

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

EDSON COMIN

**Fixação Química de CO₂ em Carbonatos Cíclicos.
Síntese de Policarbonatos**

Orientador: Professor Dr. Roberto F. de Souza
Orientadora: Professora Dra. Katia Bernardo Gusmão

Porto Alegre, Julho de 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

EDSON COMIN

**Fixação Química de CO₂ em Carbonatos Cíclicos
Síntese de Policarbonatos**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química junto ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Professor Dr. Roberto F. de Souza
Orientadora: Professora Dra. Katia Bernardo Gusmão

Porto Alegre, Julho de 2015

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre 2011 e 2015, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Roberto Fernando de Souza e da Professora Doutora Katia Bernardo Gusmão. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Nicolau dos Santos

Profa. Dra. Sandra Mara O. Einloft

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Profa. Dra. Michèle Oberson de Souza

Profa. Dra. Katia Bernardo Gusmão

Prof. Dr. Roberto F. de Souza

Orientadora

Orientador

*Ao mestre Roberto,
pelo incentivo, pela ajuda e por sua dedicação ao ensino e pesquisa.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Roberto F. de Souza pelos ensinamentos e atenção especial que me era dada ao buscarmos soluções para os estudos e demais temas relacionados a vivência na UFRGS. Foram ótimos anos de aprendizagem, desde a iniciação científica, onde fui cativado para continuar no meio acadêmico.

A Profa. Dra. Katia B. Gusmão pelo apoio desde a disciplina de Química geral e por perpassar estes anos incentivando a busca por melhores resultados e aperfeiçoamento na química.

A Profa. Dra. Michèle O. de Souza por sempre auxiliar quando necessário e por me cobrar atitudes que contribuíram muito para meu crescimento profissional.

Aos meus pais Fermino e Rita e aos meus irmão Denis e Flaviana por todo amor, carinho e incentivo.

A Luana Variani pelo auxílio durante a iniciação científica.

Aos colegas professores e colegas do grupo de seminários do laboratório que contribuíram para a minha formação e discussão dos resultados deste trabalho.

A empresa Braskem e aos profissionais envolvidos pelo apoio na pesquisa.

Ao amigo Raoní, um irmão que escolhi, por dividir a morada em POA, pelos momentos de estudo compartilhado com risadas e descontração nas madrugadas vendo F1.

A minha namorada Fernanda Sordi por todo amor e auxílio com tudo para tornar este trabalho possível.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Reatividade e Catálise e demais laboratórios da UFRGS.

A UFFS e aos colegas e amigos por permitirem e auxiliarem para conclusão deste trabalho.

Aos financiadores Capes e CNPq.

Ao Instituto de Química e ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS por proporcionar condições para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos aqueles, aqui não citados, que contribuíram para minha formação e conclusão desde trabalho.

Muito Obrigado!

RESUMO

A tese apresentará estudos referentes à fixação química do dióxido de carbono (CO_2) através de reações catalíticas empregando catalisadores e/ou seu uso associado a líquidos iônicos como cocatalisadores. Os trabalhos consistiram em utilizar o CO_2 e epóxidos de propileno e de ciclohexeno para a síntese de policarbonatos e carbonatos cíclicos. É demonstrada a aplicação de um catalisador a base de zinco na síntese do policarbonato de propileno (PPC) com elevada massa molecular. Foram avaliadas as condições experimentais de síntese do catalisador e as condições empregadas na reação de copolimerização, bem como as propriedades do PPC obtido. Através deste método foi obtido PPC com elevada massa molecular ($M_n=453$ kDa), polidispersão de 1,6 e com teores de unidades carbonato superiores a 95%. Posteriormente, através do uso de catalisador $[\text{Cr}(\text{Salen})\text{Cl}]$ e seu uso associado a líquidos iônicos em quantidades catalíticas, foram realizados experimentos nos quais foi obtido o policarbonato de ciclohexeno (PCHC). Diferentes parâmetros reacionais foram avaliados como a natureza do líquido iônico e a pressão de CO_2 . De modo geral, o uso do líquido iônico BMI.Cl em relações molares catalisador/cocatalisador de 1:10 propiciaram um PCHC com até 98% de unidades carbonato e polidispersão estreita. Também, através de $[\text{Cr}(\text{Salen})\text{Cl}]$ e líquidos iônicos, sob baixas pressões de CO_2 (3 e 5 bar), foi estudado e obtido o carbonato de propileno (PC). A otimização da reação foi realizada através do planejamento fatorial.

ABSTRACT

The thesis will present studies regarding the chemical fixation of the carbon dioxide (CO_2) through the catalytic reactions using catalysts and/or its use associated with ionic liquids. The works consisted in using CO_2 and propylene and cyclohexene oxides to the synthesis of polycarbonate and cyclic carbonates. It is demonstrated the applicability of a catalyst based on zinc in the polypropylene carbonate (PPC) synthesis with high molecular mass. The experimental conditions from the catalyst synthesis, the conditions used on the reaction of copolymerization and the properties from the PPC obtained were evaluated. Through this method it was obtained PPC with high molecular mass ($M_n=453$ kDa) polydispersity of 1,6 and with contents of carbonate units superior of 95%. Later, through the use of catalyst $[\text{Cr}(\text{Salen})\text{Cl}]$ and its use associated to ionic liquids and catalytic quantities, were performed experiments in which it was obtained the polycyclohexene carbonate (PCHC). Different reaction parameters were evaluated like the ionic liquid nature and the pressure of CO_2 . Altogether, the use of the ionic liquid BMI.Cl with the catalyst/cocatalyst molar ratio of 1:10 provided a PCHC with up to 98% of carbonate units and polydispersity narrow. Also, through the $[\text{Cr}(\text{Salen})\text{Cl}]$ and ionic liquids, under low pressure of CO_2 (3 and 5 bar), it was studied and obtained the propylene carbonate (PC). The optimization of the reaction was performed through the factorial design.

SUMÁRIO

1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
1.1	DIÓXIDO DE CARBONO	19
1.1.1	Usos do CO ₂	20
1.2	EPÓXIDOS	20
1.2.1	Síntese de Epóxidos.....	21
1.3	CARBONATOS ORGÂNICOS	23
1.3.1	Síntese de Carbonatos Orgânicos	24
1.3.2	Síntese de Carbonatos via Sais de amônio quaternários, Sais de fosfônio e Sais de metais do Grupo 1	26
1.3.3	Síntese de Carbonatos Cíclicos e Formação de Carbonato via Complexos Metálicos do Grupo 13, 14 e 15	27
1.3.4	Síntese de Carbonatos Cíclicos/Policarbonatos Via Complexos Metálicos do Grupo 12	28
1.3.5	Síntese de Carbonatos Cíclicos em Presença de Líquidos Iônicos	30
1.4	POLICARBONATOS	33
1.4.1	Policarbonatos Aromáticos.....	33
1.4.2	Policarbonatos Alifáticos.....	34
1.4.2.1	Policarbonato de Propileno (PPC).....	35
1.4.2.2	Policarbonato de Ciclohexeno (PCHC).....	38
2	OBJETIVOS	39
2.1	OBJETIVO GERAL	39
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	39
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	40
3.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	40
3.2	SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS.....	41
3.2.1	Síntese do Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl)	41
3.2.2	Síntese do Tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF ₄).....	42
3.2.3	Síntese do Cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio (C12MI.Cl).....	42
3.3	SÍNTESE DE CATALISADORES E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	43
3.3.1	Síntese do Catalisador Glicerina-Zn(Et) ₂	43
3.3.2	Síntese do Complexo Acetato de hidrobis (3-mesitilpirazolil)(5-mesitilpirazolil) borato de cádmio (Tp ^{Ms*} CdOAc).....	44
3.3.3	Preparação do Reator e Procedimentos das Reações Catalíticas	45
3.3.4	Cicloadição entre Óxido de propileno e CO ₂ empregando Catalisador [Cr(Salen)Cl] e Líquidos Iônicos.....	46
3.3.5	Copolimerização do Óxido de propileno e CO ₂ empregando Catalisador Glicerina-Zn(Et) ₂	46
3.3.6	Copolimerização do Óxido de ciclohexeno e CO ₂ empregando Catalisador [Cr(Salen)Cl] e Líquidos Iônicos.....	47

3.4	EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS DE ANÁLISE.....	48
3.4.1	<i>Espectroscopia Molecular na Região do Infravermelho (IV)</i>	48
3.4.2	<i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i>	48
3.4.3	<i>Cromatografia a Permeação em Gel (GPC)</i>	49
3.4.4	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	49
3.4.5	<i>Termogravimetria (TGA)</i>	49
3.4.6	<i>Cromatografia a Gás (CG)</i>	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	CICLOADIÇÃO DE ÓXIDO DE PROPILENO E CO ₂ EMPREGANDO CATALISADOR [Cr(Salen)Cl] E LÍQUIDOS IÔNICOS	50
4.2	TESTES DE FIXAÇÃO DE CO ₂ USANDO ACETATO DE HIDROBIS (3-MESITILPIRAZOLIL)(5-MESITILPIRAZOLIL) BORATO DE CÁDMIO (Tp ^{Ms*} CdOAc)	60
4.3	COPOLIMERIZAÇÃO ÓXIDO DE PROPILENO – CO ₂ EMPREGANDO CATALISADOR GLICERINA-Zn(Et) ₂ .	60
4.4	COPOLIMERIZAÇÃO ÓXIDO DE CICLOHEXENO - CO ₂ EMPREGANDO CATALISADOR [Cr(Salen)Cl] E LÍQUIDOS IÔNICOS	65
5	CONCLUSÃO	80
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. DIAGRAMA ENERGÉTICO DA CONVERSÃO DO CO ₂ EMPREGANDO EPÓXIDOS.....	15
FIGURA 2. CATALISADORES EMPREGADOS EM ESTUDOS DE FIXAÇÃO QUÍMICA DE CO ₂ A CARBONATOS CÍCLICOS E POLICARBONATOS.	16
FIGURA 3. MECANISMO DE COPOLIMERIZAÇÃO EPÓXIDO-CO ₂ E FORMAÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS ^{15A}	16
FIGURA 4. COCATALISADORES USADOS EM REAÇÕES DE FIXAÇÃO DE CO ₂	17
FIGURA 5. ESQUEMA REACIONAL DE FORMAÇÃO DOS POLICARBONATOS E CARBONATOS CÍCLICOS PROVENIENTES DO ÓXIDO DE CICLOHEXENO E ÓXIDO DE PROPILENO RESPECTIVAMENTE.	17
FIGURA 6: MECANISMO DE ABERTURA EPÓXIDO ATRAVÉS DE CATÁLISE ÁCIDA..	21
FIGURA 7: MECANISMO DE ABERTURA DO EPÓXIDO ATRAVÉS DA CATÁLISE BÁSICA.	21
FIGURA 8: OXIDAÇÃO DE ALCENOS EMPREGANDO PERÁCIDO.	22
FIGURA 9: FORMAÇÃO EPÓXIDO VIA 1,2-HALOIDRINA.	22
FIGURA 10: CARBONATOS ORGÂNICOS QUE SÃO USADOS COMO SOLVENTES: (1) DIMETIL CARBONATO (DMC), (2) DIETIL CARBONATO (DEC), (3) CARBONATO DE ETILENO (EC), (4) CARBONATO DE PROPILENO (PC), (5) CARBONATO DE BUTILENO (BC), (6) CARBONATO DE GLICEROL (GYC).	24
FIGURA 11: SÍNTESE DE DIMETILCARBONATO USANDO FOSGÊNIO.	24
FIGURA 12: SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE ALQUIL CARBONATOS.	25
FIGURA 13: TRANSESTERIFICAÇÃO DO CARBONATO DE ETILENO.....	25
FIGURA 14. MECANISMO DE FORMAÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS USANDO METAIS ALCALINOS.....	26
FIGURA 15. MECANISMO DE FORMAÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS SOB ALTAS PRESSÕES DE CO ₂	27
FIGURA 16: MECANISMO DE FORMAÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS USANDO COMPLEXOS DE ALUMÍNIO ASSOCIADOS A METILIMIDAZOL ^{45A}	28
FIGURA 17: MECANISMO PROPOSTO PARA FORMAÇÃO DE POLICARBONATO EMPREGANDO CATALISADORES DE ZINCO.	29
FIGURA 18: MECANISMO DE FORMAÇÃO DO CARBONATO DE PROPILENO USANDO CATALISADORES DE ZINCO.	29
FIGURA 19. SÍNTESE DO CARBONATO DE VINILCICLOHEXENO.	30
FIGURA 20: SÍNTESE DE CARBONATOS CÍCLICOS EMPREGANDO DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO.....	31
FIGURA 21: SÍNTESE DE CARBONATOS CÍCLICOS USANDO DIÓXIDO DE CARBONO ⁶²	31
FIGURA 22: MECANISMO DE FORMAÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS USANDO LÍQUIDOS IÔNICOS/ÁCIDOS DE LEWIS.	32
FIGURA 23: SÍNTESE DE CARBONATOS CÍCLICOS PELA ATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CO ₂	33
FIGURA 24: SÍNTESE DO POLICARBONATO AROMÁTICO POR POLICONDENSAÇÃO DO BISFENOL-A E FOSGÊNIO.	34
FIGURA 25: SÍNTESE DE POLICARBONATO PELA TRANSESTERIFICAÇÃO DO DIFENIL CARBONATO COM BISFENOL-A.	34
FIGURA 26: ESTRUTURA GERAL DE POLICARBONATOS ALIFÁTICOS.	35
FIGURA 27. REGIOESTRUTURAS DO POLICARBONATO DE PROPILENO (PPC).	36
FIGURA 28. POSSÍVEIS REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO PPC.	37
FIGURA 29. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PCHC.	38
FIGURA 30. AUTOCLAVE COM VOLUME INTERNO DE 100 mL.	41

FIGURA 31. SÍNTESE DO CLORETO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO.....	41
FIGURA 32. SÍNTESE DO TETRAFLUORBORATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO.....	42
FIGURA 33. SÍNTESE DO CLORETO DE 1-DODECIL-3-METILIMIDAZÓLIO.....	43
FIGURA 34. REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO CATALISADOR SÓLIDO GLICERINA-Zn(Et) ₂	43
FIGURA 35. SÍNTESE DO COMPLEXO Tp ^{Ms*} CdOAc.....	44
FIGURA 36. REATOR DO TIPO AUTOCLAVE COM VOLUME DE 450 mL.....	45
FIGURA 37. ESQUEMA DO PROCEDIMENTO DE PURIFICAÇÃO DO POLICARBONATO DE PROPILENO (PPC) OBTIDO.....	47
FIGURA 38. PLANO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA OS FATORES TEMPERATURA E PRESSÃO DESCRITO PELO PLANEJAMENTO ESTUDADO.....	53
FIGURA 39. PLANO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA OS FATORES PROPORÇÃO DE COCATALISADOR <i>VERSUS</i> TEMPERATURA.....	54
FIGURA 40. PLANO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA OS FATORES TIPO DE COCATALISADOR <i>VERSUS</i> TEMPERATURA.....	55
FIGURA 41. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA OS FATORES CONCENTRAÇÃO DE COCATALISADOR <i>VERSUS</i> TIPO DE COCATALISADOR.....	58
FIGURA 42. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA OS FATORES PRESSÃO <i>VERSUS</i> TIPO DE COCATALISADOR.....	59
FIGURA 43. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA FATORES PRESSÃO <i>VERSUS</i> CONCENTRAÇÃO DE COCATALISADOR.....	59
FIGURA 44. ESPECTRO DE RMN ¹ H REFERENTE A AMOSTRA 1.....	62
FIGURA 45. ESPECTRO DE RMN ¹³ C DA AMOSTRA 1 (TABELA 6).....	63
FIGURA 46. ESPECTRO DE RMN ¹ H REFERENTE AO POLIÓXIDO DE CICLOHEXENO.....	66
FIGURA 47. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹ H EM CdCl ₃ DE REAÇÃO TÍPICA ENTRE ÓXIDO DE CICLOHEXENO E CO ₂	68
FIGURA 48. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL REFERENTE AO POLÍMERO FORMADO EMPREGANDO 5 Eq. DE BMI.Cl.....	70
FIGURA 49. TERMOGRAVIMETRIA DE AMOSTRA POLIMÉRICA REFERENTE A AMOSTRA DE EXPERIMENTO EMPREGANDO 5 Eq. DE BMI.Cl E PRESSÃO DE 50 BAR DE CO ₂	71
FIGURA 50. ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹ H REFERENTE A AMOSTRA (SEM PURIFICAÇÃO) DA REAÇÃO REALIZADA CONFORME ENTRADA 6 DA TABELA 8.....	72
FIGURA 51. ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹ H (REGIÃO AMPLIADA) REFERENTE A AMOSTRA (SEM PURIFICAÇÃO) CONFORME ENTRADA 6 DA TABELA 8.....	73
FIGURA 52. ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE AMOSTRA DE REAÇÃO CONFORME ENTRADA 6 TABELA 8 ANTES DA PURIFICAÇÃO.....	74
FIGURA 53. ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹ H DE AMOSTRA REFERENTE A PCHC PURIFICADO FORMADO EMPREGANDO 10 Eq. DE BMI.Cl.....	75
FIGURA 54. ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE PCHC PURIFICADO.....	76
FIGURA 55. TERMOGRAVIMETRIA DE PCHC PURIFICADO SINTETIZADO CONFORME ENTRADA 6 DA TABELA 3.....	77
FIGURA 56. ANÁLISE DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DE VARREDURA DE AMOSTRA DE PCHC FORMADO EMPREGANDO 10 Eq. DE BMI.Cl SOB 30 BAR DE PRESSÃO DE GÁS CO ₂	77

