
Bioquímicos, 2018.

1. Carbonatos Orgânicos Cíclicos. 2. Carbonato de
Glicerol. 3. Carbonato de estireno. 4. Conversão de
CO₂. 5. Óxidos Metálicos. I. Mota, Claudio José de
Araújo , orient. II. Título.

Dedico este trabalho, primeiramente a Deus e a meu santo de devoção São Judas Tadeu, aos meus pais Claudio e Janete, aos meus avós Alúcio e Janet, a minha irmã Renata, a minha sobrinha Beatriz e a minha esposa Julia, meus grandes companheiros e incentivadores.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, e a meu santo de confiança, São Judas Tadeu, por todas as conquistas e superações obtidas ao longo desses anos, e por ter chegado até aqui sem nunca usar artifícios sujos e imorais para alcançar meus objetivos.

Agradeço aos meus pais Claudio Ramos Ozorio e Janete Machado Peçanha Ozorio pelos incentivos, por acreditarem e investirem nos meus estudos.

Agradeço aos meus avós Aluísio Peçanha e Janet Machado, pois como pais me criaram e sempre acreditaram em mim.

Agradeço a minha irmã Renata Peçanha Ozorio Alonso e a minha sobrinha Beatriz Peçanha Ozorio Alonso Carneiro pelo apoio e presença animadora sempre que necessário.

Agradeço a minha esposa Julia Amaral Nunes Leal, pela amizade, apoio e companheirismo presente a todo instante, assim como aos seus pais Rosangela Amaral e Erico Vinicius pelo apoio.

Agradeço as minhas grandes amigas Renata Jorge, Bianca Peres, Ana Lúcia, Julia Athayde, Luciana Machado e Alline Viana pelo apoio e ajuda presentes por tantos anos, e por em muitos momentos acreditarem em meu potencial, mais até do que eu mesmo.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Claudio José de Araújo Mota, pela confiança, credibilidade e orientação a mim conferidos.

Agradeço ao CNPQ pela bolsa a mim concedida ao longo destes anos.

A vocês meus sinceros agradecimentos!

RESUMO

OZORIO, Leonardo Peçanha. **Produção de carbonatos cíclicos a partir de dióxido de carbono**. Rio de Janeiro, 2018. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Neste trabalho foram executados dois estudos distintos na busca por catalisadores ativos na conversão de CO_2 a carbonatos orgânicos cíclicos. O primeiro se refere à conversão de poliálcoois, mais especificamente ao uso da glicerina na produção do carbonato de glicerol, por meio da aplicação de óxidos metálicos como catalisadores. O segundo estudo refere-se à cicloadição do CO_2 a epóxidos, utilizando zeólitas Y na conversão de epóxido de estireno ao carbonato de estireno. Para a carbonatação direta do glicerol com CO_2 foram sintetizados cinco óxidos metálicos (ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3) pelo método sol-gel. A melhor condição reacional para realização dos testes catalíticos foi de 180 °C, 150 bar e 12 h. O óxido de zinco foi o catalisador mais ativo, com um rendimento de 8,1 % no carbonato orgânico. Não houve perda de rendimento na reutilização do ZnO quando foi lavado e calcinado a 450 °C entre as corridas. Os resultados de FTIR e TGA indicaram a formação de ZnCO_3 como a principal causa da desativação do catalisador, que pode ser decomposto após a calcinação do material. O estudo de cicloadição de CO_2 a epóxidos envolveu quatro zeólitas Y, empregando o método de troca iônica seguida de impregnação de halogenetos metálicos. Os catalisadores foram testados na reação entre o óxido de estireno e CO_2 em diferentes condições de temperatura, pressão e tempo reacional. O sistema KI/KY foi o que apresentou a melhor conversão, tendo sido estudada sua reutilização.

Palavras chave: Carbonatos Orgânicos Cíclicos, Carbonato de Glicerol, Carbonato de Estireno, Conversão de CO_2 , Óxidos Metálicos, Zeólita Y.

ABSTRACT

OZORIO, Leonardo Peçanha. **Produção de carbonatos cíclicos a partir de dióxido de carbono**. Rio de Janeiro, 2018. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

This work carries out two different studies in the search for active catalysts in the conversion of CO₂ to cyclic organic carbonates. The first is about the conversion of polyalcohol, more specifically to the use of glycerine in the production of glycerol carbonate, by the application of metal oxides as catalysts. The second study refers to the cycloaddition of CO₂ to epoxides using Y zeolites in the conversion of styrene epoxide to styrene carbonate. Five metal oxides (ZnO, SnO₂, Fe₂O₃, CeO₂, La₂O₃) were produced, by the sol-gel method, for the direct carbonation of the glycerol with CO₂. The best reaction condition for performing the catalytic tests was 180 °C, 150 bar and 12 h. Zinc oxide was the most active catalyst, yielding 8.1 % in the organic carbonate. There was no loss of yield in the reuse of ZnO when it was washed and calcined at 450 °C between runs. The results of FTIR and TGA indicated the formation of ZnCO₃ as the main cause of the catalyst deactivation, which can be decomposed after the material calcination. The study of CO₂ cycloaddition to epoxides was involved four Y zeolites, using the ion exchange method followed by impregnation of metal halides. The catalysts were tested in the reaction between styrene oxide and CO₂ under different conditions of temperature, pressure and reaction time. The KI/KY system presented the best conversion and its reuse was also studied.

Keywords: Cyclic Organic Carbonates, Glycerol Carbonate, Styrene Carbonate, CO₂ Conversion, Metal Oxides, Zeolite Y.

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1:** Gráfico do número de publicações por ano, referente à pesquisa utilizando a palavra chave “CO₂”, “CO₂ conversion” e “CO₂ capture” na base Web of Science 7
- Figura 2:** Esquema exemplificando alguns produtos que podem ser obtidos a partir do CO₂, onde as rotas de potencial industrial estão representadas pelo símbolo “\$” 9
- Figura 3:** Estrutura molecular do carbonato de glicerol..... 14
- Figura 4:** Esquema reacional de produção de carbonato de etileno a partir da reação de dióxido de carbono e etilenoglicol..... 15
- Figura 5:** Esquema reacional de produção de carbonato de propileno a partir da reação de dióxido de carbono e 1,2-propilenoglicol. 15
- Figura 6:** Mecanismo proposto por Du et al. (2008) para síntese de carbonato de propileno, a partir de propilenoglicol e CO₂, utilizando óxido de magnésio como catalisador 17
- Figura 7:** Produção de carbonato de glicerol por meio do uso de zeólitas impregnadas com metais (MY), onde M = Ag, Zn, Sn..... 17
- Figura 8:** Mecanismo proposto para a reação de glicerol com CO₂ utilizando zeólitas impregnadas com óxidos metálicos. 18
- Figura 9:** Reação de hidrólise no processo sol-gel, utilizando alcóxido metálico 20
- Figura 10:** Reação de condensação no processo sol-gel, utilizando alcóxido metálico, por meio da reação de duas moléculas de hidróxido metálico e formação da ligação M-O-M e de água (*oxolation*) 20
- Figura 11:** Reação de condensação no processo sol-gel, utilizando alcóxido metálico, por meio da reação do óxido metálico com o hidróxido metálico e a formação da ligação M-O-M e álcool (*alkoxolation*). 20

Figura 12: Representação esquemática feita por Fernandes <i>et al.</i> , para demonstrar o procedimento de síntese de óxidos nanoparticulados pelo método de sol-gel modificado, desenvolvido pela autora.....	22
Figura 13: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ preparadas com e sem PVA, (a) PVA-0; (b) PVA-5%; (c) PVA-10%; (d) PVA-15%	24
Figura 14: Modos vibracionais normais do CO_2	27
Figura 15: Configurações observadas para carbonato adsorvido na superfície de óxidos metálicos.....	28
Figura 16: Configurações observadas para bicarbonato adsorvido na superfície de óxidos metálicos.....	29
Figura 17: Reação de cicloadição de CO_2 a epóxidos	30
Figura 18: Possível mecanismo reacional para a reação de cicloadição de CO_2 a epóxidos, utilizando $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$	32
Figura 19: Mecanismo geral para a síntese de carbonatos a partir da cicloadição de CO_2 a epóxidos.....	33
Figura 20: Reação de ciclo adição de CO_2 a epóxido de estireno para produção de carbonato de estireno, na presença de catalisador.....	37
Figura 21: Estrutura de ressonância para o epóxido de estireno, após a abertura do anel epóxido.....	38
Figura 22: Estrutura da zeólita Y.....	39
Figura 23: Localização dos sítios receptor (EPA) e doador de pares de elétrons (EPD) na estrutura da zeólita.	40
Figura 24: Sistema de agitação magnética da solução contendo o sal do metal e o PVA.....	43
Figura 25: Material obtido após combustão do material orgânico, sólido precursor dos óxidos metálicos.....	44

Figura 26: Analisador termogravimétrico TGA-50 empregado nas análises de TGA.....	45
Figura 27: ASAP 2020 Micromeritics utilizado para análise textural dos óxidos metálicos sintetizados	48
Figura 28: PHENOM PRO, equipamento semelhante ao utilizado para a execução da análises de MEV	50
Figura 29: Sistema do reator montado e em uso.	52
Figura 30: Sistema reacional empregado nas reações de conversão de epóxido a 1 bar e temperatura ambiente.....	60
Figura 31: Sistema reacional empregado nas reações de conversão de epóxido a pressões superiores a 1 bar.	60
Figura 32: Curva termogravimétrica do álcool polivinílico	65
Figura 33: Curva termogravimétrica do nitrato de zinco.	65
Figura 34: Curva termogravimétrica do óxido de lantânio	69
Figura 35: Espectro de FTIR obtido para o óxido de ferro sintetizado.	70
Figura 36: Espectro de FTIR obtido para o óxido de zinco sintetizado	71
Figura 37: Espectro de FTIR obtido para o óxido de prata sintetizado.....	72
Figura 38: Difratoograma obtido para o óxido de prata sintetizado, correspondente a Ag^0 na base de ICSD.....	74
Figura 39: Difratoograma do óxido de lantânio sintetizado, identificado como $La_2O_2CO_3$ de sistema cristalino tetragonal, de acordo com a ficha de número: 00-023-0320, da base ICSD.....	75
Figura 40: Difratoograma do óxido de lantânio sintetizado após calcinação a $850^\circ C$, identificado como La_2O_3 de sistema cristalino hexagonal, de acordo com a ficha de número: 00-040-1279, da base ICSD..	76

- Figura 41:** Difratoograma do óxido de zinco sintetizado, identificado com a ficha de número 00-001-1136 da base ICSD, referente ao ZnO de sistema cristalino hexagonal..... **77**
- Figura 42:** Difratoograma do óxido de ferro sintetizado, identificado com a ficha de número 00-001-1053 da base ICSD, referente ao Fe₂O₃ de sistema cristalino trigonal. **77**
- Figura 43:** Difratoograma do óxido de estanho sintetizado, identifica com a ficha de número 00-021-1250 da base ICSD, referente ao SnO₂ de sistema cristalino tetragonal. **78**
- Figura 44:** Difratoograma do óxido de cério sintetizado, identificado com a ficha de número 01-081-0792 da base ICSD, referente ao CeO₂ de sistema cristalino cúbico..... **78**
- Figura 45:** Cromatograma da reação de glicerol e CO₂ a 180°C e 150 bar, por 12 horas, na presença do catalisador Fe₂O₃..... **80**
- Figura 46:** Resultado dos testes catalíticos utilizando óxido de ferro em diferentes pressões reacionais..... **81**
- Figura 47:** Resultado dos testes catalíticos utilizando óxido de ferro em diferentes tempos reacionais..... **82**
- Figura 48:** Resultado dos testes catalíticos realizados com e sem os óxidos preparados **83**
- Figura 49:** Isotherma de fisissorção de N₂, do tipo IV, obtida para o óxido de zinco preparado com PVA..... **85**
- Figura 50:** Imagens de MEV: A) ZnO preparado com PVA, B) ZnO preparado sem PVA. **86**
- Figura 51:** Rendimentos de carbonato de glicerol após o reuso, onde o ZnO foi lavado com metanol e seco a 160 °C após cada reação..... **88**
- Figura 52:** Termograma do ZnO usado três vezes, tendo sido lavado com metanol e seco a 160 °C após cada reação..... **89**

- Figura 53:** Rendimentos de carbonato de glicerol após o reúso, onde o ZnO foi lavado com metanol e calcinado a 450 °C após as reações. **89**
- Figura 54:** Termograma do ZnO usado quatro vezes, tendo sido lavado com metanol e calcinado a 450 °C após cada reação **90**
- Figura 55:** Espectro de XPS: A) ZnO após 4 usos, B) ZnO **91**
- Figura 56:** Espectro de FTIR: A) ZnO após pressurização; B) ZnO antes de ser pressurizado **92**
- Figura 57:** Perfil do TGA: A) ZnO após pressurização com CO₂; B) ZnCO₃ ... **93**
- Figura 58:** Micrografia do ZnO pressurizado com CO₂ **94**
- Figura 59:** Proposta de mecanismo reacional para a reação entre glicerol e CO₂ sem a presença de um catalisador **96**
- Figura 60:** Proposta de esquema mecanístico para a reação entre glicerol e CO₂ sobre o catalisador óxido de zinco **97**
- Figura 61:** Cromatograma do padrão do carbonato de estireno **98**
- Figura 62:** Espectro de RMN ¹H para o padrão de óxido de estireno **99**
- Figura 63:** Espectro de RMN ¹H para o padrão de carbonato de estireno **100**
- Figura 64:** Fotografia dos produtos obtidos nas reações com ZnI/ZnY e ZnI, nas condições: temperatura 180°C, pressão 100 bar, tempo 24 horas **103**
- Figura 65:** Resultados de conversão a carbonato de estireno obtidos para KI/KY e KI, na temperatura de 100 °C e pressão a 50 bar, em diferentes tempos reacionais **103**
- Figura 66:** Resultados de conversão a carbonato de estireno obtidos para NaI/NaY e NaI, na temperatura de 100 °C e pressão a 50 bar, em diferentes tempos reacionais **104**

- Figura 67:** Resultados de conversão a carbonato de estireno obtidos para CaBr_2/CaY e CaBr_2 , na temperatura de 100 °C e pressão a 50 bar, em diferentes tempos reacionais..... **104**
- Figura 68:** Resultados de conversão a carbonato de estireno obtidos no reuso do KI/KY, na temperatura de 100 °C e pressão de 50 bar, no tempo reacional de 6 horas **106**
- Figura 69:** Curva termogravimétrica do óxido de prata sintetizado pelo método sol-gel..... **125**
- Figura 70:** Curva termogravimétrica do óxido de ferro sintetizado pelo método sol-gel..... **126**
- Figura 71:** Curva termogravimétrica do óxido de zinco sintetizado pelo método sol-gel..... **126**
- Figura 72:** Curva termogravimétrica do óxido de cério sintetizado pelo método sol-gel..... **127**
- Figura 73:** Curva termogravimétrica do óxido de estanho sintetizado pelo método sol-gel..... **127**
- Figura 74:** Espectro de RMN ^1H para o produto da reação de epóxido de estireno e CO_2 , com o catalisador KI/KY sendo usado pela 3^a vez, nas condições $T= 100\text{ °C}$, $t= 6\text{ h}$, $P= 50\text{ bar}$ **128**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Atividade catalítica de halogenetos metálicos para a cicloadição de CO ₂ a epóxidos	35
Tabela 2: Sais utilizados no preparo dos óxidos metálicos.	43
Tabela 3: Zeólitas preparadas por troca iônica e seus sais de partida	57
Tabela 4: Zeólitas impregnadas com sais metálicos.	58
Tabela 5: Temperaturas finais de perda de massa e percentual de massa perdida, obtidas para os sais de partida na análise de TGA.	66
Tabela 6: Temperaturas finais de perda de massa e percentual de massa perdida, obtidas para os precursores dos óxidos metálicos na análise de TGA	67
Tabela 7: Temperaturas finais de perda de massa e percentual de massa perdida, obtidas para os óxidos metálicos na análise de TGA	68
Tabela 8: Tamanho dos cristais dos óxidos sintetizados.	79
Tabela 9: Resultados de conversão a carbonato de estireno das reações executadas a 1 bar na temperatura ambiente e 50 bar a 50 °C	101
Tabela 10: Resultados obtidos nas reações realizadas a 100 °C e 50 bar, por 24 horas.	102
Tabela 11: Resultados obtidos nas reações com KI/KY, KI e KI + KY, realizadas a 100 °C e 50 bar por 6 h	105

LISTA DE SIGLAS E ABREVIÇÕES

ASAP	Surface Area and Porosity Analyser
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CCR	Carbon Dioxide capture and Recycling
CCS	Carbon Dioxide Capture and Storage
CE	Carbonato de Etileno
CG-MS	Cromatografia a Gás acoplada a Espectrometria de Massas
CP	Carbonato de Propileno
DFT	Teoria de Densidade Funcional
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de Raios X
EDS	Detector de Energia Dispersiva de Raios-X
EPA	Receptor de pares de elétrons
EPD	Doador de pares de elétrons
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
FWHM	Largura à meia altura
GEE's	Gases do Efeito Estufa
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NMP	N-metil-2-pirrolidona
NQTR	Núcleo de Desenvolvimento de Processos e Análises Químicas

	em Tempo Real
PFC's	Perfluorcarbonetos
PG	Propilenoglicol
PO	Óxido de propileno
PVA	Álcool Polivinílico
PVAc	Poli(acetato de vinila)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SC	Carbonato de Estireno
SIM	Monitoramento seletivo de íons
SO	Óxido de estireno
TCD	Thermal Conductivity Detector – Detector por Condutividade Térmica
TGA	Thermogravimetry Analysis – Análise Termogravimétrica
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

SUMÁRIO

RESUMO.....	VII
ABSTRACT	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XV
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES	XVI
Capítulo 1: INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2: OBJETIVOS	4
2.1 Geral:	4
2.2 Específicos:.....	4
Capítulo 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 CO ₂ e o meio ambiente	6
3.2 Transformação de CO ₂ em produtos de valor agregado.....	10
3.3 Carbonatos Cíclicos	11
3.3.1 Glicerol e Carbonato de Glicerol	13
3.4 Conversão de poliálcoois a carbonatos cíclicos.....	15
3.5 Método sol-gel.....	19
3.6 Álcool Polivinílico	22
3.7 Óxidos metálicos e a adsorção de CO ₂	24
3.8 Conversão de Epóxidos a carbonatos cíclicos.....	30
3.9 Óxido de Estireno e Carbonato de Estireno	37
3.10 Zeólita Y	38
Capítulo 4: METODOLOGIA.....	42
4.1 Conversão de poliálcoois	42
4.1.1 Síntese dos óxidos metálicos	42
4.1.2 Caracterização dos óxidos metálicos	44
4.1.2.1 Análise Termogravimétrica.....	45
4.1.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	46

4.1.2.3	Difração de Raios-X	46
4.1.2.4	Análise Textural.....	47
4.1.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura com Detecção de Energia Dispersiva de Raios-X	48
4.1.2.6	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X.	50
4.1.3	Testes Catalíticos.....	51
4.1.3.1	Procedimento pré-reacional	51
4.1.3.2	Procedimento para execução da reação	51
4.1.3.3	Procedimento após a reação.....	55
4.2	Conversão de epóxidos.....	57
4.2.1	Preparo das zeólitas.....	57
4.1.2.1	Troca Iônica.....	57
4.1.2.2	Impregnação úmida dos halogenetos metálicos	58
4.2.2	Testes Catalíticos.....	59
Capítulo 5: RESULTADOS	63
5.1	Conversão de poliálcoois	63
5.1.1	Síntese dos óxidos metálicos.....	63
5.1.2	Caracterização dos óxidos metálicos	64
5.1.2.1	Análise Termogravimétrica.....	64
5.1.2.2	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	69
4.1.2.3	Difração de Raios-X	73
5.1.3	Testes Catalíticos.....	79
5.2	Conversão de epóxidos.....	97
5.2.1	Preparo das zeólitas.....	97
5.2.2	Testes Catalíticos.....	98
Capítulo 6: CONCLUSÃO	107
Capítulo 7: PERSPECTIVAS	111
Capítulo 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
Capítulo 9: APÊNDICE	125

Capítulo 1

Introdução

O dióxido de carbono, um dos principais gases do efeito estufa, alcançou níveis alarmantes de concentração na atmosfera nas últimas décadas, acarretando danos ambientais decorrentes da elevação da temperatura global. Devido à necessidade de reduzir as emissões e os níveis do CO₂ na atmosfera, uma série de pesquisas tem focado em questões ambientais e na mitigação do dióxido de carbono.

Grande parte do CO₂ liberado para a atmosfera se deve à queima de combustíveis fósseis, os quais, atualmente, são a principal fonte de energia. Uma das opções para redução dos níveis desse gás na atmosfera é a captura e a conversão em produtos de interesse industrial e com valor agregado. A possibilidade do uso do CO₂ como matéria-prima na indústria se apoia no fato deste possuir uma alta disponibilidade, não ser tóxico e apresentar baixo custo. Mesmo havendo uma série de pesquisas relacionadas à conversão do CO₂, ainda são poucas as indústrias que o utilizam, devido a fatores como elevados custos do processo e baixas taxas de conversão. Logo, a utilização do dióxido de carbono para obtenção de produtos em escala industrial demanda altas quantidades de energia e uso de catalisadores, o que eleva o custo de processamento, desestimulando tal aplicação.

Produtos como hidrocarbonetos, alcoóis e carbonatos orgânicos são alguns dos potenciais que podem utilizar o dióxido de carbono como matéria-

prima em sua produção.

Os carbonatos orgânicos cíclicos podem ser utilizados como solvente, sendo aplicados também nas indústrias de tintas e farmacêuticas, além de monômeros para a produção de polímeros. Esses compostos possuem rotas de síntese que utilizam o dióxido de carbono como reagente, são elas: a carbonilação direta de poliálcoois, a cicloadição de CO_2 a epóxidos e a carboxilação oxidativa de olefinas. Os processos de carboxilação oxidativa e de carbonilação direta de poliálcoois apresentam limitações para sua implementação industrial. Desse modo, seria necessário o uso de oxidantes mais econômicos e o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e mais seletivos à formação dos carbonatos cíclicos. Nesse aspecto, os catalisadores heterogêneos apresentam maiores vantagens para os processos industriais, como a facilidade na separação e o reaproveitamento.

O carbonato de glicerol merece destaque, pois vêm sendo descobertas novas aplicações para esse composto que pode ser obtido pela carbonilação direta do glicerol com o CO_2 . Essa rota de produção é uma opção para o uso da glicerina excedente no mercado, decorrente da produção de biodiesel (a qual representa cerca de 10 % do volume total de biodiesel produzido).

Estudos feitos anteriormente no LARHCO demonstraram a atividade catalítica de zeólitas Y impregnadas com metais na conversão do glicerol a carbonato de glicerol, por meio da formação de nanopartículas de óxidos metálicos na superfície da zeólita. Isso torna a utilização de óxidos metálicos como catalisadores para essa reação uma possibilidade, sendo baratos e de simples preparo.

Quanto à conversão de epóxidos a carbonatos, temos o óxido de estireno como um bom exemplo de molécula a ser usada para obtenção de carbonato orgânico cíclico a partir da cicloadição de CO_2 a epóxidos, devido à estabilização do intermediário reacional pela ressonância conferida pelo anel aromático. Para que ocorra uma conversão desse tipo na presença de um catalisador, ele deve apresentar algumas características: possuir um sítio ácido de Lewis ou Bronsted; conter um nucleófilo, que seja um bom grupo de saída, para atacar o anel epóxido.

Estudos anteriores, no grupo LARHCO, mostraram que halogenetos impregnados na zeólita atuam como nucleófilos em reações de substituição nucleofílica, o que possibilita o uso de tais materiais como catalisadores na conversão de epóxidos e obtenção de carbonatos orgânicos cíclicos, como a conversão do epóxido de estireno a carbonato de estireno pela cicloadição do CO_2 .

Neste trabalho, as rotas de carbonilação direta de poliálcoois e cicloadição de epóxidos são focos do estudo, em que são preparados materiais com potencial de catalisar essas reações e, assim, produzir os carbonatos cíclicos diretamente a partir de CO_2 .

Capítulo 2

Objetivos

2.1 Geral:

Desenvolver sistemas catalíticos heterogêneos para a produção de carbonatos orgânicos cíclicos a partir de CO₂.

2.2 Específicos:

I – Conversão de poliálcoois

- ✓ Sintetizar óxidos metálicos, dos seguintes metais: prata (Ag), estanho (Sn), zinco (Zn), ferro (Fe), lantânio (La) e cério (Ce);
- ✓ Caracterizar os catalisadores preparados;
- ✓ Executar testes catalíticos a fim de avaliar a atividade dos óxidos produzidos como catalisadores na conversão dos poliálcoois, especialmente o glicerol, a carbonatos cíclicos;
- ✓ Explorar a reutilização do catalisador mais ativo e compreender o funcionamento dele na reação.

II – Conversão de epóxidos

- ✓ Preparar zeólitas Y por meio de troca iônica e, sucessivamente, impregná-las com halogenetos metálicos;
- ✓ Executar testes catalíticos, a fim de avaliar a atividade das zeólitas produzidas como catalisadores na conversão do epóxido de estireno a carbonatos de estireno;
- ✓ Estudar mais detalhadamente o funcionamento do catalisador que apresentar maior atividade catalítica;

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

3.1 CO₂ e o meio ambiente

A temperatura média atual do planeta é 15 °C. No entanto, se não houvesse um fenômeno natural chamado de efeito estufa, ela seria de aproximadamente -18 °C, o que inviabilizaria a existência de muitas espécies (CONTI, 2005; MITCHELL, 1989). Esse fenômeno ocorre, pois a atmosfera da Terra, constituída de vapor de água, dióxido de carbono e outros gases, tende a reter o calor próximo à superfície, por meio da absorção dos comprimentos de onda mais longos na faixa do infravermelho (IR) (SCHNEIDER, 1989).

Devido à influência humana, tem ocorrido um aumento na quantidade de gases, como dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) e os perfluorcarbonetos (PFC's) na atmosfera. Todos eles são gases responsáveis pelo efeito estufa (GEE's) e acarretam um aumento na retenção da radiação de infravermelho, elevando a temperatura do planeta, fenômeno conhecido como aquecimento global.

No período anterior à Revolução Industrial, os níveis de dióxido de carbono se encontravam na faixa entre 250 e 280 ppm. No entanto, devido à geração antropogênica desse gás, pela queima de combustíveis fósseis, os

seus índices estão acima de 400 ppm, o que é um dado alarmante (MOULIJN, 1996; ARESTA, 2007; GANESH, 2014).

Nas últimas décadas, foram desenvolvidas muitas pesquisas referentes ao CO₂, o que demonstra a expressiva relevância do tema. Tal evolução pode ser notada no gráfico de publicações por ano (Figura 1), construído com informações coletadas na base *Web of Science*, referentes ao assunto no período de 1945 a novembro de 2017.

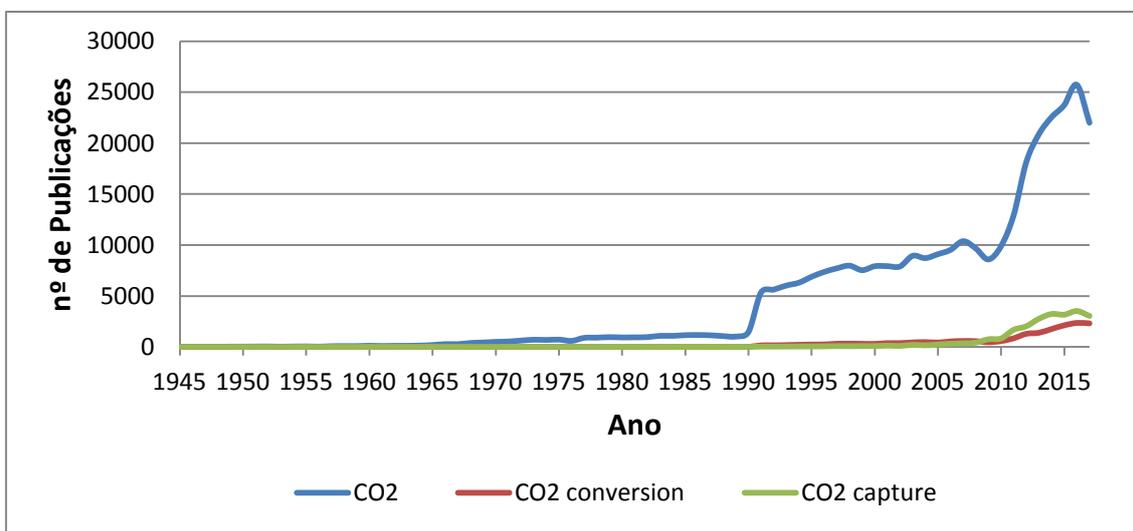


Figura 1: Gráfico do número de publicações por ano, referente à pesquisa utilizando a palavra chave “CO₂”, “CO₂ conversion” e “CO₂ capture” na base *Web of Science*.

A ocorrência de Conferências Internacionais (Conferência de Estocolmo, 1972; Conferência de Nairóbi, 1982; Conferência das Nações Unidas sobre Meio ambiente e Desenvolvimento, 1992 – RIO 92; Cúpula Mundial sobre Desenvolvimento Sustentável, 2002; Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável, 2012 – RIO +20; Cúpula de

Desenvolvimento Sustentável, 2015) e a implementação de acordos (Protocolo de Kyoto, 1997), com foco em questões ambientais, entre representantes de diferentes nações acarretou incentivos a pesquisas relacionadas ao dióxido de carbono, assim como sua captura e conversão, como alternativa para diminuição de suas emissões e dos impactos ambientais decorrentes (KYOTO PROTOCOL, 1998; KORHONEN, 1999, ONUBR, 2017).

Na tentativa de reduzir os níveis de CO₂ na atmosfera, diversas estratégias estão sendo implementadas, como a substituição total ou parcial de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis, captura e armazenamento do CO₂ e uso desse gás como reagente de partida para a síntese de produtos com maior valor agregado.

O alto interesse de aplicação destaca as atividades para captura do gás, por meio de processos distintos (podendo ser químico, físico ou biológico). Posteriormente à captura, pode haver o armazenamento, como no caso dos processos CCS (*Carbon Dioxide Capture and Storage*), ou a reciclagem, com a conversão do gás em outros materiais que possuam maior valor, como nos CCR (*Carbon Dioxide Capture and Recycling*) (1º SEMINÁRIO BRASILEIRO SOBRE CCS, 2009; FIGUEROA, 2008; KAMEYAMA, 2011).

Indústrias químicas sustentáveis vêm sendo desenvolvidas com o aumento do interesse em produzir materiais de valor agregado, a partir de um gás danoso ao meio ambiente e que até hoje é descartado na atmosfera. Assim, focando na síntese de produtos de interesse industrial a partir do CO₂, foram desenvolvidas rotas de síntese para diversos produtos, como, por

exemplo, hidrocarbonetos, fertilizantes, polímeros, ácido fórmico, metanol, carbamato, carboxilatos, dentre outros.

Algumas rotas que utilizam o dióxido de carbono como matéria-prima estão representadas no esquema da figura 2, onde os compostos que possuem processos rentáveis de produção industrial estão associados ao símbolo “\$”.

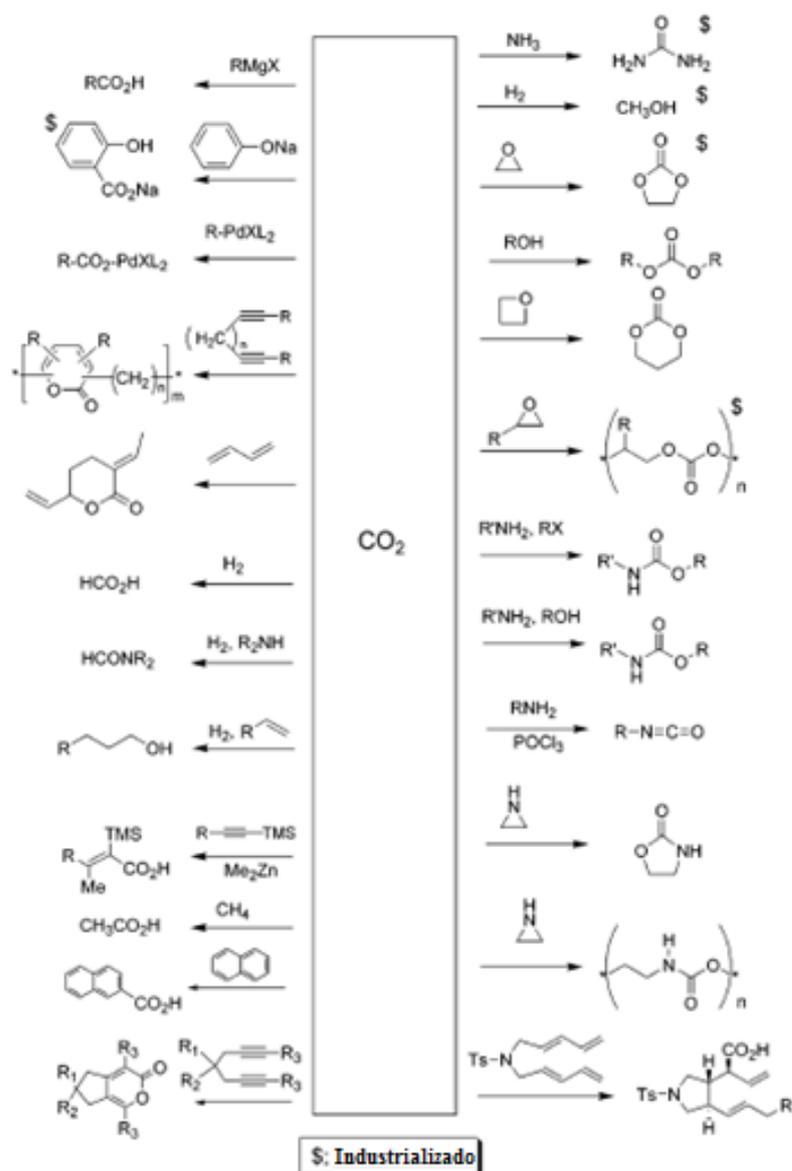


Figura 2: Esquema exemplificando alguns produtos que podem ser obtidos a partir do CO_2 , onde as rotas de potencial industrial estão representadas pelo símbolo “\$” (Adaptado de SAKAKURA, 2007).