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. REPRESENTAÇÃO DE FATORES E NÍVEIS DE EXPERIMENTOS ESTUDADOS CONFORME PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO.....	51
TABELA 2. MATRIZ DE EXPERIMENTOS DE PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO 2^{4-1} RESOLUÇÃO IV.	51
TABELA 3. CÁLCULO DOS EFEITOS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL.	52
TABELA 4. MATRIZ DE EXPERIMENTOS DE PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^3	56
TABELA 5. CÁLCULO DOS EFEITOS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL.	57
TABELA 6. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE SÍNTESE DO CATALISADOR E DAS REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÃO....	61
TABELA 7. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE FORMAÇÃO DE CATALISADORES, REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DO PPC OBTIDO CONFORME ENTRADAS (3-9).	64
TABELA 8. EXPERIMENTOS DE COPOLIMERIZAÇÃO EPÓXIDO DE CICLOHEXENO E CO_2 EMPREGANDO BMI.Cl COMO COCATALISADOR.	67
TABELA 9. EXPERIMENTOS DE COPOLIMERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE CICLOHEXENO E DIÓXIDO DE CARBONO USANDO $BMI.BF_4$ COMO COCATALISADOR.	78

LISTA DE ABREVIATURAS

APCs: Policarbonatos alifáticos

BMI.BF₄: Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio

BMI.Cl: Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio

C12MI.Cl: Cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio

CHO: *Cyclohexene oxide* (Óxido de ciclohexeno)

CO₂: Dióxido de Carbono

[Cr(Salen)Cl]: Cloro(1R,2R)-(-)-[1,2-ciclohexanodiamino-N,N'-bis(3,5-di-t-butilsalicilideno)] cromo (III)

DMC: Dimetilcarbonato

DSC: Calorimetria exploratória diferencial

CG: Cromatografia a gás

GPC: Cromatografia a permeação em gel

IV: Espectroscopia na região do infravermelho

PCHC: *Polycyclohexene carbonate* (Policarbonato de ciclohexeno)

PO: *Propylene oxide* (Óxido de propileno)

PPC: *Polypropylene carbonate* (Policarbonato de propileno)

RMN: Ressonância magnética nuclear

TGA: Análise termogravimétrica

THF: Tetrahidrofurano

ZnEt₂: Dietilzinco

INTRODUÇÃO

O volume de CO₂ atualmente produzido pela ação do homem é tão grande que tem contribuído significativamente para o agravamento do aquecimento global através do efeito estufa. Boa parte do problema ligado a elevada emissão de dióxido de carbono (CO₂) provém da combustão de combustíveis fósseis empregados em setores da indústria de energia e transporte¹.

Diversos avanços no campo das tecnologias que minimizam a emissão de CO₂ têm sido obtidos, porém, atualmente, o uso de combustíveis fósseis representa 80 a 85% das fontes energéticas, sendo inevitável a correspondente emissão dos gases de combustão. O crescimento da economia dos países emergentes como China, Índia e Brasil tende a agravar essa situação pela necessidade crescente de energia.

Alternativas que visam a captura e armazenamento de CO₂ em larga escala estão sendo estudadas, porém os métodos propostos até o momento não foram amplamente difundidos ou aplicados².

Uma proposta interessante a realizar-se com o CO₂ é a sua fixação química, que consiste na ideia de incorporar o CO₂ em produtos obtidos a partir do mesmo. Os diversos grupos de pesquisa em universidades e indústrias relatam uma ampla gama de produtos empregando como reagente o CO₂, porém poucos obtiveram sucesso industrial³. Destaca-se a produção de ureia, carbonatos inorgânicos, metanol e ácido salicílico.

Do ponto de vista químico o CO₂ é um composto abundante, atóxico, de baixo custo e renovável^{1,4}. O dilema quanto à química de transformação do CO₂ é ligado a sua reatividade⁵. O CO₂ apresenta baixo nível de energia por ser a forma mais oxidada do carbono, e uma das estratégias possíveis para obtermos altas taxas de conversão consiste em ativá-lo ou associa-lo à moléculas com elevada reatividade⁶, ou seja, moléculas de maior nível energético tais como gás hidrogênio, compostos insaturados, compostos cíclicos tensionados e organometálicos. A Figura 1 exemplifica o conceito descrito.

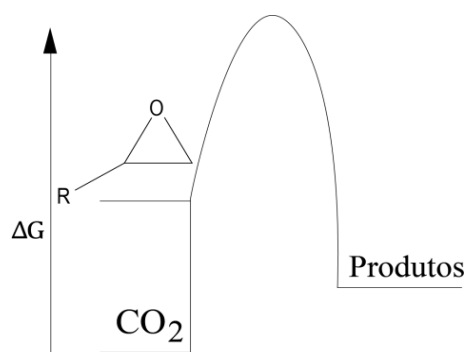


Figura 1. Diagrama energético da conversão do CO₂ empregando epóxidos.

Dentre os compostos obtidos a partir do CO₂, destacam-se os carbonatos cíclicos, com elevado interesse científico e industrial. Os carbonatos cíclicos são utilizados como eletrólitos em baterias de lítio, solventes verdes, intermediários para síntese de policarbonatos e como auxiliares no processamento de petróleo⁷.

Esses são obtidos através da reação de cicloadição de CO₂ a epóxidos e/ou oxetanas, que resultam em carbonatos cíclicos de 5 e 6 membros respectivamente.

A formação de carbonatos cíclicos ocorre através do uso de inúmeros catalisadores^{4b, 6, 8}, dentre os quais se destacam os sais de amônio quaternário, sais de fosfônio⁹, líquidos iônicos^{4b}, e complexos metálicos de alumínio¹⁰, cobalto^{2, 11} e zinco¹², e o uso dos catalisadores citados suportados ou ancorados em materiais porosos¹³. Os processos⁶ operam com temperaturas desde a temperatura ambiente até 200 °C e pressões de CO₂ que variam de 5 a 150 atm.

Por outro lado, a reação entre epóxidos e dióxido de carbono, sob condições reacionais específicas, permite a obtenção de policarbonatos alifáticos^{3, 5, 14}. O polímero formado é o produto cinético dessa reação, ao passo que o carbonato cíclico é o produto termodinâmico^{4b}. A crescente pesquisa na área de policarbonatos alifáticos (APCs) envolve muitos interesses econômicos^{14a} devido as potenciais aplicações dos policarbonatos alifáticos obtidos pela copolimerização.

A copolimerização do CO₂ e epóxidos é muito desejada industrialmente³, pois o método apresenta vantagens de segurança e toxicidade⁵ quando comparado ao método tradicional de obtenção de policarbonatos no qual é usado gás fosgênio. Contudo, as propriedades físico-químicas^{14a} dos policarbonatos alifáticos obtidos através da fixação de CO₂ e epóxidos são inferiores ao policarbonato comumente conhecido que é obtido através do bisfenol A e fosgênio, que possui núcleos aromáticos em sua estrutura^{4b}.

A copolimerização pode ser catalisada por inúmeros catalisadores^{3, 5, 14c, 15}, sendo que na Figura 2 estão apresentados alguns catalisadores de nosso interesse, e a formação³ do

policarbonato pode ocorrer através de mecanismo^{15a} proposto *via* coordenação-inserção representado na Figura 3.

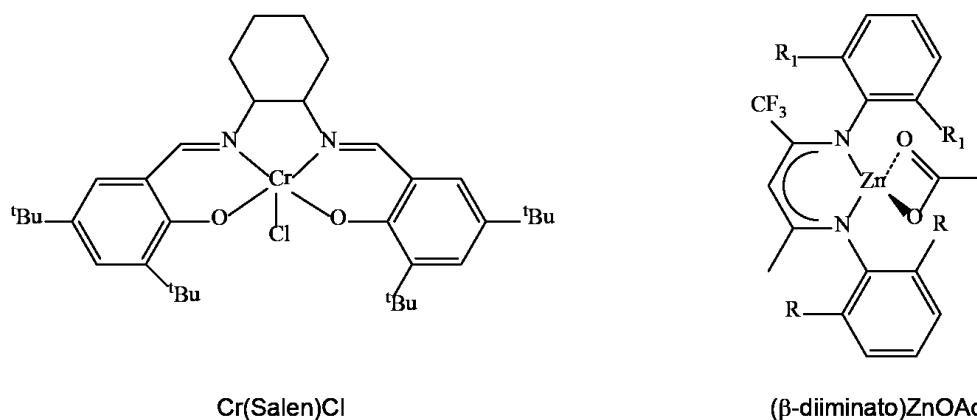


Figura 2. Catalisadores empregados em estudos de fixação química de CO₂ a carbonatos cíclicos e policarbonatos.

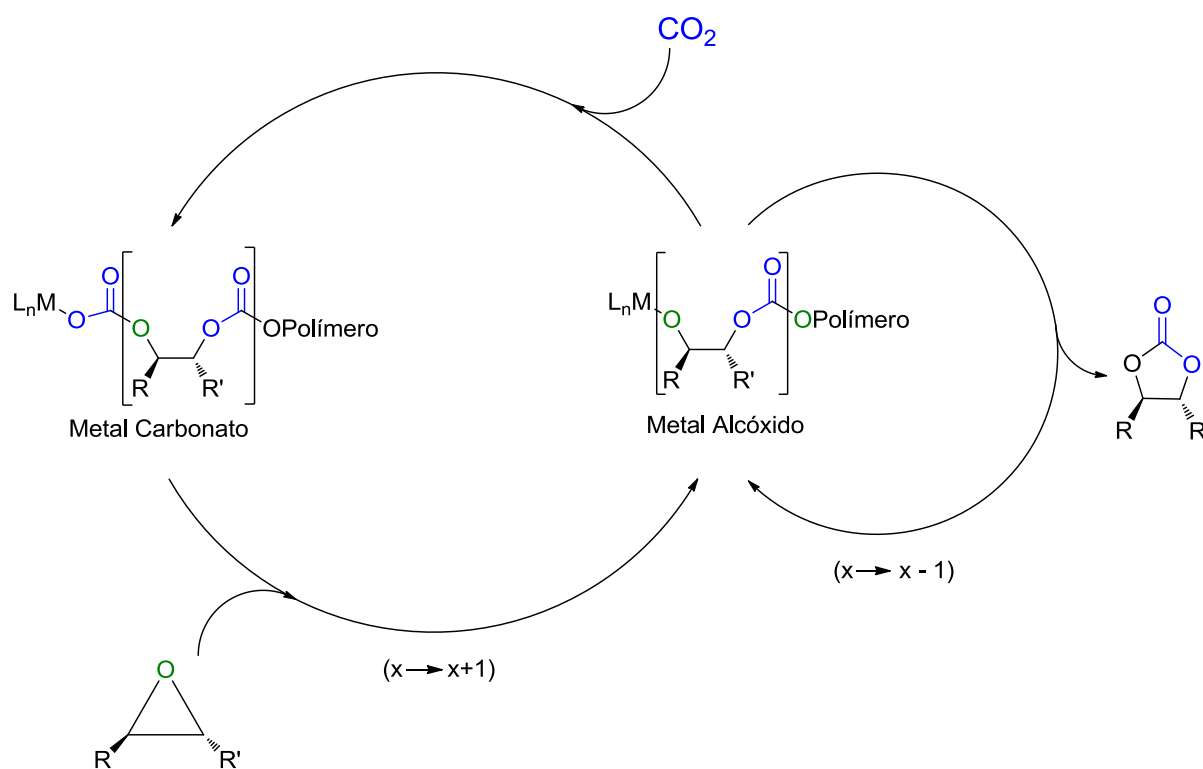


Figura 3. Mecanismo de copolimerização epóxido-CO₂ e formação de carbonatos cíclicos^{15a}.

Diversas espécies são utilizadas juntamente com o uso de catalisadores para promover um maior percentual de ligações carbonato e impedir a ciclização da cadeia polimérica durante sua formação^{4b, 12a, 14c, 16}. As substâncias mais usadas para essa função estão representadas na Figura 4. São nucleófilos impedidos tais como dimetilaminopiridina

(DMAP)^{16c, 16d, 17}, N-metilimidazol^{16c, 17b}, 7-metil-1,5,7-triazobicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD)¹⁸ e cloreto de bistrifenilfosfina imínio (PPNCl)^{17a, 19}.

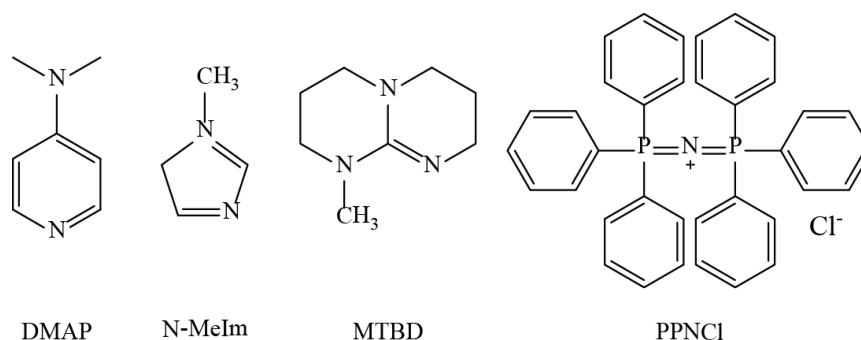


Figura 4. Cocatalisadores usados em reações de fixação de CO₂.

Os copolímeros que apresentam 100% de ligações carbonato são desejáveis e possíveis, entretanto são comumente formados segmentos de cadeia tipo éter⁵. Dois processos³ contribuem para a formação dos segmentos éter, que são: a homopolimerização do monômero epóxido e o processo no qual a cadeia polimérica sofre descarboxilação seguida da inserção de epóxido. A magnitude destes fenômenos são dependentes da natureza do catalisador e do epóxido²⁰.

Os epóxidos mais utilizados na copolimerização com CO₂ são o óxido de propileno (PO) e óxido de ciclohexeno (CHO), dentre outros^{2, 9, 12c, 21}. Na Figura 5 são esquematizadas as reações de formação dos policarbonatos e carbonatos cíclicos oriundos dos óxidos de ciclohexeno e propileno.

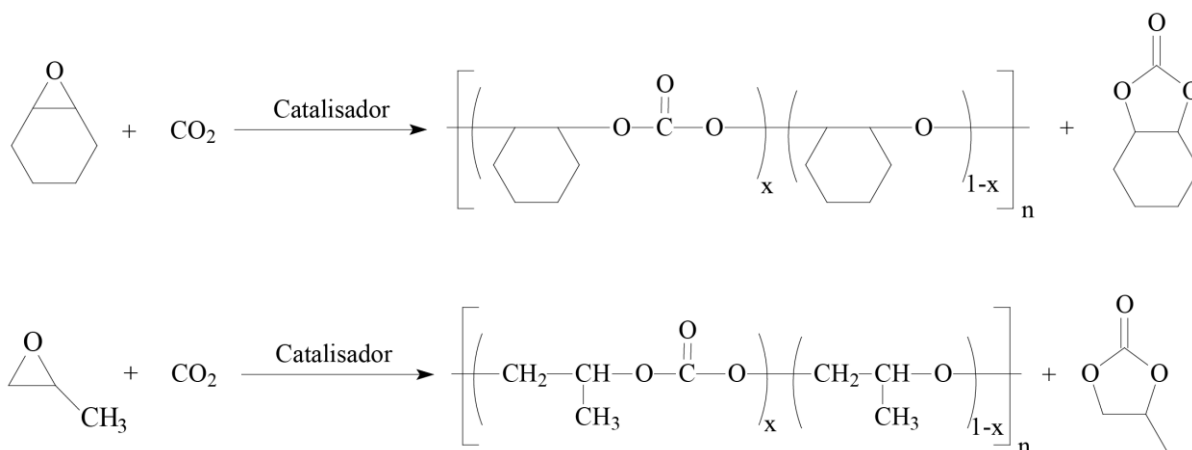


Figura 5. Esquema reacional de formação dos policarbonatos e carbonatos cíclicos provenientes do óxido de ciclohexeno e óxido de propileno respectivamente.