3.2 Transformação de CO₂ em produtos de valor agregado

O dióxido de carbono tem sido utilizado como fluido de refrigeradores, aparelhos de ar condicionado, em extintores de incêndio, na conservação de alimentos e na fabricação de bebidas. No entanto, como matéria-prima na indústria, esse gás, embora demonstre alto potencial nas pesquisas, ainda é pouco utilizado. Industrialmente, o CO₂ é utilizado apenas na síntese de ureia e derivados, ácido salicílico e alguns carbonatos (ARESTA, 2007; SONG, 2006).

A explicação para o reduzido uso industrial do CO₂ se deve a sua alta estabilidade termodinâmica e baixa reatividade química. Sendo assim, um processo industrial que vise à transformação química do dióxido de carbono deve demandar altas quantidades de energia e uso de catalisadores, o que eleva o custo de processamento, desestimulando tal aplicação (SONG, 2006; OLAJAIRE, 2013).

Por se tratar de um material abundante, de baixo valor comercial e não tóxico, o CO₂ segue com grande potencial de utilização como matéria-prima para a indústria química. Resumidamente, as reações de conversão de CO₂ ou originam produtos com menor estado de oxidação do carbono, como os hidrocarbonetos e o metanol, ou produtos em que o estado de oxidação é mantido, como os carbonatos (OLAJAIRE, 2013). Neste trabalho, a conversão de dióxido de carbono está direcionada à formação de carbonatos orgânicos, mais especificamente os carbonatos cíclicos.

3.3 Carbonatos Cíclicos

Carbonatos cíclicos com anéis de cinco membros são usados como solventes polares apróticos, precursores para a síntese de policarbonatos e poliuretanos, eletrólitos em baterias de lítio, produção de fármacos, entre outros (DAI, 2009; XIAO, 2006; XIE, 2006). A capacidade de atuar como solvente polar aprótico torna possível a utilização desses compostos como substituintes de solventes tradicionais como N,N-dimetilformamida (DMF), Dimetilsulfóxido (DMSO), N-metil-2-pirrolidona (NMP) e acetonitrila, que, por gerarem compostos tóxicos quando incinerados, NO_x e SO_x , já tiveram seu uso banido pela *European REACH Regulations* (COMERFORD, 2015).

A síntese de carbonatos cíclicos a partir de reações diretas com dióxido de carbono pode ser realizada por meio de carboxilação de poliálcoois, acoplamento com epóxidos e a carboxilação oxidativa de olefinas (DAI, 2009; YADAV, 2010).

O processo de obtenção de carbonatos cíclicos, via reação direta entre glicóis e CO_2 , apresenta-se como uma opção mais sustentável e ecológica. O CO_2 , nesse caso, atua como agente carbonilante para os dióis adjacentes, substituindo o fosgênio (COCl_2), reagente altamente tóxico que era utilizado antigamente (SHIMOJO, 2001; NOTZ, 2001; LATORRE, 2014). No entanto, essa rota de síntese apresenta limitações termodinâmicas e, por ser uma das rotas de interesse deste trabalho, será abordada com maior detalhe posteriormente, no item 3.4.

A cicloadição de CO₂ a epóxidos é, atualmente, a rota mais importante e com aplicação comercial. Trata-se de uma reação com 100 % de eficiência atômica e, assim como as reações entre dióis e CO₂, apresenta o potencial de ser sustentável, com a utilização de CO₂ e biomassa (COMERFORD, 2015). Essa via reacional será abordada com mais detalhes no item 3.8.

O método de carboxilação oxidativa de olefinas com CO₂ consiste na epoxidação de olefinas, formando epóxidos, e seguida da cicloadição do CO₂ para formar o carbonato cíclico. Por ser um método direto, o epóxido gerado não necessita ser isolado.

A cicloadição de CO₂ a epóxidos é um processo eficaz e que apresenta uma alta seletividade para formação direta de carbonatos cíclicos. No entanto, a reação direta de formação de carbonatos cíclicos a partir de olefinas, apesar do número de pesquisas realizadas usando catalisadores homogêneos e heterogêneos, ainda apresenta uma baixa seletividade e necessidade do uso de oxidantes caros na etapa da epoxidação (SRIVASTAVA, 2003; SUN, 2004; SUN, 2004, SUN, 2005; ARESTA, 2002). Atualmente, o processo de carboxilação oxidativa apresenta limitações para a implementação industrial. Desse modo, seria necessário o uso de oxidantes mais econômicos e o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e mais seletivos à formação dos carbonatos cíclicos (DAI, 2009).

3.3.1 Glicerol e Carbonato de Glicerol

O termo glicerol é aplicado somente ao composto químico puro 1,2,3-propanotriol, de forma molecular ($C_3H_8O_3$). O nome glicerina se refere aos produtos comerciais purificados, que contêm pelo menos 95 % de glicerol (MORRISON, 1994).

O glicerol apresenta-se na forma de um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, solúvel em água e álcool em todas as proporções. Tais características possibilitam sua aplicação em diferentes áreas. Na indústria de alimentos, ele é utilizado como aditivo em função de suas propriedades estabilizantes, antioxidantes, sequestrantes, emulsificantes e umectantes. Na indústria farmacêutica, sua aplicação se deve a sua alta viscosidade, o que permite sua utilização em xaropes. É usado, ainda, na indústria têxtil, de tabaco, cosmética, saboaria e na produção de ésteres e poligliceróis e clorohidrininas (ARRUDA, 2007).

Devido ao glicerol ser um coproduto na produção de biodiesel, representando cerca de 10 % do volume total de biodiesel produzido, sua quantidade no mercado tem aumentado consideravelmente, excedendo a demanda existente no país, levando à queda do preço e à estocagem sem destino certo (MOTA, 2017).

Uma alternativa para a alta produção e baixa demanda é a geração de derivados, produzidos a partir da modificação química do glicerol, com o intuito de sintetizar insumos da cadeia petroquímica e outros produtos com aplicações diversas, por exemplo, no setor de combustíveis, que possuam maior valor agregado.

O carbonato de glicerol é um dos produtos que merece destaque, pois vêm sendo descobertas novas aplicações para esse composto, que pode ser obtido pela carbonilação direta do glicerol com o CO₂.

O carbonato de glicerol (C₄H₆O₄) ou carbonato de glicerina, denominado pela nomenclatura oficial IUPAC de 4-(hidroximetil)-1,3- dioxolan-2-ona, figura 3, é um líquido incolor, estável a temperatura ambiente, que apresenta um ponto de ebulição de 354 °C, não sendo inflamável e tóxico, com elevada capacidade de hidratação e biodegradabilidade.

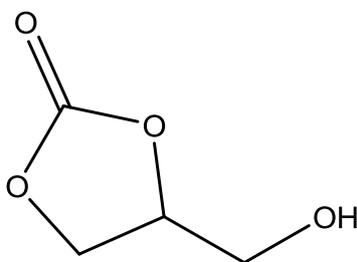


Figura 3: Estrutura molecular do carbonato de glicerol.

Industrialmente, o carbonato de glicerol ainda é uma molécula nova, com poucas utilizações, como, por exemplo, na indústria de cosméticos e de higiene, devido a sua característica de agente hidratante, podendo, ainda, ser aplicado como solvente em compostos medicinais. Também é utilizado como solvente em tintas ou na produção de poliuretanas para revestimento de madeiras e metais. O carbonato de glicerina também tem potencial como monômero, para a produção de polímeros funcionalizados com novas aplicações (PLASMAN, 2005).

3.4 Conversão de Poliálcoois a Carbonatos Cíclicos

A síntese de carbonato de etileno (CE) e carbonato de propileno (CP) a partir da reação entre dióxido de carbono e etilenoglicol (EG) ou propilenoglicol (PG), respectivamente, foi reportada por Tomishige *et al.* (TOMISHIGE, 2004a; TOMISHIGE, 2004b). Os autores utilizaram $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ como catalisador na presença de acetonitrila. Foi observado que apenas o ZrO_2 não apresentou atividade catalítica e que a temperatura de calcinação utilizada para os catalisadores com diferentes teores de Ce apresentava efeito significativo na atividade catalítica. O esquema reacional de síntese dos carbonatos de etileno e de propileno é apresentado nas figuras 4 e 5, respectivamente.

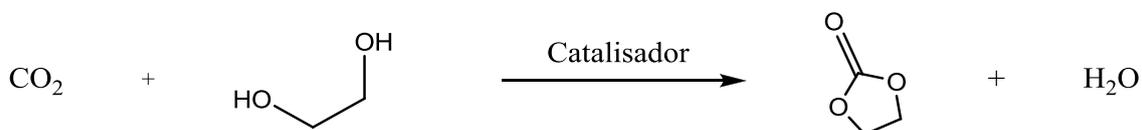


Figura 4: Esquema reacional de produção de carbonato de etileno a partir da reação de dióxido de carbono e etilenoglicol.

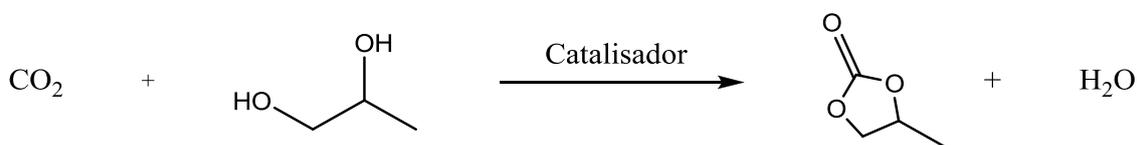


Figura 5: Esquema reacional de produção de carbonato de propileno a partir da reação de dióxido de carbono e 1,2-propilenoglicol.

Ambas reações são controladas pelo equilíbrio, que é preciso ser deslocado para que altos rendimentos do carbonato possam ser obtidos.

Tomishige e colaboradores relataram 100 % de seletividade à formação dos carbonatos, mas com conversão máxima para EG e PG de 2,0 e 1,3%, respectivamente, devido ao equilíbrio da reação.

Huang e colaboradores prepararam uma série de catalisadores à base de óxidos de zinco (ZnO) modificados com sais de metais alcalinos, que foram estudados na conversão de propilenoglicol a CP na presença de acetonitrila. O catalisador mais ativo produzido foi o modificado com KI, o qual apresentou uma conversão de 26 % e seletividade de 61 %. Os autores apontam o fato de que a acetonitrila pode não estar atuando apenas como solvente, mas também como agente supressor de água no meio reacional, o que deslocaria o equilíbrio (HUANG, 2007).

É importante mencionar que o uso de acetonitrila em reações químicas não pode ser considerado como boa opção, devido a questões toxicológicas e ao fato de essa substância, quando degradada, produzir compostos agressivos ao meio ambiente.

Visando à não adição de solventes ou aditivos, Du *et al.* (DU, 2008) estudaram a conversão de PG por carboxilação de diferentes 1,2-dióis com CO₂, por meio do uso de magnésio (Mg) e óxido de magnésio (MgO) como catalisadores. Os autores relataram seletividade de 100 % ao produto desejado, mas com baixas conversões. Foi proposto um mecanismo de ação do catalisador, que segue três etapas para a formação do carbonato cíclico e a regeneração do catalisador (Figura 6).

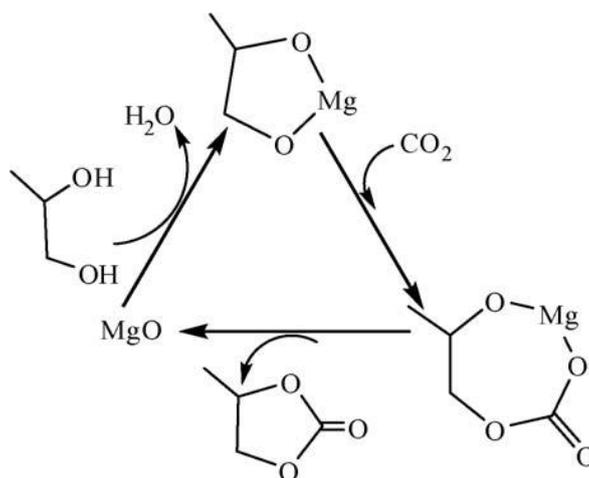


Figura 6: Mecanismo proposto por Du et al. (2008) para a síntese de carbonato de propileno, a partir de propilenoglicol e CO_2 , utilizando óxido de magnésio como catalisador.

Primeiramente, há a formação de alcóxido de Mg gerado pela reação do MgO com o PG. Posteriormente, ocorre a quebra da ligação Mg-O e a inserção do CO_2 , formando o carbonato cíclico híbrido, contendo um grupo orgânico e magnésio. Por fim, mediante o ataque nucleofílico intramolecular do grupo alcóxido ao átomo de carbono da carbonila, o CP é formado e o catalisador é regenerado.

Em meu trabalho de mestrado, foram preparadas zeólitas Y por meio de impregnação de sais de prata, zinco e estanho, que, após calcinação, foram empregados em reações de conversão de glicerol a carbonato de glicerol por meio de reação direta com CO_2 (Figura 7) (OZORIO, 2015).

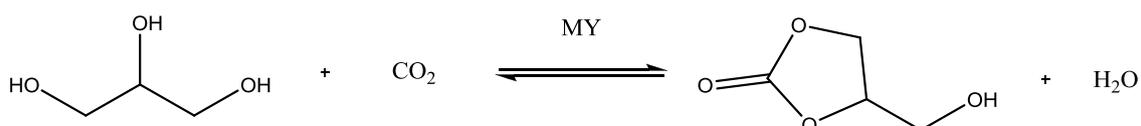


Figura 7: Produção de carbonato de glicerol por meio do uso de zeólitas impregnadas com metais (MY), onde M = Ag, Zn, Sn.

A zeólita NaY de partida não apresentou atividade catalítica. A impregnação dos sais metálicos, seguida de calcinação, levou à formação de óxidos metálicos na superfície mais externa da zeólita. A atividade catalítica deve-se a esses óxidos, já que mesmo os sais metálicos precursores apresentaram alguma atividade catalítica após sua calcinação nas mesmas condições empregadas para as zeólitas. Os autores propuseram um mecanismo, que é apresentado na figura 8.

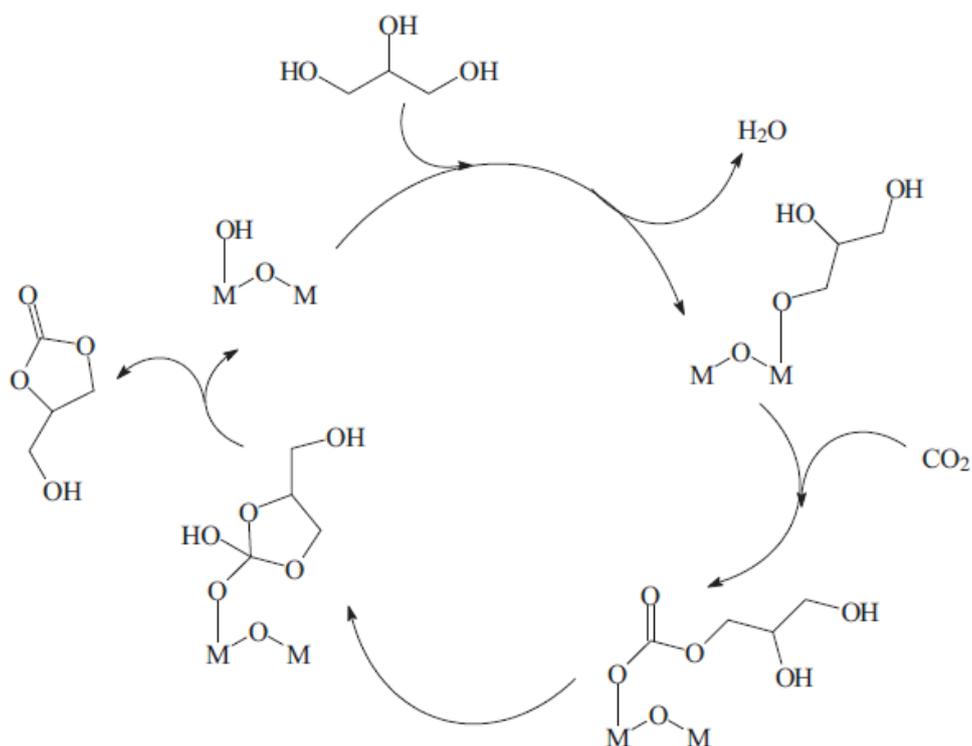


Figura 8: Mecanismo proposto para a reação de glicerol com CO_2 , utilizando zeólitas impregnadas com óxidos metálicos.

Devido aos trabalhos reportados na literatura empregando óxidos metálicos na reação de formação de carbonatos cíclicos a partir das reações diretas de 1,2-diols e CO₂, (OZORIO, 2015; ZHANG, 2014; DU, 2005; LIU, 2016) optou-se, neste trabalho, pela síntese de óxidos metálicos com tamanho de partículas reduzido, com Ag, Zn, Sn, Fe, Ce, La.

Na catálise, os nanomateriais são empregados na busca de atividades e seletividades superiores. Nanocatalisadores são diferentes dos materiais produzidos atualmente em larga escala, devido à elevada relação entre superfície e volume, tornando-os diferenciados em suas propriedades e mais ativos (FERREIRA, 2009).

O método sol-gel é utilizado com sucesso na produção de materiais como óxidos metálicos, cerâmicas, vidros, filmes e fibras (LIVAGE, 1988; INOUE, 2004). Essa técnica vem sendo aplicada também na síntese de óxidos nanoparticulados, sendo essa a rota de síntese proposta para os catalisadores óxidos metálicos deste trabalho.

3.5 Método sol-gel

A metodologia sol-gel utilizada neste trabalho se baseia no procedimento de Fernandes *et al.*, o qual é um processo sol-gel em meio aquoso (FERNANDES, 2009; FERNANDES, 2009; FERNANDES, 2011).

Esse processo pode ser definido como a conversão de uma solução precursora em um sólido inorgânico, via reação de polimerização induzida pela água. O composto inicial pode ser inorgânico, como um sal metálico, ou metal-

orgânico, como alcóxidos. Os alcóxidos metálicos são utilizados mais amplamente, até mesmo em escalas industriais, por reagirem mais rapidamente com a água (NIEDERBERGER, 2009).

Neste trabalho, a rota de formação do alcóxido é executada por meio da adição de álcool polivinílico como a parte orgânica para sua formação.

Primeiramente, é preparada uma solução homogênea com a dissolução do composto organometálico em solvente orgânico e água, ou a dissolução do sal metálico em água, seguida da conversão da solução homogênea em sol. A obtenção do sol ocorre por meio de reações de hidrólise que acarretam a dispersão de partículas coloidais no líquido (LIVAGE, 1992).

Durante a hidrólise, o grupamento alcóxido (-OR) é substituído por meio de ataque nucleofílico do átomo de oxigênio da molécula de água, liberando álcool e formando o hidróxido metálico (Figura 9). Na reação de condensação, ocorre a formação das ligações M-O-M, podendo ocorrer por *oxolation* (Figura 10) ou por *alkoxolation* (Figura 11).



Figura 9: Reação de hidrólise no processo sol-gel, utilizando alcóxido metálico.

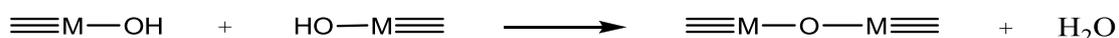


Figura 10: Reação de condensação no processo sol-gel, utilizando alcóxido metálico, por meio da reação de duas moléculas de hidróxido metálico e formação da ligação M-O-M e de água (*oxolation*).



Figura 11: Reação de condensação no processo sol-gel, utilizando alcóxido metálico, por meio da reação do óxido metálico com o hidróxido metálico e a formação da ligação M-O-M e álcool (*alkoxolation*).

Em sequência, ocorrem reações de condensação que formam o gel, uma rede inorgânica, rígida e porosa, com a fase líquida inserida. Então, o gel é seco, o que pode ser realizado por dois meios: condições hipercríticas, em que a água é retirada do interior dos poros sem colapsar a rede, produzindo um aerogel; ou condições ambientes, em que ocorre um encolhimento dos poros e a produção do chamado xerogel. Com o posterior tratamento térmico, é possível obter filmes, fibras e pós.

Em seu estudo, Fernandes e colaboradores sintetizaram o óxido de zinco e outros óxidos mistos por meio um método sol-gel, utilizando água como solvente, na presença do álcool polivinílico (PVA). O estudo foi feito com duas temperaturas de calcinação: 400 °C e 500 °C, conforme esquema representado na figura 12. Posteriormente, foram obtidas partículas com granulometria uniforme, com dimensões médias de 25 nm, quando a temperatura de calcinação utilizada foi de 400 °C. No entanto, o óxido obtido apresentava matéria orgânica, indicativo de que o processo de calcinação não foi o suficiente para sua eliminação completa. Na temperatura de 500 °C, o material produzido não apresentou contaminação com material orgânico. Porém, as dimensões das partículas se encontraram na faixa de 50 a 150 nm, sendo possível a observação de aglomerados micrométricos. Sendo assim, o método empregado pelos autores foi utilizado neste trabalho mediante alterações, na busca de materiais particulados menores e homogêneos.

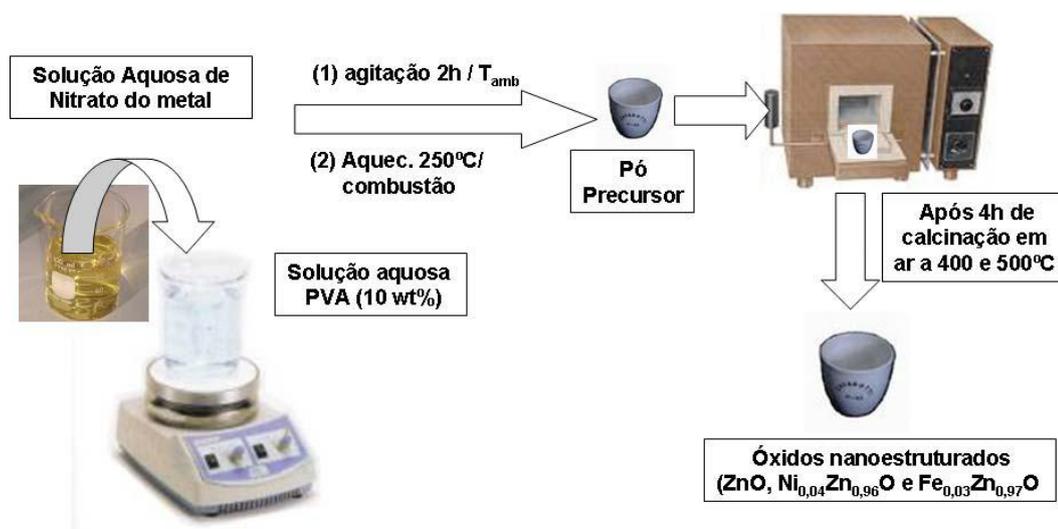


Figura 12: Representação esquemática feita por Fernandes *et al.*, para demonstrar o procedimento de síntese de óxidos nanoparticulados pelo método de sol-gel modificado, desenvolvido pela autora (FERNANDES, 2009).

3.6 Álcool Polivinílico (PVA)

O álcool polivinílico é, normalmente, produzido por meio da polimerização do acetato de vinila, para produzir o poliacetato de vinila (PVAc), que é posteriormente hidrolisado para a obtenção do PVA (BILLMEYER, 1971). Devido a esse processo, o PVA comercial pode ser classificado em dois tipos: totalmente hidrolisados, tendo um percentual menor que 1,5 % em mol de grupos acetato na molécula; e os parcialmente hidrolisados que apresentam ao menos 20% de grupos acetato residual (FERNANDES, 2005).

Por não se tratar de um composto definido, o PVA não possui propriedades físicas precisas, sendo estas dependentes do grau de hidrólise, do teor de água e da massa molar (MARK, 1971).

Análises térmicas do PVA demonstraram que ele não funde como um termoplástico, mas sofre degradação a 150 °C, eliminando água, oriunda de grupamentos hidroxilas adjacentes. A temperatura de fusão é de aproximadamente 220 °C, com decomposição. O processo de decomposição associado à fusão causa a formação de espuma ou intumescimento (GILMAN, 1995).

O PVA é utilizado como revestimento de fibras têxteis, adesivo em inseticidas *sprays*, podendo ainda ser aplicado em lentes polarizadoras para óculos, revestimento para papéis de impressão.

Xiang *et al.*, por meio do método sol-gel utilizando PVA, prepararam $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ para aplicação como material catódico em eletroquímica. Realizaram um estudo da influência do PVA na estrutura do óxido. Como resultado, os autores encontraram que os materiais preparados com PVA apresentaram uma estrutura mais cristalina e com partículas mais uniforme e separadas comparadas aos grandes agregados obtidos na síntese sem o uso do PVA. Segundo os autores, todos os materiais preparados formaram aglomerados na área de visualização do MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), conforme figura 13. No entanto, foi observado que, com o aumento da proporção de PVA, os aglomerados tendem a diminuir e a estrutura do material tende a mudar sua morfologia para porosa, semelhante a uma “esponja” (*sponge-like*). O material preparado com PVA 10 % apresentou

partículas de menor tamanho e com uma maior uniformidade no tamanho (XIANG, 2017).

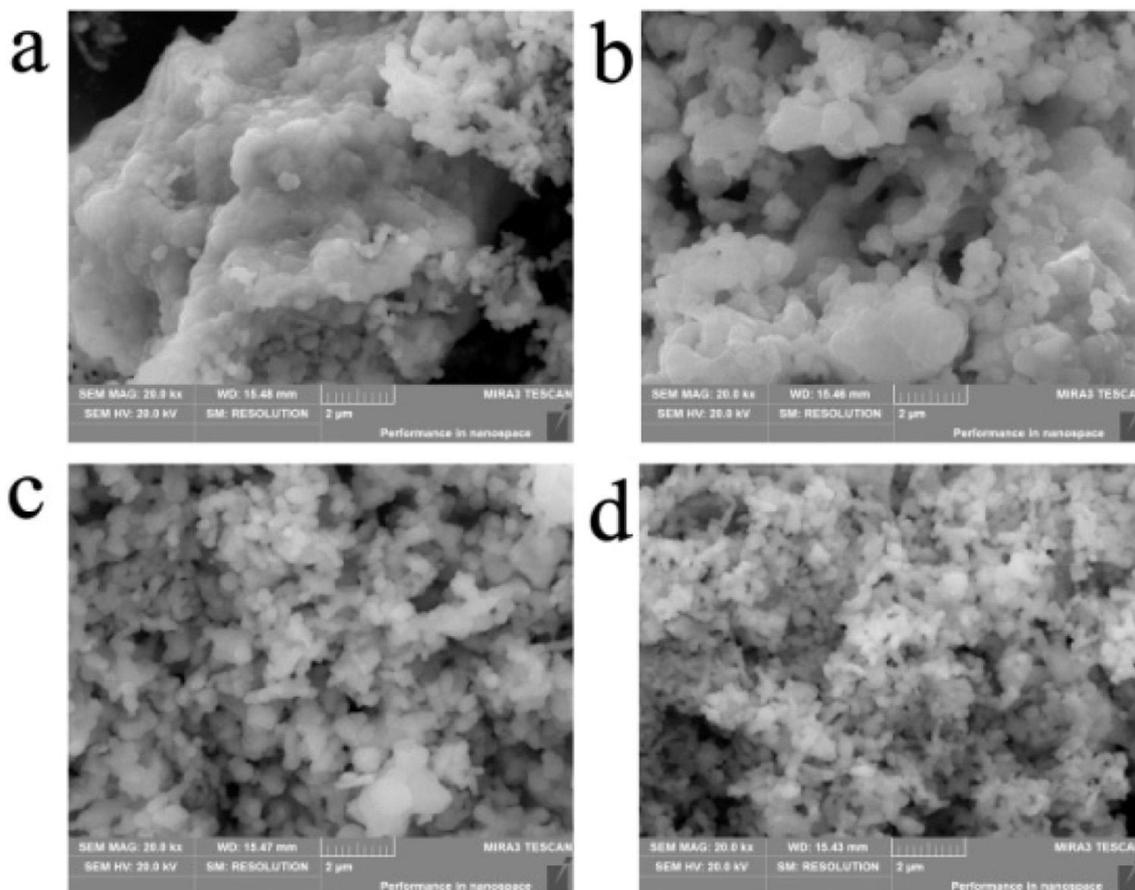


Figura 13: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ preparadas com e sem PVA, (a) PVA-0; (b) PVA-5%; (c) PVA-10%; (d) PVA-15% (XIANG, 2017).

3.7 Óxidos metálicos e a adsorção de CO_2

Os óxidos metálicos possuem uma vasta aplicação tecnológica devido a suas amplas propriedades, podendo apresentar estruturas simples,

complexas e modulares, além da interação metal- oxigênio poder variar de iônica, a covalente ou metálica. O magnetismo também pode ser observado em alguns óxidos (RAO, 1989; RAO, 1995). As distintas propriedades dos óxidos metálicos os tornam de suma importância em aplicações tecnológicas para avanços na produção de sensores de gases, constituintes eletrônicos, cerâmicas, conversão e armazenamento de energia, catálise, entre outras.

Uma grande inovação na aplicação de óxidos metálicos na área de catálise foi feita entre 1919 - 1920, com a utilização da mistura de óxido de zinco e óxido de cromo na síntese de metanol a partir de CO e H₂. Tal descoberta incentivou Garner a estudar a interação do monóxido de carbono e hidrogênio com ZnO, Cr₂O₃ e outros óxidos. Em seu trabalho, Garner concluiu que os gases eram adsorvidos em óxidos de forma “reversível”, significando que poderiam ser recuperados sem que ocorresse alteração química ao aquecer o óxido, ou de forma “irreversível”, sendo liberados na forma de CO₂ ou água. Os resultados obtidos foram os primeiros na demonstração da existência de mais de um tipo de adsorção para redução de gases em óxidos, mesmo não tendo esclarecido a diferença entre a adsorção física e a adsorção química (GARNER, 1930; GARNER, 1931).

A produção de catalisadores para ativação de CO₂ na obtenção de produtos químicos com maior valor agregado tem, como objetivo, alcançar altos valores na conversão direta e uma alta seletividade para os hidrocarbonetos e compostos oxigenados (KONDRATENKO, 2013; MA, 2009; CENTI, 2009; SONG, 2006; OMAE, 2006; CHENG, 2013; STOTTLEMYER, 2012).

A reação de formação de metanol a partir de CO_2 e H_2O catalisada por Cu/ZnO produz água como subproduto. O catalisador usado nessa reação é de mesma natureza do catalisador de deslocamento; portanto, é possível a produção concomitante de CO e H_2O . A formação de água em ambas as reações ainda dificulta a manutenção da atividade do catalisador, além de gerar custos no processo de separação. Assim, a formação de metanol a partir de CO se torna mais eficiente do que por CO_2 . Quando o catalisador é utilizado na conversão de CO_2 , ocorre a formação de carbonato e de formiato na superfície, sendo os principais intermediários reacionais, fato que não ocorre quando é utilizado o CO (MA, 2009).

Para compreender melhor o mecanismo reacional e o processo de desativação dos catalisadores empregados na conversão de CO_2 é necessário compreender como estes interagem. Dentre as técnicas de análise, a mais utilizada no estudo de interação entre CO_2 e materiais em pó é a espectroscopia de infravermelho (FTIR), devido à facilidade de execução de análises e estudos ambientais e pesquisas tecnológicas envolvendo coloides e nanopartículas (TAIFAN, 2016).

O CO_2 , molécula linear, possui três estados vibracionais fundamentais, sendo um ativo no Raman, com banda de absorção em 1388 cm^{-1} , referente ao estiramento simétrico ν_1 , e outros dois que são ativos no infravermelho, que são alusivos ao dobramento da molécula ν_2 , com absorção em 667 cm^{-1} , e ao estiramento assimétrico ν_3 , em 2349 cm^{-1} , conforme a figura 14 (BUSCA, 1982).

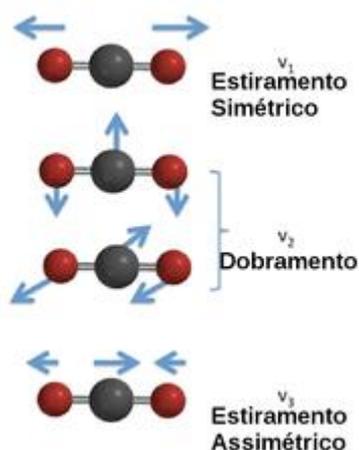


Figura 14: Modos vibracionais normais do CO₂.

Busca e Lorenzelli compilaram e atribuíram valores de vibrações IR para diferentes formas de CO₂ adsorvido na superfície de diferentes óxidos e complexos metálicos, por meio de comparação a compostos organometálicos já caracterizados pela técnica (BUSCA, 1982). Os autores concluíram que a adsorção de CO₂ na superfície de óxidos metálicos forma, na maioria das vezes, carbonatos e bicarbonatos.