As propriedades²² dos policarbonatos obtidos a partir destes monômeros são distintas. Uma importante propriedade e muito diferenciada entre os polímeros é a temperatura de transição vítrea (Tg). Para o policarbonato de propileno²³ (PPC) a Tg é de cerca de 35°C ao passo que para o policarbonato de ciclohexeno (PCHC) é de cerca de 115°C. Contudo, ambos policarbonatos apresentam baixa permeabilidade a gás oxigênio, são biodegradáveis^{14a, 24} e permitem completa depolimerização térmica², recuperando os monômeros de partida^{12d}.

São citados diversos usos²⁵ para os policarbonatos alifáticos (APCs), dentre eles, destaca-se o uso como polímeros especiais^{14a} na manufatura de componentes eletrônicos e cerâmicos, bem como o uso como camada de barreira à permeação de oxigênio e umidade em embalagens multicamadas especiais.

Como já mencionado, os carbonatos cíclicos também são uma ótima alternativa para reações de fixação química de CO₂. Carbonatos cíclicos possuem inúmeras aplicações comerciais¹⁻². São usados como intermediários, particularmente para obtenção de dimetil carbonato²⁶ (DMC) e etileno glicol²⁷, além do uso como solvente e na crescente aplicação como eletrólito em baterias de lítio²⁸ e capacitores eletroquímicos. A produção de carbonatos cíclicos é de aproximadamente 100 kT/ano²⁹. Toda produção de carbonatos cíclicos necessita de catalisadores e a produção comercial faz uso de sais de amônio ou sais de fosfônio como catalisadores e pressões de dióxido de carbono em torno de 20 bar.

Assim, o estudo proposto neste trabalho almeja contribuir nos estudos da fixação química do CO₂ e consiste em utilizar o dióxido de carbono e os epóxidos de propileno e ciclohexeno para síntese de policarbonatos e carbonatos cíclicos, através de sistemas catalisados por complexos metálicos e/ou seu uso associado a líquidos iônicos.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 DIÓXIDO DE CARBONO

A geração de dióxido de carbono é consequência de inúmeras atividades humanas. Dentre as atividades que produzem elevada quantidade de CO₂ estão as atividades industriais, cujo volume vem acompanhando um ritmo crescente desde a revolução industrial nos anos 50.

O dióxido de carbono é um dos principais gases responsáveis pelo aquecimento global. Ao mesmo tempo, trata-se de um gás atóxico, barato, abundante e renovável. A concentração de CO₂, no decorrer dos anos, aumentou do patamar de 278 ppm na era pré-industrial aos níveis atuais que atinge valores acima de 400 ppm. Basicamente, o aumento dos níveis de CO₂ na atmosfera deve-se à queima de combustíveis fósseis como fonte de energia em diversos processos utilizados pelo homem.

Como o aumento dos níveis de CO₂ é contínuo, corolário inevitável do desenvolvimento econômico e social no modelo atual, a preocupação em criar maneiras de frear ou retardar este crescimento vem sendo cada vez mais discutida. Neste contexto destacam-se órgãos como IPCC (Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas, da Organização das Nações Unidas) e o grande número de trabalhos científicos de todas as origens. O foco principal da preocupação relatada pelos diversos partícipes está relacionado ao aumento da temperatura média do planeta Terra, e pelo conseqüente aumento da temperatura das águas do planeta e dos níveis oceânicos, fato que preocupa principalmente áreas costeiras³⁰.

Diversos centros de pesquisa e indústrias vêm estudando maneiras para conter o avanço dos níveis de CO₂ gerados e lançados na atmosfera. Alternativas vêm sendo pesquisadas e dentre as possibilidades encontradas estão a fixação química e o confinamento em rochas porosas ou poços de petróleo desativados ou também em estágio final de exploração. O uso químico do CO₂, gerando produtos de maior valor agregado, é uma tecnologia que pode contribuir para a redução dos níveis enquanto gera lucro.

Não se pode evitar de dizer que mesmo desenvolvendo-se processos que utilizem CO₂ como reagente, ou ainda, simplesmente o sequestro de CO₂ da atmosfera, a solução para o controle ambiental será de longo prazo. Uma estimativa atual é de que a implementação de

tecnologias que minimizem ou que não gerem CO₂ como subproduto podem evitar 7% das emissões atmosféricas atuais.

1.1.1 Usos do CO₂

O dióxido de carbono pode ser empregado como fonte de carbono, como reagente ou ainda como solvente em uma variedade de processos sintéticos. A utilização de CO₂ seja tecnológica, biológica ou química, para causar uma efetiva redução de emissão na atmosfera, deve obedecer algumas regras:

- A metodologia deve empregar menor quantidade de energia do que o processo que deseja substituir;
- Deve ser segura e ecologicamente benigna;
- Deve ser economicamente viável.

De um modo geral, o processo proposto para a redução de emissão total de CO₂ deve apresentar altas conversões, elevada seletividade e parâmetros como temperatura, pressão e condições de operação devem ser razoáveis tendo em vista a aplicabilidade dos processos.

O custo do dióxido de carbono depende de seu grau de pureza. A captura de CO₂ pode ser realizada em diversos graus de pureza, de acordo com sua origem e dependendo da sua aplicação. Em geral são necessárias diversas etapas de purificação e, obviamente, quanto mais etapas de purificação forem necessárias, maior será o custo do CO₂ purificado. Atualmente o preço do dióxido de carbono pode variar de 50 a 400 dólares por tonelada, dependendo da pureza e de condições locais.

A implantação de sistemas de captura de CO₂ em unidades industriais nos próximos anos causará o acúmulo deste gás, o que coloca grandes desafios em termos de destinação final.

1.2 EPÓXIDOS

Epóxidos, definidos pela IUPAC como oxiranos, são éteres cíclicos de 3 membros. O ângulo de ligação é de aproximadamente 60°, o que o caracteriza como um anel altamente tensionado. A tensão o torna altamente reativo face a agentes nucleófilos.

Epóxidos podem ser clivados mais facilmente que outros anéis como por exemplo carbonatos cíclicos, tanto por processos de catálise ácida quanto por catálise básica³¹. Mecanismos sob catálise ácida e básica estão representados nas Figura 6 e 7.

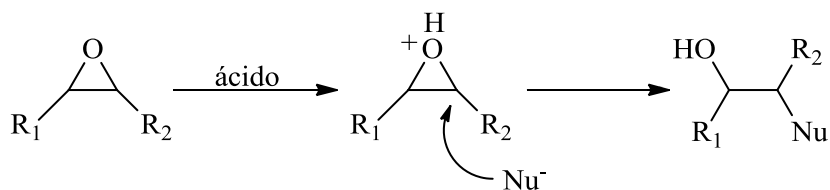


Figura 6: Mecanismo de abertura epóxido através de catálise ácida.

Num processo envolvendo catálise ácida a abertura do anel ocorre inicialmente através da protonação do oxigênio do epóxido pelo ácido. Em seguida o epóxido protonado é atacado por agente nucleófilo, incluindo nucleófilos fracos como água ou álcool. Nesta etapa o carbono mais impedido é atacado preferencialmente, em uma reação tipo SN1.

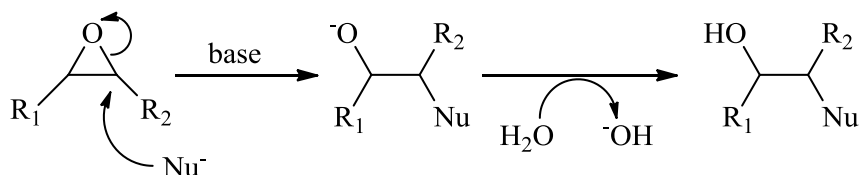


Figura 7: Mecanismo de abertura do epóxido através da catálise básica.

Num processo envolvendo catálise básica a abertura do anel ocorre inicialmente com o ataque ao carbono menos impedido pela retaguarda (SN2), por uma base como OH⁻, OR⁻ ou um reagente de Grignard. Em seguida o alcóxido resultante do ataque SN2 é protonado.

1.2.1 Síntese de Epóxidos

Existem duas grandes rotas para a síntese de epóxidos:

- 1) Reação de um alceno com um perácido. Na Figura 8 é representado a formação do epóxido através de um perácido. Diversos perácidos são instáveis e, portanto, perigosos. Atualmente o perácido mais frequentemente usado é o monoperóxiftalato de magnésio (MMPP)³¹.

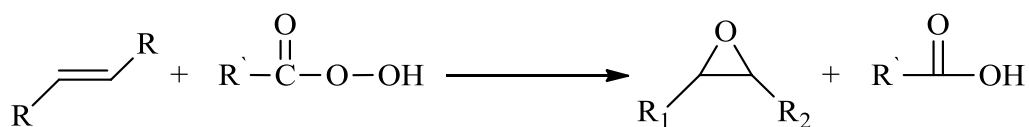


Figura 8: Oxidação de alcenos empregando perácido.

2) Reação intramolecular SN2 de 1,2-halodrina. Quando tratado com uma base o álcool é desprotonado. O alcóxido resultante ataca o carbono vicinal, eliminando o halogênio e formando o epóxido.

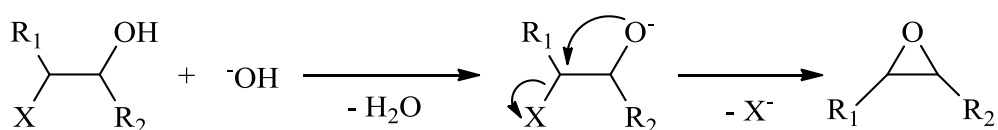


Figura 9: Formação epóxido via 1,2-halodrina.

O interesse em usar epóxidos deve-se à fácil preparação e sua funcionalidade como grupo que possibilita o acesso a uma variedade de produtos através de reações com eletrófilos ou nucleófilos. A abertura do anel de 3 membros, tensionado, através do ataque de reagentes de maneira estereoespecífica resulta em produtos com estereoquímica controlada, em muitos casos com bons rendimentos. O uso de epóxidos em química orgânica é abrangente, principalmente na síntese de monômeros, pré-polímeros, polímeros e copolímeros.

Óxido de etileno e óxido de propileno são os dois epóxidos mais comuns para a indústria química, estando disponíveis em larga escala. A principal rota de síntese de tais compostos passa pela epoxidação de alcenos com oxigênio ou peróxidos ou como subprodutos de outras reações³².

No caso do óxido de etileno o método mais empregado é a oxidação direta de eteno com oxigênio ou ar sobre catalisador de prata suportado.

O uso do óxido de etileno como intermediário de síntese de etileno glicol é caracterizado como o processo que consome maior parte do óxido de etileno produzido. São produzidos cerca de 9 milhões de toneladas de óxido de etileno anuais.

Parte do óxido de propileno (PO) produzido mundialmente dá-se pelo processo SMPO (Styrene Monomer Propylene Oxide), um processo da companhia Shell Chemicals³³, onde são

obtidos simultaneamente estireno e óxido de propileno. Anualmente, 400 mil toneladas de PO são obtidos por este processo. Cerca de 60% do óxido de propileno produzido é usado como intermediário na produção de polióis empregados na síntese de espumas de poliuretanas, revestimentos e adesivos. O PO é aplicado na manufatura de propileno glicol, que é empregado como reforço em plásticos, em alimentos, cosméticos, produtos farmacêuticos, cigarros, materiais para embalagens e fluidos hidráulicos^{4a}. Pequenas quantias de PO são utilizadas na síntese de glicol éteres (3%), dipropileno glicol (2%), poliglicóis industriais, lubrificantes, surfactantes, isopropanolamina, como solvente ou esterilizante do solo (6%).

1.3 CARBONATOS ORGÂNICOS

O solvente é um componente chave na transformação química. Novos solventes orgânicos com impacto ambiental reduzido são de grande interesse para a indústria e aplicações farmacêuticas³⁴. Os solventes orgânicos com reduzido impacto ambiental podem substituir solventes orgânicos voláteis (VO) em processos existentes sem alterações significativas na metodologia da reação.

Carbonatos orgânicos, conhecidos desde 1950, constituem uma alternativa para estes solventes. Eles oferecem várias vantagens como solventes:

- 1) Grandes quantidades são disponíveis³⁵ ;
- 2) Como solventes polares oferecem faixa de temperatura adequada para reações sob condições moderadas. Por exemplo, para o carbonato de propileno TF= - 49; TE= 234°C;
- 3) Apresentam baixa toxicidade e são completamente biodegradáveis. Apesar destas vantagens os carbonatos cíclicos ainda são pouco usados como solventes, mas apresentam consideráveis aplicações em eletroquímica e operações de extração.

Os carbonatos orgânicos mais utilizados como solvente são representados na Figura 10.

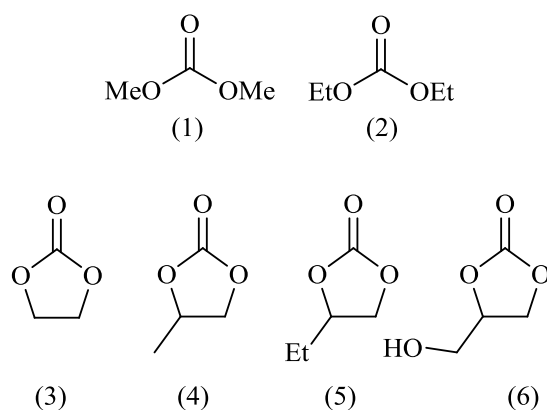


Figura 10: Carbonatos orgânicos que são usados como solventes: (1) dimetil carbonato (DMC), (2) dietil carbonato (DEC), (3) carbonato de etileno (EC), (4) carbonato de propileno (PC), (5) carbonato de butileno (BC), (6) carbonato de glicerol (GyC).

1.3.1 Síntese de Carbonatos Orgânicos

Diversas estratégias de síntese podem ser empregadas na síntese de carbonatos cíclicos ou lineares. A síntese de carbonatos lineares geralmente é realizada empregando metodologia que utiliza fosgênio como reagente e dois equivalentes de metanol. Este processo é apresentado na Figura 11.

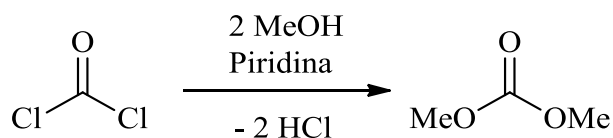


Figura 11: Síntese de dimetilcarbonato usando fosgênio.

Além do uso de fosgênio, um reagente extremamente tóxico, mortal mesmo em pequenas quantidades, existe a formação de HCl no decorrer da reação que precisa ser neutralizado ou sequestrado como um sal.

Idealmente, carbonatos lineares poderiam ser produzidos diretamente a partir da condensação de alcoóis com CO_2 em meio ácido. Entretanto este procedimento sofre com a formação de água. Para superar este obstáculo, o uso de acetais em scCO_2 foi proposto para síntese de DMC³⁶. Também foi relatada a síntese eletroquímica de dialquil-carbonatos empregando CO_2 e seu correspondente álcool em presença de excesso de iodeto de etila/metila como alquilante³⁷. O processo é representado na Figura 12.

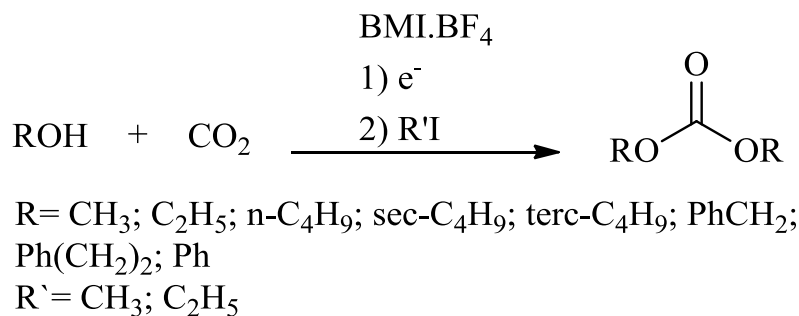


Figura 12: Síntese eletroquímica de alquil carbonatos.

Quando BMI.BF₄ foi usado como líquido iônico para ativar CO₂ foram obtidos 74% de dimetilcarbonato (DMC) e 67 % de dietilcarbonato (DEC).

Outro caminho sintético envolve a transesterificação do carbonato de etileno usando uma base (ex: hidróxidos, alcóxidos, hidretos, alcolatos, amidas) em presença de alcoois aromáticos ou alifáticos³⁸. A formação do carbonato de etileno (EC) a partir de epóxidos e CO₂ está bem estabelecida. A transesterificação é uma síntese adequada, sem o uso de fogsênio, para a obtenção de DMC. A Figura 13 demonstra a formação do DMC.