O dióxido de carbono adsorvido na superfície de óxidos metálicos na forma de carbonato pode assumir diferentes configurações (Figura 15) como a simétrica (I), monodentada (II-III), bidentada (IV), ponte (V-VI), e polidentada (VII-XIII). Para a maioria dos óxidos metálicos, as formas mono e bidentada são as mais comuns para adsorção de CO₂, quando ele não se encontra no estado supercrítico (BUSCA, 1982).

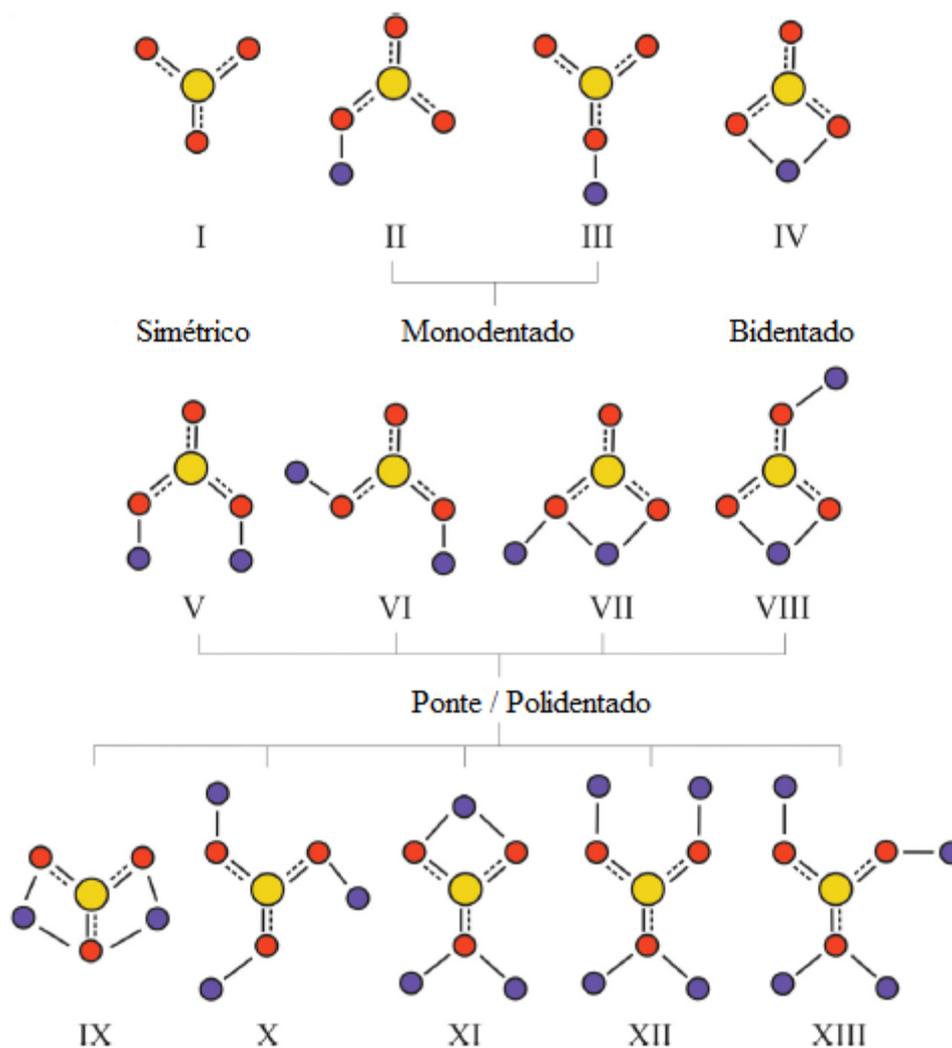


Figura 15: Configurações observadas para carbonato adsorvido na superfície de óxidos metálicos (Adaptado de TAIFAN, 2016).

Para o caso da adsorção de CO_2 formar bicarbonatos na superfície dos óxidos, as configurações principais observadas são (Figura 16): a monodentada (II) e a bidentada (III), existindo ainda a configuração de dímero (I), visualizada para o bicarbonato no estado sólido, e o bicarbonato em ponte (IV), sendo essa espécie reconhecida com o estudo de adsorção de isótopos, o que torna a sua visualização pouco comum (BALTRUSAITIS, 2006).

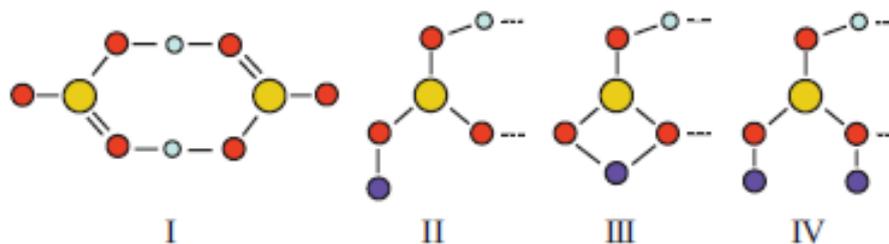


Figura 16: Configurações observadas para bicarbonato adsorvido na superfície de óxidos metálicos (Adaptado de TAIFAN, 2016).

Estudos feitos com diferentes óxidos metálicos comprovam que defeitos na estrutura tornam a superfície mais reativa e causam uma interação mais forte do CO_2 quando ele é adsorvido (LIAO, 2002; RASKO, 1994, JENSEN, 2005; MARTINS, 2004).

Martins e Colaboradores fizeram um estudo de adsorção das moléculas de CO_2 e de CO em ZnO , por meio de modelagem molecular, e concluíram que a interação da molécula de CO_2 é mais forte que a de CO . A energia de ligação decorrente da adsorção do CO_2 demonstrou ser seis vezes mais forte que a do CO , enquanto experimentalmente é cinco vezes maior. Fato explicado pelo autor como sendo decorrente da forma como o ZnO atua na adsorção. Para o CO_2 , a superfície do ZnO atua como doadora de elétrons para a molécula do gás, enquanto que para o CO a superfície age como aceptora de elétrons, não sendo está uma ação normal do material (semicondutor do tipo n) (MARTINS, 2004).

3.8 Conversão de Epóxidos a Carbonatos Cíclicos

Atualmente, em rotas comerciais, os catalisadores utilizados na cicloadição de CO_2 a epóxidos (Figura 17) para a obtenção de carbonatos são sais não metálicos de fosfônio ou de amônio quaternário (NORTH, 2010; DECORTES, 2010; MARTÍN, 2011).

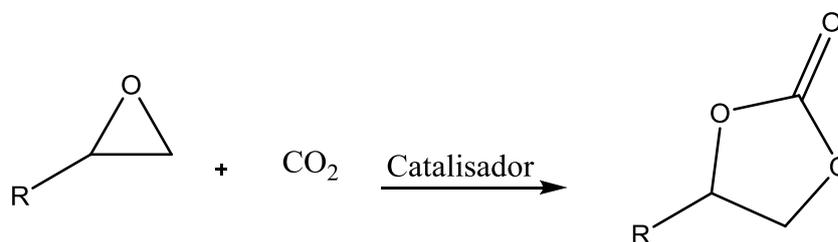


Figura 17: Reação de cicloadição de CO_2 a epóxidos.

Catalisadores homogêneos, como complexos organometálicos, fosfinas, bases orgânicas e líquidos iônicos, apresentam alta eficiência. No entanto, os catalisadores heterogêneos apresentam maiores vantagens para os processos industriais. Os estudos com catálise heterogênea envolvem a aplicação de óxidos metálicos e alguns catalisadores metálicos suportados (NORTH, 2010).

Bhanage et al. utilizaram os óxidos metálicos: MgO , CaO , ZrO_2 , ZnO , Al_2O_3 , CeO_2 e La_2O_3 como catalisadores, baratos e de simples preparo, na conversão de óxido de propileno ao respectivo carbonato na presença de N,N-dimetilformamida (DMF). Como resultado, os autores obtiveram maior rendimento utilizando óxido de lantânio, cerca de 54 %. O óxido de magnésio, apesar de apresentar um rendimento de apenas 32 %, foi o catalisador

estudado com maior seletividade à formação do carbonato, 92 %. As condições empregadas no estudo foram: 8,0 MPa de pressão de CO₂, 150 °C, e 15 horas (BHANAGE, 2001). No entanto, Kawanami e colaboradores relataram que, na reação de síntese do carbonato de estireno a partir do óxido de estireno e CO₂, a DMF pode atuar como catalisador, com rendimento de 85 %. As condições reacionais utilizadas por estes autores foram: pressão de CO₂ de 7,9 MPa, temperatura de 150 °C e 15 horas (KAWANAMI, 2000).

Atividades catalíticas superiores, as mencionadas anteriormente, foram observadas por Yamaguchi *et al.* (1999) e Yasuda *et al.* (2006), que utilizaram óxidos metálicos mistos como catalisadores. Yamaguchi e colaboradores prepararam um óxido misto de Mg-Al (Mg/Al = 5), que foi estudado na conversão dos óxidos de propileno e de estireno, na presença de DMF, com pressões iniciais de CO₂ de 0,5 MPa e temperaturas de 120 e 100 °C, respectivamente. Na reação de obtenção do carbonato de propileno, realizada durante 24 horas, foi alcançado um rendimento de 88 % com seletividade de 91,7 %. Na síntese do carbonato de estireno, executada em 15 horas, os autores obtiveram 90 % de conversão com, aproximadamente, 98 % de seletividade. Os autores justificam a elevada atividade alcançada para o catalisador como consequência da cooperação dos sítios ácidos e básicos, sendo proposto o mecanismo mostrado na figura 18 (YAMAGUCHI, 1999).

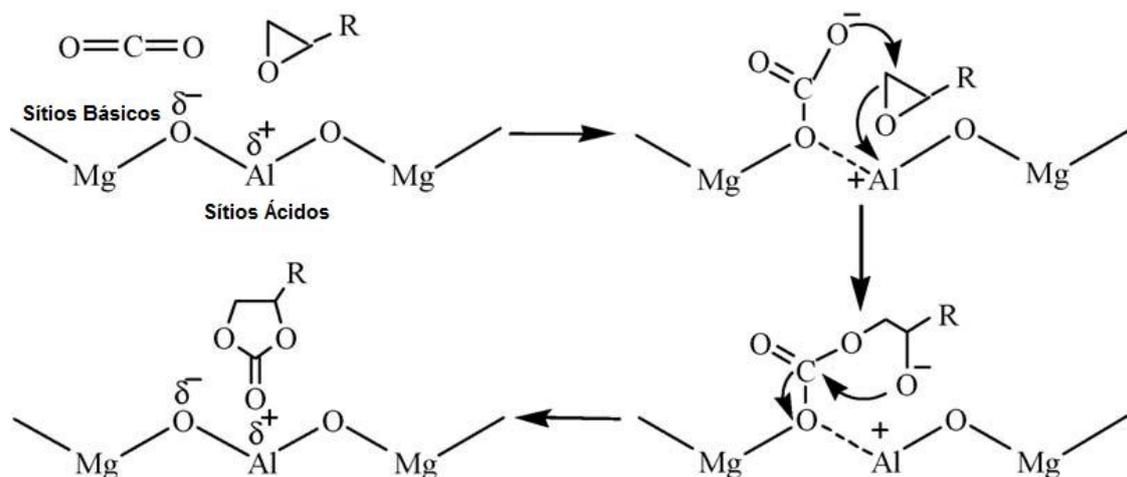


Figura 18: Possível mecanismo reacional para a reação de cicloadição de CO₂ a epóxidos, utilizando MgO-Al₂O₃ (Adaptado de Yamaguchi *et al.*, 1999).

Yasuda e colaboradores, por meio do uso de óxido misto de césio, fósforo e silício na síntese de carbonato de propileno, sem a presença de cocatalisadores ou solventes, alcançaram 94 % de rendimento com 96 % de seletividade. Os autores usaram 8,0 MPa de pressão de CO₂, 200 °C e 8 horas de reação. Os autores também concordam com o proposto por Yamaguchi, afirmando que a ação bifuncional dos sítios ácidos e básicos do catalisador é crucial (YASUDA, 2006).

Davis *et al.* executaram um estudo com zeólitas X e Y modificadas com óxidos de metais alcalinos na reação de síntese de carbonato de etileno. Os autores concluíram que os óxidos de metais alcalinos ocluídos nas zeólitas aumentam a atividade catalítica. Esse aumento é maior com a eletropositividade do cátion do metal alcalino: Na⁺ < K⁺ < Cs⁺ (DAVIS, 2001).

A partir do mecanismo geral da reação de cicloadição de CO_2 a epóxidos (Figura 19), podem-se notar características fundamentais que devem estar presentes em um catalisador eficiente.

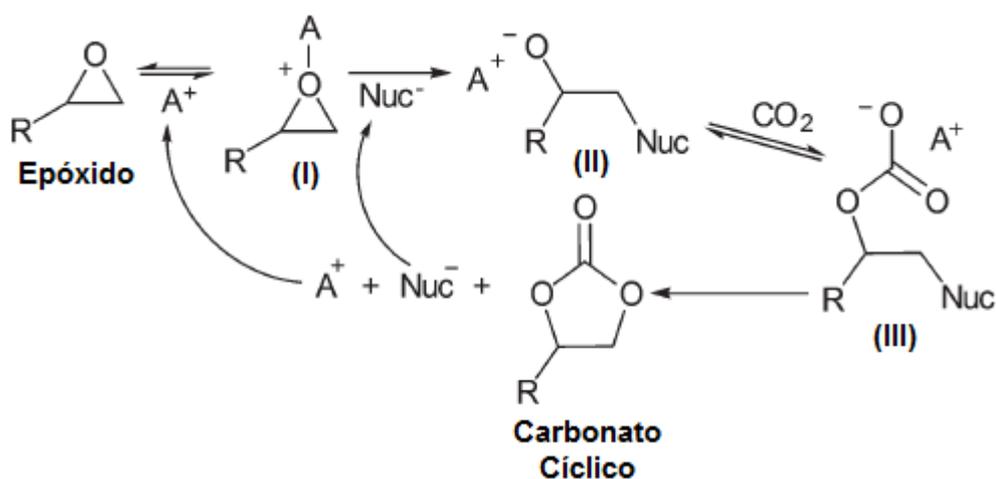


Figura 19: Mecanismo geral para a síntese de carbonatos a partir da cicloadição de CO_2 a epóxidos (Adaptado de COMERFORD, 2015).

O catalisador deve possuir um sítio ácido de Lewis ou de Bronsted, capaz de tornar o epóxido mais reativo (I); o sistema deve conter um bom nucleófilo para atacar o anel e formar o alcóxido (II); o alcóxido formado reagirá com o dióxido de carbono resultando no carbonato (III), pela subsequente saída do nucleófilo, o qual deve ser um bom grupo de saída, pois, na etapa final, este será deslocado para a formação do anel de cinco membros acontecendo, ainda, a regeneração do sistema catalisador/nucleófilo (COMERFORD, 2015).

Halogenetos, principalmente iodeto, são bons nucleófilos e grupos de saída, tornando-se úteis para a formulação de sistemas catalíticos para a reação estudada. Uma grande quantidade de trabalhos vem sendo desenvolvidos com o emprego de halogenetos de metais alcalinos, em que se faz uso de cocatalisadores e de suportes para aumentar a atividade catalítica, como apresentado na tabela 1 (COMERFORD, 2015).

Tabela 1: Atividade catalítica de halogenetos metálicos para a cicloadição de CO₂ a epóxidos.

Catalisador	Epóxido	Condições Reacionais			Resultados		Ref.
		P _{CO2} (Bar)	Temp. (°C)	Tempo (h)	Conv. (%)		
β-ciclodextrina	PO	60	120	4	27	SONG, 2008	
β-ciclodextrina + KI	PO	60	120	4	98%	SONG, 2008	
Celulose +KI	PO	20	110	2	99	LIANG, 2011	
Mg ₃ (OH) ₅ Cl + KI	PO	60	130	4	98	YUAN, 2008	
Mg ₃ (OH) ₅ Cl + KI	SO	60	130	4	76	YUAN, 2008	
MOF-5 + KI	PO	60	90	2	98	SONG, 2011	
MOF-5	PO	60	90	2	0	SONG, 2011	
KI	PO	60	90	2	0	SONG, 2011	
MOF-5 + KI	SO	60	90	7	95	SONG, 2011	
MOF-5 + KBr	PO	60	90	2	1,2	SONG, 2011	
MOF-5 + KCl	PO	60	90	2	0,2	SONG, 2011	
Nal + trifenilfosfina + fenol	PO	40	120	4	100	SHI, 2003	
Nal + trifenilfosfina + fenol	SO	40	120	4	85	SHI, 2003	
NaBr + H ₂ O	PO	20	125	1	40	SUN, 2009	

(PO) – Óxido de propileno; (SO) – Óxido de estireno; (MOF-5) – Zn₄O(BDC)₃, onde BDC é 1,4- dicarboxilbenzeno;

Na literatura, os resultados obtidos com o iodeto de potássio se destacam quando comparados aos de outros halogenetos de metais alcalinos.

Ma *et al.* (2012), utilizando a teoria de densidade funcional (DFT), demonstraram como a presença de dióis afeta a atividade do iodeto de potássio. A reação depende do efeito sinérgico dos íons K^+ e I^- , de maneira que o iodeto age abrindo o anel do epóxido e o cátion estabiliza a espécie aniônica resultante, melhorando a característica de bom grupo de saída do iodeto. Os autores sugerem que a presença do grupamento hidroxila dos dióis seja capaz de estabilizar o estado de transição, de formação do carbonato cíclico, reduzindo a barreira energética. Na presença de propilenoglicol, a reação ocorre, pois é possível a formação de ligação hidrogênio com o epóxido e a estabilização do K^+ . No entanto, quando esse sistema é comparado ao sistema com a presença de glicerol, é notada uma maior estabilização do estado de transição, resultando em uma menor barreira energética.

A partir dos dados relatados na literatura, referentes à atividade catalítica dos halogenetos de metais alcalinos, há melhoria na atividade quando o catalisador está suportado e há o efeito da presença de grupamentos hidroxila (-OH) na reação. Assim, outra proposta deste trabalho foi a síntese de carbonatos cíclicos por meio do uso de zeólita Y impregnada com halogenetos metálicos.

3.9 Óxido de Estireno e Carbonato de Estireno

Neste trabalho, o óxido de estireno foi selecionado como epóxido para início do estudo, devido às suas propriedades: ponto de fusão: $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ponto de ebulição $194\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo um líquido a temperatura ambiente, incolor a levemente amarelado, distinguindo-se do carbonato de estireno que, nessas condições, é um sólido incolor, com temperatura de fusão de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. O óxido de estireno é comumente utilizado nas avaliações de catalisadores para conversão de epóxidos a carbonatos (Figura 20) por se tratar de uma molécula com o grupamento epóxido próximo a um anel aromático que, por ressonância, figura 21, aumenta a estabilidade de intermediários reacionais favorecendo a formação do produto (RAVI, 2015; ZHU, 2013; ARESTA, 2003; LAN, 2016, RAZALI, 2012).

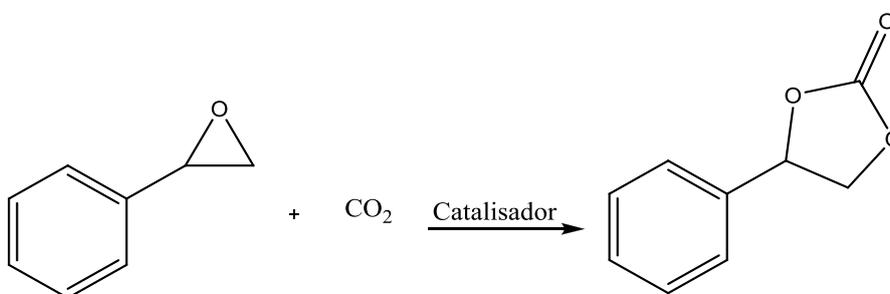


Figura 20: Reação de ciclo adição de CO_2 a epóxido de estireno para produção de carbonato de estireno, na presença de catalisador.

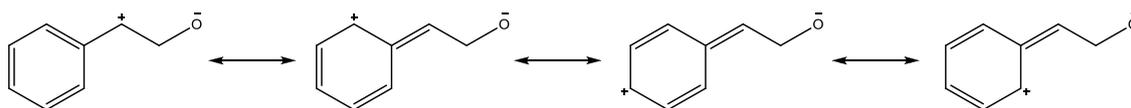


Figura 21: Estrutura de ressonância para o epóxido de estireno, após a abertura do anel epóxido.

3.10 Zeólita Y

A zeólita Y tem estrutura semelhante à mostrada na figura 22. Ela possui uma relação Si/Al relativamente pequena, entre 1,5 e 3, e poros com aberturas grandes, sendo bastante utilizada em processos de catálise (GIANNETO, 1989).

A zeólita Y possui, em sua estrutura, dois sistemas de canais interconectados: um sistema é constituído pela união de supercavidades α (diâmetro interno de 12,4 Å), com aberturas formadas por anéis com 12 átomos de oxigênio (12MR) e diâmetro igual a 7,8 Å; o outro sistema é formado pela conexão alternada de caixas sodalitas (diâmetro interno igual a 6,6 Å) e supercaixa α , em que o diâmetro da abertura é de 2,2 Å.

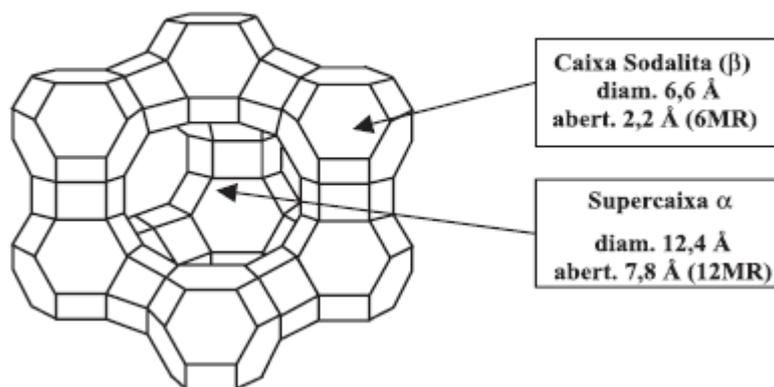


Figura 22: Estrutura da zeólita Y.

As zeólitas Y podem ser obtidas na forma protonada (HY), ou na forma catiônica, em que o contraíon é um cátion metálico (BECK, 1992).

A zeólita Y possui sítios com átomos doadores de pares de elétrons (EPD – Electron-Pair Donor), representado pelos átomos de oxigênio da estrutura, e sítios receptores de pares de elétrons (EPA – Electron-Pair Acceptor), que são os cátions de compensação, na mesma estrutura (Figura 23). A presença dos sítios EPD e EPA atribui à zeólita a capacidade de promover a ionização e estabilização dos íons formados, sendo considerada um solvente sólido.

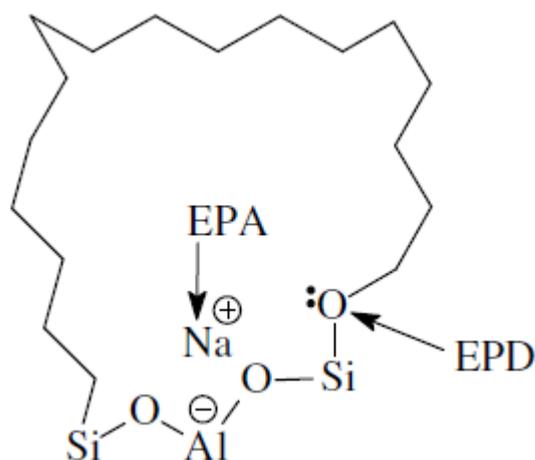


Figura 23: Localização dos sítios receptor (EPA) e doador de pares de elétrons (EPD) na estrutura da zeólita (FRANCO, 2008).

Franco et al. (2007) propuseram a atuação dos sítios EPA e EPD da zeólita NaY no processo de ionização de halogenetos de alquila, com a estabilização de espécies catiônicas formadas, de modo a explicar os resultados referentes ao rearranjo e à substituição nucleófila de halogenetos de ciclopropilcarbinila e ciclobutila decorrentes do contato com a zeólita.

Caso a zeólita esteja em uma forma diferente da que se deseja utilizar, em muitos casos é possível, por meio de um processo de troca catiônica, obter o material desejado. Esse processo consiste em colocar a zeólita em contato prolongado com a espécie catiônica que se deseja trocar pelo cátion contido na zeólita, em condições de temperatura e pressão adequadas.

Zeólitas são excelentes suportes para catalisadores metálicos, sendo o tamanho das partículas do metal limitado ao tamanho dos poros e canais da zeólita. Isso limita a formação apenas de nanocristais, o que pode gerar uma atividade catalítica superior (DAVIS, 2003).

O contato do suporte com uma solução contendo o precursor da fase ativa, seguida de secagem para remoção do solvente, é a base inicial do método de impregnação. Em sequência, o catalisador é ativado por calcinação, redução ou outro tratamento apropriado, visando à obtenção do material de interesse depositado por toda a superfície do suporte (PEREGO, 1997; CAMPANATI, 2003).

Capítulo 4

Metodologia

Neste trabalho foram realizados dois estudos distintos. Ambos com o objetivo de produzir carbonatos orgânicos cíclicos por meio de reações com CO₂, utilizando catálise heterogênea. Para uma melhor exposição, foi feita a separação desta seção em duas partes: conversão de poliálcoois (4.1) e conversão de epóxidos (4.2).

4.1 Conversão de poliálcoois

4.1.1 Síntese dos óxidos metálicos

Os óxidos metálicos foram preparados pelo método sol-gel descrito por Fernandes e colaboradores (2009).

Preparou-se duas soluções aquosas: uma saturada com os sais metálicos descritos na tabela 2 e outra de álcool polivinílico (10 % pp). As soluções foram misturadas, mantendo a proporção íon metálico: unidade monomérica igual a 1 : 3, e mantidas sob agitação magnética durante 3 horas para posterior aquecimento, em banho de óleo de silicone a, aproximadamente, 250 °C, por 30 min. Durante a agitação, a solução manteve um aspecto homogêneo e viscoso (Figura 24). Após o aquecimento, foi obtido um pó de coloração escura, produto da combustão do material orgânico contido na solução, denominado como precursor dos óxidos metálicos (Figura 25). Os óxidos metálicos foram obtidos após a calcinação dos precursores a 450 °C, por 4 horas com taxa de aquecimento de 1 °C/min.

Tabela 2: Sais utilizados no preparo dos óxidos metálicos.

Sal de partida		Massa dos Sais (g)	Óxido metálico gerado	
Nitrato de prata	AgNO_3	14,77	Óxido de prata	Ag_2O
Nitrato de ferro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	51,60	Óxido de ferro	Fe_2O_3
Cloreto de estanho	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15,27	Óxido de estanho	SnO_2
Nitrato de zinco	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	39,09	Óxido de zinco	ZnO
Nitrato de lantânio	$\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26,89	Óxido de lantânio	La_2O_3
Nitrato de cério	$\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25,23	Óxido de cério	CeO_2

**Figura 24:** Sistema de agitação magnética da solução contendo o sal do metal e o PVA.



Figura 25: Material obtido após combustão do material orgânico, sólido precursor dos óxidos metálicos.

Para fins de comparação, foram preparados óxidos metálicos pelo mesmo método descrito anteriormente, porém, sem a adição do PVA, gerando os óxidos metálicos denominados pela terminação “_sem PVA”.

4.1.2 Caracterização dos óxidos metálicos:

Todos os óxidos metálicos sintetizados foram caracterizados quanto à estrutura e à textura, por meio das técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e medida de área específica. A perda de massa também foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA).

Em casos onde fez necessário saber mais sobre o material, foram ainda executadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS).

4.1.2.1 Análise termogravimétrica:

A análise termogravimétrica (TGA – Thermogravimetric Analysis) é uma técnica quantitativa que permite a determinação da perda de massa em função da temperatura. Porém, devido à dependência das condições aplicadas, do equipamento utilizado e das características da amostra, a faixa de temperatura em que ocorre a perda de massa é um parâmetro qualitativo.

Visando a uma melhor avaliação das faixas de temperatura de perda de massa, foi empregada a derivada da curva de TGA.

A análise termogravimétrica foi executada em analisador termogravimétrico TGA-50 da Shimadzu (Figura 26).

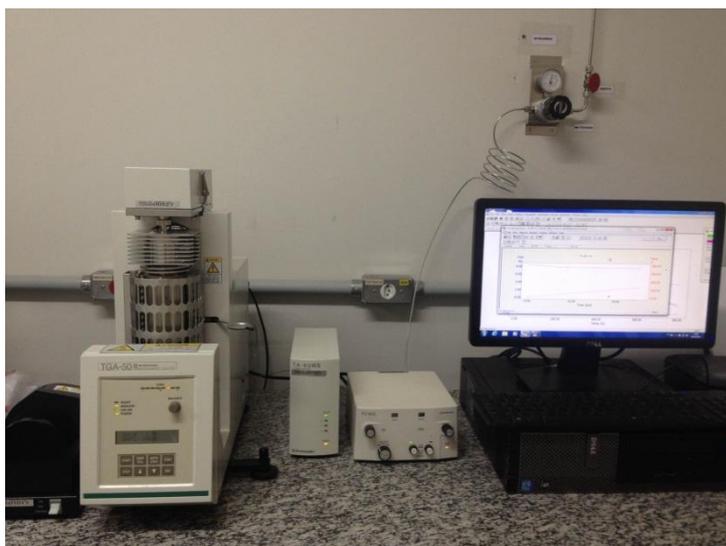


Figura 26: Analisador termogravimétrico TGA-50 empregado nas análises de TGA.

A amostra foi pesada no prato termogravimétrico do equipamento e submetida à análise, operando em uma faixa de temperatura de 20 °C a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de N₂.

Com essa análise é possível observar a perda de massa do material com o aumento da temperatura. Assim, é possível saber se a temperatura de calcinação empregada para os óxidos foi suficiente para a queima e liberação do material orgânico utilizado na síntese.

4.1.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR):

Quando um determinado comprimento de onda na faixa do infravermelho é incidido em uma amostra, ele pode ser absorvido, causando a excitação vibracional dos átomos em uma molécula. A espectrometria na região do infravermelho serve para medir o comprimento de onda e a intensidade de absorção do infravermelho pelo material, sendo capaz de identificar grupos funcionais do material.

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram executadas no equipamento Nicolet 6700 – FTIR do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRJ. Os materiais foram analisados na forma de pastilhas de Csl.

4.1.2.3 Difração de Raios-X (DRX):

Quando um feixe de raios-X incide em um material, ele interage com os elétrons da superfície, causando um espalhamento da radiação eletromagnética. A esse fenômeno se atribui o nome de difração. Assim, a análise de materiais por essa técnica consiste em incidir radiação na amostra e detectar o feixe difratado. A detecção dos feixes eletrônicos é realizada por detectores eletrônicos de radiação que compõem o difratômetro, o que gera um registro gráfico das respostas originadas pelas reflexões.

A técnica de difração de raios-X é utilizada na caracterização de uma amostra para elucidação da estrutura cristalina, podendo ser útil na estimativa do tamanho dos cristalitos.

As amostras foram analisadas em um difratômetro modelo XRD 6000 da marca Shimadzu, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, com 40 kV de voltagem e corrente de 20 mA. Os espectros foram registrados em ângulos de Bragg (2θ) crescentes, partindo-se de 5° a 80° e velocidade de varredura de $10^\circ/\text{min}$.

As análises foram executadas no Laboratório de Multiusuários de Análise por Difração de Raios-X do Instituto de Química da UFRJ.

4.1.2.4 Análise Textural:

A caracterização textural dos óxidos metálicos produzidos foi realizada mediante a avaliação dos seguintes parâmetros: área específica e volume dos poros. Para tal, utilizou-se o método de fisissorção de N_2 para obtenção das isotermas de adsorção-dessorção na temperatura do nitrogênio líquido ($T = -196^\circ\text{C}$).

A fisissorção é um processo de interação entre as moléculas gasosas e a superfície sólida, sem que ocorra compartilhamento ou troca de elétrons, sendo, fundamentalmente, baseada em interações físicas.

O contato entre as moléculas do gás com a superfície do sólido adsorvente acarreta um desbalanceamento de forças moleculares. Assim, as moléculas do gás adsorvidas atraem outras moléculas gasosas, formando multicamadas.

A relação entre o volume adsorvido e a pressão relativa é, normalmente, avaliada por meio de uma curva, denominada isoterma. Ao analisar as isotermas de adsorção e dessorção, torna-se possível a determinação de características do sólido adsorvente, pois a forma delas revela a estrutura de poros do material e o processo de adsorção e dessorção.

No presente estudo fez-se o uso do modelo de BET, criado por Brunauer, Emmett e Teller, o qual se aplica a adsorção em multicamadas (BRUNAUER, 1940).

As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas por fisissorção de N₂. As análises foram realizadas em um equipamento ASAP 2020 (Surface Area and Porosity Analyser) da Micromeritics (Figura 27). Cerca de 200 mg de amostra foi pré-tratada a 300 °C por 10 horas, sob pressão reduzida. Após o pré-tratamento, as isotermas de adsorção de N₂ foram obtidas a temperatura de N₂ líquido (-196 °C).



Figura 27: ASAP 2020 Micromeritics utilizado para análise textural dos óxidos metálicos sintetizados.

4.1.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Detecção de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS)

Métodos de microscopia eletrônica são fundamentados na transcodificação da energia emitida, na forma de onda ou partículas, pela interação da amostra com elétrons incidentes, de modo que a imagem gerada seja de caráter virtual.