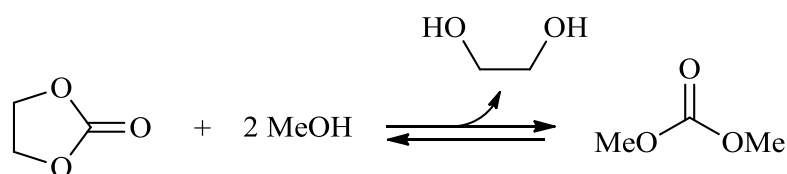


Figura 13: Transesterificação do carbonato de etileno.

A síntese dos carbonatos cíclicos tem atraído muita atenção nos últimos anos e sua síntese vem sendo desenvolvida empregando diversas técnicas e diferentes catalisadores. Basicamente, a síntese de carbonatos cíclicos ocorre com o acoplamento entre CO₂ e epóxidos.

Diversos catalisadores, como sais de metais alcalinos³⁹, sais de metais alcalinos combinados com éteres coroa ou sais de amônio quaternários⁴⁰, haletos de organoantimônio⁴¹, MgO⁴² ou óxidos mistos de Mg-Al⁴³, líquidos iônicos^{21b, 44}, porfirinas⁴⁵, complexos de metais de transição⁴⁶, líquidos iônicos/ZnCl₂ imobilizados em sílica amorfa⁴⁷, e líquidos iônicos imobilizados em MCM-41^{13e}.

1.3.2 Síntese de Carbonatos via Sais de amônio quaternários, Sais de fosfônio e Sais de metais do Grupo 1

Sais de amônio quaternários como alquilamônio ou haletos de fosfônio são efetivos na conversão de diferentes epóxidos gerando os carbonatos cíclicos correspondentes⁴⁸. Sais de metais alcalinos como cloreto de potássio ou hidróxido de potássio também apresentam atividade catalítica.

O mecanismo proposto é apresentado na Figura 14. Nesta proposta inicialmente ocorre o ataque nucleofílico do ânion no carbono menos impedido do epóxido, seguida da adição do dióxido de carbono e posterior ciclização intramolecular. A ciclização foi proposta por ser preferencial frente à formação de polímero, devido a estabilidade termodinâmica dos carbonatos cíclicos de 5 membros.

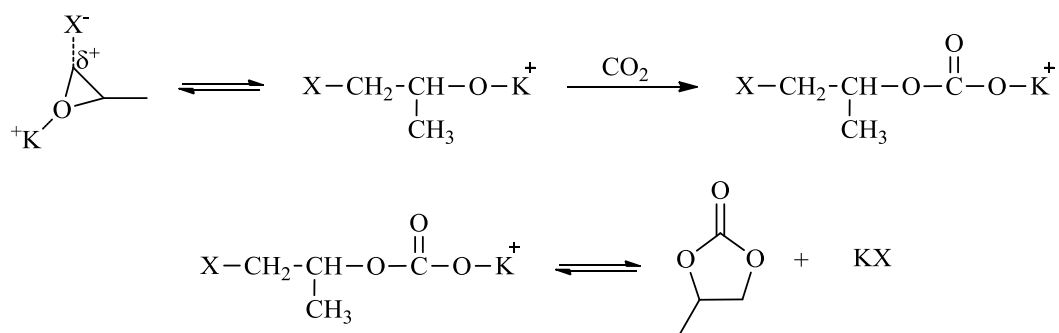


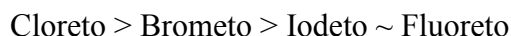
Figura 14. Mecanismo de formação de carbonatos cíclicos usando metais alcalinos.

Sais de metais alcalinos foram utilizados sozinhos, em conjunto com éteres de coroa ou ainda com suportes inorgânicos para catalisar a reação de formação de carbonatos cíclicos.

Rokicki e colaboradores têm estudado uma variedade de sais de metais alcalinos em presença de éteres coroa⁴⁹. Após 24 horas numa temperatura de 120 °C e sob 40 atmosferas de CO₂ foram obtidos altos rendimentos para carbonato cíclico. Nestas condições a atividade catalítica aumentou com o aumento da nucleofilia do ânion e do tamanho do cátion. A ausência de formação de policarbonatos é atribuída à estabilidade termodinâmica dos carbonatos cíclicos. Em estudos similares, Vogdanis e Heitz surpreendentemente obtiveram policarbonato do carbonato de etileno usando carbonato de potássio como catalisador sob condições mais severas, (150 °C). O polímero obtido apresentou baixo teor de unidades carbonato incorporadas (17%)⁵⁰.

O mecanismo sugerido pelos autores, mostrado na Figura 15, mostra a formação do 2,3-epóxipropilfenil carbonato. Um estudo do mecanismo da reação do 2,3-epóxipropilfenil

éter e CO₂ sob pressão atmosférica foi descrito por Kihara e colaboradores³⁹. Sais de haletos mostraram alta atividade (exemplos de até 100%), e sua reatividade foi a seguinte:



Kuran e colaboradores⁴⁹ observam aumento da atividade catalítica com o aumento do tamanho do cátion. Endo e colaboradores³⁹ sugeriram que sob altas pressões de CO₂ o mecanismo pode ser diferente, representado na Figura 15. Assim, o CO₂ pode primeiro ser ativado por um nucleófilo, previamente à interação deste agente nucleofílico com o epóxido.

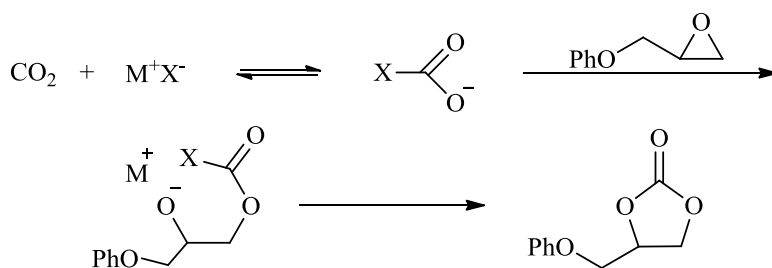


Figura 15. Mecanismo de formação de carbonatos cíclicos sob altas pressões de CO₂.

Sais de amônio quaternário fixados em suportes poliméricos se mostram catalisadores efetivos para formação de carbonatos cíclicos sob pressão atmosférica de CO₂⁵¹. Com o catalisador suportado em poliestireno a separação do catalisador foi facilmente obtida por simples filtração, assim permitindo o reciclo do catalisador. O mecanismo proposto é análogo ao representado na Figura 15, exceto pela ausência da interação com o íon metálico.

1.3.3 Síntese de Carbonatos Cíclicos e Formação de Carbonato via Complexos Metálicos do Grupo 13, 14 e 15

Complexos metálicos do grupo 13, 14 e 15 também catalisam a formação de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos e CO₂. Até o momento, foram necessárias altas concentrações dos mesmos para resultados significativos. De modo geral, estes processos necessitam de altas pressões de dióxido de carbono, 50 atm, e temperaturas que variam de 100 a 130 °C. Entretanto, existem vários trabalhos que possibilitam a obtenção de carbonatos cíclicos empregando estes complexos sob pressão atmosférica.

A maioria dos complexos metálicos estudados por diversos autores formaram apenas carbonatos cíclicos. Todavia, complexos de Al(III) também demonstraram a formação de policarbonatos. Por exemplo, trietilalumínio em presença de trifenilfosfina catalisou a formação de policarbonato com baixa incorporação de CO₂⁵², enquanto que cloreto de

alumínio em presença de trifetilfosfina catalisou a formação de carbonatos cíclicos⁵³. Complexos porfirínicos de Al(III) foram ativos na formação de polímeros de óxido de propileno e CO₂⁵⁴. Algum sucesso foi observado usando complexo porfirínico de Al(III) para formar copolímero em bloco contendo unidades poliéter e policarbonato. Deve ser ressaltado que o tempo de reação é muito longo, cerca de 15 a 40 dias quando realizada a temperatura ambiente⁵⁵ e que os polímeros obtidos apresentaram massa molecular (\overline{M}_n) entre 1200 e 9000 g/mol. A adição de 1-metilimidazol ao sistema catalisou com sucesso a formação de carbonato de etileno sob condições suaves de reação^{45a}.

O mecanismo de reação proposto é apresentado na Figura 16. Existem indicações de que a inserção de CO₂ no alcóxido de Al(III) é reforçada pela adição de 1-metilimidazol. A adição do óxido de etileno ao produto de inserção do CO₂ resulta na formação do carbonato cíclico e a recuperação do alcóxido de partida.

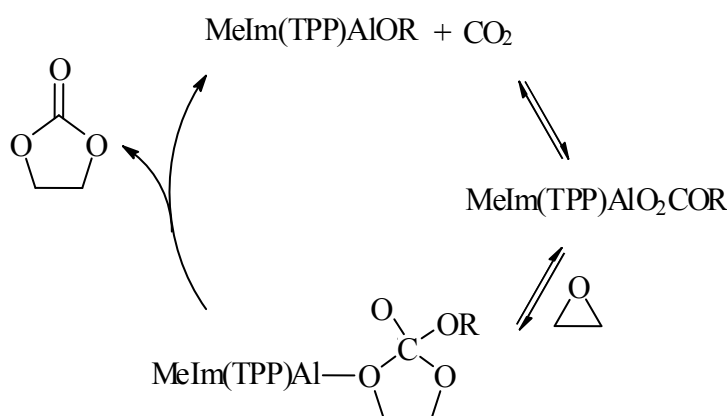


Figura 16: Mecanismo de formação de carbonatos cíclicos usando complexos de alumínio associados a metilimidazol^{45a}.

1.3.4 Síntese de Carbonatos Cíclicos/Policarbonatos Via Complexos Metálicos do Grupo 12

Dentre os metais do grupo 12 estudados para a reação de síntese de carbonatos cíclicos e policarbonatos destacam-se os complexos de Zn(II), uma vez que seus análogos de cádmio apresentam menores atividades. Os complexos de zinco tendem a formar policarbonatos em temperaturas inferiores a 100 °C ao passo que, em temperaturas superiores a esta, tendem a formar carbonatos cíclicos.

A formação de policarbonatos envolvendo complexos de zinco ocorre via mecanismo aniônico, como demonstrado em estudo de Kuran e Listos⁵⁶ usando catalisadores baseados em

dietil zinco e polihidroxifenóis. Neste trabalho é proposto que a formação do copolímero ocorre passando pelo estado de transição apresentado na Figura 17.

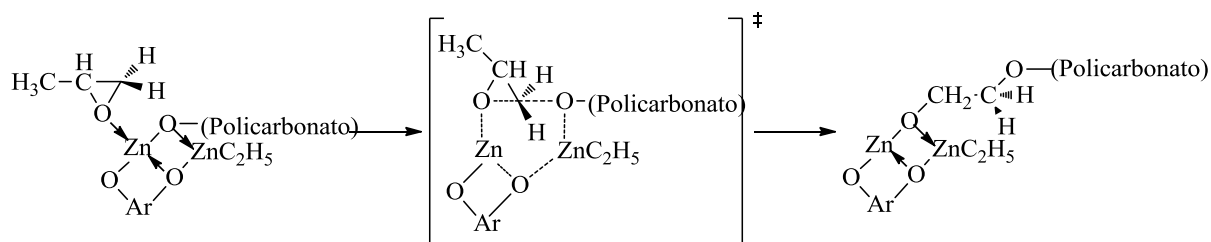


Figura 17: Mecanismo proposto para formação de policarbonato empregando catalisadores de zinco.

A formação do carbonato cíclico, por sua vez, ocorre como mostrado na Figura 18. Compostos de Zn(II) como $\text{ZnEt}_2/\text{PhOH}$ (1:2) promovem a ciclização a carbonato de propileno. Temperaturas mais altas aumentam os rendimentos para carbonatos cíclicos, mas mesmo assim os rendimentos geralmente são baixos, situando-se na faixa entre 1,5% e 20,1%.

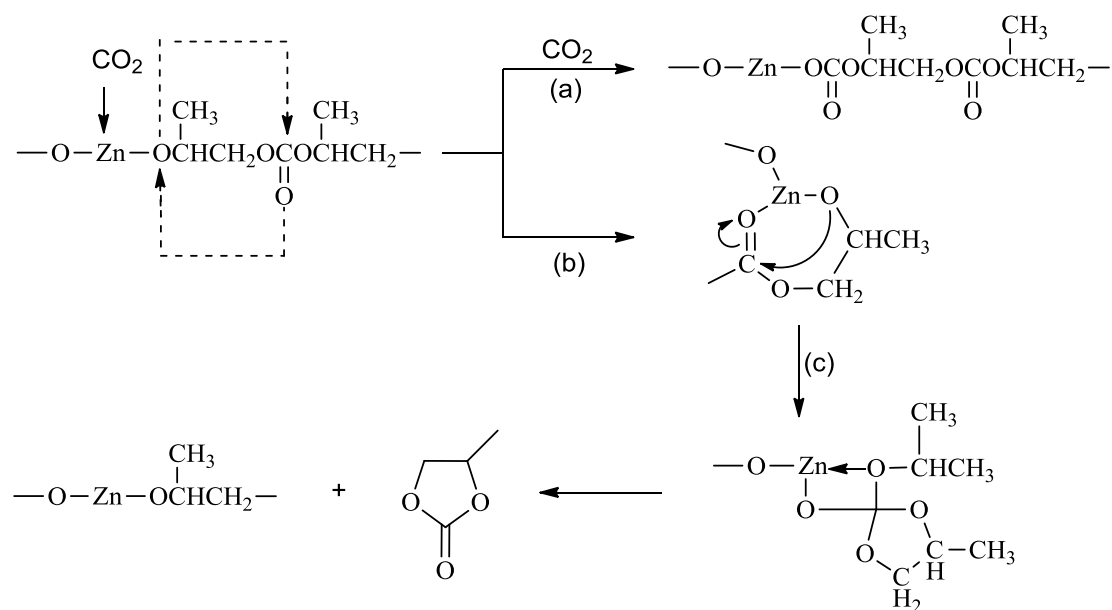


Figura 18: Mecanismo de formação do carbonato de propileno usando catalisadores de zinco.

É sugerido que são necessários pelo menos dois átomos de zinco por complexo para promover a copolimerização mais rápido que a ciclização. Reações de copolimerização são realizadas a 35°C e 60 atm de CO_2 .

Haleto de zinco combinados com sais quaternários de amônio foram empregados por Kisch e colaboradores para realizar reações à temperatura ambiente e pressão atmosférica de CO_2 ⁵⁷. Dentre várias combinações de haleto de Zn(II), os melhores rendimentos foram obtidos com $\text{ZnCl}_2/(\text{nBu})_4\text{NI}$. Os autores concluíram que cloreto de Zn(II) solvatado e trihalogenozincatos atuam como ácidos de Lewis que catalisam a abertura nucleofílica do epóxido⁵⁸. Foi proposto que o ácido de Lewis estabiliza o iodo-alcoolato, o qual reage com dióxido de carbono formando o carbonato linear. O carbonato linear forma o carbonato cíclico pela substituição intramolecular do iodeto. Não foi evidenciada a formação de copolímeros neste sistema.

1.3.5 Síntese de Carbonatos Cíclicos em Presença de Líquidos Iônicos

A primeira síntese de carbonatos cíclicos empregando líquidos iônicos descrita na literatura foi realizada por Peng e Deng no ano de 2001⁵⁹. A cicloadição do CO_2 ao óxido de propileno foi efetivamente catalisada pelo tetrafluoroborato de 3-metil-1-butilimidazólio ($\text{BMI}.\text{BF}_4$). Na temperatura de 110°C , durante 6 horas, pressão de 20 a 45 atm, em presença de 2,5 mol% de $\text{BMI}.\text{BF}_4$, foi obtido carbonato de propileno. Na publicação é ressaltada a possibilidade da destilação do carbonato de propileno a temperatura de $83\text{-}86^\circ\text{C}$ sob pressão reduzida de 2 mmHg. Foi possível o reciclo do catalisador (LI) por quatro vezes, sem perda de atividade. Neste trabalho é descrita a influência do cátion e do ânion, já que ambos afetam a reatividade do líquido iônico. A atividade diminui na ordem: imidazólio > piridínio e $\text{BF}_4^- > \text{Cl}^- > \text{PF}_6^-$.

De modo geral, quanto maior o substituinte no cátion do LI melhor é a atividade do líquido iônico na síntese do carbonato cíclico⁶⁰. Efeito similar também foi observado por Lee⁴⁴ na síntese do carbonato de vinilciclohexeno.