A execução da análise do MEV se inicia pela emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio, eletrodo negativo, decorrente de uma diferença de potencial aplicada, entre 0,5 e 30 kV. Os elétrons são atraídos intensamente por um eletrodo positivo, de modo a se deslocarem aceleradamente em sua direção. Entre os pólos do equipamento estão localizadas lentes condensadoras, que diminuem o diâmetro do feixe de elétrons, e uma lente objetiva que o foca na amostra. Dois conjuntos de bobinas eletromagnéticas, localizados acima da lente objetiva, executam a varredura do feixe sobre a amostra. Todo sistema descrito, coluna de elétrons e câmara de amostra, está acoplado a um sistema de bombas de vácuo (GOLDESTEIN, 1992).

O feixe de elétrons incidido na amostra, ao interagir com os elétrons de camadas mais externas dos átomos e íons constituintes, excita-os, causando uma transição de nível energético que, ao retornar a seu estado inicial, emite a energia na forma de comprimento de onda na região do espectro de raios-X. Assim, o Detector de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS ou EDX) se torna um sistema de detecção bastante útil na caracterização de materiais, uma vez que os elétrons de átomos de diferentes elementos possuem energias distintas para transição de seus elétrons, de modo que, no ponto de incidência do feixe de elétrons seja possível identificar os elementos químicos que o constituem. Além de análises pontuais, o sistema MEV-EDS é capaz de caracterizar e realizar uma distribuição espacial de elementos químicos sobre linha e regiões definida sobre a micrografia da amostra (LIFSHIN, 1994).

As análises de MEV executadas neste trabalho foram feitas no Núcleo de Desenvolvimento de Processos e Análises Químicas em Tempo Real (NQTR) do Instituto de Química da UFRJ. O equipamento utilizado foi o Phenom Pro com detecção EDS, semelhante ao apresentado na figura 28.



Figura 28: PHENOM PRO, equipamento semelhante ao utilizado para a execução da análises de MEV.

4.1.2.6 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

Por meio da exposição da amostra a raios-X de baixa energia ($h\nu = 1253,6$ e $1486,6$ eV para as linhas $K\alpha$ do magnésio e do alumínio, respectivamente) e utilização de ultra-alto vácuo, a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) se tornou a forma de caracterização de superfícies mais utilizada. A identificação dos elementos é feita ao mensurar a energia cinética do fotoelétron liberado do átomo da superfície, uma vez que a energia cinética do fóton incidente é conhecida e, assim, permite a obtenção do valor da energia de ligação do elétron, sendo essa a característica do elemento (BRIGGS,1990; O'CONNOR, 1992; WATTS, 2003; NASCENTE, 2005).

A integração da área do pico fotoelétrico, a intensidade, é relativa ao número de átomos na região avaliada, o que a torna uma técnica semi-quantitativa da superfície, e a posição e formato do pico referem-se ao estado químico do elemento (BRIGGS,1990; O'CONNOR, 1992; WATTS, 2003; NASCENTE, 2005).

As análises de XPS foram executadas no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia de Fotoelétrons na Região de Raios X (XPS), do Instituto de Química da UFRJ.

4.1.3 Testes catalíticos:

4.1.3.1 Procedimento pré-reacional

Antes das reações, os catalisadores a serem testados foram secos em mufla a 160 °C, por 30 min., com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4.1.3.2 Procedimento para execução da reação

O procedimento geral para execução das reações consistiu em adicionar 25,2 g de glicerina e uma massa de catalisador correspondente a 2 mmol do metal (teor nominal) em um reator PARR[®] de 100 mL. O reator foi fechado e seu interior foi preenchido com o gás que posteriormente foi liberado. Esse procedimento de purga foi realizado três vezes, em que a pressão atingida era de cerca de 30 bar. Na terceira pressurização, o reator era parcialmente submerso em banho de gelo / etanol / NaCl, para que sua temperatura ficasse próxima a 0 °C, temperatura aproximada escolhida para a pressurização do sistema usando o cilindro de CO₂, com pressão máxima próxima de 60 bar. Em seguida, o reator foi seco e colocado no forno, conforme sistema montado, mostrado na figura 29, onde foi aquecido até 180 °C, sendo a pressão mantida no valor desejado, por meio de alívio da pressão excedente, e sob agitação magnética.



Figura 29: Sistema do reator montado e em uso.

- Seleção das condições reacionais

Em busca da condição reacional a ser aplicada nos experimentos posteriores, foram realizados experimentos iniciais apenas com o óxido de ferro sintetizado. Essa etapa de seleção das condições foi realizada em duas fases, sendo a primeira correspondente à variação da pressão de CO_2 e a segunda à variação do tempo reacional.

- Variação de pressão

O procedimento do teste reacional é semelhante em ambas as fases, sendo que, na primeira, há o uso da pressão como variável: 50, 75, 100, 125 e 150 bar. As reações realizadas nessa fase foram a 180 °C, com duração de 3 horas.

- Variação do tempo

Na segunda fase, o tempo foi usado como variável: 1, 3, 6, 12 e 24 horas. Sendo assim, a temperatura de 180 °C e a pressão de 150 bar, que apresentaram o melhor resultado na primeira fase, foram parâmetros constantes nas reações dessa segunda fase.

- Teste dos catalisadores

Após a determinação da temperatura de 180 °C, pressão de 150 bar e tempo de 12 horas como parâmetros reacionais, os outros quatro óxidos metálicos sintetizados (ZnO, SnO₂, CeO₂, La₂O₃) foram testados. Nessa mesma etapa do estudo, foram realizadas reações em branco, ou seja, na ausência de catalisador, sendo uma delas com a pressão de 150 bar de CO₂ e a outra com 135 bar de N₂.

- Testes com o Óxido de zinco

Com a observação do óxido de zinco como catalisador mais ativo na conversão do glicerol a carbonato de glicerol, o catalisador foi submetido a outros testes, visando à compreensão de seu funcionamento no meio reacional e seu reaproveitamento. Além disso, foi feita a comparação entre o catalisador produzido e o óxido de zinco preparado sem a adição do PVA durante o processo de síntese.

- Teste comparativo com o Óxido de zinco sem PVA

O óxido de zinco, preparado sem a adição do álcool polivinílico durante o processo de preparo, foi testado na reação de conversão de glicerol a carbonato de glicerol para fins de comparação da atividade do catalisador

preparado com e sem a adição do álcool. O material foi submetido à reação, seguindo o mesmo procedimento efetuado com o catalisador preparado e testado previamente, óxido de zinco sintetizado com PVA.

- Teste de reúso

Devido ao fato de o óxido de zinco ter sido o catalisador mais ativo na conversão do glicerol a carbonato do glicerol, esse catalisador foi submetido a testes de reutilização. No primeiro teste realizado, no intervalo entre as reações, o catalisador foi lavado com 30 mL de metanol e seco em mufla a 160 °C, por 30 minutos. No segundo teste realizado, o catalisador foi lavado com 30 mL de metanol e, posteriormente, calcinado a 450 °C, por 60 minutos, sendo novamente seco a 160 °C, antes de ser novamente utilizado. Durante ambos os testes, alíquotas do catalisador foram coletadas e analisadas por termogravimetria para observação da eficiência do procedimento de recuperação do catalisador, no intervalo entre as reações. É importante salientar que, apesar de ocorrer perda do catalisador durante a sua recuperação, após as reações, a proporção de catalisador / glicerol foi mantida.

- Pressurização

Foi realizado um teste catalítico com o óxido de zinco, no qual o catalisador e o glicerol foram adicionados, no reator, nas mesmas proporções dos demais testes. Porém, ao invés de CO₂, o sistema foi pressurizado com N₂, sendo a pressão durante a reação igual a 135 bar.

Em um segundo teste, o óxido de zinco foi adicionado ao reator e mantido em condições semelhantes aos testes anteriores, porém, sem a adição de glicerol. Após 12 horas, o catalisador foi coletado e analisado, visando à observação de mudanças estruturais e na composição do material.

- Reação sequencial

Conforme o procedimento anterior, o catalisador foi submetido, primeiramente, às condições reacionais sem o glicerol e, após 12 horas, o reator foi despressurizado e aberto, quando, então, foi feita a adição do glicerol e o sistema foi novamente preparado para reação, sendo pressurizado apenas com o N₂ (pressão reacional de 135 bar).

- Testes com Carbonato de zinco

O carbonato de zinco (Baker Chemical Co., Lote nº: 91348) foi primeiramente submetido à reação com o glicerol, sendo o sistema pressurizado com N₂ (pressão reacional de 135 bar).

Outro teste realizado submeteu-o as condições reacionais na presença do glicerol e do CO₂.

4.1.3.3 Procedimento após a reação

Após o período reacional, o aquecimento foi cessado e o reator submerso em banho de gelo/ etanol/ NaCl até a temperatura no interior do reator ser inferior a 10 °C. O conteúdo do reator foi retirado e transferido para um funil de vidro com uma membrana de fibra de vidro e filtrado a vácuo. Com o líquido resultante, efetuou-se o preparo da solução e o procedimento de análise descritos a seguir.

Em um balão volumétrico de 5,0 mL pesou-se, aproximadamente, 0,5 g do produto e diluiu-se com metanol até completar o volume do recipiente.

Dessa solução, coletou-se uma alíquota de 100 μL , dispensada em um vial de 1,5 mL, onde foi adicionada 50 μL de uma solução de tetraetilenoglicol (1000 ppm), padrão interno, e, posteriormente, adicionou-se metanol até o volume de 1 mL de solução.

As soluções foram analisadas por meio de injeção em cromatógrafo a gás, modelo 7890 da Agilent, acoplado a um espectrômetro de triplo eixo, modelo 5975 Network da Agilent, com ionização por impacto de elétrons a 70 eV no modo SIM, com monitoramento seletivo dos íons com as seguintes razões massa carga: 44; 87; 117.

As condições de análise utilizadas foram: coluna capilar 60 m x 250 μm HP-5, fase estacionária apolar com 0,25 μm de metil-silicone, hélio como gás de arraste e uma razão de divisão de 10:1. A temperatura do injetor foi de 250 $^{\circ}\text{C}$, da interface do detector foi de 150 $^{\circ}\text{C}$ e a da fonte de 230 $^{\circ}\text{C}$. A programação da temperatura da coluna foi 70 - 230 $^{\circ}\text{C}$, em uma taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, permanecendo na temperatura inicial por 2 min, com a análise iniciada após 13,70 minutos. Por análise cromatográfica, foram injetadas alíquotas de 1 μL . Cada amostra foi analisada três vezes.

Uma vez analisada a amostra, o valor médio da razão, área do pico do carbonato de glicerina / área do pico de tetraetilenoglicol, era obtido para as três análises executadas de cada amostra.

4.2 Conversão de epóxidos

4.2.1 Preparo das zeólitas

As zeólitas foram preparadas a partir de uma NaY comercial, CBV 100 lote: 100031100311, obtida da Zeolyst. Foram realizadas duas etapas consecutivas de modificação das zeólitas: troca iônica e impregnação de halogenetos metálicos.

4.2.1.1 Troca Iônica:

A troca iônica consistiu em adicionar, em um bécker de 2 litros, 30 g da zeólita NaY à massa de sal metálico (correspondente a 0,7 mol do metal) e 700 mL de água deionizada. A tabela 3 apresenta os sais metálicos usados no preparo das zeólitas trocadas.

Tabela 3: Zeólitas preparadas por troca iônica e os seus sais de partida.

Sal metálico	Massa de sal (g)	Zeólita preparada
K(NO ₃)	70,77	KY
Li(NO ₃)	48,26	LiY
Zn(NO ₃) ₂	132,7	ZnY
Ca(NO ₃) ₂	114,86	CaY

A suspensão foi submetida à agitação por 24 horas a 60 °C. Posteriormente, o material foi filtrado a vácuo e lavado com água deionizada (5

vezes de 700 mL). Por fim, o material foi levado à mufla e aquecido a 150 °C, por 20 horas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As zeólitas trocadas foram utilizadas como material de partida na etapa de impregnação dos halogenetos metálicos.

4.2.1.2 Impregnação úmida de halogenetos metálicos:

Em um bécker de 500 mL, foram inseridos a zeólita trocada (10 g), o halogeneto metálico (15,852 mmol ou 10 mol%) e a água deionizada (200 mL). Os sais utilizados e os catalisadores preparados são mostrados na tabela 4.

Tabela 4: Zeólitas impregnadas com sais metálicos.

Halogeneto metálico	Massa (g)	Zeólita de partida	Catalisador preparado
NaCl	0,459	NaY	NaCl/NaY
NaBr	0,808	NaY	NaBr/NaY
NaI	1,177	NaY	NaI/NaY
KBr	0,934	KY	KBr/KY
KI	1,304	KY	KI/KY
LiBr	0,683	LiY	LiBr/LiY
Lil	1,051	LiY	Lil/LiY
ZnBr ₂	1,768	ZnY	ZnBr ₂ /ZnY
ZnI ₂	2,507	ZnY	ZnI ₂ /ZnY
CaBr ₂	1,570	CaY	CaBr ₂ /CaY
CaI ₂	2,308	CaY	CaI ₂ /CaY

A suspensão foi agitada por 24 horas, a 60 °C. Posteriormente, o material foi colocado em rotaevaporador, onde foi seco pela evaporação da água. O pó foi, então, colocado na mufla a 150 °C, por 20 horas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, para remover os traços de água ainda presentes.

4.2.2 Testes Catalíticos:

Os testes catalíticos de conversão de epóxido a carbonato cíclico foram executados no *Green Chemistry Centre of Excellence* – Universidade de York, Reino Unido.

Os catalisadores foram testados, seguindo a proporção de 0,91 mL do epóxido para uma quantidade de zeólitas equivalente a 5 mol% do metal impregnado. Nessa fase, todas as zeólitas produzidas foram testadas na conversão de epóxido de estireno ao carbonato correspondente. As reações foram executadas por um período de 24 horas, com pressões de dióxido de carbono variando de 1 a 50 bar e temperatura variando de ambiente a 50 °C. Os sistemas reacionais empregados nessa fase do trabalho são mostrados nas figuras 30 e 31.



Figura 30: Sistema reacional empregado nas reações de conversão de epóxido a 1 bar e temperatura ambiente.



Figura 31: Sistema reacional empregado nas reações de conversão de epóxido a pressões superiores a 1 bar.

Previamente às reações, os catalisadores testados foram secos na mufla a 120 °C, por 15 horas (“overnight”). Tal procedimento também foi seguido para os testes realizados apenas com os halogenetos metálicos.

Ao final das reações o meio reacional foi diluído em 15 mL de diclorometano e centrifugado a 3500 rpm por 10 min, por duas vezes. Posteriormente, a fração líquida foi filtrada em CELITE[®] 545, levada ao rotaevaporador e, consecutivamente, acoplada à bomba de alto vácuo para retirada total do solvente. Nessa fase, uma alíquota dos produtos foi analisada em um cromatógrafo a gás com detecção de TCD.

As condições de análise utilizadas foram: coluna capilar 30 m x 0,25 mm HP INNOWAX, fase estacionária polar com 0,25 µm de polietilenoglicol. A programação da temperatura da coluna foi de 60 °C, por 2 min, seguidos de aquecimento a uma taxa de 12 °C/min até a temperatura final de 220 °C, na qual permanecia por 10 min. Foram injetadas alíquotas de 1 µL.

As reações que apresentaram produção de carbonato de estireno foram encaminhadas para análise de RMN de ¹H, para quantificação da conversão, calculada por meio da razão dos picos do RMN de ¹H de referência do carbonato de estireno / óxido de estireno, multiplicada por 100.

A partir dos resultados obtidos, foram selecionados quatro catalisadores (NaI/NaY, KI/KY, CaBr₂/CaY e ZnI₂/ZnY) para testes em condição mais severa: 100 °C e 50 bar. Os halogenetos metálicos impregnados nessas zeólitas também foram testados isoladamente. A partir dessa fase, todos os produtos reacionais foram analisados apenas por RMN de ¹H, após serem isolados do

catalisador por lavagem com diclorometano, centrifugação, filtragem em CELITE[®] 545 e secagem a pressão reduzida.

Utilizando a temperatura de 100 °C e pressão de 50 bar, foram obtidas altas conversões e, em seguida, foram executados testes com diferentes tempos reacionais para os catalisadores, que apresentaram conversão ao carbonato de estireno sem aparente formação de polímero.

O catalisador KI/KY foi selecionado para seguir o trabalho por apresentar uma maior atividade catalítica quando comparado à utilização do halogeneto metálico precursor. Para tal, foi realizado um teste com uma mistura física do halogeneto metálico e a zeólita KY, na temperatura de 100 °C, pressão de 50 bar e tempo de 6 horas.

Foram realizados testes de reuso do catalisador KI/KY nas condições de temperatura de 100 °C, pressão de 50 bar e duração de 6 horas.

Capítulo 5

Resultados

5.1 Conversão de poliálcoois

5.1.1 Síntese dos óxidos metálicos

O procedimento de síntese dos óxidos metálicos foi baseado no descrito por Fernandes *et al.* (2009a, 2009b e 2011).

Devido às diferenças dos tamanhos de partículas obtidas e por falta de informações relatadas nos artigos escritos por Fernandes e colaboradores, tais como o valor da proporção do íon metálico por unidade monomérica e a taxa de aquecimento utilizada na calcinação, neste trabalho foram feitas alterações no procedimento de síntese utilizado.

As modificações realizadas foram:

- Atribuição da proporção íon metálico: unidade monomérica como sendo 1:3. Tal valor foi atribuído devido ao excesso do álcool causar uma maior separação dos íons metálicos, favorecendo a formação de partículas menores. Outra proporção, 1:10, foi inicialmente testada; mas, devido ao grande volume de solução e à quantidade de matéria orgânica a sofrer combustão, posteriormente, essa proporção não pôde ser executada;

- Aumento do tempo de agitação da mistura das soluções aquosas dos sais metálicos e do álcool polivinílico de 2 para 3 horas. Tal medida foi tomada para possibilitar um maior tempo de contato entre os íons metálicos e as unidades monoméricas, visando a uma maior separação dos íons metálicos;

- Estabelecimento da taxa de aquecimento na calcinação de 1 °C/min. Esse valor foi utilizado para evitar a sinterização e crescimento das partículas na etapa de calcinação;

- Temperatura de calcinação de 450 °C. Essa medida foi tomada, visando à queima total da matéria orgânica para evitar a formação de aglomerados.

5.1.2 Caracterização dos óxidos metálicos

5.1.2.1 Análise termogravimétrica (TGA):

Como forma de confirmação do método de síntese, no que diz respeito às temperaturas de queima e de calcinação implementadas, foi realizada uma análise termogravimétrica, a fim de se obter informações sobre a faixa de temperatura de decomposição do álcool polivinílico (Figura 32) e dos sais utilizados (Figura 33).

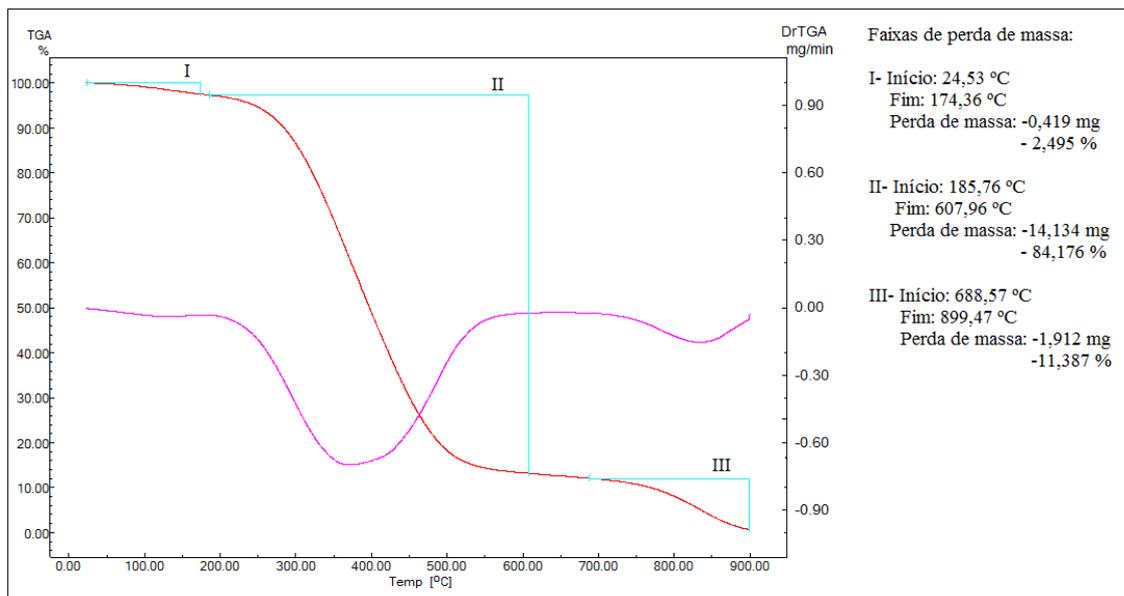


Figura 32: Curva termogravimétrica do álcool polivinílico.

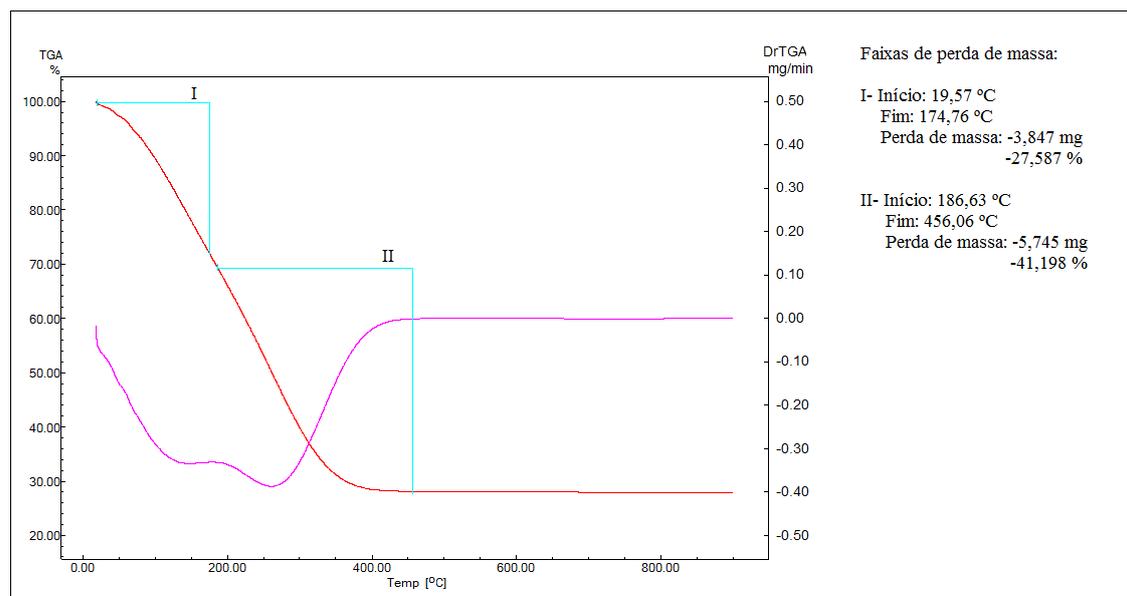


Figura 33: Curva termogravimétrica do nitrato de zinco.

A faixa de decomposição do nitrato de zinco, demonstrado na figura 33, termina próximo da temperatura de 456 °C, com uma perda aproximada de 69% da massa. Para os demais sais utilizados para síntese dos óxidos, as temperaturas finais de perda de massa são mostradas na tabela 5.

Tabela 5: Temperaturas finais de perda de massa e percentual de massa perdida, obtidas para os sais de partida na análise de TGA.

Sal de partida	Temperatura (°C)	Massa perdida (%)
Nitrato de prata	535	35,6
Nitrato de ferro	221	70,1
Cloreto de estanho	464	49,0
Nitrato de lantânio	535	51,3
Nitrato de cério	483	57,7

A faixa de maior perda de massa do álcool polivinílico, cerca de 87%, encontra-se entre 185 °C e 608 °C. No caso do PVA, a perda de massa se deve à combustão do composto orgânico e liberação de dióxido de carbono e água na forma de vapor. Para os sais, a perda de massa se atribui, primeiramente, à perda de água e, posteriormente, à decomposição dos ânions na forma de vapor de ácido (HNO_3 e, no caso do cloreto de estanho, ocorre a liberação de vapor de HCl) e formação dos óxidos.

Conforme dito anteriormente, a temperatura desejada para a calcinação é de 450 °C, consideravelmente menor que a faixa observada para a combustão do PVA e da maioria dos sais de partida. Porém, a análise de TGA serve como perfil qualitativo, não podendo ser tomada como fixa, uma vez que depende das condições de análise, como, por exemplo, a atmosfera que se realiza o aquecimento e o uso de patamares (isotermas) durante o aquecimento.

Com a continuidade da síntese dos óxidos, foram coletadas amostras dos precursores dos óxidos metálicos e, respectivamente, analisados por TGA. Os valores de temperatura final de perda de massa dos precursores dos óxidos metálicos estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6: Temperaturas finais de perda de massa e percentual de massa perdida, obtidas para os precursores dos óxidos metálicos na análise de TGA.

Precursores dos óxidos metálicos	Temperatura (°C)	Massa Perdida (%)
Precursor do óxido de prata	500	15,5
Precursor do óxido de zinco	698	45,3
Precursor do óxido de ferro	233	1
Precursor do óxido de estanho	756	53,7
Precursor do óxido de lantânio	698	23,3
Precursor do óxido de cério	414	1,4

A partir das perdas de massas dos precursores, notou-se que as condições utilizadas para a combustão foram suficientes para queimar quase toda a parte orgânica, nos casos dos metais ferro e cério.

Para continuidade do processo de síntese todos os precursores dos óxidos foram levados à mufla e calcinados a 450 °C, dando origem aos óxidos metálicos. Os resultados das análises termogravimétricas desse material são expostos na tabela 7.

Tabela 7: Temperaturas finais de perda de massa e percentual de massa perdida, obtidas para os óxidos metálicos na análise de TGA.

Óxidos metálicos	Temperatura (°C)	Massa Perdida (%)
Óxido de prata	900	0,14
Óxido de zinco	900	1,3
Óxido de ferro	900	0,5
Óxido de estanho	900	0,7
Óxido de lantânio	900	11,3
Óxido de cério	900	1,3

Os resultados da análise termogravimétrica dos óxidos metálicos sintetizados demonstraram que as condições de calcinação empregadas, aparentemente, foram suficientes para decompor toda a matéria orgânica e formar os óxidos metálicos, uma vez que são as espécies mais estáveis termodinamicamente dos metais nessas condições de temperatura e pressão. Os valores de perda encontrados podem ser atribuídos à água adsorvida nos óxidos. O único resultado discrepante foi referente ao óxido de lantânio que, em sua curva termogravimétrica (Figura 34), apresentou uma perda de massa de 11,3 % na faixa de temperatura de 650 a 900 °C. Essa variação não pode ser atribuída à perda de água. No entanto, pode ser referente à decomposição de composto intermediário à formação do óxido de lantânio, o oxicarbonato de lantânio ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$).

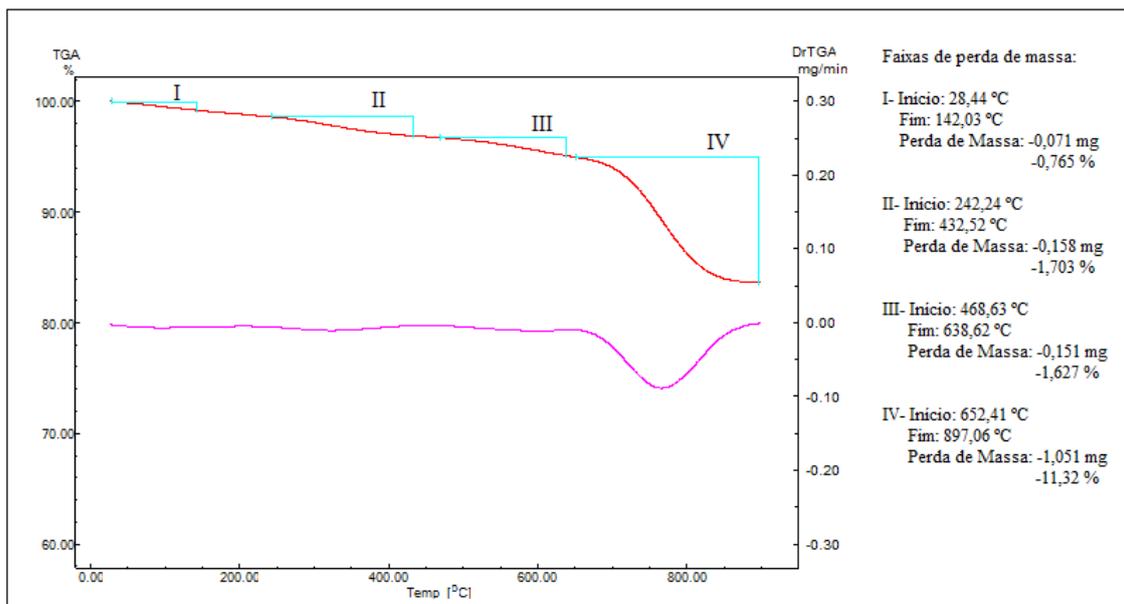


Figura 34: Curva termogravimétrica do óxido de lantânio.

A fim de obter o óxido de lantânio, o intermediário gerado na calcinação a 450 °C foi novamente levado à mufla, sendo submetido à calcinação a 850 °C, com a taxa de aquecimento de 1 °C/min. Assim, a análise termogravimétrica realizada posteriormente não demonstrou perdas de massa para o material obtido após a segunda calcinação.

As demais curvas termogravimétricas referentes aos outros óxidos metálicos sintetizados pelo método de sol-gel estão no APÊNDICE A.

5.1.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR):

As análises de FTIR foram realizadas para confirmar a obtenção dos óxidos metálicos.

Nos espectros de FTIR dos materiais sintetizados neste estudo, o aparecimento de bandas de carbonato ($1450 - 1550 \text{ cm}^{-1}$), nitrato (1380 cm^{-1}) e de água adsorvida na superfície ($3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ e $1600 - 1630 \text{ cm}^{-1}$) são esperados (JIU, 2002). A ocorrência de bandas referentes a carbonato é comum nos espectros de FTIR de óxidos metálicos sintetizados por combustão na presença de materiais orgânicos (PATIL, 2007).

O espectro do óxido de ferro sintetizado (Figura 35) confirmou a obtenção do material desejado por meio das bandas em 532 cm^{-1} e 451 cm^{-1} , referentes aos estiramentos da ligação Fe-O assimétrico e simétrico, respectivamente (FERNANDES, 2009).

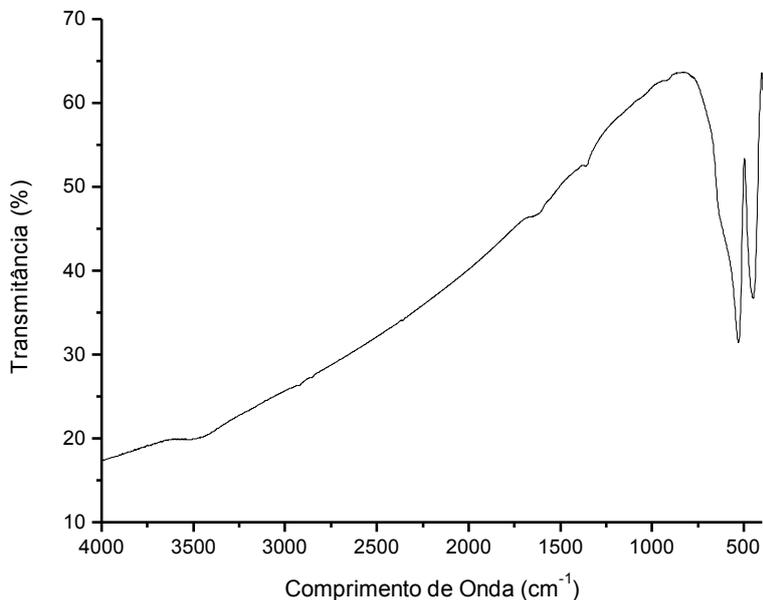


Figura 35: Espectro de FTIR obtido para o óxido de ferro sintetizado.

A análise do espectro do óxido de zinco sintetizado (Figura 36) também confirmou a obtenção do composto de interesse, uma vez que apresenta uma banda bastante acentuada de 400 a 600 cm^{-1} , com o seu máximo em 447 cm^{-1} . A banda em questão refere-se ao estiramento da ligação Zn-O (FERNANDES, 2009).

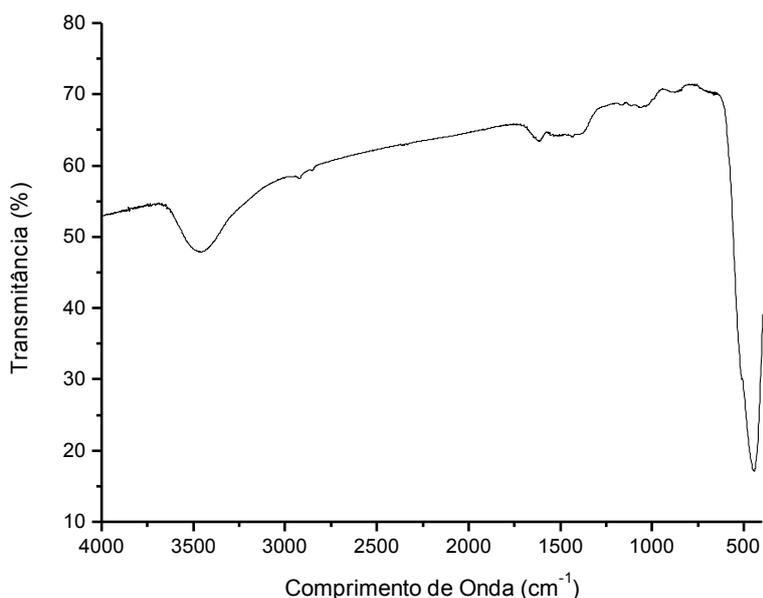


Figura 36: Espectro de FTIR obtido para o óxido de zinco sintetizado.

Assim como os óxidos de ferro e zinco, as análises dos espectros de FTIR dos óxidos de estanho, lantânio e cério permitiram a confirmação da obtenção dos óxidos. A confirmação do óxido de estanho foi possível devido à presença das bandas em 619 e 487 cm^{-1} , referentes ao estiramento da ligação Sn-O (AYESHAMARIAM, 2014). Quanto aos óxidos de lantânio e cério, a literatura relata a presença de séries de picos abaixo de 900 cm^{-1} , como observado nos espectros obtidos (KARTHIKEYAN, 2015; CHAUDHARY, 2015). A presença de bandas de elevadas intensidades referentes a hidroxila (3500

cm^{-1}), carbonato (1505 e 1454 cm^{-1}) e nitrato (1365 cm^{-1}), no espectro do óxido de lantânio, impedem a confirmação da obtenção do material desejado.

A análise do espectro do óxido de prata sintetizado (Figura 37) mostrou evidências da formação de partículas de Ag^0 e não evidenciou a formação do composto óxido desejado. O espectro de óxido de prata apresenta uma pequena banda referente ao estiramento Ag-O em 509 cm^{-1} . No entanto, no espectro de partículas de Ag^0 , não há presença de bandas características (RAHMAN, 2013).

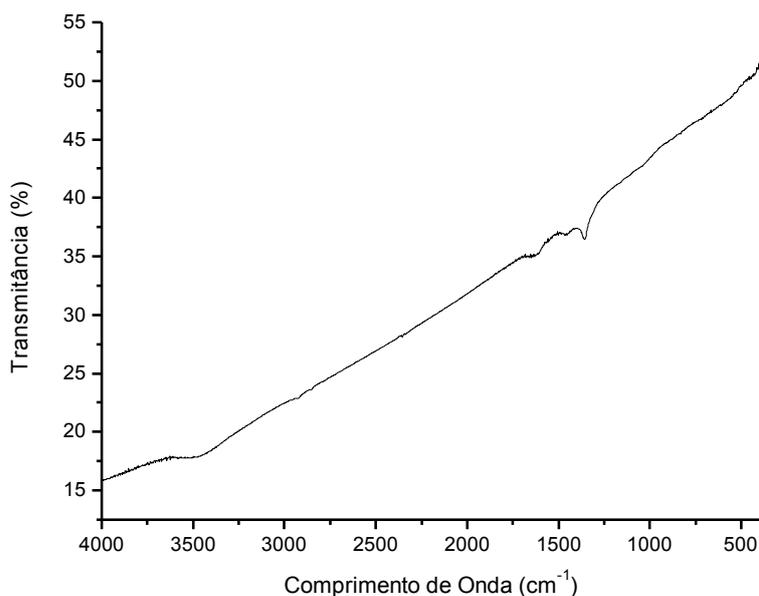


Figura 37: Espectro de FTIR obtido para o óxido de prata sintetizado.

Segundo dados da literatura, a temperatura de decomposição do nitrato de prata seria a partir de $440 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto a decomposição do óxido de prata II tem início a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e o óxido de prata I, composto de interesse, começa a se

decompor a partir de 200 °C, sendo mais acentuada entre 250 e 300 °C. Dessa forma, podemos supor que houve decomposição do óxido de prata na temperatura de calcinação empregada (450 °C) e formação de Ag^0 (PATNAIK, 2002). Devido à necessidade de temperaturas superiores a 200 °C para a completa combustão da parte orgânica utilizada no processo de síntese, o método empregado mostrou-se inadequado para o preparo de Ag_2O .

5.1.2.3 Difração de Raios-X (DRX):

A análise de DRX demonstrou que os compostos obtidos apresentavam cristalinidade definida e foram comparados com difratogramas da base ICSD para identificação do composto e da estrutura cristalina.

O difratograma do óxido de prata produzido (Figura 38) foi comparado com a ficha de número 00-001-1164 da base ICSD, referente à partícula de prata metálica de sistema cristalino cúbico. Tal resultado confirma os dados obtidos por FTIR, de modo que o material produzido foi, de fato, partículas de Ag^0 .

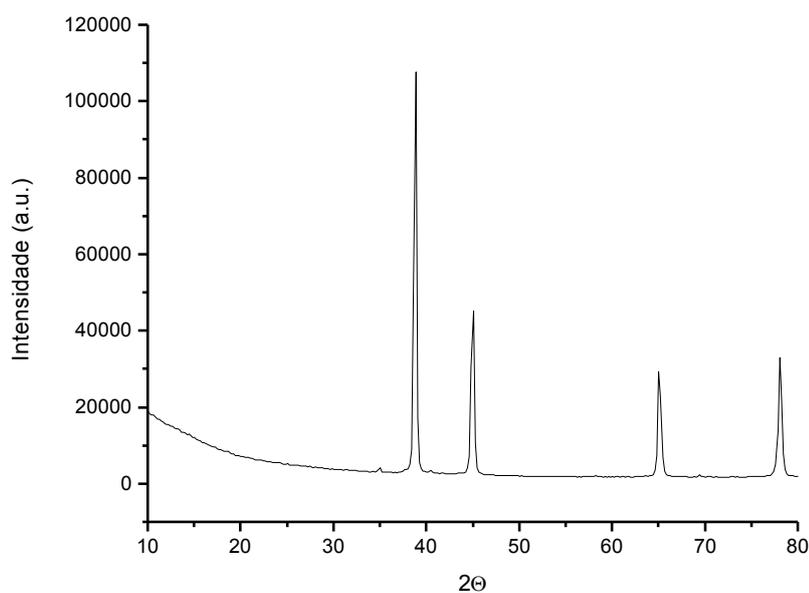


Figura 38: Difratograma obtido para o óxido de prata sintetizado, correspondente a Ag^0 na base de ICSD.

O difratograma referente ao óxido de lantânio produzido por comparação à base ICSD indicou a obtenção de oxicarbonato de lantânio (Figura 39). A identificação de formação desse composto é indicativa de que a temperatura utilizada na calcinação do material não foi elevada o bastante para a combustão da parte orgânica utilizada no processo de síntese.

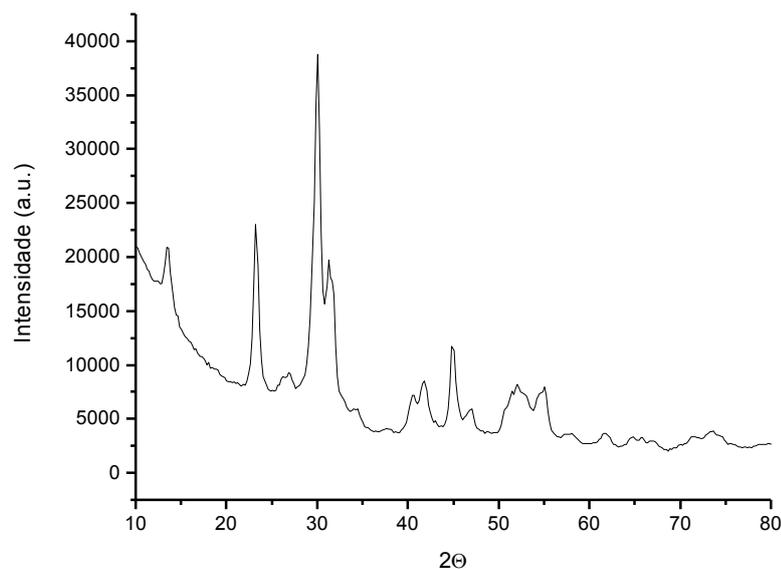


Figura 39: Difratograma do óxido de lantânio sintetizado, identificado como $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ de sistema cristalino tetragonal, de acordo com a ficha de número: 00-023-0320, da base ICSD.

Essa conclusão está de acordo com a análise termogravimétrica feita no óxido de lantânio sintetizado (Figura 34), em que há perda de massa na faixa de temperatura de 650 a 900 °C, referente à perda de CO_2 e então formação do La_2O_3 , conforme informado na literatura (GHIASI, 2015). Após a segunda calcinação, executada a 850 °C, o oxicarbonato de lantânio foi decomposto, formando o óxido de lantânio. A confirmação da obtenção do óxido de lantânio foi feita pela comparação do difratograma, figura 40, à base ICSD e identificação da ficha de nº 00-040-1279, referente ao óxido de Lantânio de sistema cristalino hexagonal.

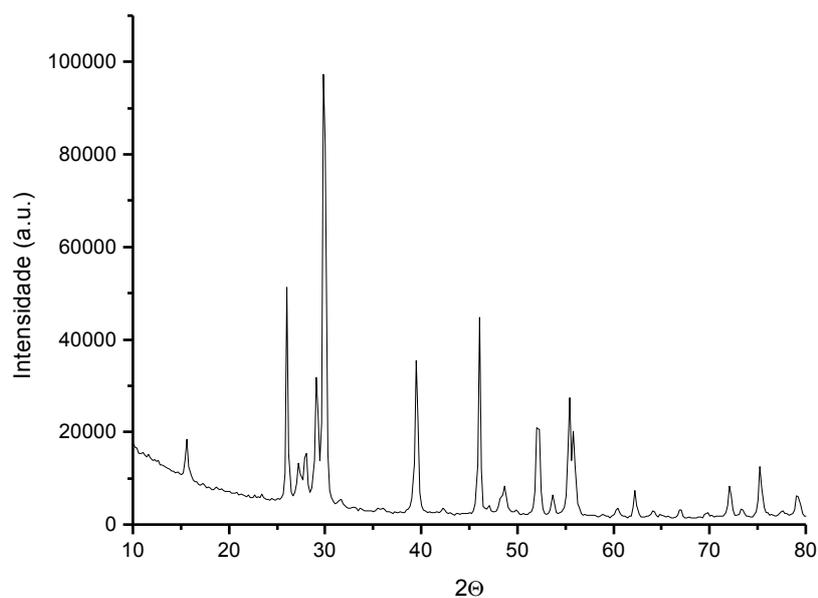


Figura 40: Difratograma do óxido de lantânio sintetizado após calcinação a 850 °C, identificado como La_2O_3 de sistema cristalino hexagonal, de acordo com a ficha de número: 00-040-1279, da base ICSD.

As análises dos difratogramas dos demais óxidos (Figuras 41 a 44) possibilitaram a confirmação dos óxidos metálicos e de seus sistemas cristalinos. Por meio da equação de Scherrer, aplicada às informações obtidas dos picos com maior intensidade no difratograma de cada material, foram determinados os tamanhos médios dos cristais dos óxidos sintetizados (Tabela 8).

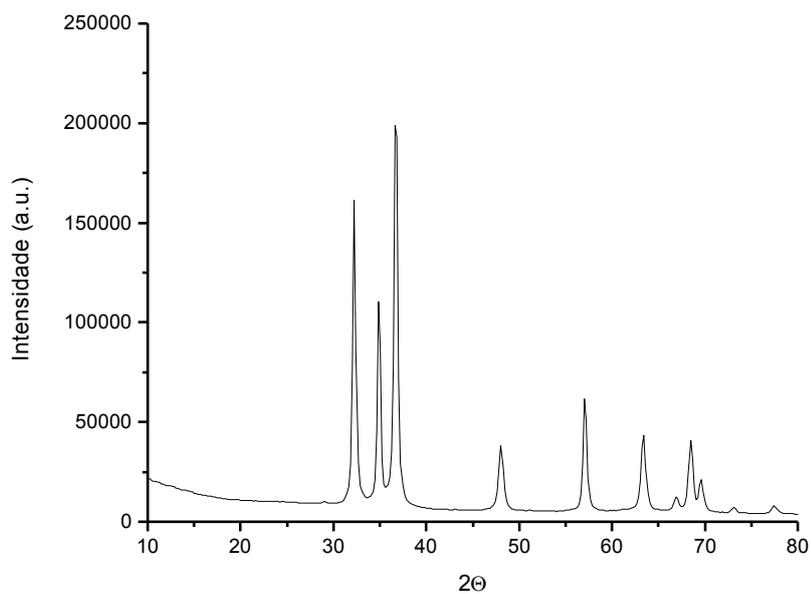


Figura 41: Difractograma do óxido de zinco sintetizado, identificado com a ficha de número 00-001-1136 da base ICSD, referente ao ZnO de sistema cristalino hexagonal.

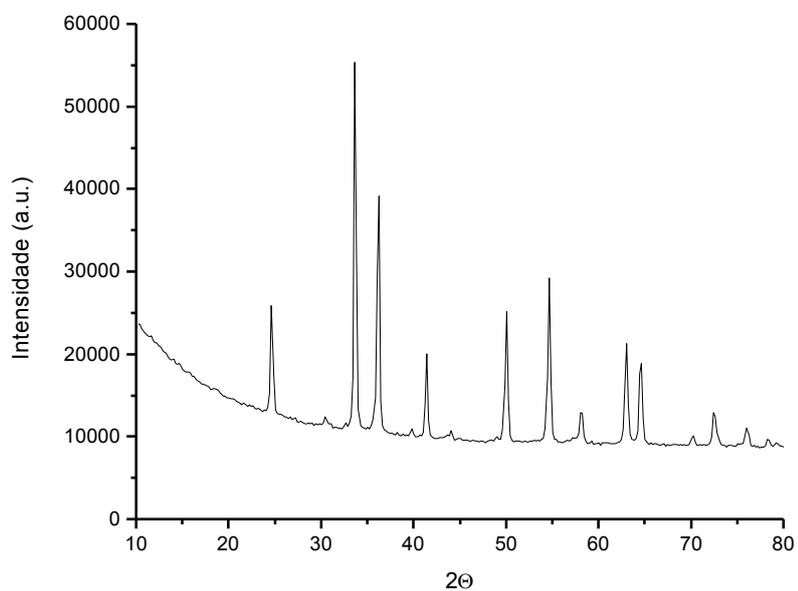


Figura 42: Difractograma do óxido de ferro sintetizado, identificado com a ficha de número 00-001-1053 da base ICSD, referente ao Fe₂O₃ de sistema cristalino trigonal.

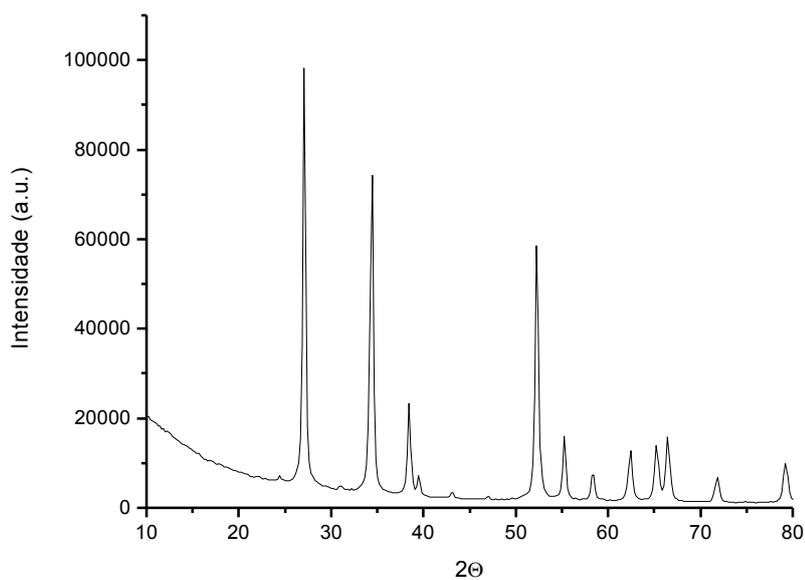


Figura 43: Difratoograma do óxido de estanho sintetizado, identificado com a ficha de número 00-021-1250 da base ICSD, referente ao SnO_2 de sistema cristalino tetragonal.

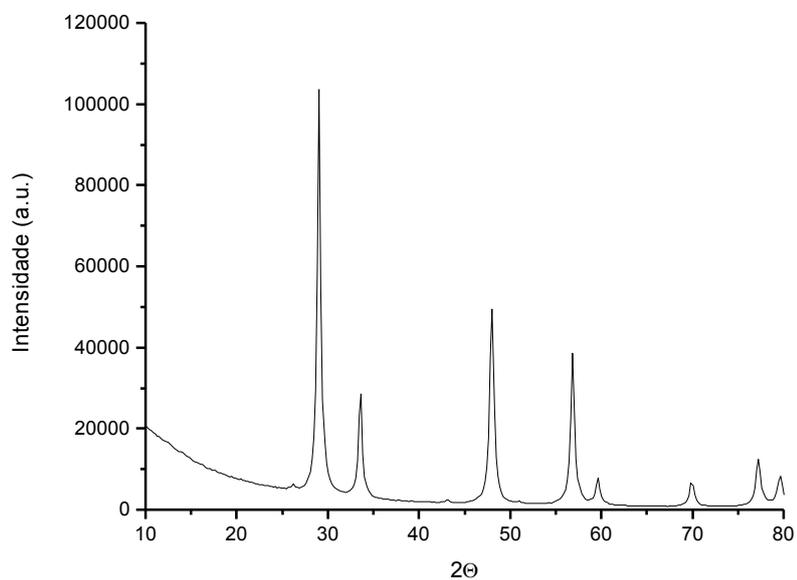


Figura 44: Difratoograma do óxido de cério sintetizado, identificado com a ficha de número 01-081-0792 da base ICSD, referente ao CeO_2 de sistema cristalino cúbico.

Tabela 8: Tamanho dos cristais dos óxidos sintetizados.

Material sintetizado	Largura (nm)
Óxido de prata	43
Óxido de zinco	22
Óxido de ferro	32
Óxido de estanho	31
Óxido de cério	22
Óxido de lantânio	9

Os resultados obtidos com a aplicação da Equação de Scherrer na análise dos difratogramas indica que o método de síntese aplicado na formação dos óxidos foi capaz de produzir partículas com cristais em escala nanométrica.

5.1.3 Testes catalíticos

Foram realizados testes preliminares em busca de melhores condições para execução das reações de conversão de poliálcoois a carbonatos cíclicos. O óxido de ferro foi o material escolhido para realização dos testes preliminares, devido a sua comprovada atividade catalítica em testes reportados em estudo anterior (OZORIO, 2013).

A temperatura foi mantida em 180 °C para todas as reações executadas. Assim, como forma de maximizar a produção do carbonato de glicerina, optou-se por variar a pressão e o tempo reacional. A quantidade de catalisador não

foi alterada por ter apresentado resultados satisfatórios em estudos anteriores (OZORIO, 2015).

A primeira fase dos testes reacionais foi feita mediante a execução de reações por períodos de 3 horas, com diferentes pressões reacionais. O rendimento percentual do carbonato de glicerol em relação à glicerina foi o resultado gerado, tendo sido utilizado o tetraetilenoglicol como padrão interno na análise cromatográfica (figura 45). No cromatograma apresentado, o pico em 14,3 minutos refere-se ao carbonato de glicerol e o pico em 16,8 minutos ao tetraetilenoglicol (PI).

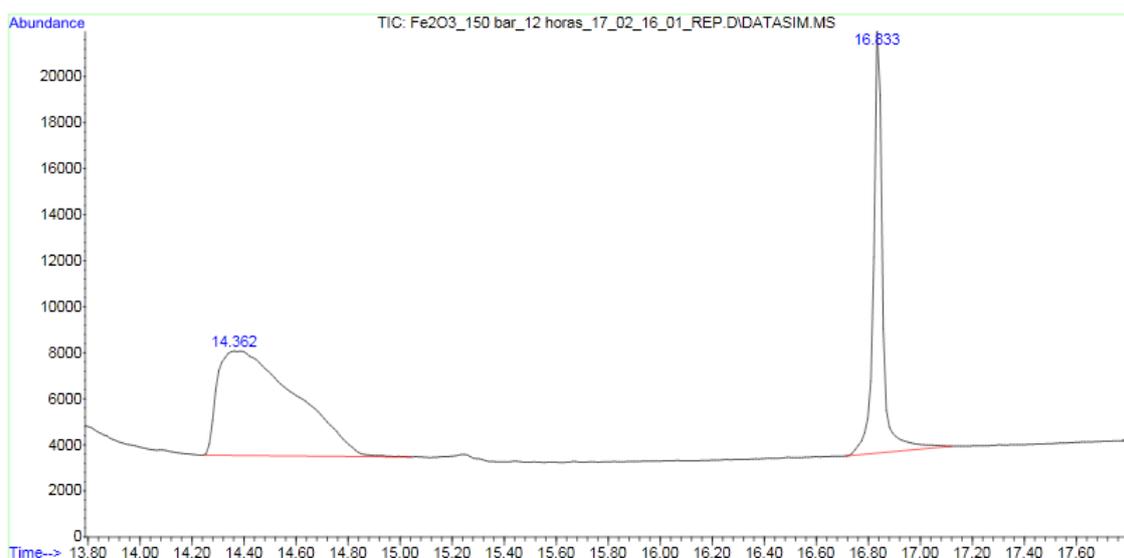


Figura 45: Cromatograma da reação de glicerol e CO₂ a 180°C e 150 bar, por 12 horas, na presença do catalisador Fe₂O₃.

A partir dos resultados obtidos, foi possível constatar que, conforme o esperado, quanto maior a pressão empregada no sistema maior a quantidade de carbonato de glicerol produzido (Figura 46).

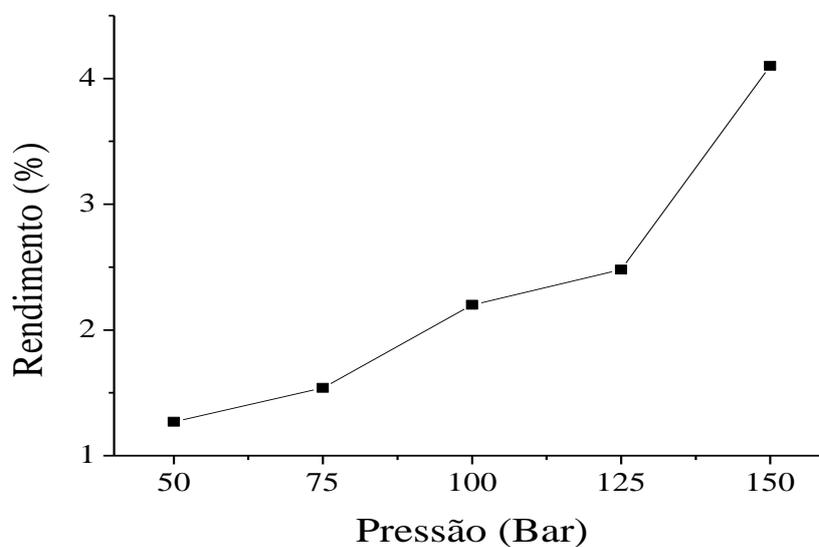


Figura 46: Resultado dos testes catalíticos utilizando óxido de ferro em diferentes pressões reacionais.

Devido ao maior rendimento obtido em teste realizado a 150 bar e à impossibilidade de se trabalhar com reações a pressões superiores, essa condição foi selecionada para ser mantida para os demais testes.

Uma vez selecionada a pressão, a próxima etapa dos testes foi a seleção do melhor tempo reacional. Nessa fase, foram executadas reações com valores fixos de nº de mols de catalisador, pressão e temperatura, variando-se o tempo em 1, 3, 6, 12 e 24 horas. Os resultados são apresentados na figura 47.

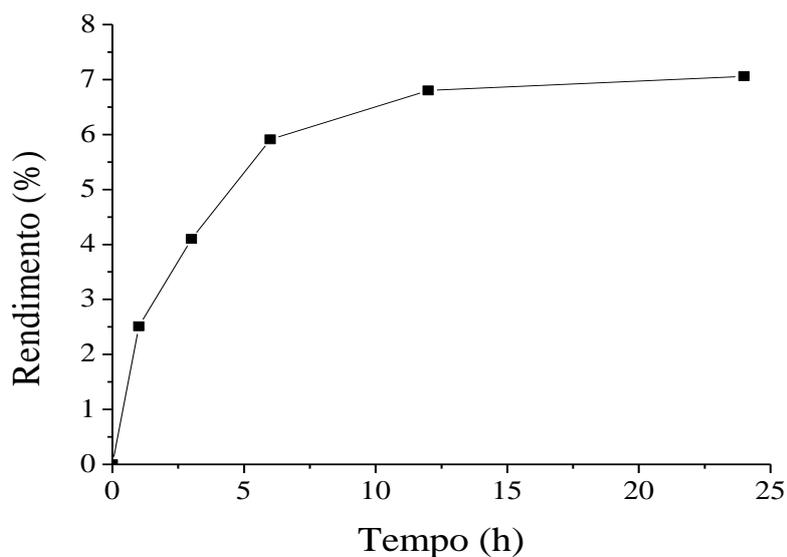


Figura 47: Resultado dos testes catalíticos utilizando óxido de ferro em diferentes tempos reacionais.

A curva obtida no estudo de variação de tempo apresenta uma estabilização após 12 horas, indicando que a reação se aproxima do equilíbrio. Não há aumento significativo na produção de carbonato de glicerol após 12 horas, mostrando não ser necessário o uso de maior tempo de reação. Dessa forma, as condições reacionais que foram empregadas nas reações com os demais óxidos produzidos foram: temperatura de 180 °C, pressão de 150 bar e tempo de 12 horas.

- Teste dos catalisadores

Definidas as condições reacionais, os demais catalisadores preparados foram testados na conversão de glicerol a carbonato de glicerol. Os rendimentos obtidos são apresentados na figura 48.

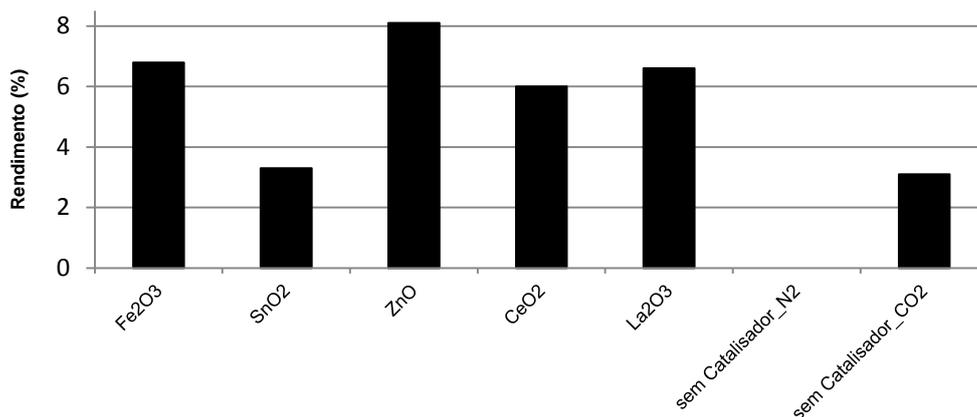


Figura 48: Resultado dos testes catalíticos realizados com e sem os óxidos preparados (T=180 °C, t= 12 h e P= 150 bar).

Foi observada a formação de carbonato de glicerol na reação feita sem a presença de catalisador, em que o glicerol foi pressurizado com CO₂, tendo apresentado um rendimento de 3,1 %. Valor próximo aos 3,3 % obtido utilizando-se o SnO₂, podendo-se afirmar que, nessa reação, esse catalisador apresenta uma baixa atividade. Com o uso do Fe₂O₃ e do La₂O₃ os rendimentos foram semelhantes e próximos a 7 %, acima dos 6 % encontrado para o CeO₂.

Como o óxido de zinco apresentou o rendimento de carbonato de glicerol mais elevado, esse catalisador foi escolhido para seguir os testes, buscando uma melhor compreensão quanto ao comportamento do catalisador.

- Testes com o Óxido de zinco

Após o primeiro teste catalítico, o catalisador foi separado da parte líquida e uma fração do líquido foi analisada por ICP. Como resultado, foram encontrados 3,7 µg de zinco por grama de amostra. Esse valor não é muito significativo quando comparado ao encontrado na glicerina P.A. antes do uso, 0,6 µg de zinco por grama de glicerina. Esse resultado é indicativo de que o óxido de zinco não está sofrendo lixiviação na fase líquida e que o catalisador é heterogêneo.

- Teste comparativo com o Óxido de Zinco sem PVA

O ZnO preparado sem a presença de PVA foi submetido ao teste catalítico, nas mesmas condições reacionais, e o rendimento obtido foi de 5,3 %. Embora superior ao rendimento do branco (sem catalisador_CO2), o ZnO sem PVA apresentou uma atividade catalítica inferior ao ZnO preparado na presença do PVA. Essa diferença pode estar relacionada às propriedades texturais dos materiais.

O ZnO sem PVA possui uma área superficial de 0,9 m²/g, enquanto o catalisador preparado na presença de PVA apresentou uma área superficial significativamente maior, 14 m²/g. As isotermas de fisissorção para ambos os materiais do tipo IV, demonstrando a obtenção de materiais mesoporosos (Figura 49).

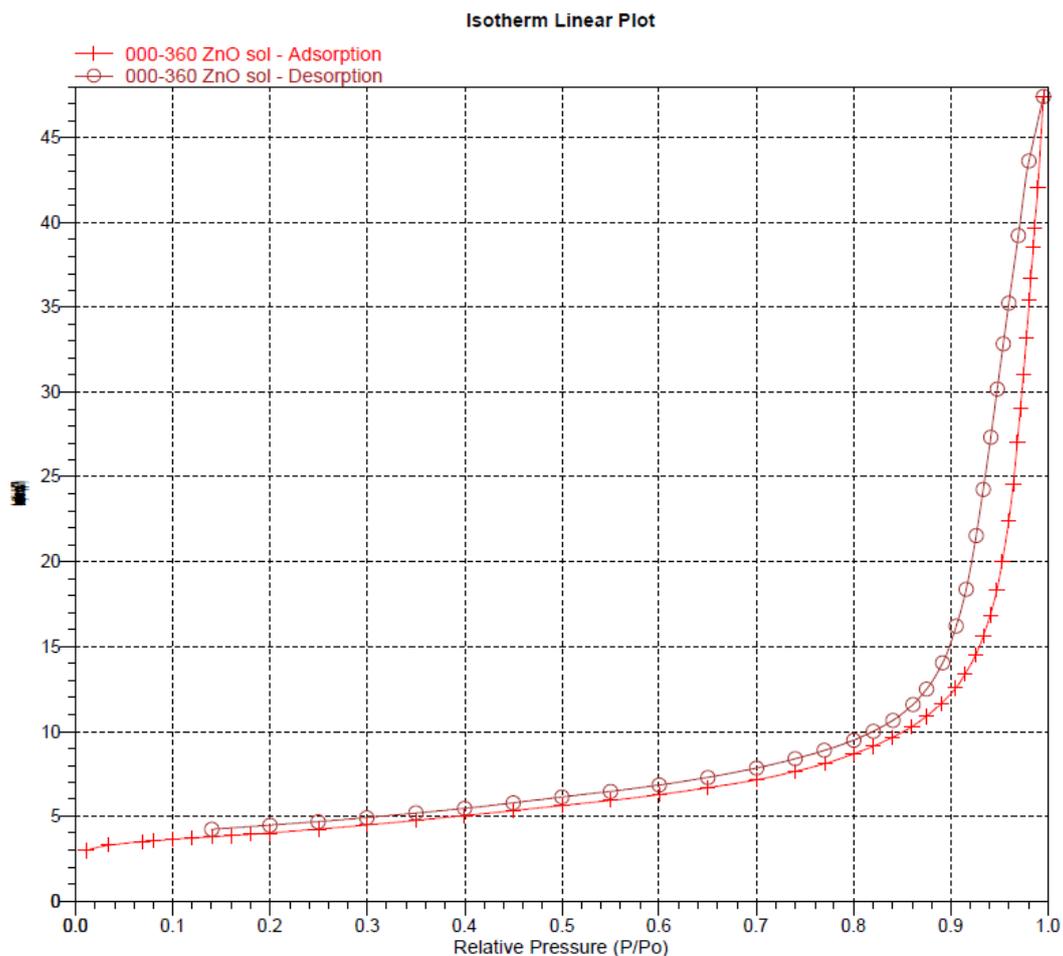


Figura 49: Isotherma de fisissorção de N_2 , do tipo IV, obtida para o óxido de zinco preparado com PVA.

A maior área superficial do ZnO pode implicar uma maior quantidade de sítios ativos superficiais, explicando a maior atividade catalítica desse material quando comparado ao sintetizado sem o álcool.

Análises de MEV foram feitas em ambas amostras e os resultados são expostos na figura 50.