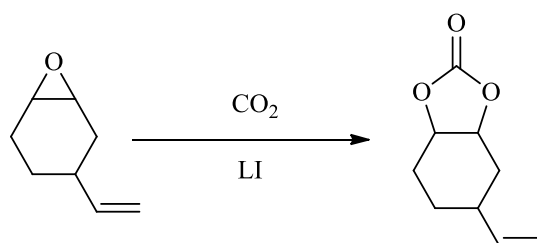


Figura 19. Síntese do carbonato de vinilciclohexeno.

Kawanami⁶⁰ e colaboradores descreveram excelentes resultados empregando CO₂ supercrítico na síntese de carbonatos cíclicos. Por exemplo, a síntese do carbonato de estireno foi obtida em DMF com 85% de rendimento. Como também foi relatado por outros autores⁶¹. DMF quando usado como co-solvente tem um papel chave na reação e melhora a fixação do CO₂ em epóxidos levando à formação do carbonato cíclico. Este efeito benéfico pode ser atribuído tanto à participação na abertura do anel epóxido quanto à sua coordenação preliminar do CO₂.

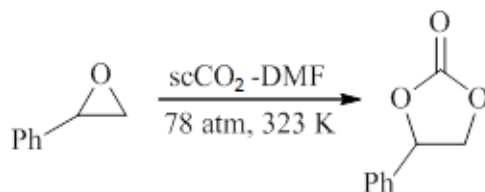


Figura 20: Síntese de carbonatos cíclicos empregando dióxido de carbono supercrítico.

A mistura de LIs e *sc*CO₂ foi definida como um novo sistema bifásico pela Advanced Industrial Science and Technology (AIST), e vem sendo usada de forma seletiva e eficiente na síntese de carbonatos cíclicos. Um ótimo exemplo é a síntese de carbonato de propileno realizada com o uso de tetrafluoroborato de 1-octil-3 metil-imidazólio sob *sc*CO₂. Em apenas 5 minutos houve total conversão do óxido de propileno a carbonato de propileno⁶².

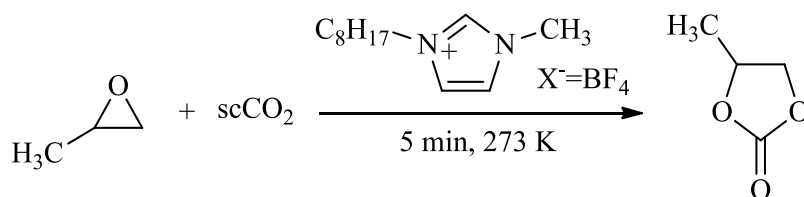


Figura 21: Síntese de carbonatos cíclicos usando dióxido de carbono⁶².

A presença de cocatalisadores, como compostos ácidos de Lewis, por exemplo, em geral agrega melhor reatividade na síntese de carbonatos cíclicos⁶³. Kim e colaboradores⁶⁴ mostraram que atividade catalítica de LIs como BMI.Cl e BMI.Br em reações empregando óxido de etileno e óxido de propileno foram surpreendentemente aumentadas em presença de ZnBr₂ enquanto testes empregando somente ZnBr₂ não levaram à formação de carbonatos cíclicos.

O mecanismo proposto por Sun e colaboradores⁶⁵ é mostrado na Figura 23, onde é sugerida a ativação do epóxido pelo ácido de Lewis, facilitando o ataque pelo nucleófilo.

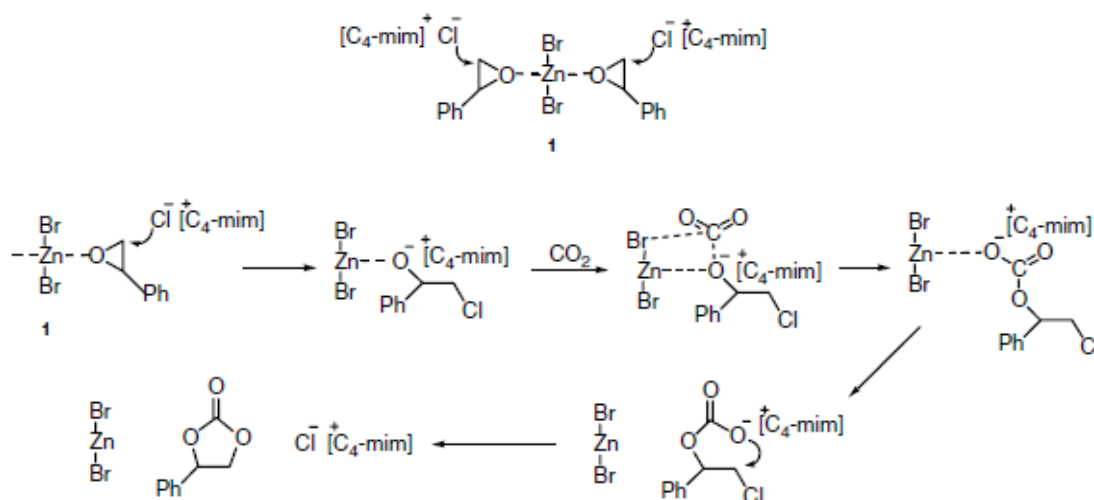


Figura 22: Mecanismo de formação de carbonatos cíclicos usando líquidos iônicos/ácidos de Lewis.

O amplo uso de LIs como substitutos de solventes ou catalisadores em diferentes reações despertou o interesse na síntese de carbonatos cíclicos através da cicloadição eletroquímica.

Yang e colaboradores⁶⁶ descreveram o uso de líquido iônico como meio de reação para ativação eletroquímica do CO₂ para síntese de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos sob condições suaves de reação. Esta reação dispensa o uso de solventes orgânicos como empregado em outros trabalhos⁶⁷.

Para reações de dióxido de carbono com óxido de propileno, epícloridrina e óxido de estireno com C4MI.BF₄ foram obtidas conversões de 54 a 92% respectivamente e com seletividades de 69 a 100%, como é representado na Figura 23. A melhor eficiência de corrente obtida foi de 87%. Variações de cátions e ânions nos líquidos iônicos indicaram que o sistema é sensível à troca destes.

A conversão do epóxido e a seletividade ao carbonato cíclico também depende da estrutura do epóxido. Foi encontrado que a melhor conversão, seletividade e eficiência de corrente para a conversão do óxido de propileno.

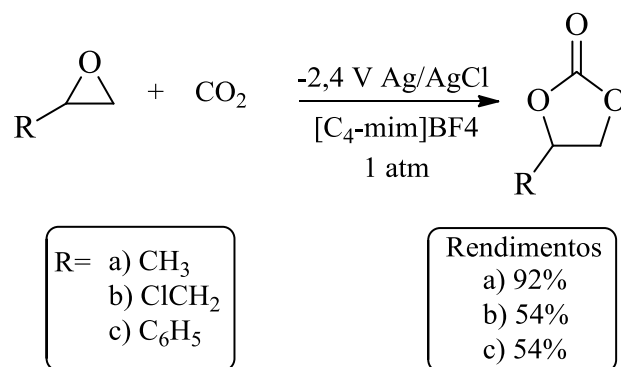


Figura 23: Síntese de carbonatos cíclicos pela ativação eletroquímica do CO₂.

1.4 POLICARBONATOS

Policarbonatos são polímeros amorfos com excelentes propriedades físicas como elevada transparência, rigidez e alta resistência ao impacto. As aplicações destes polímeros vão desde camadas isolantes, materiais para revestimento com elevada resistência à penetração até material para discos de áudio (compact disk).

De maneira geral os policarbonatos costumam ser divididos em dois grandes conjuntos: policarbonatos aromáticos e policarbonatos alifáticos.

1.4.1 Policarbonatos Aromáticos

Os policarbonatos aromáticos costumam ser obtidos a partir do bisfenol-A. Estes materiais são termoplásticos com o segundo maior volume de vendas na atualidade. A produção anual de policarbonatos aromáticos ultrapassa o valor de 1 milhão de toneladas⁶⁸. São plásticos com ótimas propriedades de engenharia, dentre elas, estabilidade dimensional, baixa absorção de umidade (0,12%), alta tensão de impacto com elevada transparência (88%).

Os policarbonatos aromáticos costumam ser comercializados com os nomes de Macrolon®, produzido pela Bayer, Lexan®, produzido pela General Electric e Calibre®, produzido pela Dow Chemicals. Os principais usos industriais destes materiais costumam ocorrer na substituição de vidros, tanto na construção civil como na indústria automotiva.

Uma desvantagem dos policarbonatos aromáticos é a tendência a amarelar após longa exposição à luz ultravioleta. Como consequência, para produtos que ficam expostos a luz, tratamentos específicos da superfície são necessários.

Policarbonatos aromáticos podem ser sintetizados pela policondensação do bisfenol-A e fosgênio (COCl_2)⁶⁹.

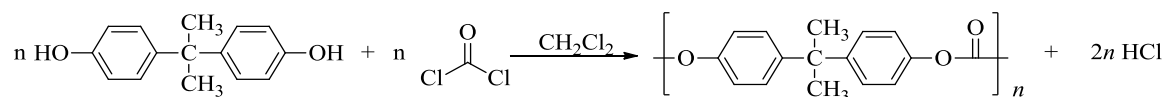


Figura 24: Síntese do policarbonato aromático por policondensação do bisfenol-A e fosgênio.

Nesta reação, duas moléculas de ácido clorídrico são formadas para cada unidade repetitiva criada. Outra alternativa é o uso do sal sódico de bisfenol-A, de modo que o subproduto formado é NaCl. Como a reação ocorre em solvente orgânico, o sal precipita e facilmente pode ser separado ao passo que na metodologia em que ocorre formação de HCl deve-se ter cuidados especiais além de equipamentos resistentes a ácido na construção do reator.

Outra rota industrial para a síntese de policarbonato de bisfenol-A com elevada massa molecular consiste na transesterificação do difenilcarbonato com bisfenol-A⁷⁰. Esta metodologia é ecologicamente vantajosa, pois não é necessário o manuseio do fosgênio e dispensa o uso de solventes. Também são evitadas formações de grandes quantidades de NaCl. Apesar das vantagens citadas, a reação necessita de elevadas temperaturas, cerca de 300 °C, para a remoção do fenol que é formado juntamente com o polímero.

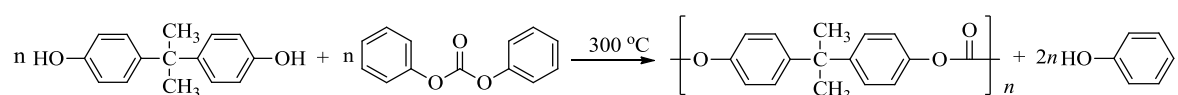


Figura 25: Síntese de policarbonato pela transesterificação do difenil carbonato com bisfenol-A.

1.4.2 Policarbonatos Alifáticos

Policarbonatos alifáticos compreendem uma importante classe de polímeros. Diferentes ligações entre os grupos carbonatos oferecem uma gama de possibilidades para síntese de policarbonatos com propriedades específicas. A inserção de diferentes grupos entre

os grupos carbonatos cria estereocentros na cadeia polimérica, assim criando diferentes estereoregularidades na cadeia.

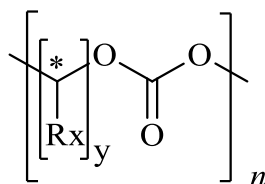


Figura 26: Estrutura geral de policarbonatos alifáticos.

Devido a sua boa biocompatibilidade, biodegradabilidade e baixa toxicidade, policarbonatos alifáticos são usados como materiais para uso biomédico⁷¹. Esta classe de polímeros possui potencial aplicação na síntese de termoplásticos e resinas técnicas, produção de artigos para proteção individual e como materiais para embalagens⁷².

A decomposição controlada do policarbonato de propileno (PPC) ao carbonato cíclico correspondente é útil como espécie de capa de revestimento possível de ser removida em cerâmicas e adesivos⁷³. O principal uso para o policarbonato de propileno; um policarbonato acíclico; por apresentar uma baixa temperatura de transição vítrea (Tg) de 25 - 45 °C é usado como material de revestimento e material formador de poros. A Tg de policarbonatos alicíclicos, como policarbonato de ciclohexeno (PCHC) é muito maior (125 °C), assim resultando em um material com propriedades muito similares ao poliestireno⁷⁴. PCHC por possuir alta temperatura de decomposição pode ser processado no estado fundido.

Policarbonatos alifáticos, para os presentes métodos de síntese, apresentam elevado custo^{15a}. A necessidade de novas sínteses mais econômicas é notável.

1.4.2.1 Policarbonato de Propileno (PPC)

O termo PPC é usado para referenciar-se aos polímeros oriundos da copolimerização do óxido de propileno e dióxido de carbono. A composição, regio e estereoquímica dos produtos pode variar e por isso as propriedades do material resultante podem ser diferentes.

Em muitas publicações que tratam do PPC, informações detalhadas sobre a microestrutura não são apresentadas, sendo assim um pouco complicado comparar as propriedades de PPC obtidos em cada estudo. É possível diferenciar na literatura citações onde as distintas regioestruturas do PPC são diferenciadas como cabeça-cabeça (HH), cauda-

cauda (TT) ou cabeça-cauda (HT); esta última também referenciada como alt-PPC, referindo-se ao polímero perfeitamente alternando. As regioestruturas mencionadas são representadas na Figura 27.

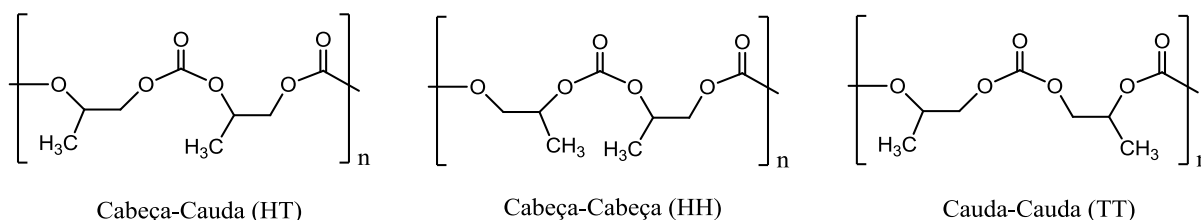


Figura 27. Regioestruturas do policarbonato de propileno (PPC).

Até recentemente o PPC foi usado principalmente como "binder" a um volume menor do que 100 t/ano. A principal razão para o aumento crescente da produção do PPC deve-se a importância que a degradação biológica tem sido tratada. O PPC, por ser um polímero biodegradável, e principalmente por apresentar uma degradabilidade lenta é um potencial produto para substituição dos atuais materiais plásticos .

Uma limitação determinante para produção do PPC são as propriedades térmicas do polímero obtido. Devido a propriedades térmicas muito distintas da maioria dos polímeros para usos gerais (commodities), o processamento de artefatos de PPC é limitada e apresenta maiores desafios. Para suprir estes custos de maior complexidade para o processamento, se faz necessário melhoramentos nos processos de produção.

Diversas técnicas de análise térmicas foram utilizadas no desenvolvimento do PPC nos últimos anos. Destacam-se as técnicas de termogravimetria (TGA) e a técnica de pirólise seguida da análise por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC/MS)²². Os estudos mostraram que o PPC apresenta baixa temperatura de decomposição. O processo de decomposição inicia-se próximo a temperaturas de 150-180 °C com a despolimerização da cadeia polimérica. Este processo de despolimerização pode ser acelerado quando estão presentes resíduos de catalisador e água no policarbonato. A presença de água e a presença de grupos terminais -OH facilitam a formação de carbonato cíclico, o carbonato de propileno, e consequentemente despolimerização. O processo descrito é apresentado na Figura 28.

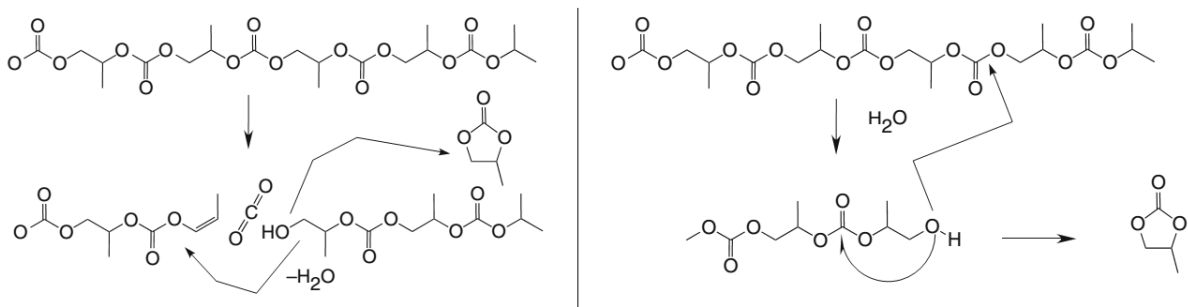


Figura 28. Possíveis reações de decomposição térmica do PPC.