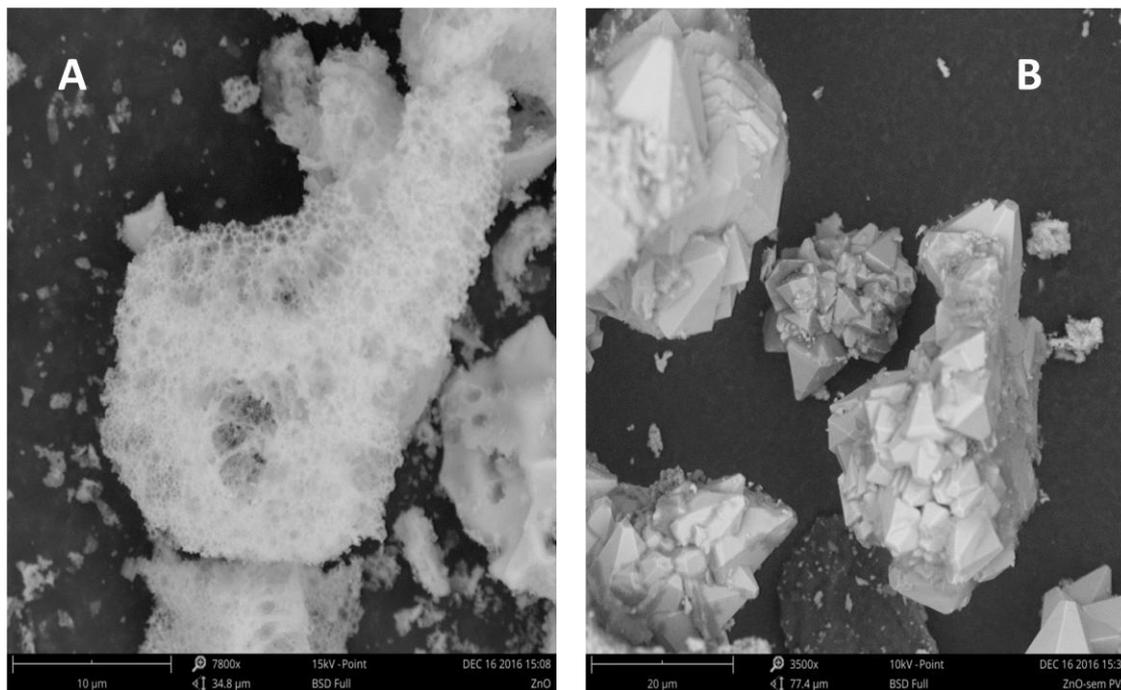


Figura 50: Imagens de MEV: A) ZnO preparado com PVA, B) ZnO preparado sem PVA.

Quando sintetizado na presença de PVA, o óxido de zinco apresenta uma estrutura mais porosa, semelhante a uma esponja, possivelmente devido ao fato de que o PVA, durante o processo de síntese, posicionou-se entre os cristais de ZnO formados. Após a queima da fase orgânica, formaram-se espaços vazios nos lugares onde se encontravam o polímero, impedindo o crescimento do cristal de forma mais ordenada. Na ausência do PVA, os cristais de ZnO se aglomeram mais, levando a uma partícula mais compactada, de menor área superficial quando comparado ao sintetizado com PVA.

As partículas do material produzido com PVA não apresentaram um tamanho referente a uma nanopartícula e uma distribuição uniforme de tamanho, conforme esperado e descrito na literatura (FERNANDES, 2009a; FERNANDES, 2009b; FERNANDES, 2011; XIANG, 2017). Tal aspecto pode

ser resultante da proporção íon metálico: unidade monomérica do PVA ter sido baixa, de maneira que a quantidade de moléculas do álcool não foi o suficientemente elevada para separar melhor os precursores do ZnO no momento de formação do cristal. Outra possibilidade pode ser a ocorrência de sinterização durante o período da calcinação. No entanto, o catalisador produzido mostrou-se ativo e com capacidade catalítica superior ao material preparado sem o PVA.

- Teste de reúso do ZnO

Após a confirmação de obtenção de um catalisador ativo para a conversão direta de CO₂ e glicerol a carbonato de glicerol - o qual fosse heterogêneo, não sofresse lixiviação e apresentasse atividade superior ao preparado sem o PVA - foram realizados testes de reúso com o ZnO.

Inicialmente, os testes de reúso foram feitos com uma lavagem do catalisador com metanol e secagem do mesmo a 160 °C, entre as reações. No entanto, foi observada a perda na atividade do catalisador, de modo que, após o terceiro ciclo de uso, o rendimento de carbonato de glicerol foi de apenas 4,8 %, conforme pode ser observado na figura 51.

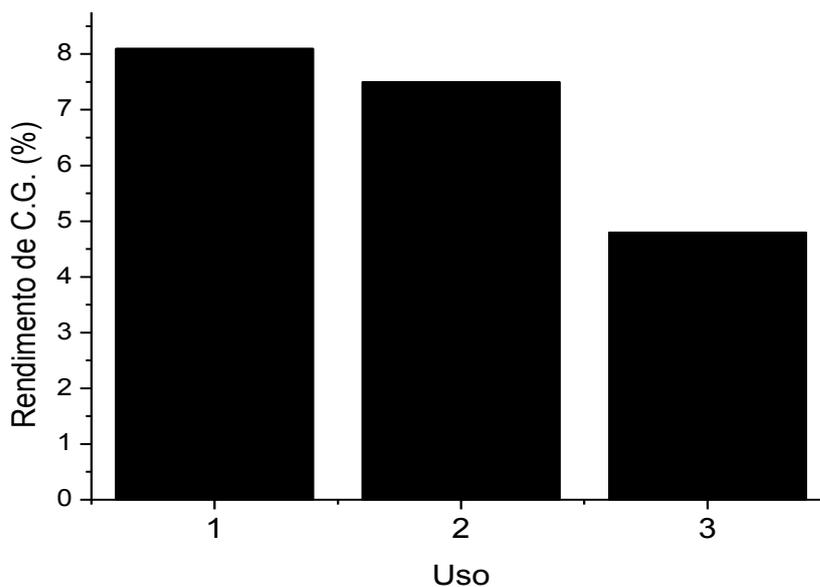


Figura 51: Rendimentos de carbonato de glicerol após o reúso, onde o ZnO foi lavado com metanol e seco a 160 °C após cada reação.

Ao fim do teste, uma amostra do catalisador, usado três vezes, foi analisada por TGA e pôde ser observado que cerca de 42 % da massa do material foi perdida até a temperatura de 477 °C, conforme apresentado na figura 52. Tal perda de massa indica a dessorção ou decomposição de espécies presentes no catalisador.

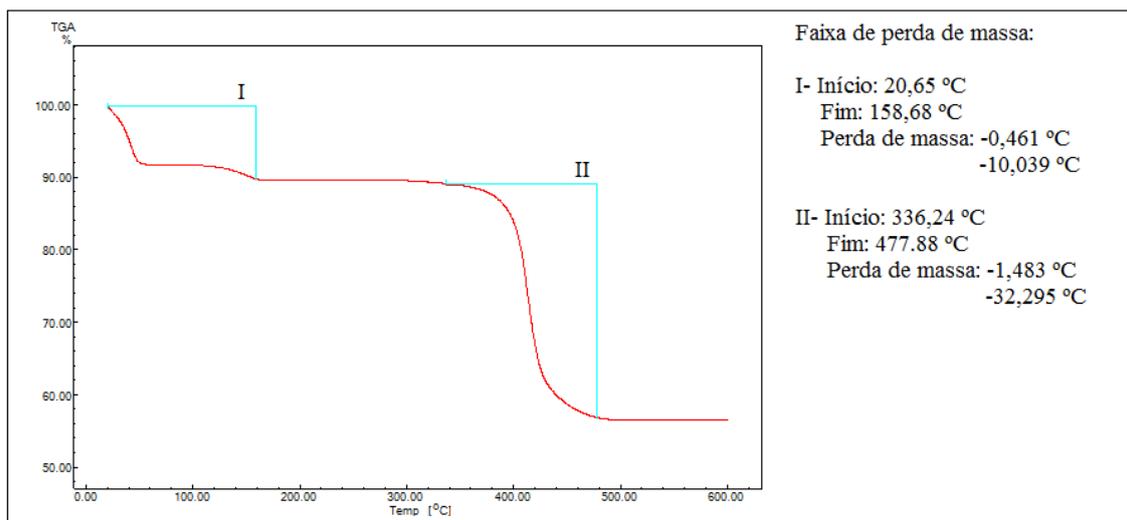


Figura 52: Termograma do ZnO usado três vezes, tendo sido lavado com metanol e seco a 160 °C após cada reação.

Novo teste de reuso foi feito, mas, entre as reações, passou-se a lavar o catalisador com metanol, conforme feito anteriormente, e calciná-lo a 450 °C. Assim, a atividade catalítica do ZnO foi mantida por quatro reações consecutivas, conforme apresentado no gráfico da figura 53.

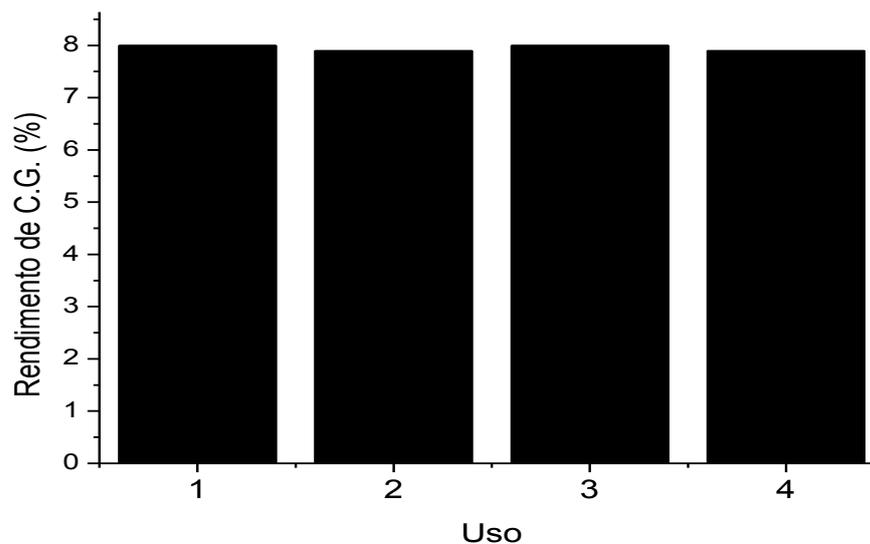


Figura 53: Rendimentos de carbonato de glicerol após o reuso, onde o ZnO foi lavado com metanol e calcinado a 450 °C após as reações.

Ao fim da quarta reação, o catalisador lavado e calcinado foi analisado por TGA para avaliação de uma possível perda de massa (Figura 54). Não foi observada alteração significativa, indicando que a temperatura utilizada foi suficiente para regenerar o catalisador, o que foi confirmado pela repetição do valor de rendimento durante as quatro reações de reuso.

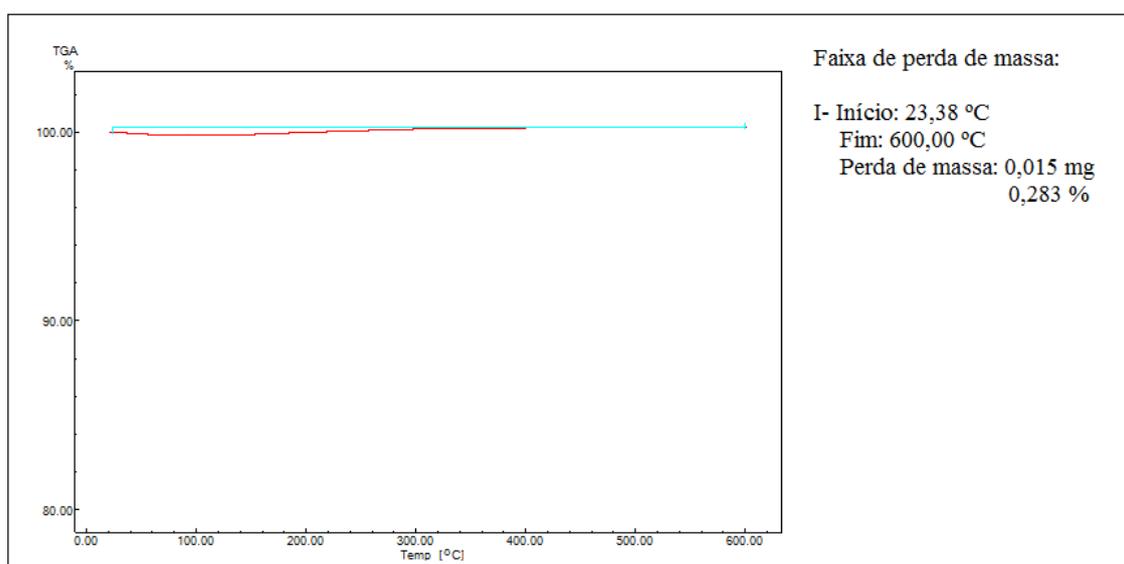


Figura 54: Termograma do ZnO usado quatro vezes, tendo sido lavado com metanol e calcinado a 450 °C após cada reação.

Na análise de XPS do ZnO antes e após o uso (4X), apresentada na figura 55, não foi identificada uma alteração significativa no estado de oxidação do átomo de zinco. Os espectros apresentam dois picos de energia de ligação de 1021 e 1044 eV, sendo referência dos Zn 2p_{3/2} e Zn 2p_{1/2}, respectivamente, ambos característicos da ligação Zn-O. No espectro do catalisador utilizado, é possível notar que a largura do pico a meia altura é alterada, sendo o FWHM do Zn 2p_{3/2} igual a 1.932 eV, enquanto para o composto sem uso é 1.524 eV. Esses valores podem indicar que, após a reação e a regeneração, as partículas

do catalisador poderiam estar se aglomerando e formando partículas ligeiramente maiores (ZAK, 2016; HAMID, 2006).

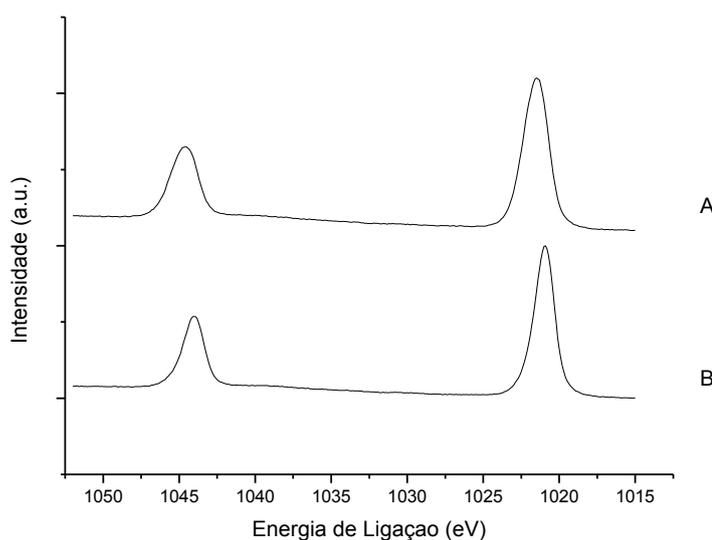


Figura 55: Espectro de XPS: A) ZnO após 4 usos, B) ZnO.

- Pressurização de ZnO com CO₂

Visando compreender a interação da superfície do catalisador com o CO₂ durante a reação, foi realizado o teste de pressurização, em que o ZnO foi inserido no reator e submetido às condições reacionais apenas na presença do dióxido de carbono.

Conforme pode ser visualizado nos espectros de FTIR obtidos para o ZnO antes e depois da pressurização (Figura 56), o espectro referente ao material pressurizado apresenta bandas intensas em 1526 e 1387 cm⁻¹ e bandas de menor intensidade na região de 1050 a 700 cm⁻¹, sendo

características da formação de carbonatos polidentados (TAIFAN, 2016; BURGHAUS, 2009; WANG, 2007; MATSUSHITA, 1962; SAUSSEY, 1982). O espectro de FTIR obtido para o ZnO pressurizado é semelhante ao espectro de nanopartículas de ZnCO_3 , encontrado por Pourmortazavi e colaboradores, indicando a provável formação de fases de carbonato de zinco na pressurização do ZnO com CO_2 (POURMORTAZAVI, 2015).

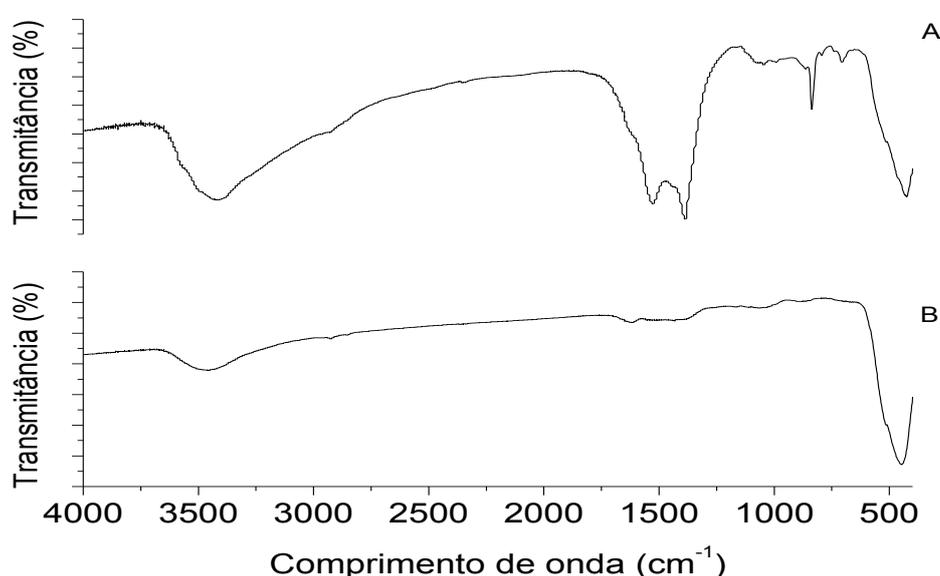


Figura 56: Espectro de FTIR: A) ZnO após pressurização; B) ZnO antes de ser pressurizado.

A análise termogravimétrica do óxido de zinco pressurizado com CO_2 em comparação com o carbonato de zinco (Figura 57) revela a semelhança entre os dois perfis, sendo a temperatura máxima de perda de massa em aproximadamente $350\text{ }^\circ\text{C}$, corroborando a formação de carbonato de zinco quando o óxido de zinco é pressurizado com CO_2 nas condições reacionais, conforme o resultado do FTIR.

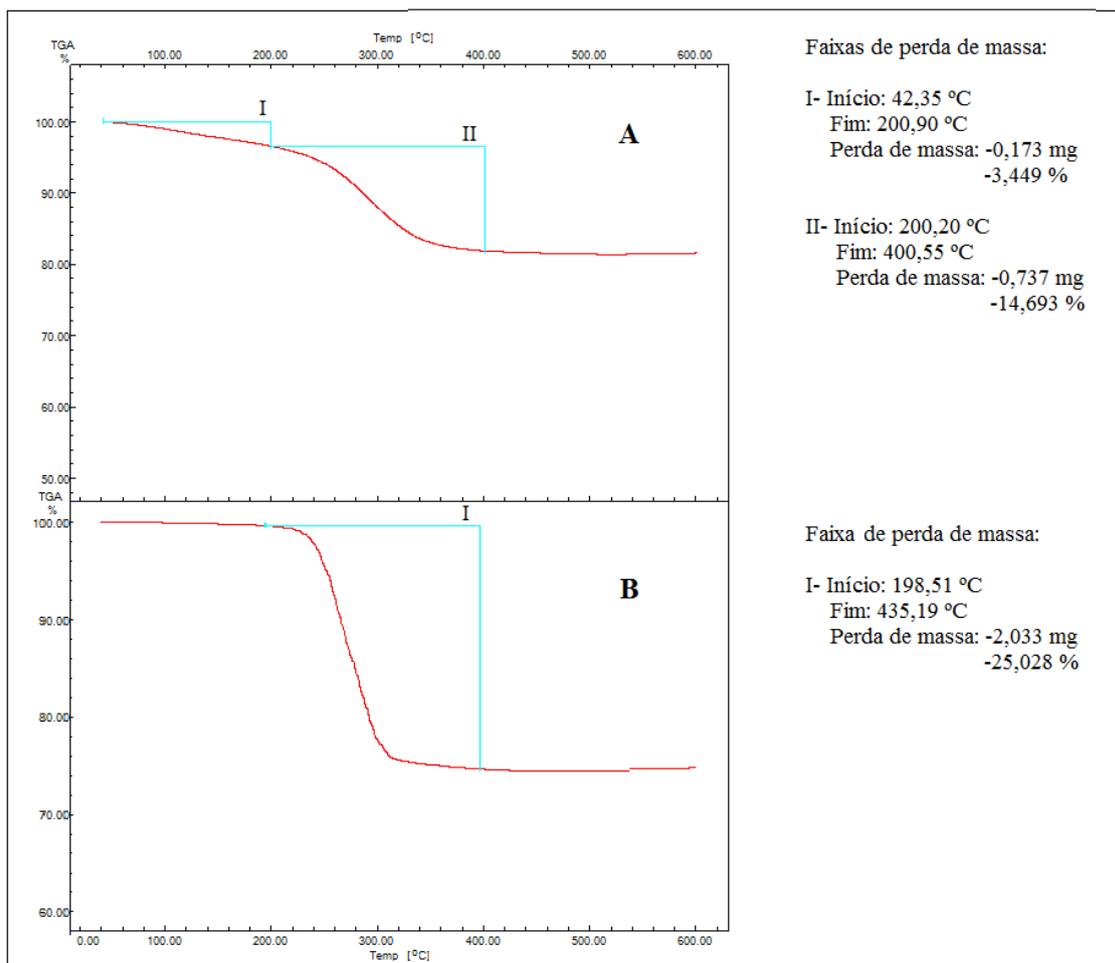


Figura 57: Perfil do TGA: A) ZnO após pressurização com CO₂; B) ZnCO₃.

Na micrografia gerada pela análise de MEV do ZnO após pressurização com CO₂ (Figura 58), é possível notar a presença de cristais em formato de agulhas no interior das estruturas “esponjosas” do ZnO, possivelmente referindo-se à formação do ZnCO₃.

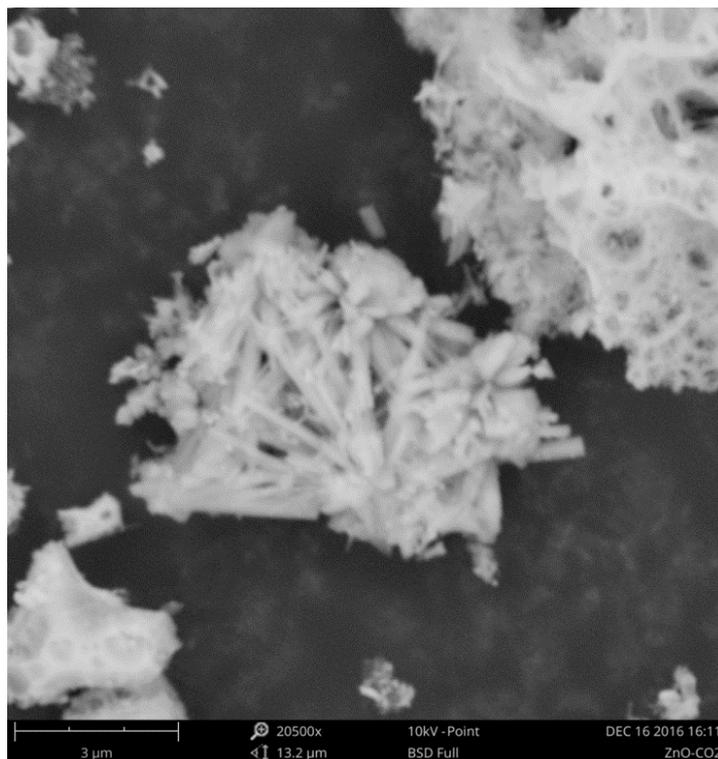


Figura 58: Micrografia do ZnO pressurizado com CO₂.

- Reações sequenciais

As reações sequenciais foram realizadas com o intuito de que, na primeira reação, o CO₂, em contato com o ZnO, fosse adsorvido e formasse possíveis espécies ativas do CO₂. Na sequência, o catalisador “ativado” foi colocado na presença do glicerol sob pressão de N₂ e submetido às condições reacionais para observação de conversão do glicerol ao carbonato de glicerol. No entanto, ao fim das reações, não foi observada qualquer formação de carbonato de glicerol por CG-MS. Tal resultado pode ser explicado pela interação do catalisador com o CO₂ estar relacionada à formação do carbonato de zinco, o qual estaria atuando como um veneno, ao invés de intermediário reacional. Para tal confirmação, o carbonato de zinco foi testado na reação.

- Testes com o Carbonato de zinco

O teste com o carbonato de zinco foi realizado por meio de duas reações, as quais foram feitas na presença de N_2 e CO_2 . A reação na presença de N_2 poderia gerar carbonato de glicerol a partir da decomposição do carbonato, no entanto não foi observada nenhuma formação do produto, indicando que esse material não atua na geração do carbonato ativo de forma eficiente a ponto de produzir o carbonato de glicerol. A segunda reação foi executada sob pressão de CO_2 e o resultado obtido para o rendimento do produto foi semelhante ao valor gerado sem a presença de catalisador (Branco: sem catalisador_ CO_2). Tais resultados demonstram que o carbonato de zinco formado na superfície do ZnO não atua como catalisador, mas sim como veneno, desativando-o. Tal desativação seria revertida pela etapa de calcinação realizada entre as reações no estudo de reutilização do catalisador, conforme foi observado nos testes e de acordo também com as análises termogravimétricas feitas para as amostras de ZnO ao final de quatro utilizações e na amostra pressurizada com CO_2 .

- Proposta de Mecanismo

Como há formação de carbonato de glicerol pela reação direta do CO_2 e do glicerol, mesmo sem a presença de um catalisador, nas condições reacionais empregadas no estudo, foi proposto um mecanismo reacional, ilustrado na figura 59. Esse mecanismo consiste em: ataque do par de elétrons do oxigênio, da hidroxila terminal da molécula de glicerol, ao carbono do

dióxido de carbono, fazendo com que a molécula formada reorganize seus átomos e, através da eliminação de íons “H⁺” e “OH⁻” (formação da molécula de água como subproduto reacional), forme o ciclo de cinco membros e, assim, a molécula do carbonato de glicerol.

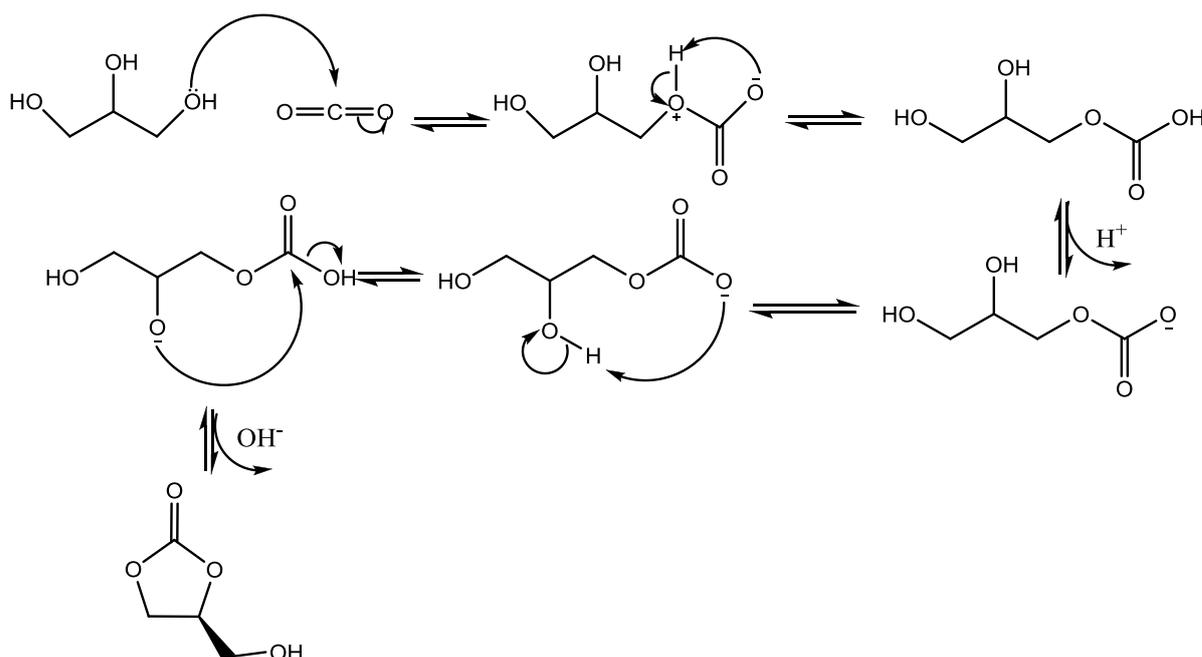


Figura 59: Proposta de mecanismo reacional para a reação entre glicerol e CO₂ sem a presença de um catalisador.

Com o uso do óxido de zinco como catalisador na reação, a proposta de mecanismo reacional se baseia na reação do glicerol com a superfície do ZnO, formando o alcóxido adsorvido, que, posteriormente, ataca a molécula de CO₂ para formar um carboxilato intermediário. Em seguida, a hidroxila secundária do glicerol ataca a carboxila e produz o carbonato, conforme esquema apresentado na figura 60.

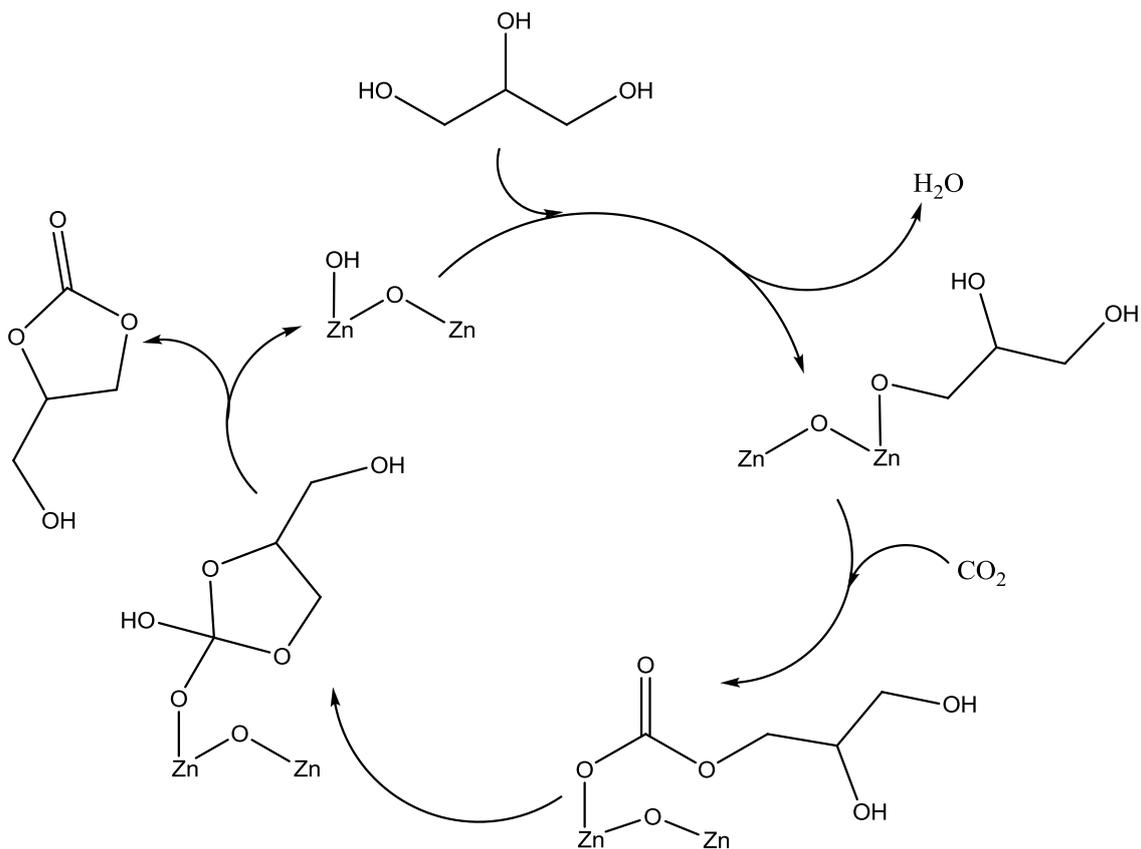


Figura 60: Proposta de esquema mecanístico para a reação entre glicerol e CO₂ sobre o catalisador óxido de zinco.

5.2 Conversão de epóxidos

5.2.1 Preparo das zeólitas

Foram produzidas quatro zeólitas por meio de troca iônica (KY, LiY, ZnY, CaY). A partir dessas quatro zeólitas e da zeólita de partida (NaY), foram produzidos onze catalisadores pela impregnação úmida de halogenetos metálicos. Os catalisadores obtidos foram mostrados na tabela 4 da seção 4.2.1.2.

Análises termogravimétricas dos catalisadores indicaram perda de água ocorrendo aproximadamente a 100 °C, e degradação dos sais impregnados a temperaturas superiores a 550 °C. De forma a retirar a água adsorvida, os catalisadores foram levados à mufla a 120 °C, durante 10 horas (*overnight*), antes da realização dos testes catalíticos.

5.2.2 Testes Catalíticos

A reação selecionada para teste das zeólitas foi a conversão de epóxido de estireno a carbonato de estireno.

Na primeira etapa de testes catalíticos, todas as reações foram primeiramente analisadas por CG-TCD, para verificar a presença do pico com tempo de retenção de 10,2 minutos, referente ao carbonato de estireno (Figura 61).