Dentre as técnicas que estão sendo utilizadas para reduzir a velocidade de despolimerização do PPC estão as técnicas de troca dos grupos funcionais $-OH$ por outros grupos funcionais e outra técnica é a de incorporação de comonômeros.

Uma importante transição térmica observada no PPC é sua T_g , que geralmente apresenta valores entre 25 e 45 °C. Basicamente o fator determinante para este valor é a microestrutura do PPC, onde quanto maior a presença de unidades do tipo cabeça-cauda, maior é o valor de T_g observado no policarbonato de propileno. Outro fator que altera o valor da transição vítrea é a presença ou adição de plastificantes. Dentre os plastificantes usados está o carbonato de propileno. Por exemplo, a presença de 5% em peso de carbonato de propileno no PPC diminui a T_g em 14 graus, passando de uma amostra livre de plastificante com T_g de 40 °C para 25,9 °C quando utilizado 5% de carbonato de propileno.

A biodegradação do PPC é conhecida e esta propriedade foi estudada em ambientes como solo, ar e imerso em água. Um exemplo é descrito por Zhou e colaboradores⁷⁵ os quais estudaram a degradação enzimática do PPC avaliada sob a forma de uma película exposta a uma solução tampão (pH 5,6-7,2) contendo lipases a 37°C. Sob as condições citadas o PPC se mostrou estável nas condições estudadas.

Outro estudo fez uso de amostras imersas em soluções tamponadas de pH 6. Cavidades foram observadas ao fim de 2 meses. Com o tempo, as amostras absorveram mais água e ao final de 6 meses perderam 10% em peso. Além da biodegradabilidade o PPC foi testado perante a biocompatibilidade. Testes foram realizados em ratos e após 2 meses não verificou-se degradação do material⁷⁶. Outros testes realizados por Kim e colaboradores⁷⁷ testaram o PPC através de filmes implantados em camundongos e retirados posteriormente por períodos de até 12 semanas. Após os períodos avaliados não foi evidenciado forte inflamação nem mesmo necrose dos tecidos.

1.4.2.2 Policarbonato de Ciclohexeno (PCHC)

O policarbonato de ciclohexeno (PCHC) é obtido diretamente a partir da copolimerização do óxido de ciclohexeno e o dióxido de carbono. Em virtude de suas características térmicas e mecânicas é usado principalmente no campo da eletrônica como material de sacrifício. Da mesma forma que PPC, o PCHC apresenta características de despolimerização limpa, inclusive em terpolímeros que contenham os monômeros CO₂, óxido de propileno e óxido de ciclohexeno⁷⁸. O PCHC apesar de possuir uma despolimerização completa geralmente próxima a temperatura de 300 °C, é estável até temperatura de 280 °C, temperatura esta que facilita e possibilita sua manipulação através de processamento por extrusão. Na Figura 29 é representada a estrutura do PCHC.

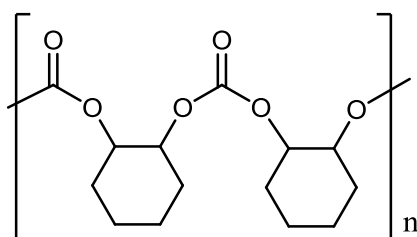


Figura 29. Representação esquemática do PCHC.

Na copolimerização de dióxido de carbono com um epóxido como o óxido de ciclohexeno, não existe uma posição preferencial para o ataque nucleofílico entre os dois átomos de carbono quirais do anel epóxido uma vez que as duas posições são geometricamente equivalentes, embora um dos dois átomos de carbono do anel apresente configuração S e o outro carbono do anel epóxido apresente configuração R. O ataque nucleofílico conduz a inversão da configuração de um dos dois átomos de carbono, o que significa que os dois carbonos quirais terão a mesma configuração na cadeia do copolímero. Na falta de um catalisador quiral, o ataque do nucleófilo vai ocorrer em ambos carbonos, (R) e (S), sem preferências, e segmentos isotáticos e sindiotáticos serão gerados aleatoriamente. Por outro lado, na presença de um catalisador quiral é possível realizar a abertura do anel de CHO em um carbono específico e assim promover a formação de PCHC isotático⁷⁹. Além da configuração do catalisador a presença de cocatalisadores também podem alterar a estereoseletividade na abertura do anel epóxido⁸⁰.

2 OBJETIVOS

O estudo proposto neste trabalho almeja contribuir nos estudos da fixação química do CO₂ e consiste em reagir o dióxido de carbono com os epóxidos: óxido de propileno e óxido de ciclohexeno para síntese de policarbonatos e carbonatos cíclicos, através de sistemas catalisados por complexos metálicos e/ou seu uso associado a líquidos iônicos.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho é a fixação química de CO₂. Sintetizar seletivamente carbonato de propileno (PC). Sintetizar policarbonatos de propileno (PPC) e ciclohexeno (PCHC) a partir do CO₂.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o carbonato de propileno (PC) sob baixas pressões de CO₂ através de complexo [Cr(Salen)Cl] empregando líquidos iônicos como cocatalisadores. Otimizar os experimentos através de otimização por planejamentos fatoriais.
- Sintetizar e avaliar novo catalisador com potencial aplicação na área de conversão de CO₂.
- Sintetizar o catalisador a base de zinco seletivo para produção de policarbonato de propileno (PPC) de alta massa molecular.
- Avaliar as condições experimentais de síntese do PPC empregando o catalisador sintetizado.
- Caracterizar o PPC obtido e relacionar suas propriedades com as condições utilizadas na síntese.
- Sintetizar o policarbonato de ciclohexeno (PCHC) empregando o complexo [Cr(Salen)Cl] empregando líquidos iônicos como cocatalisadores.
- Avaliar as propriedades do PCHC obtido e relacionar com condições utilizadas.

3 PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os materiais e técnicas utilizadas para a síntese dos catalisadores, do carbonato de propileno e dos policarbonatos, bem como, os procedimentos necessários para caracterização dos catalisadores, dos carbonatos cíclicos e dos policarbonatos obtidos.

3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Todos os solventes utilizados apresentavam qualidade grau P.A. ou HPLC. Os solventes foram secos, quando necessário, conforme métodos usuais descritos na literatura. O tolueno (Tedia) e 1,4-dioxano (Aldrich) foram secos em presença de sódio metálico, benzofenona sobre temperatura de refluxo e atmosfera de argônio. O epóxido de propileno (Aldrich), grau de pureza superior a 99% (CG) e epóxido de ciclohexeno 98% (Aldrich), foram secos através da reação com hidreto de cálcio (CaH_2), destilados e armazenados sob atmosfera inerte em tubo Schlenk. O dióxido de carbono usado foi adquirido da empresa Linde, com grau de pureza superior a 99,98 % (dióxido de carbono industrial) e utilizado conforme fornecido. Dietilzinco (Aldrich) e o complexo organometálico Cloro-(1R,2R)-(-)-[1,2-ciclohexanodiamino-N,N'-bis(3,5-di-t-butilsalicilideno)]cromo (III); comumente referenciado como $[\text{Cr}(\text{Salen})\text{Cl}]$; fornecido pela Strem Chemicals, Inc. foram adquiridos e usados sem purificação posterior ao fornecido. Os líquidos iônicos cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl), cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio (C12MI.Cl) e tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) foram sintetizados conforme procedimentos da literatura⁸¹. Os solventes utilizados para precipitação e purificação dos policarbonatos (metanol e diclorometano grau HPLC) (Tedia) foram usados conforme fornecido.

As manipulações dos reagentes, usados nos experimentos de cicloadição e polimerização, foram realizadas empregando técnicas de vácuo-argônio em tubos Schlenk sob atmosfera de argônio (99,999% de pureza) desoxigenado e seco através da passagem em coluna contendo catalisador BASF R3-11 e peneira molecular 3 Å.

Os experimentos de formação de carbonatos cíclicos e policarbonatos foram realizados em reatores do tipo autoclave de 100 e 450 mL de volume (Parr Instrument Company) equipados com agitador mecânico acionado magneticamente e com entrada para adição de reagentes sob atmosfera inerte, dotados de módulo de controle de temperatura, rotação,

pressão e interface de comunicação para aquisição de dados durante a reação. Na Figura 30, o vaso de pressão com volume de 100 mL utilizado nos experimentos é representado.



Figura 30. Autoclave com volume interno de 100 mL.

3.2 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Procedimentos experimentais referentes à síntese e manipulação dos líquidos iônicos são descritos neste tópico.

3.2.1 Síntese do Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl)

O cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl) foi sintetizado utilizando o 1-metilimidazol (135 mL, 139 g, 1,69 mol) e o 1-clorobutano (260 mL, 228,8 g, 2,47 mol) dissolvidos em acetonitrila (100 mL), como representado na Figura 31. Os reagentes foram adicionados em um balão de 2 L, munido de condensador de refluxo e borbulhador no topo do condensador. A reação ficou sob aquecimento em banho de óleo de silicone sob refluxo durante 48 h. Posteriormente, a precipitação do líquido iônico com 300 mL de acetato de etila foi realizada e com auxílio de uma cânula foi adicionada a solução de BMI.Cl sobre o acetato de etila contendo alguns cristais de BMI.Cl para facilitar o início da precipitação, mantido em banho de gelo sob leve agitação com barra magnética. Após iniciada a precipitação levou-se o balão para a geladeira por 16h para total precipitação do BMI.Cl e posteriormente o sobrenadante foi removido com a utilização de uma cânula. A secagem do sólido foi realizada sob pressão reduzida por dois dias para garantir a retirada dos solventes (acetato de etila e acetonitrila). Foram obtidos 220 g (1,26 mol) de BMI.Cl com rendimento de 75%.

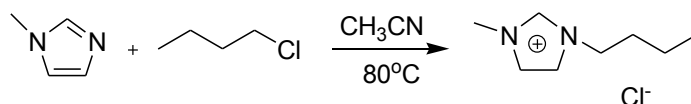


Figura 31. Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio.

A análise de RMN de ^1H do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio obtido apresentou o seguinte resultado: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ /ppm: 0,96 (t, 3H, $J = 7,2$ Hz), 1,37 (m, 2 H), 1,92 (m, 2H), 4,14 (s, 3H), 4,35 (t, 2H, $J = 7,3$ Hz), 7,64 (s, 1 H), 7,80 (s, 1H), 10,59 (s, 1 H). Os resultados experimentais estão de acordo com os resultados encontrados na literatura^{81a}.

3.2.2 Síntese do Tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄)

Em um balão de 1L foi adicionado, sob argônio, 107 g de BMI.Cl (0,60 mol) e 200 mL de acetona anidra. Foram então adicionados 90 g de KBF₄ (0,72 mol) e a suspensão foi mantida em agitação por 24 h, como representado na Figura 32. Após esse período a acetona sobrenadante contendo o produto, o KCl e o excesso de KBF₄ foram filtrados sob argônio em celite básica, logo após a acetona foi evaporada sob vácuo e o BMI.BF₄ armazenado sob atmosfera de argônio. Foram obtidos 124 g (0,55 mol) de BMI.BF₄ com rendimento de 92 %.

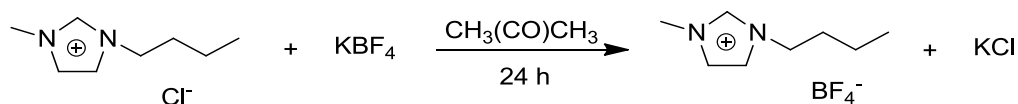


Figura 32. Síntese do tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio.

A análise de RMN de ^1H do tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio obtido apresentou o seguinte resultado: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ /ppm: 0,97 (t, 3H, $J = 7,4$ Hz), 1,40 (m, 2 H), 1,93 (m, 2H), 4,14 (s, 3H), 4,35 (t, 2H, $J = 7,3$ Hz), 7,64 (s, 1 H), 7,80 (s, 1H), 9,59 (s, 1 H). Os resultados experimentais estão de acordo com os resultados encontrados na literatura^{81a}.

3.2.3 Síntese do Cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio (C12MI.Cl)

O cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio (C12MI.Cl) foi sintetizado utilizando o 1-metilimidazol (3,19 mL, 3,28 g, 40 mmol) e o 1-clorododecano (10 mL, 8,67 g, 42,3 mmol) como representado na Figura 33. Em um balão de 50 mL adicionou-se o 1-metilimidazol e o 1-clorododecano, essa reação ficou sob agitação magnética e aquecimento de 120 °C durante 48h. Após o término da reação o balão foi resfriado até a temperatura ambiente, então foram adicionados 30 mL de acetato de etila. A solução foi mantida sob agitação magnética durante cinco minutos, decorrido este tempo o balão foi levado ao freezer por 16h para a precipitação do C12MI.Cl. A purificação foi realizada através da extração com acetato de etila (3 porções de 30 mL), sendo que inicialmente o balão foi aquecido para melhor dissolução do líquido iônico no solvente, e posteriormente deixou-se resfriar até temperatura ambiente. Ao final do

processo o líquido iônico foi seco sob pressão reduzida e foram obtidos 10 g (34 mmol) de C12MI.Cl com rendimento de 85 %.

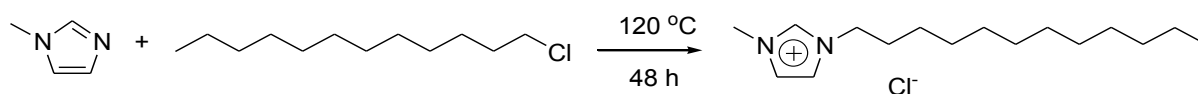


Figura 33. Síntese do cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio.

A análise de RMN ^1H do cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio apresentou o seguinte resultado: RMN ^1H (300MHz, CDCl_3): δ /ppm: 0,89 (t, 3H, $J = 7,3$ Hz) 1,20-1,31 (m, 18 H), 1,90 (m, 2H), 4,13 (s, 3H), 4,31 (m, 2H), 7,43 (s, 1 H, $H(4)$), 7,64 (s, 1H, $H(5)$), 10,58 (s, 1 H). Os resultados experimentais estão de acordo com os resultados encontrados na literatura^{81b}.

3.3 SÍNTESE DE CATALISADORES E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Procedimentos e manipulações referentes a síntese e aplicação dos catalisadores utilizados neste trabalho são apresentados a seguir.

3.3.1 Síntese do Catalisador Glicerina- $\text{Zn}(\text{Et})_2$

O catalisador glicerina- $\text{Zn}(\text{Et})_2$ é obtido através do seguinte procedimento: em um tubo Schlenk sob atmosfera inerte contendo glicerina, adicionou-se solvente (1,4-dioxano ou tolueno) sob forte agitação. Após, com auxílio de um funil de adição, inicia-se a adição de uma solução $1,62 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Zn}(\text{Et})_2$ (1,4-dioxano ou tolueno), gota a gota, por um período de uma hora mantendo-se o tubo Schlenk sob temperatura ambiente ou de 0°C em banho de gelo. Durante a adição da solução, é possível observar a formação de um sólido branco e evolução de gás etano. Ao finalizar a adição da solução e evidenciar que não há mais evolução de gás etano, a suspensão do catalisador no tubo Schlenk é submetida a 60°C por um determinado tempo conforme o experimento.

O catalisador sempre é sintetizado previamente e todo seu volume utilizado na reação de polimerização. Na Figura 34 o esquema da formação do catalisador sólido glicerina- $\text{Zn}(\text{Et})_2$ é apresentado.

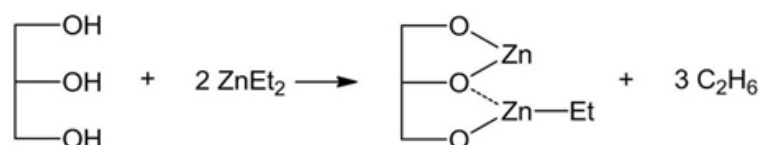


Figura 34. Reação de formação do catalisador sólido glicerina- $\text{Zn}(\text{Et})_2$.

3.3.2 Síntese do Complexo Acetato de hidrobis (3-mesitilpirazolil)(5-mesitilpirazolil) borato de cádmio ($\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{CdOAc}$)

O complexo acetato de hidrobis (3-mesitilpirazolil)(5-mesitilpirazolil)borato de cádmio ($\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{CdOAc}$) foi obtido através da reação de transmetalização do complexo hidrobis (3-mesitilpirazolil)(5-mesitilpirazolil)borato de Tálcio ($\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{Tl}$) e o sal acetato de cádmio dihidratado ($\text{Cd}(\text{acetato})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) empregando diclorometano como solvente, como representado na Figura 35 .

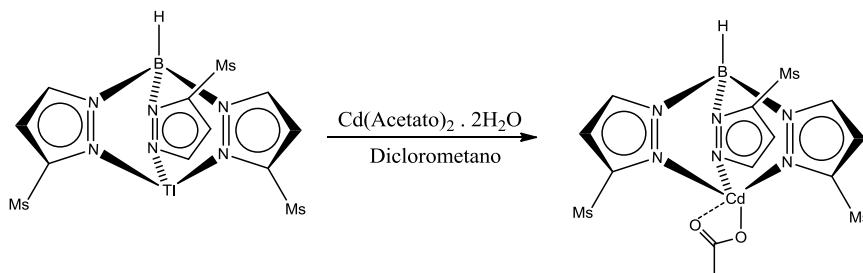


Figura 35. Síntese do complexo $\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{CdOAc}$.

O complexo ($\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{CdOAc}$) é resultante da reação em que uma solução do complexo de Tálcio (1,00 g; 1,30 mmol) (20 mL diclorometano) foi adicionada sob agitação, gota a gota, à uma solução de acetato de cádmio (0,381 g; 1.1 equivalentes) em 45 mL de diclorometano a temperatura ambiente. A solução resultante foi mantida sob agitação por 20 h e ao final restou no fundo do tubo Schlenk um sólido branco, insolúvel em diclorometano, correspondente ao acetato de tálcio e a solução contendo o complexo formado dissolvido.

A solução resultante foi filtrada em funil de vidro sinterizado sob argônio e submetida a vácuo para remoção do solvente. O sólido resultante foi mantido sob vácuo a 30 °C por 3 h e após seco evidenciou-se um sólido de cor bege.

O complexo formado foi analisado por ponto de fusão, espectroscopia na região do infravermelho, RMN ^1H e ^{13}C . PF (°C): 277 IV (cm^{-1}): $\nu(\text{B-H})$ 2491(fraca); $\nu_{\text{ass}}(\text{CO}_2)$ 1540 (forte), ν_{sim} 1403(forte). RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7,56 (1H, d, $J = 1,7$ Hz, pz 3-H), 7,51 (2H, d, $J = 2,1$ Hz, pz 5-H), 6,92 (2H, s, Ph H), 6,84 (2H, s, Ph H), 6,77 (2H, s, Ph H), 5,97 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, pz 4-H), 5,95 (2H, d, $J = 2,2$ Hz, pz 4-H), 2,34 (3H, s, Ms-Me), 2,24 (6H, s, Ms-Me), 2,13 (6H, s, Ms-Me), 1,93 (6H, s, Ms-Me), 1,79 (6H, s, Ms-Me), 1,60 (6H, s, Me), RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ 179,37, 152,30, 146,93, 140,39, 138,66, 137,81, 137,70, 137,66, 137,42, 137,01, 130,36, 128,32, 127,96, 127,74, 106,08, 105,20, 21,33, 20,98, 20,28, 19,89.

3.3.3 Preparação do Reator e Procedimentos das Reações Catalíticas

Nos experimentos foram utilizados reatores de 100 ou 450 mL (Série 4560 Parr Instrument Company), do tipo autoclave equipados com agitador mecânico acionado magneticamente e dotado de entrada com septo para adição de reagentes sob atmosfera inerte.

Em todas as reações, previamente a adição do catalisador e reagentes, o copo do reator é mantido sob temperatura de 120 °C e vácuo primário (10^{-2} mbar) durante uma hora para remoção de umidade e solventes adsorvidos nas paredes do reator decorrentes do processo de limpeza do recipiente. Após resfriado o reator, a purga (pressurização-despressurização) com CO₂ é realizada por 3 vezes e então os reagentes são adicionados e submetidos a agitação. Posteriormente, o reator é pressurizado com atmosfera de gás CO₂ até o valor desejado e submetido a temperatura da reação e mantido pelo tempo reacional desejado conforme o experimento.

É sabido que, principalmente nos momentos iniciais, essa reação de copolimerização é altamente exotérmica. Para o controle da temperatura, a passagem de líquido refrigerante através de serpentina interna ao copo do reator foi utilizada.

Na Figura 36 o reator do tipo autoclave com volume de 450 mL empregado neste estudo é representado.



Figura 36. Reator do tipo autoclave com volume de 450 mL.

Para todos os experimentos de obtenção de policarbonatos e de formação de carbonatos cíclicos, o procedimento de preparo do reator descrito anteriormente foi efetuado.

3.3.4 Cicloadição entre Óxido de propileno e CO₂ empregando Catalisador [Cr(Salen)Cl] e Líquidos Iônicos.

Experimentalmente, empregando técnicas de vácuo-argônio em tubos Schlenk com volume de 25 mL, o catalisador Cloro(1R,2R)-(-)-[1,2-ciclohexanodiamino-N,N'-bis(3,5-di-t-butilsalicilideno)] cromo (III) é adicionado ao primeiro frasco e uma determinada quantidade de líquido iônico, BMI.Cl ou C12MI.Cl é acrescentada ao segundo tubo Schlenk. Posteriormente, através do uso de seringa, um volume de óxido de ciclohexeno é mensurado e adicionado aos tubos Schlenk e o conteúdo dos tubos são homogeneizados.

Após, a mistura reacional é adicionada ao reator através do septo na autoclave e mantida sob agitação de 500 rpm e temperatura ambiente por um minuto para garantir homogeneidade da mistura. Devido as propriedades e condições reacionais empregadas neste estudo, obtém-se exclusivamente o produto decorrente da cicloadição do CO₂ ao óxido de propileno. Dessa forma, ao final da reação o reator é resfriado sob temperaturas negativas e despressurizado lentamente para evitar a perda de óxido de propileno por arraste ao despressurizar. A mistura reacional, composta pelo carbonato de propileno formado e o óxido de propileno não reagido, é reservada. Uma alíquota desta reação é analisada por RMN ¹H e espectroscopia na região do infravermelho, e outra é dissolvida em tolueno e analisada por cromatografia gasosa para avaliar a conversão.

3.3.5 Copolimerização do Óxido de propileno e CO₂ empregando Catalisador Glicerina-Zn(Et)₂

Com o reator preparado, conforme procedimento descrito no item 3.3.1, a solução contendo o catalisador glicerina-Zn(Et)₂ é adicionada a autoclave seguido do óxido de propileno e a mistura é submetida a agitação de 500 rpm, pressurizado com atmosfera de CO₂ de 50 bar, e submetido a temperatura desejada por um determinado tempo conforme o experimento.

Após a reação de polimerização, mantendo-se a agitação, o reator é resfriado e despressurizado lentamente. O conteúdo da reação de polimerização é submetido ao processo de terminação e precipitação através do uso de metanol 5% v/v HCl.

O policarbonato isolado desse meio é dissolvido em diclorometano até a solução se tornar viscosa e posteriormente a precipitação ocorre novamente através da adição de metanol. O procedimento de purificação é necessário para remoção do resíduo de catalisador e carbonato cíclico decorrentes da reação de polimerização. Após purificação, o policarbonato

é submetido ao procedimento de secagem em estufa a vácuo (10^{-2} mbar) sob temperatura de 40 °C e assim mantido até atingir peso constante. O procedimento de purificação e secagem é esquematizado na Figura 37 para um melhor entendimento.

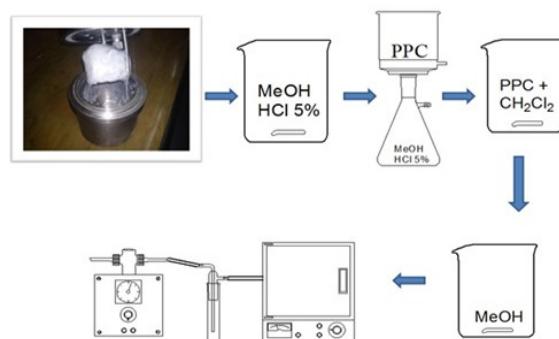


Figura 37. Esquema do procedimento de purificação do polycarbonato de propileno (PPC) obtido.

O polycarbonato de propileno (PPC) purificado e seco, conforme descrito, é armazenado e reservado para futuras análises.

3.3.6 Copolimerização do Óxido de ciclohexeno e CO_2 empregando Catalisador $[\text{Cr}(\text{Salen})\text{Cl}]$ e Líquidos Iônicos.

Experimentalmente, empregando técnicas de vácuo-argônio em tubos Schlenk com volume de 25 mL, o catalisador Cloro(1R,2R)-(-)-[1,2-ciclohexanodiamino-N,N'-bis(3,5-di-*t*-butilsalicilideno)] cromo (III) é adicionado ao primeiro frasco e uma determinada quantidade de líquido iônico, BMI.Cl ou BMI.BF₄ é acrescentada ao segundo tubo Schlenk. Posteriormente, através do uso de seringa, um volume de óxido de ciclohexeno é mensurado e adicionado aos tubos Schlenk e o conteúdo dos tubos são homogeneizados.

Após, a mistura reacional é adicionada ao reator através do septo na autoclave e mantida sob agitação de 500 rpm e temperatura ambiente por um minuto para garantir homogeneidade da mistura. Mantendo-se a agitação, o reator é pressurizado com CO_2 e submetido à temperatura desejada pelo tempo reacional. Ao término o reator é resfriado e despressurizado e o conteúdo da reação de polimerização é submetido ao processo de terminação e precipitação através do uso de metanol 5% v/v HCl.

O polycarbonato isolado deste meio é dissolvido em diclorometano até a solução se tornar viscosa e posteriormente a precipitação ocorre através da adição de metanol. O polycarbonato é submetido a procedimento de secagem em estufa a vácuo (10^2 mbar) sob

temperatura de 40 °C e assim mantido até atingir peso constante. O PCHC seco é reservado para análises.

3.4 EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS DE ANÁLISE

Neste item serão descritas e exemplificadas as técnicas empregadas para identificação, caracterização e avaliação de produtos obtidos através das reações deste estudo.

3.4.1 Espectroscopia Molecular na Região do Infravermelho (IV)

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) é uma importante ferramenta usada para caracterizar os carbonatos cíclicos e policarbonatos sintetizados. O espectrômetro, que opera através da técnica de refletância total atenuada (ATR), da marca Bruker modelo Alpha Platinum ATR foi utilizado e operado no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , 24 varreduras, sendo o número de onda calibrado em relação a banda em 1601 cm^{-1} de um filme padrão de poliestireno. Inicialmente é realizada uma leitura da linha de base do cristal e então a amostra é analisada. Para amostras líquidas, o produto foi gotejado sobre o cristal de análise e para os policarbonatos, o polímero foi pressionado em contato com a face do cristal de ATR.

3.4.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) dos núcleos de hidrogênio (^1H) e carbono 13 (^{13}C) foram realizadas nas caracterizações do carbonato cíclico e policarbonatos obtidos, e também para determinação de seletividade nas reações. As análises foram realizadas através de amostras dissolvidas em clorofórmio deuterado (CDCl_3) sob temperatura de 20 °C. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm e posicionados em relação ao padrão interno tetrametilsilano (TMS) usando como referência os hidrogênios desse solvente considerados como 0 ppm.

Equipamento Varian INOVA com frequência de 300 MHz para o núcleo de hidrogênio foi utilizado e a análise de RMN ^{13}C dos policarbonatos possibilitou a determinação da microestrutura do polímero. Para aquisição dos dados de ^{13}C fez-se uso dos seguintes parâmetros: tempo de relaxação (4 s), pulso (45 graus), tempo de aquisição (1,3 s) e 6000 repetições.

3.4.3 Cromatografia a Permeação em Gel (GPC)

As amostras dos policarbonatos foram submetidas a análise de cromatografia a permeação em gel (GPC Viscotek VE 2001), equipado com detector de índice de refração sob temperatura de 45 °C empregando-se tetrahydrofurano (THF) como solvente. Os valores das massas moleculares são obtidas através da comparação do tempo de eluição das amostras analisadas com o tempo de amostras padronizadas de poliestireno.

3.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras dos policarbonatos foram submetidas a análise de calorimetria exploratória diferencial (TA Instruments - Modelo Q20-5345) (DSC). As amostras do policarbonato de propileno (PPC) (5-10 mg) são aquecidas de 20 °C a 100 °C a uma taxa de 10 °C.min⁻¹, seguidas de resfriamento sob a mesma taxa até 0 °C. É realizado um novo ciclo de aquecimento/resfriamento e somente os dados obtidos para o último ciclo são considerados para determinação da temperatura de transição vítrea. Contudo, para o policarbonato de ciclohexeno (PCHC), as amostras são aquecidas de 20 °C a 200 °C a uma taxa de 10 °C.min⁻¹, seguidas de resfriamento sob a mesma taxa até 0 °C. Um novo ciclo de aquecimento/resfriamento é realizado e os dados são analisados.

3.4.5 Termogravimetria (TGA)

As análises de termogravimetria (TGA) foram realizadas através de aparelho Q50 da TA Instruments. As amostras dos policarbonatos PPC e PCHC (6-11 mg) são submetidas a 30 °C e mantidas nesta temperatura por um minuto, e posteriormente sob taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ até temperatura de 700 °C sob fluxo de gás nitrogênio de 50 mL.min⁻¹.

3.4.6 Cromatografia a Gás (CG)

As análises cromatográficas foram realizadas para avaliar e determinar a conversão e seletividade a carbonatos cíclicos nos testes catalíticos utilizando um cromatógrafo HP 5890, equipado com coluna cromatográfica capilar HP-1 com 25 metros de comprimento. O conteúdo das reações é solubilizado em tolueno e analisado via CG usando temperatura inicial de 40 °C com taxa de aquecimento de 16,1 °C.min⁻¹ até 250 °C e esta isoterma é mantida por cinco minutos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados condições e fatores estudados para obtenção de carbonatos cíclicos e policarbonatos, bem como os resultados das técnicas utilizadas para caracterização dos catalisadores, carbonatos cíclicos e policarbonatos obtidos.

4.1 CICLOADIÇÃO DE ÓXIDO DE PROPILENO E CO₂ EMPREGANDO CATALISADOR [Cr(Salen)Cl] E LÍQUIDOS IÔNICOS

Os experimentos de cicloadição envolvendo cloro(1R,2R)-(-)-[1,2-ciclohexanodiamino-N,N'-bis(3,5-di-t-butilsalicilideno)] cromo (III) e líquidos iônicos BMI.Cl ou C12MI.Cl empregando óxido de propileno e CO₂ foram planejados com objetivo de obter seletivamente o carbonato de propileno (PC). Para tal objetivo, foram realizados planejamentos fatoriais em dois níveis a fim de observar a influência das variáveis reacionais na resposta dos testes, ou seja, no rendimento da reação.

Para fazer um planejamento fatorial completo, devemos realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Assim, para k variáveis controladas um planejamento completo de dois níveis exige a realização de 2^k ensaios diferentes. Em nosso sistema proposto teríamos que realizar 2^4 experimentos, resultando em 16 experimentos e conseqüentemente para redução de erros experimentais os experimentos devem ser realizados no mínimo em duplicata e assim resultando em 32 testes experimentais.

Para minimização do número de experimentos foi realizado um planejamento fracionário, onde são realizadas frações meias de planejamentos fatoriais completos. Esta técnica permite obter estimativas da média e dos efeitos principais com boa concordância com valores obtidos em um fatorial completo.

Assim, realizou-se um fatorial fracionário 2^{4-1} onde primeiramente foi estipulado um conjunto de experimentos onde 4 variáveis reacionais foram avaliadas em dois níveis. Os experimentos foram realizados em duplicata e o cálculo dos efeitos foi realizado através da média de rendimento dos experimentos em duplicata. As variáveis analisadas foram os fatores temperatura, tipo de líquido iônico, concentração de líquido iônico e a pressão de CO₂. Com base na literatura, em nosso conhecimento e limitações técnicas para tornar o sistema viável os valores dos níveis foram escolhidos.

Começamos escolhendo os níveis: 40 °C e 75 °C para a temperatura, BMI.Cl e C12MI.Cl para os líquidos iônicos, 2 eq. e 10 eq. molar em relação ao catalisador para a concentração de líquido iônico e 1 bar e 3 bar para pressão de dióxido de carbono. Outros fatores reacionais foram mantidos constantes nos experimentos; são eles: 5,53 mL de óxido de

propileno (5000 eq.), 10 mg de catalisador [Cr(Salen)Cl] (1 eq.) e alíquotas em 80 min. reacionais foram analisadas através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e através de cromatografia gasosa. Através das proporções utilizadas percebe-se que as reações foram realizadas empregando-se apenas 0,02 mol % de catalisador. Para um melhor entendimento os fatores e níveis do planejamento são representados na Tabela 1.

Tabela 1. Representação de fatores e níveis de experimentos estudados conforme planejamento fatorial fracionário.

Fator		Nível	
		(-)	(+)
1	Temperatura (°C)	40	75
2	Cocatalisador (tipo)	BMI.Cl	C12MI.Cl
3	Conc. Cocat. (eq.)	2	10
4	Pressão (bar)	1	3

Assim, usando a relação $4 = -123$, a fração meia da matriz de experimentos foi construída e é representada na Tabela 2.