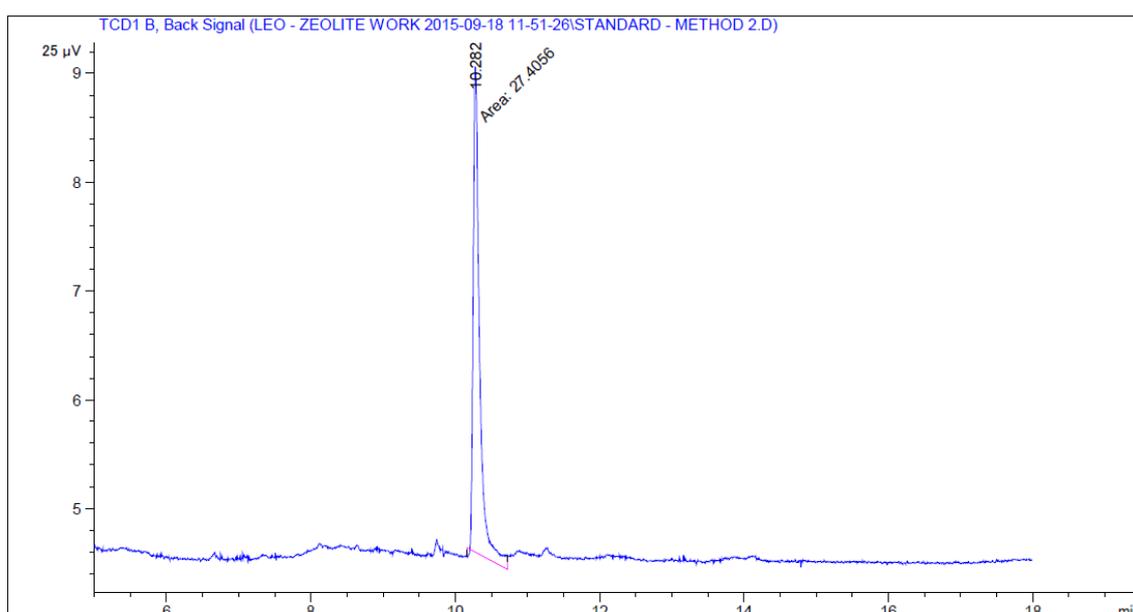


Figura 61: Cromatograma do padrão do carbonato de estireno.

Uma vez observada a formação do produto desejado por CG-TCD, uma amostra do produto foi enviada para análise de RMN de ^1H para a quantificação da conversão. A análise de RMN de ^1H foi realizada a partir dos picos de referência do óxido de estireno e do carbonato de estireno, ambos representados pela letra “B” nas figuras 62 e 63. Na análise de uma amostra que apresente conversão a carbonato de estireno, o valor obtido para os picos de referência do carbonato foram divididos pela soma dos valores dos picos de carbonato somados ao valor dos picos do epóxido e multiplicados por cem, determinando, assim, o valor de conversão do epóxido, conforme demonstrado no APÊNDICE B.

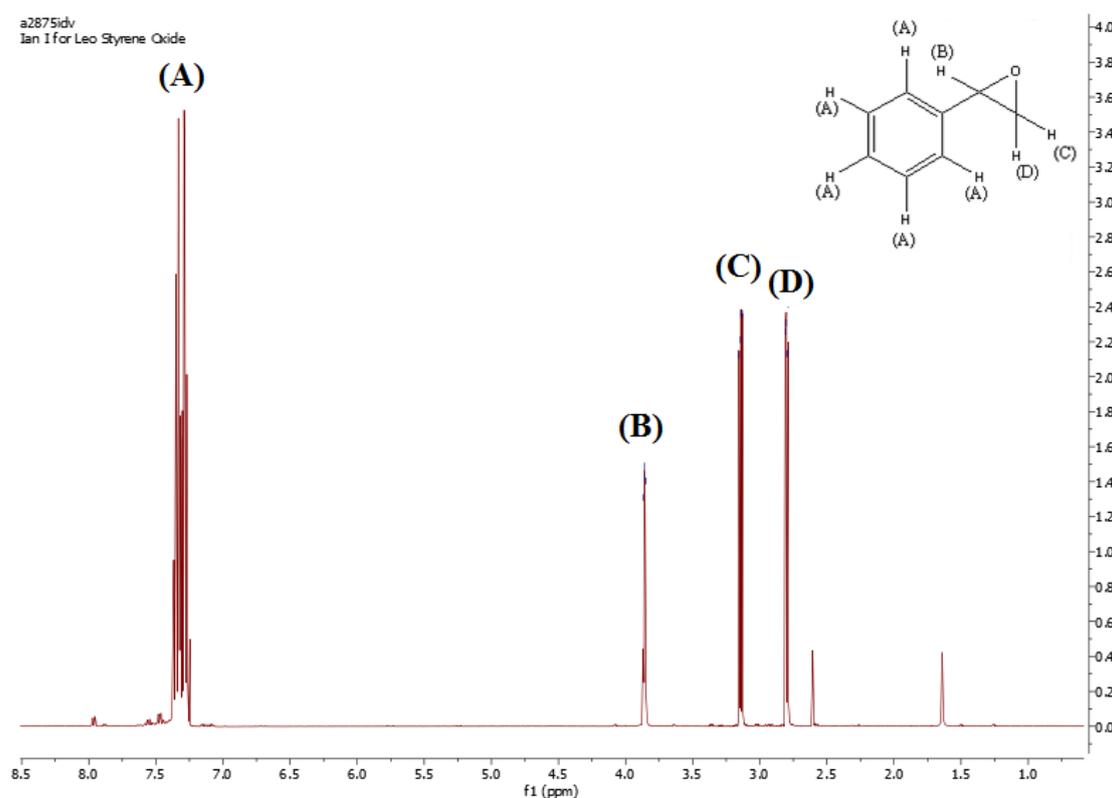


Figura 62: Espectro de RMN ^1H para o padrão de óxido de estireno.

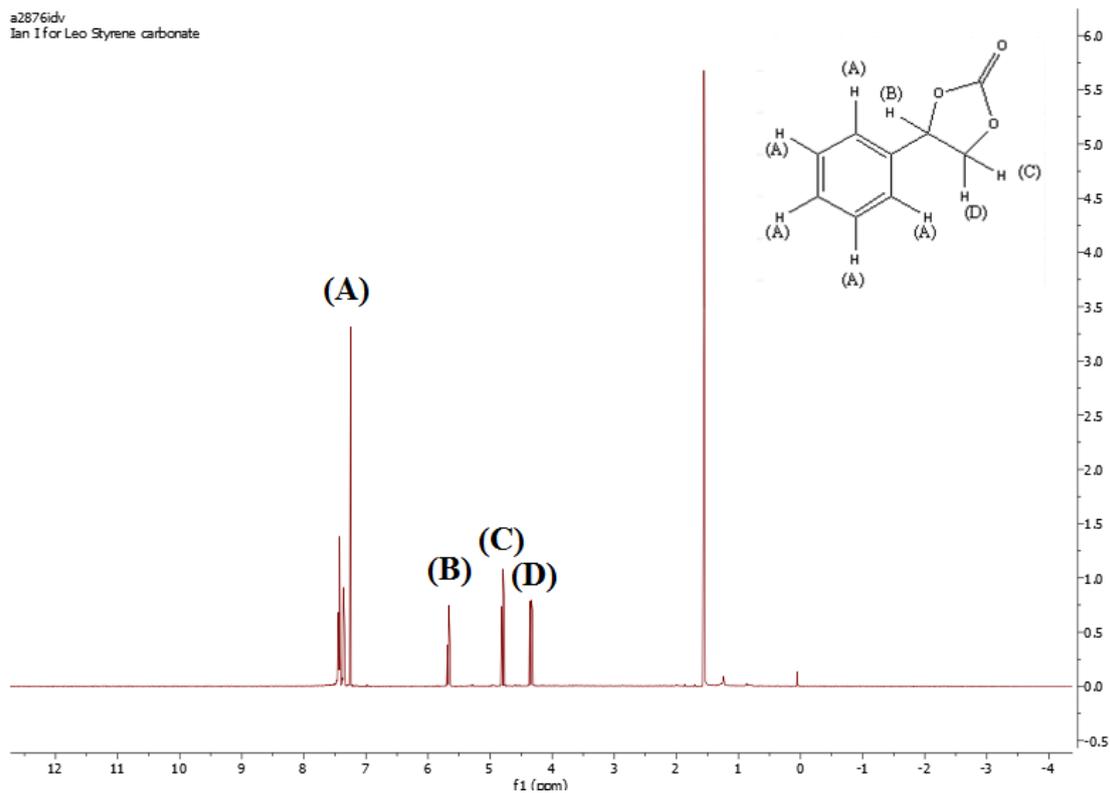


Figura 63: Espectro de RMN ¹H para o padrão de carbonato de estireno.

Os testes catalíticos foram realizados, inicialmente, em duas condições distintas de temperatura, ambiente e 50 °C, e pressão, entre 1 e 50 bar, por períodos de 24 horas. Nesse momento, todas as zeólitas produzidas e alguns halogenetos metálicos foram testados. Os resultados das reações são apresentados na tabela 9.

Tabela 9: Resultados de conversão a carbonato de estireno das reações executadas a 1 bar na temperatura ambiente e 50 bar a 50 °C.

Catalisador	Conversão (%)	
	T. A.; 1 bar	50 °C; 50 bar
NaY	----	0 *
NaCl/NaY	0 *	1
NaBr/NaY	0 *	2
NaI/NaY	1	10
NaI	----	6
KY	----	0 *
KBr/KY	0	6
KI/KY	3	18
KBr	----	0 *
KI	----	0 *
LiY	----	0 *
LiBr/LiY	0 *	2
LiI/LiY	1	7
ZnY	----	0 *
ZnBr ₂ /ZnY	0*	2
ZnI ₂ /ZnY	1	34
ZnI ₂	----	38
ZnBr ₂	0	4
CaY	----	0 *
CaBr ₂ /CaY	0 *	11
CaI ₂ /CaY	0 *	0 *

*Analisado por cromatografia a gás com detecção de condutividade térmica.

Por apresentarem maiores conversões nas reações iniciais, os catalisadores NaI/NaY, KI/KY, CaBr₂/CaY e ZnI₂/ZnY foram selecionados para dar continuidade aos estudos. Na etapa seguinte, os catalisadores selecionados e os halogenetos metálicos que os originaram foram testados em temperatura de 100 °C. Os resultados são mostrados na tabela 10.

Tabela 10: Resultados obtidos nas reações realizadas a 100 °C e 50 bar, por 24 horas.

Catalisador	Conversão (%)
NaI/NaY	100
NaI	100
ZnI ₂ /ZnY	polímero
ZnI ₂	polímero
KI/KY	100
KI	100
CaBr ₂ /CaY	100 *
CaBr ₂	71 *

*Presença de coprodutos.

Com o aumento da temperatura de 50 °C para 100 °C, foi possível alcançar conversão total do epóxido de estireno sobre os catalisadores KI/KY e NaI/NaY, bem como com os halogenetos metálicos que os originaram.

O espectro de RMN de ¹H da reação com CaBr₂/CaY, apesar de apresentar conversão total do carbonato de estireno, continha uma grande quantidade de picos, possivelmente, decorrentes da formação de coprodutos. O mesmo perfil de inúmeros picos no espectro foi observado na reação utilizando o brometo de cálcio, porém, com uma menor conversão do epóxido, 71 %.

O catalisador ZnI₂/ZnY e o iodeto de zinco, ao final da reação, formaram um material de aparência amarelada e viscosa (Figura 64), distinto do epóxido de estireno (líquido incolor) e do carbonato de estireno (sólido incolor), gerando um material polimérico identificado por cromatografia de permeação em gel (GPC). Dois picos puderam ser observados, referentes a polímeros de massas 425 g/mol e 108 g/mol.

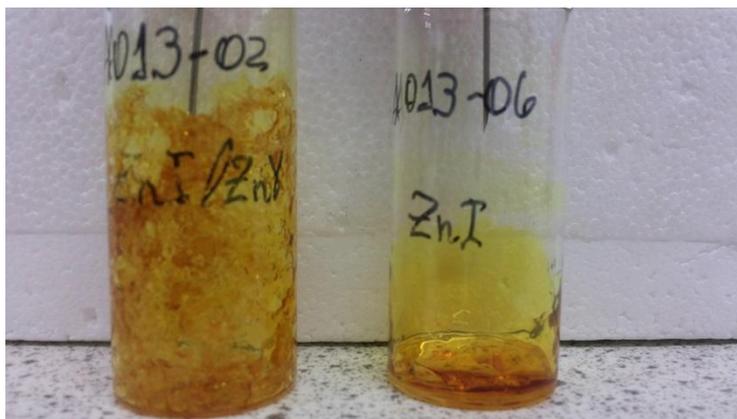


Figura 64: Fotografia dos produtos obtidos nas reações com ZnI/ZnY e ZnI, nas condições: temperatura 180 °C, pressão 100 bar, tempo 24 horas.

Tendo-se obtido altas conversões a 100 °C e 50 bar, foram realizados, em sequência, testes em diferentes tempos reacionais para os catalisadores que apresentaram conversão ao carbonato de estireno sem aparente formação de polímero. Os resultados são apresentados nas figuras 65, 66 e 67.

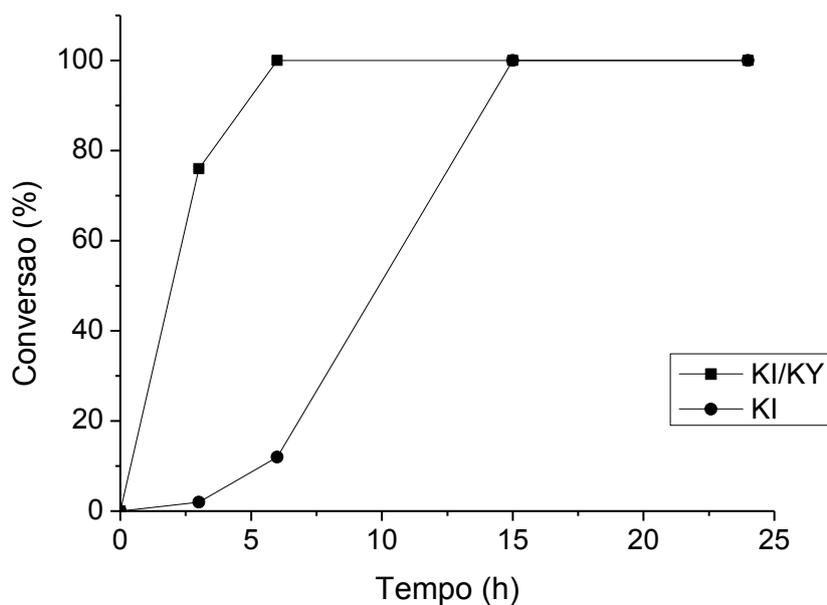


Figura 65: Resultados de conversão a carbonato de estireno obtidos para KI/KY e KI, na temperatura de 100 °C e pressão a 50 bar, em diferentes tempos reacionais.

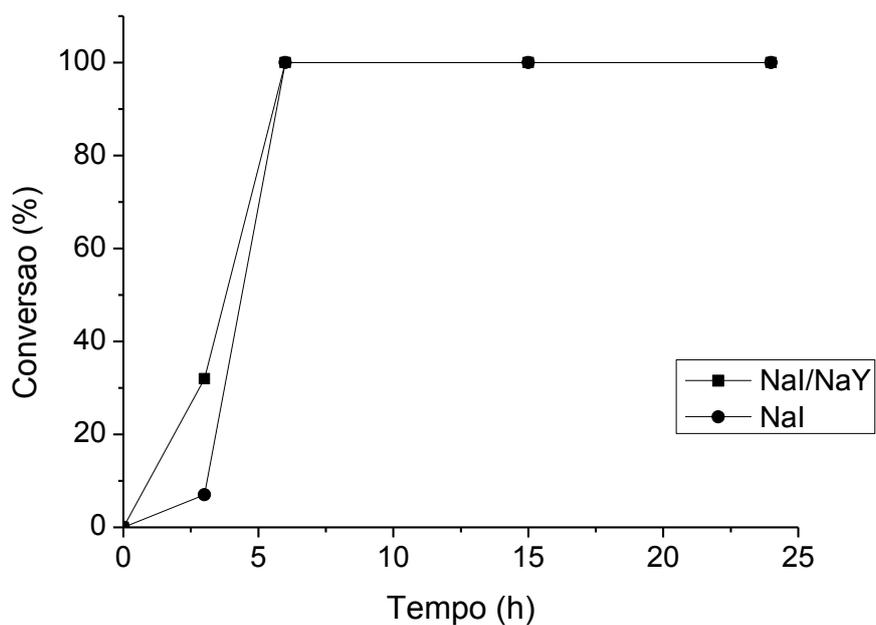


Figura 66: Resultados de conversão a carbonato de estireno obtidos para NaI/NaY e NaI, na temperatura de 100 °C e pressão a 50 bar, em diferentes tempos reacionais.

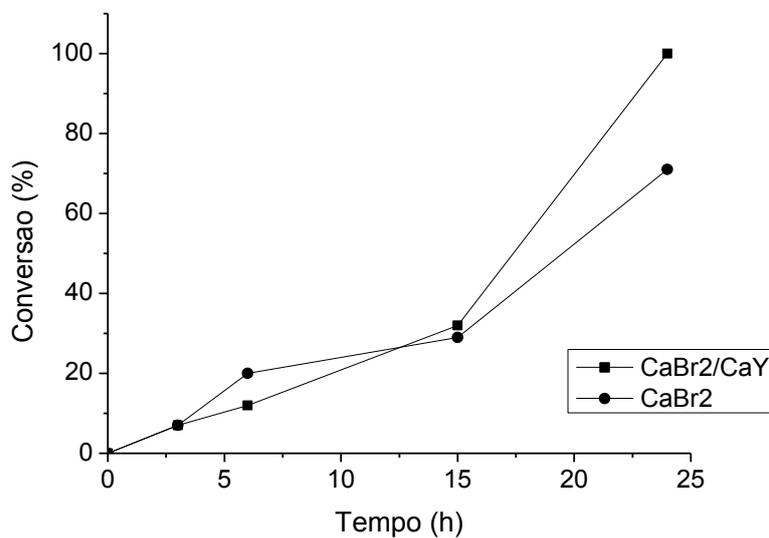


Figura 67: Resultados de conversão a carbonato de estireno obtidos para CaBr₂/CaY e CaBr₂, na temperatura de 100 °C e pressão a 50 bar, em diferentes tempos reacionais.

O catalisador KI/KY foi selecionado para seguir o trabalho por apresentar uma boa atividade catalítica quando comparado ao halogeneto metálico.

A análise textural revelou uma pequena redução na área superficial (BET) quando houve a troca iônica do sódio pelo potássio, de 777 m²/g para 724 m²/g, o que é coerente devido ao fato de o K⁺ ser maior que o Na⁺ e, assim, ocupar um maior volume nos poros. O volume de microporos, calculado pelo método t-plot da NaY, é 0,34 cm³/g e o da KY é de 0,31 cm³/g, assim, a superfície do catalisador se torna menos exposta e, conseqüentemente, menor. Com a impregnação do sal KI na zeólita KY, a área superficial e volume de poros diminuíram mais intensamente, sendo os valores obtidos para KI/KY de 293 m²/g e 0,12 cm³/g, respectivamente. Ao inserir o sal na zeólita, ele ocupará a superfície interna, podendo ocupar parcialmente ou obstruir os poros, explicando, assim, a tendência observada.

Como forma de avaliar se a impregnação do KI na zeólita KY foi capaz de produzir um catalisador mais ativo do que uma mistura física de ambos, foi realizado um teste com uma mistura física do halogeneto metálico e a zeólita KY na temperatura de 100 °C, pressão de 50 bar e tempo de 6 horas. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 11.

Tabela 11: Resultados obtidos nas reações com KI/KY, KI e KI + KY, realizadas a 100 °C e 50 bar por 6 h.

Catalisador	Conversão (%)
KI/KY	100
KI	12
KI + KY	83

A diferença no valor da conversão obtido para a mistura física e o catalisador impregnado pode ser explicada pela atuação conjunta dos ânions do sal e dos sítios EPA e EPD no interior da zeólita, de modo que a reação ocorre no interior dos poros, sendo necessária uma migração do halogeneto metálico da solução para o interior dos poros da zeólita.

O catalisador KI/KY foi analisado por ICP antes e após uso (em reação a 100 °C, 50 bar por 24 horas). A quantidade de K apresentou pouca alteração, sendo de 112,06 mg/g antes para 108,89 mg/g depois do uso. Foram, então, realizados testes de reuso do catalisador KI/KY, nas condições de temperatura de 100 °C, pressão de 50 bar e tempos 6 horas, como apresentado na figura 68.

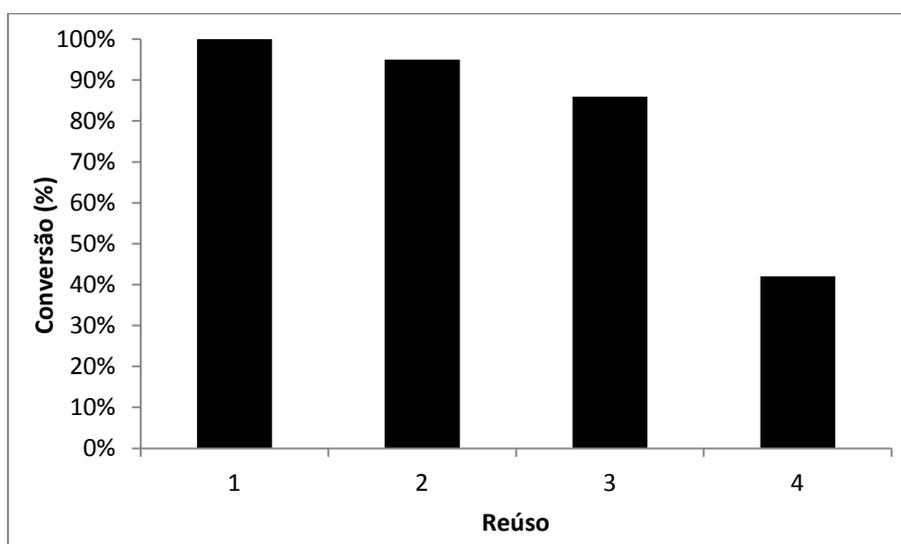


Figura 68: Resultados de conversão a carbonato de estireno obtidos no reuso do KI/KY, na temperatura de 100 °C e pressão de 50 bar, no tempo reacional de 6 horas.

O decréscimo da conversão é devido à lixiviação sofrida pelo material impregnado na zeólita durante os testes e nas sucessivas lavagens com solvente após as reações.

Capítulo 6

Conclusão

No estudo de conversão do glicerol, as condições reacionais $T = 180\text{ °C}$, $P = 150\text{ bar}$ e $t = 12\text{ h}$ consideradas como mais adequadas para a execução dos testes catalíticos, por meio de experimentos prévios empregando o óxido de ferro.

Os testes catalíticos demonstraram que quatro dos óxidos sintetizados (Fe_2O_3 , ZnO , La_2O_3 , CeO_2) apresentam potencial para serem utilizados como catalisadores na produção de carbonatos de glicerol, por meio da conversão direta de CO_2 . A exceção encontrada foi do óxido de estanho, no qual o rendimento gerado ficou próximo ao valor obtido no teste sem catalisador, 3,3 %, e 3,1 %, respectivamente. O óxido de zinco foi o catalisador com maior rendimento reacional, 8,1 %.

Mediante a análise de ICP da fase líquida após a reação, constatou-se que o óxido de zinco não apresentou evidências de ocorrência de lixiviação, confirmando que ele é um catalisador heterogêneo.

O óxido de zinco produzido neste trabalho, por meio do uso de PVA, apresentou atividade catalítica superior ao material sintetizado sem o álcool, 5,3 %, de modo que o método empregado com o PVA permitiu a obtenção de um catalisador com características que favoreceram a atividade catalítica.

A atividade catalítica do óxido de zinco se manteve inalterada após quatro ciclos reacionais, empregando a lavagem com metanol e posterior calcinação do catalisador entre as reações, a fim de remover os materiais formados que desativam o catalisador, como o carbonato de zinco.

Embora os valores de rendimento obtidos tenham sido baixos, são muito significativos, uma vez que a literatura explica que a constante de equilíbrio é muito pequena, pois a reação apresenta-se termodinamicamente desfavorável, tornando normais os reduzidos valores de rendimento.

Para o estudo de adição de CO_2 a epóxidos, dentre os catalisadores produzidos, os que apresentaram maiores conversões a carbonato de estireno, nas condições 50 °C, 50 bar e 24 h, foram NaI/NaY, KI/KY, ZnI_2/ZnY , CaBr_2/CaY . No entanto, o ZnI_2/ZnY formou polímeros e o CaBr_2/CaY deu origem a compostos diferentes do carbonato de estireno, os quais não eram desejáveis para o trabalho.

Os catalisadores NaI/NaY e o KI/KY, quando submetidos a teste catalítico nas condições $T= 100\text{ °C}$, $P= 50\text{ bar}$ e $t= 24\text{ h}$, demonstraram conversão total do epóxido de estireno ao carbonato de estireno. Quando comparados aos testes executados com os sais que os originaram, não apresentaram destaque, uma vez que os halogenetos metálicos nessas condições obtiveram os mesmos valores de conversão. No entanto, ao se realizar o acompanhamento da conversão ao longo do tempo, na mesma temperatura e pressão, o KI/KY demonstrou ser capaz de converter todo o epóxido de estireno em menor tempo, comparado ao seu sal originário. Dessa forma, KI/KY foi o catalisador mais ativo para a reação estudada.

O KI/KY demonstrou atividade superior à mistura física de KI a zeólita KY, quando testado em reação a 100 °C, 50 bar por 6 h, evidenciando a atuação dos sítios EPD e EPA da zeólita na estabilização de intermediários e melhoria do procedimento reacional.

O catalisador apresentou baixa perda do metal por lixiviação. Tal fato possibilitou o reuso do material por até três vezes, nas condições estudadas, mantendo a conversão a carbonato de estireno acima de 80 %.

A utilização de óxidos metálicos e zeólitas Y com halogenetos metálicos abre caminho para o desenvolvimento de rotas mais baratas e verdes para obtenção de carbonatos cíclicos, contribuindo também para a utilização de CO₂ oriundo de processos de queima de combustíveis fósseis.

Capítulo 7

Perspectivas

7.1 Conversão de Poliálcoois

- ✓ Preparar óxidos metálicos em proporções superiores de monômeros do álcool: íon do metal;
- ✓ Efetuar mais testes catalíticos com o óxido de ferro;
- ✓ Quimissorção de CO₂: basicidade dos óxidos metálicos;
- ✓ Realizar testes catalíticos empregando outros poliálcoois, como o etilenoglicol e o propilenoglicol.

7.2 Conversão de Epóxidos

- ✓ Síntese de catalisadores a partir de zeólitas trocadas com metais sem atividade e impregnação dos halogenetos metálicos ativos, NaI e KI.

Capítulo 8

Referências Bibliográficas

1º Seminário Brasileiro sobre CCS: Carbon Dioxide Capture and Storage, Um debate sobre os desafios dessa nova tecnologia. Fundação Brasileira para o Desenvolvimento Sustentável – FBDS, 2009.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; **Carbon dioxide as building block for the synthesis of organic carbonates: Behavior of homogeneous and heterogeneous catalysts in the oxidative carboxylation of olefins**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 182–183, p. 399–409, 2002.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; **Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges.** Dalton Transactions, p. 2975-2992, 2007.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; GIANFRATE, L.; PASTORE, C.; **Enantioselective synthesis of organic carbonates promoted by Nb(IV) and Nb(V) catalysts**, Applied Catalysis A: General, v. 255, p. 5-11, 2003.

ARESTA, M.; TOMMASI, I. **Carbon dioxide utilisation in the chemical industry.** Energy Conversion and Management, v.38, p. S373-S378, 1997.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. de C. L. B.; FELIPE, M. das G. A.; **Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica.** Revista Analytica, n. 26, p. 56-62, 2007.

AYESHAMARIAM, A.; RAMALINGAM, S.; BOUOUDINA, M.; JJAYACHANDRAN, M.; **Preparation and characterizations of SnO₂ nanopowder and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV-Visible and NMR) analysis using HF and DFT calculations**, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 118, p. 1135-1143, 2014.

BALTRUSAITIS, J.; JENSEN, J. H.; GRASSIAN, V. H.; **FTIR Spectroscopy combined with isotope labeling and quantum chemical calculations to investigate adsorbed bicarbonate formation following reaction of carbon dioxide with surface hydroxyl groups on Fe₂O₃ and Al₂O₃**, The Journal of Physical Chemistry B, v. 110, p. 12005–12016, 2006.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROCH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHIMMITT, K. P.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPEARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B. SCHLENKER, J. L.; **A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates**, Journal of American Chemical Society, v. 114, p. 10834-10843, 1992.

BHANAGE, B. M.; FUJITA, S.I.; IKUSHIMA, Y.; ARAI, M.; **Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides, and methanol using heterogeneous basic metal oxide catalysts with high activity and selectivity**, Applied Catalysis A: General, v. 219, p. 259–266, 2001.

BILLMEYER, F.W.; **Textbook of Polymer Science**, Wiley International, Edition, New York and London, p. 416, 1971.

BRIGGS, D.; SEAH, M.P.; **Practical surface analysis**, John Wiley & Sons, 1990.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMMING, W. S.; TELLER, E. **On a Theory of Van Der Waals adsorption of gases**, Journal of the American Chemical Society, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

BURGHHAUS, U.; **Surface science perspective of carbon dioxide chemistry- Adsorption kinetics and dynamics of CO₂ on selected model surfaces**, Catalysis Today, v. 148, p. 212-220, 2009.

BUSCA, G.; LORENZELLI, V.; **Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces**, Materials Chemistry, v. 7, p. 89-126, 1982.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A.; **Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts**, *Catalysis Today*, v. 77, p. 299-314, 2003.

CENTI, G.; PERATHONER, S.; **Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels**, *Catalysis Today*, v. 148, p. 191–205, 2009.

CHAUDHARY, S.; SHARMA, P.; KUMAR, R.; MEHTA, S.K.; **Nanoscale surface designing of Cerium oxide nanoparticles for controlling growth, stability, optical and thermal properties**, *Ceramics International*, v. 41, p. 10995-11003, 2015.

CHENG, D.; NEGREIROS, F. R.; APRÀ, E.; FORTUNELLI, A.; **Computational approaches to the chemical conversion of carbon dioxide**, *ChemSusChem*, v. 6, p. 944–965, 2013.

COMERFORD, J. W.; INGRAM, I. D. V.; NORTH, M.; WU, X.; **Sustainable metal-based catalysts for the synthesis of cyclic carbonates containing five-membered rings**, *Green Chemistry*, vol.17, p. 1966-1987, 2015.

CONTI, J. B.; **Considerações sobre as mudanças climáticas globais**, *Revista do Departamento de Geografia*, vol. 16, p. 70-75, 2005.

DAI, W. L.; LUO, S. L.; YIN S. F.; AU C. T.; **The direct transformation of carbon dioxide to organic carbonates over heterogeneous catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, v.366, p. 2–12, 2009.

DAVIS, R. J.; **New perspectives on basic zeolites as catalysts and catalyst supports**, *Journal of Catalysis*, v. 216, p. 396-405, 2003.

DAVIS, R. J.; TU, M.; **Cycloaddition of CO₂ to Epoxides over Solid Base Catalysts**, *Journal of Catalysis*; v. 199, p. 85–91, 2001.

DECORTES, A.; CASTILHA, A. M.; KLEIJ, A. W.; **Salen-complex-mediated formation of cyclic carbonates by cycloaddition of CO₂ to epoxides**, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, v. 49, p. 9822–9837, 2010.

DU, Y.; HE, L. N.; KONG, D. L.; **Magnesium-catalyzed synthesis of organic carbonate from 1,2-diol/alcohol and carbon dioxide**, Catalysis Communication, v. 9, p. 1754–1758, 2008.

DU, Y.; KONG, D.; WANG, H.; CAI, F.; TIAN, J.; WANG, J.; He, L.; **Sn-catalyzed synthesis of propylene carbonate from propylene glycol and CO₂ under supercritical conditions**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 241, p. 233-237, 2005.

FERNANDES, D.M. **Estudo da estabilidade térmica de blendas de poli(álcool vinílico)/lignina modificada**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2005.

FERNANDES, D. M.; HECHENLEITNER, A. A. W.; LIMA, S.M.; ANDRADE, L. H. C.; CAIRES, A. R. L.; PINEDA, E. A. G.; **Preparation, characterization, and photoluminescence study of PVA/ZnO nanocomposite films**, Materials Chemistry and Physics, v. 128, p. 371-376, 2011.

FERNANDES, D. M.; HECHENLEITNER, A. A. W.; SILVA, M. F.; BITTENCOURT, P. R. S.; SILVA, R.; MELO, M. A. C.; PINEDA, E. A. G.; **Preparation and characterization of NiO, Fe₂O₃, Ni_{0.04}Zn_{0.96}O and Fe_{0.03}Zn_{0.97}O nanoparticles**, Materials Chemistry and Physics, v. 118, p. 447-452, 2009a.

FERNANDES, D. M.; SILVA, R.; HECHENLEITNER, A. A. W.; RADOVANOVIC, E.; MELO, M. A. C.; PINEDA, E. A. G.; **Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide**, Materials Chemistry and Physics, v. 115, p. 110-115, 2009b.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C.; **Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise**, Química Nova, vol. 32, p. 1860-1870, 2009.

FIGUEROA, J. D.; FOUT, T.; PLASYNSKI, S.; MCILVRIED, H.; SRIVASTAVA, R. D. **Advances in CO₂ capture technology - The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program.**, International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 2, p.9-20, 2008.

FRANCO, M.; **Reações de carbocátions em zeólitas: rearranjo dos íons biciclobutônio e bornila**, Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Química, UFRJ, 2008.

FRANCO, M.; ROSENBACH, N.; FERREIRA, G. B.; GUERRA, A. C. O.; KOVER, W. B.; TURCI, C. C.; MOTA, C. J. A.; **Rearrangement, nucleophilic substitution, and halogen switch reactions of alkyl halides over NaY zeolite: formation of the bicyclobutonium cation inside the zeolite cavity**, Journal of American Chemical Society, v. 130, p. 1592-1600, 2008.

GANESH, I.; **Conversion of carbon dioxide into methanol – a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review)**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 31, p.221-257,2014.

GARNER, W. E.; KINGMAN, F. E. T.; **Adsorption of Hydrogen and Carbon Monoxide on Oxide Catalysts**, Nature, v. 126, p. 352, 1930.

GARNER, W. E.; KINGMAN, F. E. T.; **The heat of adsorption of hydrogen and carbon monoxide on zinc and chromium oxide catalysts**, Transactions of the Faraday Society, v. 27, p. 322-333, 1931.

GHIASI, M.; MALEKZADEH, A.; **Synthesis, characterization and photocatalytic properties of lanthanum oxy-carbonate, lanthanum oxide and lanthanum hydroxide nanoparticles**, Superlattices and Microstructures, v. 77, p. 295-304, 2015.

GIANNETO, P.; **Síntese de Zeólitas**; Editorial Inovación Tecnológica, 1989.

GILMAN, J. W.; VANDERHART, D. L.; KASHIWAGI, T.; **Thermal decomposition chemistry of poly(vinyl alcohol): char characterization and reactions with bismaleimides**, Fire and Materials II, American Chemical Society, p. 161-185, 1995.

GOLDESTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG, Jr. A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C., LIFSHIN, E.; **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**, Plenum Press, p. 805, 1992.

HAMID, H. S.; ERIC, F.; **XPS & FTIR study of adsorption characteristics using cationic and anionic collectors on smithsonite**, Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, v. 5, p. 21-45, 2006.

HUANG, S. Y.; LIU, S. G.; LI, J. P.; ZHAO, N.; WEI, W.; SUN, Y. H.; **Modified Zinc Oxide for the Direct Synthesis of Propylene Carbonate from Propylene Glycol and Carbon dioxide**, Catalysis Letters, v. 118, p. 290 – 294, 2007.

INOUE, M.; **Glycothermal synthesis of metal oxides**, Journal of Physics: Condensed Matter, v.16, p. 1291-1303, 2004.

JENSEN, M. B.; PETTERSSON, L. G. M.; SWANG, O.; OLSBYE, U.; **CO₂ sorption on MgO and CaO surfaces: a comparative quantum chemical cluster study**, The Journal of Physical Chemistry B, v. 109, p. 16774–16781, 2005.

JIU, J.; GE, Y.; LI, X.; NIE, L. **Preparation of Co₃O₄ nanoparticles by a polymercombustion route**. Materials Letters, v. 54, p. 260, 2002.

KAMEYAMA, H.; YOSHIZAKI, K.; YASUDA, I. **Carbon Capture and Recycle by Integration of CCS and Green Hydrogen**. Energy Procedia, v. 4, p.2669-2676, 2011.

KARTHIKEYAN, S.; RAJ, A. D.; IRUDAYARAJ, A. A.; RAJ, D. M. A.; **Effect of Temperature on the Properties of La₂O₃ Nanostructures**, Materials Today: Proceedings, v. 2, p. 1021-1025, 2015.

KAWANAMI, H.; IKUSHIMA, Y.; **Chemical fixation of carbon dioxide to styrene carbonate under supercritical conditions with DMF in absence of any additional catalysts**, Chemical Communications, p. 2089–2090, 2000.

KONDRATENKO, E. V.; MUL, G.; BALTRUSAITIS, J.; LARRAZÁBAL, G. O.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; **Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels**

and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes, Energy & Environmental Science, v. 6, p. 3112-3135, 2013.

KORHONEN, R.; SAVOLAINEN, I. **Contribution of industrial and developing countries to the atmospheric CO₂ concentrations - impact of the Kyoto protocol**, Environmental Science & Policy, v. 2, p. 381-388, 1999.

Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change. United Nations, 1998.

LAN, D.; FAN, N.; WANG, Y.; GAO, X.; ZHANG, P.; CHEN, L.; AU, C.; YIN, S.; **Recent advances in metal-free catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides**, Chinese Journal of Catalysis, v. 37, p. 826-845, 2016.

LATORRE, A.; SÁEZ, J. A.; RODRÍGUEZ, S.; GONZÁLEZ, F. V.; **Study of the stereoselectivity of the nucleophilic epoxidation of 3-hydroxy-2-methylene esters**, Tetrahedron, v. 70, p. 97–102, 2014.

LIAO, L.; LIEN, C.; SHIEH, D.; CHEN, M.; LIN, J.; **FTIR Study of Adsorption and Photoassisted Oxygen Isotopic Exchange of Carbon Monoxide, Carbon Dioxide, Carbonate, and Formate on TiO₂**, The Journal of Physical Chemistry B, p. 11240–11245, 2002.

LIANG, S.; LIU, H.; JIANG, T.; SONG, J.; YANG, G.; HAN, B.; **Highly efficient synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides over cellulose/KI**, Chemical Communications, v. 47, p. 2131–2133, 2011.

LIFSHIN, E.; **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**, Plenum Press, p.785, 1994.

LIU, J.; LI, Y.; ZHANG, J.; HE, D.; **Glycerol carbonylation with CO₂ to glycerol carbonate over CeO₂ catalyst and the influence of CeO₂ preparation methods and reaction parameters**, Applied Catalysis A: General, v. 513, p. 9-18, 2016.

LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C.; **Sol-gel Chemistry of transition metal oxides**, Prog. Solid State Chem., v. 18, p. 259-341, 1988.

LIVAGE, J.; SANCHEZ, C.; **Sol-gel chemistry**, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 145, p. 11-19, 1992.

MA, J.; SUN, N.; ZHANG, X.; ZHAO, N.; XIAO, F.; WEI, W.; **A short review of catalysis for CO₂ conversion**, Catalysis Today, v. 148, p. 221-231, 2009.

MA, J.; LIU, J.; ZHANG, Z.; HAN, B.; **The catalytic mechanism of KI and the co-catalytic mechanism of hydroxylsubstances for cycloaddition of CO₂ with propylene oxide**, Green Chemistry, v. 14, p. 2410–2420, 2012.

MARK, H. F.; GAYLORD, N. G.; BIKALES, N. M.; **Encyclopedia of polymer science and technology**, v. 14, Jhon Wiley & Sons, New York, 1971

MARTÍN, R.; KLEIJ, A. W.; **Myth or Reality? Fixation of Carbon Dioxide into Complex Organic Matter under Mild Conditions**, ChemSusChem, v. 4, p. 1259–1263, 2011.

MARTINS, J. B. L.; SAMBRANO, J. R.; VASCONCELLOS, L. A. S.; LONGO, E.; TAFT, C. A.; **Análise teórica da interação de CO, CO₂ e NH₃ com ZnO**, Química Nova, v. 27, p. 10-16, 2004.

MATSUSHITA, S.; NAKATA, T.; **Infrared Absorption of Zinc Oxide and of Adsorbed CO 2. II**, The Journal of *Chemical Physics*, v. 36, p. 665-669, 1962.

MITCHELL, J. F. B.; **The Greenhouse Effect and Climate Change**, Reviews of Geophysics, vol. 27, p. 115-139, 1989.

MOTA, C.J.; PINTO, B. P.; LIMA, A. L.; **Glycerol: A Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry**, Ed. Springer, 2017.

MORRISON, L. R.; **Encyclopedia of Chemical Technology**, p. 921-932, 1994.

MOULIJN, J. A.; XIAODING, X. **Mitigation of CO₂ by Chemical Conversion: Plausible Chemical Reactions and Promising Products**. Energy & Fuels, v. 10, p. 305-325, 1996.

NASCENTE, P. A. P.; **Materials characterization by X-ray photoelectron spectroscopy**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 228, p. 145-150, 2005.

NIEDERBERGER, M.; PINNA, N.; **Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application**, Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel Chemistry, Editora Springer, p. 7-18, 2009.

NORTH, M.; PASQUALE, R.; YOUNG, C.; **Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂**, Green Chemistry, v. 12, p. 1514–1539, 2010.

NOTZ, W.; HARTEL, C.; WALDSCHECK, B.; SCHMIDT, R. R.; **De novo synthesis of a methylene-bridged Neu5Ac- α -(2,3)-Gal C-disaccharide**, Journal of Organic Chemistry, v. 66, p. 4250–4260, 2001.

O'CONNOR, D. J.; SEXTON, B. A.; SMART, R. St. C.; **Surface analysis methods in materials science**, Springer-Verlag, 1992.

OLAJIRE, A. A. **Valorization of greenhouse carbon dioxide emissions into value-added products by catalytic processes**. Journal of CO₂ Utilization, v.3-4, p.74-92, 2013.

OMAE, I.; **Aspects of carbon dioxide utilization**, Catalysis Today, v. 115, p. 33–52, 2006.

ONUBR – Nações Unidas no Brasil; **Conferências de meio ambiente e desenvolvimento sustentável: um miniguia da ONU**. Maio de 2017. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/conferencias-de-meio-ambiente-e-desenvolvimento-sustentavel-miniguia-da-onu/>. Acesso em: Novembro de 2017.

OZORIO, L. P.; PIANZOLLI, R.; MACHADO, L. C.; MIRANDA, J. L., TURCI, C. C.; GUERRA, A. C. O.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; MOTA, C. J. A.; **Metal-impregnated zeolite Y as efficient catalyst for the direct carbonation of glycerol with CO₂**, Applied Catalysis A: General, vol. 504, p. 187-191, 2015.

OZORIO, L. P.; **Produção de Carbonato de Glicerina a partir de Dióxido de Carbono**, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica), Escola de Química, UFRJ, 2013.

PATIL, P.R.; JOSHI S.S. **Polymerized organic–inorganic synthesis of nanocrystalline zinc oxide**. *Materials Chemistry and Physics*, v. 105, p. 354, 2007.

PATNAIK, P. **Handbook of Inorganic Chemicals**; McGraw-Hill, 2002.

PEREGO, C.; VILLA, P.; **Catalyst preparation methods**, *Catalysis Today*, v. 34, p. 281-305, 1997.

PLASMAN, V.; CAULIER, T.; BOULOS, N.; **Polyglycerol esters demonstrate superior antifogging properties for films**, *Plastics Additives & Compounding*, vol. 7, p. 30-33, 2005.

POURMORTAZAVI, S. M.; MARASHIANPOUR, Z.; KARIMI, M. S.; MOHAMMAD-ZADEH, M.; **Electrochemical synthesis and characterization of zinc carbonate and zinc oxide nanoparticles**, *Journal of Molecular Structure*, v. 1099, p. 232-238, 2015.

RAHMAN, M.; KHAN, S. B.; ASIRI, A. M.; AL-SEHEMI, A. G.; **Chemical sensor development based on polycrystalline gold electrode embedded low-dimensional Ag₂O nanoparticles**, *Electrochimica Acta*, v. 112, p. 422-430, 2013.

RAO, C. N. R.; **Transition metal oxides**, *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 40, p. 291-326, 1989.

RAO, C. N. R.; RAVEAU, B.; **Transition metal oxides**, VCH Publishers Inc., New York, 1995.

RASKO, J.; SOLYMOSI, F.; **Infrared spectroscopic study of the photoinduced activation of CO₂ on TiO₂ and Rh/TiO₂ catalysts**, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 98, p. 7147–7152, 1994.

RAVI, S.; ROSHAN, R.; THARUN, J.; KATHALIKKATTIL, A. C.; PARK, D. W.; **Sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 as catalyst for styrene carbonate synthesis from CO₂ and styrene oxide at moderate reaction conditions**, *Journal of CO₂ Utilization*, v.10, p. 88-94, 2015.

RAZALI, N. A. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S.; MOHAMED, A. R.; **Heterogeneous catalysts for production of chemicals using carbon dioxide as raw material: A review**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, p. 4951-4964, 2012.

SAKAKURA, T.; CHOI, J.; YASUDA, H.; **Transformation of Carbon Dioxide**, Chemical Reviews, v. 107, p. 2365-2387, 2007.

SCHNEIDER, S. H.; **The greenhouse effect: science and policy**, Science, vol. 243, p. 771-781, 1989.

SHIMOJO, M.; MATSUMOTO, K.; HATANAKA, M.; **Enzyme-mediated preparation of optically active 1,2-diols bearing a long chain: enantioselective hydrolysis of cyclic carbonates**, Tetrahedron, v. 56, p. 9281-9288, 2000.

SONG C.; **Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing**, Catalysis Today, v. 115, p. 2-32, 2006.

SONG, J.; ZHANG, B.; JIANG, T.; YANG, G.; HAN, B.; **Synthesis of cyclic carbonates and dimethyl carbonate using CO₂ as a building block catalyzed by MOF-5/KI and MOF-5/KI/K₂CO₃**, Frontiers of Chemistry in China, v. 6, p. 21-30, 2011.

SONG, J.; ZHANG, Z.; HAN, B.; HU, S.; LI, W.; XIE, Y.; **Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ catalyzed by potassium halide in the presence of β -cyclodextrin**, Green Chemistry, v. 10, p. 1337-1341, 2008.

SRIVASTAVA, R.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P.; **Synthesis of polycarbonate precursors over titanosilicate molecular sieves**, Catalysis Letters, v. 91, p. 133-139, 2003.

STOTTLEMYER, A. L.; KELLY, T. G.; MENG, Q.; CHEN, J. G.; **Reactions of oxygen-containing molecules on transition metal carbides: Surface science insight into potential applications in catalysis and electrocatalysis**, Surface Science Reports, v. 67, p. 201-232, 2012.

SUN, J.; REN, J.; ZHANG, S.; CHENG, W.; **Water as an efficient medium for the synthesis of cyclic carbonate**, Tetrahedron Letters, v. 50, p. 423–426, 2009.

SUN, J.M.; FUJITA, S.I.; BHANAGE, B.M.; ARAI, M.; **Direct oxidative carboxylation of styrene to styrene carbonate in the presence of ionic liquids**, Catalysis Communication, v. 5, p. 83–87, 2004.

SUN, J.M.; FUJITA, S.I.; BHANAGE, B.M.; ARAI, M.; **One-pot synthesis of styrene carbonate from styrene in tetrabutylammonium bromide**, Catalysis Today, v. 93–95, p. 383–388, 2004.

SUN, J.M.; FUJITA, S.I.; ZHAO, F.Y.; HASEGAWA, M.; ARAI, M.; **A direct synthesis of styrene carbonate from styrene with the Au/SiO₂-ZnBr₂/Bu₄NBr catalyst system**, Journal of Catalysis, v. 230, p. 398–405, 2005.

TAIFAN, W.; BOILY, J.; BALTRUSAITIS, J.; **Surface chemistry of carbon dioxide revisited**, Surface Science Reports, v. 71, p. 595–671, 2016.

TOMISHIGE, K.; YASUDA, H.; YOSHIDA, Y.; NURUNNABI, M.; LI, B. T.; KUNIMORI, K.; **Catalytic performance and properties of ceria based catalysts for cyclic carbonate synthesis from glycol and carbon dioxide**, GreenChemistry, v. 6, p. 206–214, 2004a.

TOMISHIGE, K.; YASUDA, H.; YOSHIDA, Y.; NURUNNABI, M.; LI, B. T.; KUNIMORI, K.; **Novel Route To Propylene Carbonate: Selective Synthesis From Propylene Glycol And Carbon Dioxide**, Catalysis Letters, v. 95, p. 45–49, 2004b.

SAUSSEY, J.; LAVALLEY, A.; BOVET, C.; **Infrared study of CO₂ adsorption on ZnO. Adsorption sites**, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, v. 78, p. 1457-1463, 1982.

WANG, Y.; KOVÁČIK, R.; MEYER, B.; KOTSIS, K.; STODT, D.; STAEMMLER, V.; QIU, H.; TRAEGER, F.; LANGENBERG, D.; MUHLER, M.; WÖLL, C.; **CO₂ activation by ZnO through the formation of an unusual tridentate surface**

carbonate, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 46, p. 5624-5627, 2007.

WATTS, J.F.; WOLSTENHOLME, J.; **An introduction to surface analysis by XPS and AES**, John Wiley & Sons, 2003.

XIANG, Y.; SUN, Z.; LI, J.; WU, X.; LIU, Z.; XIONG, L.; HE, Z.; LONG, B.; YANG, C.; YIN, Z.; **Improved electrochemical performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries synthesized by the polyvinyl alcohol assisted sol-gel method**, *Ceramics International*, v. 43, p. 2320-2324, 2017.

XIAO, L. F.; LI F. W.; PENG, J. J., XIA, C. G.; **Immobilized ionic liquid/zinc chloride: heterogeneous catalyst for synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 253, p. 265-274, 2006.

XIE, H.; LI, S.; ZHANG, S.; **Highly active, hexabutylguanidinium salt/zinc bromide binary catalyst for the coupling reaction of carbon dioxide and epoxides**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 250, p. 30-34, 2006.

YADAV, V.S.; PRASAD, M.; KHAN, J.; AMRITPHALE, S. S.; SINGH, M.; RAJU, C. B.; **Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using redmud**, *Journal of Hazardous Materials*; v. 176, p. 1044–1094, 2010.

YAMAGUCHI, K.; EBITANI, K.; YOSHIDA, T.; YOSHIDA, H.; KANEDA, K.; **Mg–Al Mixed Oxides as Highly Active Acid–Base Catalysts for Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epoxides**, *Journal of American Chemical Society*, v. 121, p. 4526–4527, 1999.

YASUDA, H.; HE, L.N.; TAKAHASHI, T.; SAKAKURA, T.; **Non-halogen catalysts for propylene carbonate synthesis from CO₂ under supercritical conditions**, *Applied Catalysis A: General*, v. 298, p. 177– 180, 2006.

YUAN, G. Q.; SHAN, Y. J.; JIANG, H. F.; QI, C. R.; **Mg(OH)Cl/KI as a highly active heterogeneous catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from**

CO₂ and epoxides under solvent-free conditions, Chinese Journal of Chemistry, v. 26, p. 947–951, 2008.

ZAK, A. K.; AZIZ, N. S. A.; HASHIM, A. M.; KORDI, F.; **XPS and UV–vis studies of Ga-doped zinc oxide nanoparticles synthesized by gelatin based sol-gel approach**, Ceramics International, v. 42, p. 13605-13611, 2016.

ZHANG, J.; HE, D.; **Surface properties of Cu/La₂O₃ and its catalytic performance in the synthesis of glycerol carbonate and monoacetin from glycerol and carbon dioxide**, Journal of Colloid and Interface Science, v. 419, p. 31-38, 2014.

ZHU, M.; SRINIVAS, D.; BHOGESWARARAO, S.; RATNASAMY, P.; CARREON, M. A.; **Catalytic activity of ZIF-8 in the synthesis of styrene carbonate from CO₂ and styrene oxide**, Catalysis Communications, v. 32, p. 36-40, 2013.

Capítulo 9

Apêndice

APÊNDICE A – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) – referente à conversão de poliálcoois.

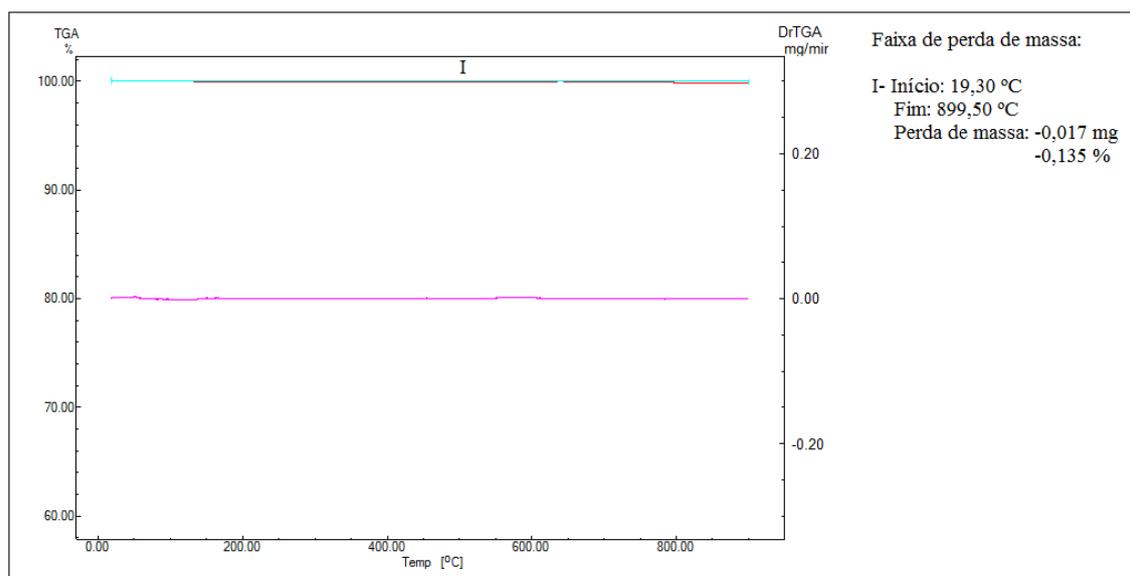


Figura 69: Curva termogravimétrica do óxido de prata sintetizado pelo método sol-gel.

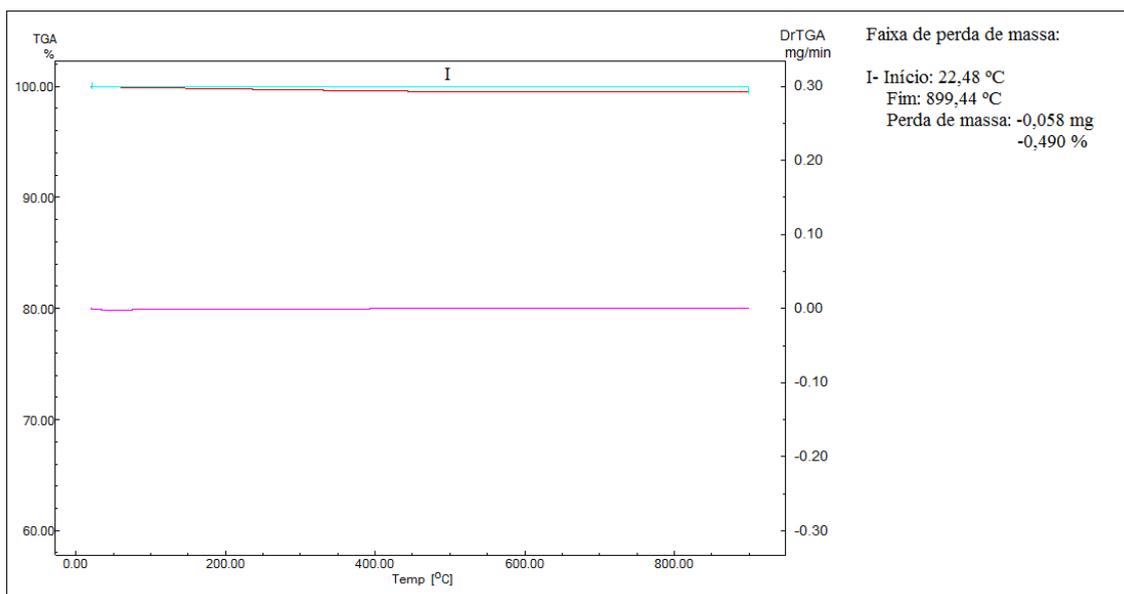


Figura 70: Curva termogravimétrica do óxido de ferro sintetizado pelo método sol-gel.

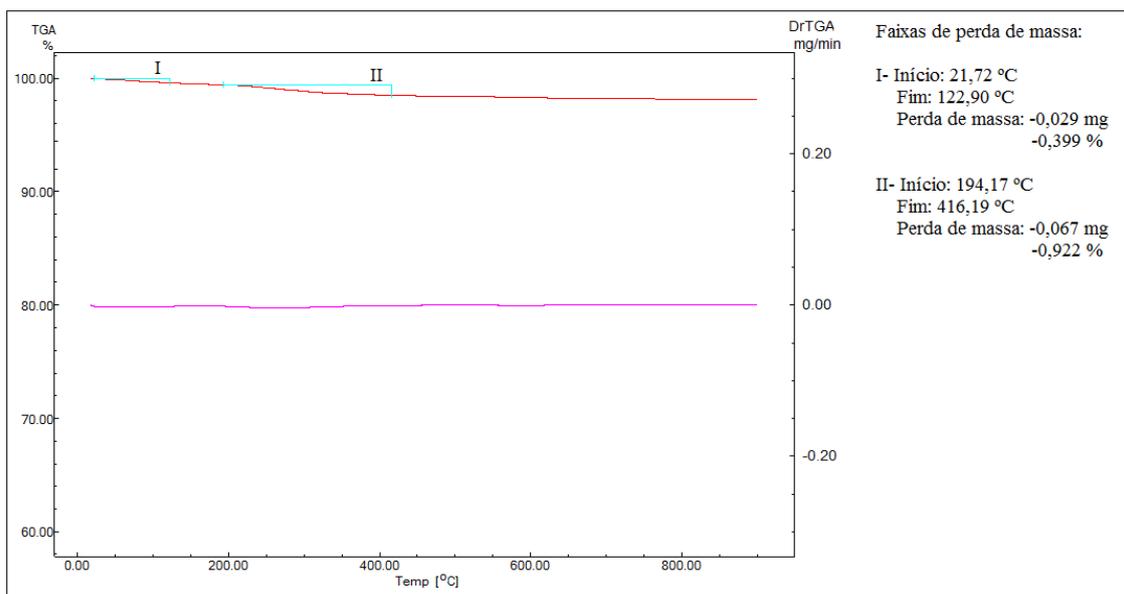


Figura 71: Curva termogravimétrica do óxido de zinco sintetizado pelo método sol-gel.

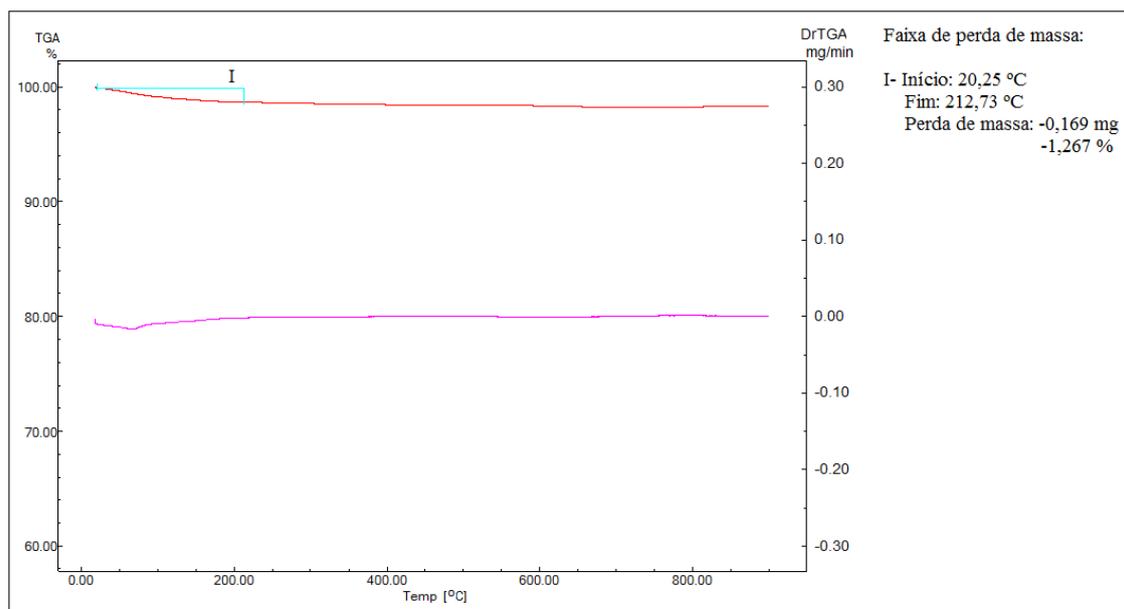


Figura 72: Curva termogravimétrica do óxido de cério sintetizado pelo método sol-gel.

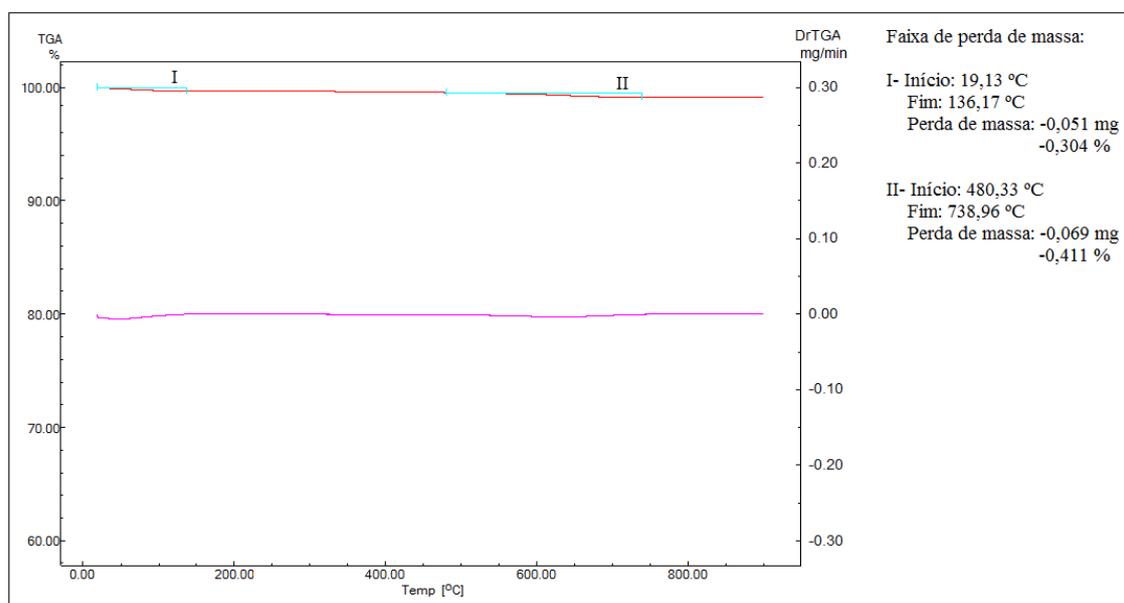


Figura 73: Curva termogravimétrica do óxido de estanho sintetizado pelo método sol-gel.

APÊNDICE B – Demonstração do cálculo da conversão do epóxido de estireno a carbonato de estireno.

Para demonstrar o cálculo de conversão a reação escolhida foi a de reuso do KI/KY. Sendo o espectro apresentado na figura 75 referente ao terceiro uso do catalisador, tendo este sido apenas lavado com metanol e seco a 160°C entre as reações. As condições utilizadas nesta reação foram: T= 100 °C, t= 6 h, P= 50 bar.

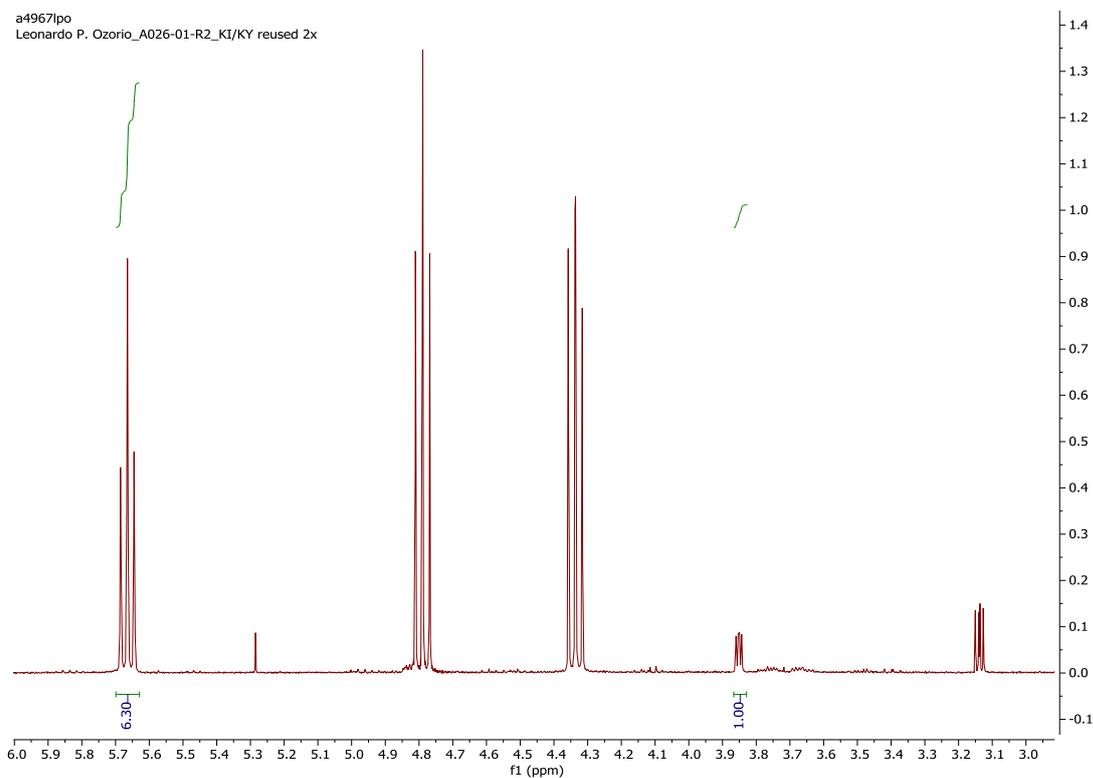


Figura 74: Espectro de RMN ^1H para o produto da reação de epóxido de estireno e CO_2 , com o catalisador KI/KY sendo usado pela 3ª vez, nas condições T= 100 °C, t= 6 h, P= 50 bar.

- Dados:

- Integração dos picos de referência do epóxido de estireno (SO) - (pico B da figura 61): 1,00

- Integração dos picos de referência do carbonato de estireno (SC) - (pico B da figura 62): 6,30

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{Área dos picos B do SC}}{(\text{Área dos picos B do SC} + \text{Área dos picos B do SO})} \times 100$$

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{6,30}{(6,30 + 1,00)} \times 100$$

$$\text{Conversão (\%)} = 86\%$$

→ 86% de Conversão do epóxido de estireno a carbonato de estireno.