Tabela 2. Matriz de experimentos de planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} resolução IV.

Ensaio	Fatores				Rendimento (%)
	1	2	3	4	80 min.
1	-	-	-	+	6,3
2	+	-	-	-	27,7
3	-	+	-	-	2,0
4	+	+	-	+	48,7
5	-	-	+	-	7,1
6	+	-	+	+	45,0
7	-	+	+	+	2,9
8	+	+	+	-	25,7

Para interpretação dos resultados foram utilizadas planilhas eletrônicas compatíveis com software Excel[®] desenvolvidas pelo Laboratório de Quimiometria Teórica e Aplicada do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas e software STATISTICA[®] Versão 8.0.360.0 desenvolvido pela StatSoft, Inc. O cálculo dos efeitos dos fatores obtido pela planilha eletrônica é representado na Tabela 3.

Tabela 3. Cálculo dos efeitos para o planejamento fatorial.

Planejamento Fatorial Fracionário 2 ⁴⁻¹ Resolução IV												
Número máximo de replicatas: 3												
Identificação:						Data: 19/03/2014						
Ensaio	Nº Rep.	Respostas			Médias	Variâncias	Efeitos	Erros	t (8)	p	Confundidos	
1	2	4,8	7,8		6,3	4,5	SG Média	20,64 ± 3,041	6,7873	1E-04	1	234
2	3	27,9	28,7	26,4	27,6667	1,3633333	SG C1	32,18 ± 6,082	5,29104	7E-04	2	134
3	2	2,1	1,8		1,95	0,045	C2	-1,73 ± 6,082	0,28432	0,783	3	124
4	2	47,7	49,6		48,65	1,805	C3	-1 ± 6,082	0,16511	0,873	4	-123
5	1	7,1			7,1		C4	10,1 ± 6,082	1,66	0,135	12	-34
6	2	42,7	47,2		44,95	10,125	C12	2,571 ±			13	-24
7	2	1,9	3,8		2,85	1,805	C13	-1,85 ±			14	-23
8	2	26,7	24,6		25,65	2,205	C14	10,05 ±				
Variância das observ. Indiv. ?							Nível de significância α: 0,050					
Variância dos efeitos ?												
Erro dos efeitos ?												

A planilha apresentada na Tabela 3 demonstra na primeira coluna os ensaios realizados. A ordem de execução dos ensaios foi aleatória por motivos estatísticos. Na segunda coluna é representado o número de repetições do ensaio realizado, onde grande maioria dos ensaios foram realizados em duplicata. Na terceira, quarta e quinta colunas são apresentados os valores de resposta dos experimentos para o tempo reacional de 80 minutos. Na sexta coluna é apresentada a média das respostas dos experimentos e através dos resultados são obtidos os resultados de variâncias dos experimentos e efeitos da média e dos fatores estudados. Na coluna dos efeitos a sigla C1 refere-se ao efeito do fator 1 da Tabela 1, ou seja, o fator temperatura e consequentemente C2 refere-se ao cocatalisador, C3 a concentração de cocatalisador e C4 é atribuído ao efeito da pressão. A sigla SG, destacada na tabela, é atribuída aos efeitos que são significativos com nível de confiança de 95% ($\alpha=0,050$) obtido através da distribuição de *Student*.

Assim, podemos afirmar, com 95% de confiança, que a temperatura é significativa no intervalo estudado. Considerando-se um nível de confiança menor, podemos afirmar com 86% de confiança que a pressão é significativa nos intervalo estudado. Para os níveis

estudados os fatores tipo de cocatalisador (líquido iônico) e concentração de cocatalisador não foram significativos.

Para um melhor entendimento dos efeitos foi utilizado o software STATISTICA e superfícies de resposta foram obtidas para os fatores estudados. A representação gráfica dos efeitos permite estimar o resultado obtido para qualquer proporção utilizada entre os limites dos parâmetros estudados. Nos gráficos obtidos a representação nos eixos é dada pelo índice -1 correspondente ao nível inferior (-) do planejamento fatorial e índice +1 para o nível superior (+) dos fatores estudados, assim, os fatores estudados são representados nos eixos X e Y ao passo que a variável dependente rendimento é representada no eixo Z.

Na Figura 38 é representada superfície de resposta para os fatores temperatura e pressão estudados no planejamento fatorial. Podemos evidenciar uma forte influência da temperatura na reação onde a mudança da temperatura inferior (-1) de 40 °C para a temperatura superior (+1) de 75 °C promove aumento no rendimento da reação. Este aumento é facilmente observado pela inclinação na superfície de resposta para os índices mencionados. A pressão apresentou menor influência, porém sob temperatura de 75 °C observamos uma forte inclinação para a mudança de níveis (-1) para (+1), ou seja a passagem de 1 para 3 bar de pressão de gás carbônico promove um forte aumento de rendimento na formação do carbonato de propileno.

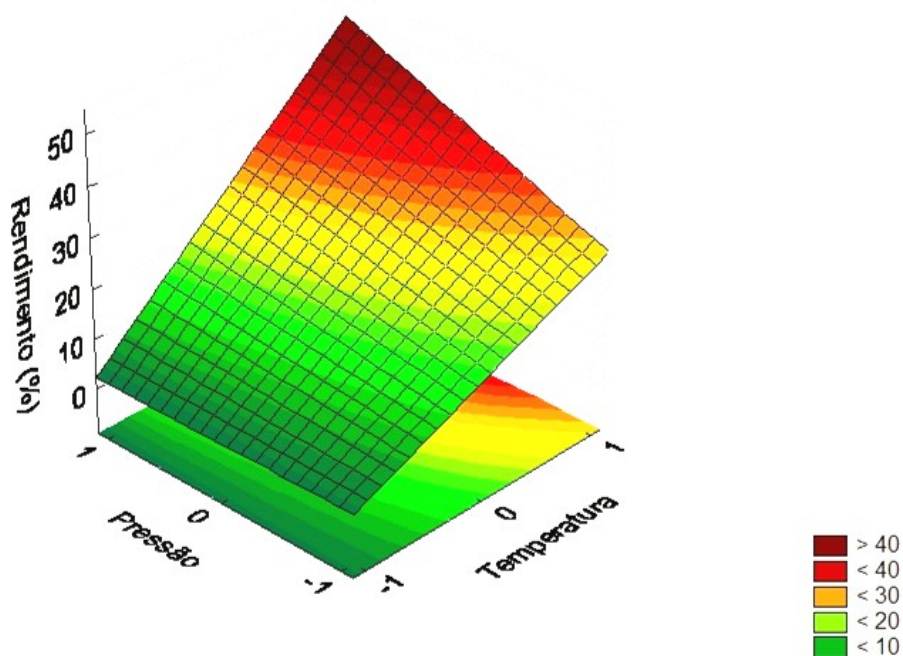


Figura 38. Plano de superfície de resposta para os fatores Temperatura e Pressão descrito pelo planejamento estudado.

A superfície de resposta para os fatores proporção de cocatalisador e temperatura é representada na Figura 39. Percebemos pela tonalidade das cores utilizadas que o rendimento é praticamente constante em relação à proporção de cocatalisador utilizado, seja o nível inferior de 2 equivalentes ou nível superior de 10 equivalentes.

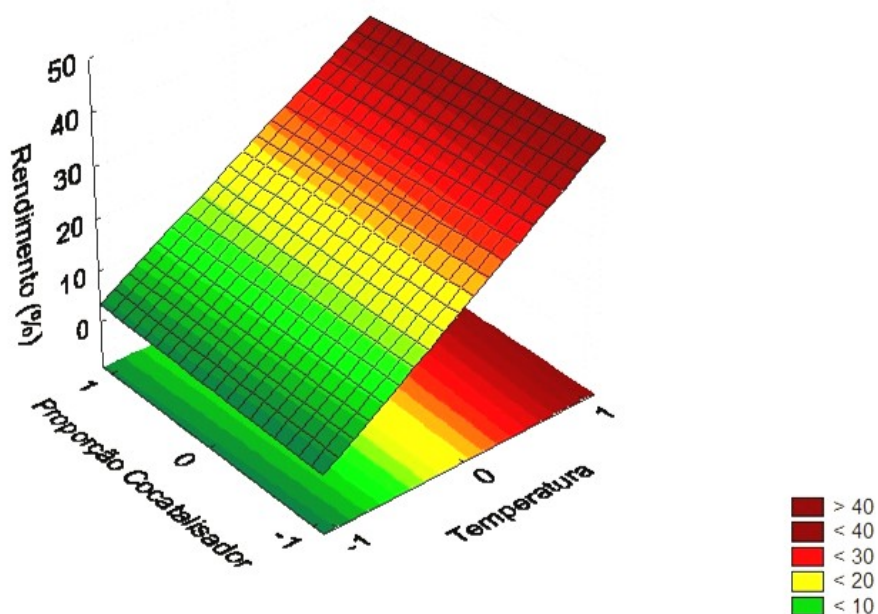


Figura 39. Plano de superfície de resposta para os fatores proporção de cocatalisador *versus* temperatura.

Para os níveis estudados, os fatores cocatalisador *versus* temperatura são apresentados na Figura 40.

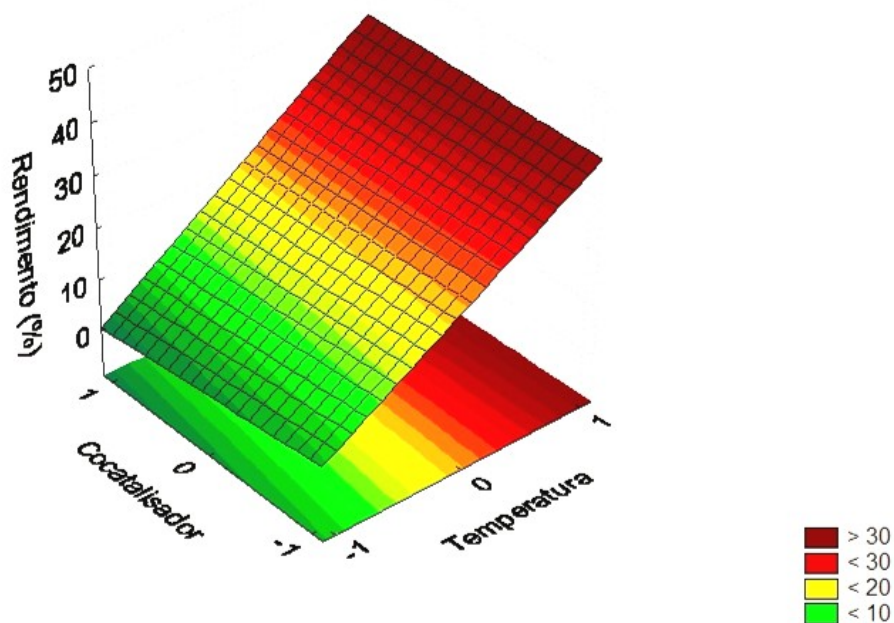


Figura 40. Plano de superfície de resposta para os fatores tipo de cocatalisador *versus* temperatura.

Percebemos uma resposta praticamente constante para os níveis inferior (2 eq.) e níveis superior (10 eq.) de líquidos iônicos empregados nas reações. Os níveis de cocatalisador estudados no planejamento fatorial 2^{4-1} foram de valores de excesso estequiométrico em relação ao cocatalisador. Podemos afirmar que um pequeno excesso de 2 equivalentes ou amplo excesso de 10 equivalentes molares em relação ao cocatalisador não apresentaram efeito significativo no rendimento da reação de cicloadição de CO_2 ao epóxido de propileno sob os demais níveis de fatores estudados.

Testes isolados para a reação de formação do carbonato de propileno, sob temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ foram realizados e seus rendimentos mostraram-se levemente superiores aos valores obtidos quando empregado temperatura de $75\text{ }^\circ\text{C}$. Assim, para um novo conjunto de experimentos foi definido que a temperatura para um novo planejamento fatorial seria de $90\text{ }^\circ\text{C}$. De posse de um valor fixo de temperatura a ser estudado, decidimos manter constantes os fatores já fixos no planejamento fatorial 2^{4-1} e variar os demais fatores já estudados no fatorial. São eles: tipo de cocatalisador, concentração de cocatalisador e pressão de dióxido de carbono.

Em virtude de um pequeno número de fatores (3) planejamos uma matriz de experimentos através de um planejamento fatorial completo em dois níveis, assim sendo um fatorial 2^3 , que resultou em 8 experimentos.

Os níveis planejados foram: os líquidos iônicos BMI.Cl e C12MI.Cl para os tipos de cocatalisador, 0,5 eq. e 1 eq. molar em relação ao catalisador para a concentração de líquido iônico e 1 bar e 3 bar para pressão de dióxido de carbono. Aliquotas reacionais aos 80 minutos reacionais foram analisadas através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e o rendimento da reação foi determinado através de cromatografia gasosa. A matriz de experimentos é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Matriz de experimentos de planejamento fatorial completo 2^3 .

Fatores		Nível	
		(-)	(+)
1	Cocatalisador (tipo)	BMI.Cl	C12MI.Cl
2	Conc. Cocat. (eq.)	0,5	1
3	Pressão (bar)	1	3

Ensaio	Fatores			Rendimento (%)
	1	2	3	80 min.
1	-	-	-	3,5
2	+	-	-	6,3
3	-	+	-	5,7
4	+	+	-	12,4
5	-	-	+	7,0
6	+	-	+	10,7
7	-	+	+	15,5
8	+	+	+	25,9

No planejamento 2^3 , além dos três efeitos principais 1, 2 e 3, temos três interações de dois fatores: 12, 13 e 23. Através dos resultados dos experimentos as operações matriciais foram realizadas através de planilha eletrônica e o resultado para os efeitos são demonstrados na Tabela 5.

Tabela 5. Cálculo dos efeitos para o planejamento fatorial.

UNICAMP		Planejamento Fatorial Completo 2 ³							L&TA		
Identificação:				Data:				17/07/2013			
Ensaio	Nº Rep.	Respostas das repetições				Médias	Variâncias	Efeitos	Erros	t (13)	p
1	2	3,2	3,9			3,55	0,245	SG Média	10,88 ± 0,243	44,7186	1E-15
2	3	6,5	5,9	6,4		6,2667	0,103333	SG 1	5,908 ± 0,487	12,1384	2E-08
3	3	6,6	5,1	5,4		5,7	0,63	SG 2	7,983 ± 0,487	16,40139	5E-10
4	3	10,7	13,1	13,4		12,4	2,19	SG 3	7,808 ± 0,487	16,04186	6E-10
5	2	6,4	7,6			7	0,72	SG 12	2,675 ± 0,487	5,495663	0,0001
6	2	10,6	10,9			10,75	0,045	SG 13	1,2 ± 0,487	2,465344	0,0284
7	3	17,0	16,4	13,0		15,467	4,653333	SG 23	3,842 ± 0,487	7,892526	3E-06
8	3	25,9	25,9	26,0		25,933	0,003333	123	0,683 ± 0,487	1,403877	0,1838
Variância das observações individuais →							1,243846	Nível de significância α 0,05			
Variância dos efeitos →							0,236923				
Erro dos efeitos →							0,486747				

A interpretação dos resultados da tabela seguem terminologia usada no planejamento anterior 2⁴⁺¹ onde, na coluna dos efeitos o número 1 refere-se ao efeito do fator 1 da Tabela 4 ,ou seja, o fator cocatalisador e conseqüentemente 2 refere-se a concentração de cocatalisador e o efeito 3 é atribuído ao efeito da pressão. Efeitos 12, 13 e 23 são referentes aos efeitos de interações de dois fatores e 123 referente ao efeito de interação dos três fatores.

Para um nível de confiança de 95% todos os efeitos primários e interações de dois efeitos foram significativos. Apesar dos efeitos de interação apresentar valores significativos os valores dos efeitos secundários são menores que os efeitos primários.

Dentre os fatores primários avaliados, para os níveis estudados, a concentração de cocatalisador apresentou maior influência na resposta seguida em grau de maior influência pelos fatores pressão de dióxido de carbono e tipo de cocatalisador.

Na Figura 41 é apresentada superfície de resposta para os fatores concentração de cocatalisador e tipo de cocatalisador. Podemos afirmar pela interpretação da superfície que a mudança de nível inferior para o nível superior de concentração de líquido iônico propiciou um forte aumento no rendimento da reação. O efeito da concentração do líquido iônico na reação é fortemente observado seja para o BMI.Cl ou C12MI.Cl representados pelos índices -1 e +1 respectivamente no gráfico. O baixo rendimento da reação empregando-se relações subestequiométricas em relação ao catalisador evidenciadas neste planejamento fatorial e a evidência que largos excessos (10 eq.) não foram benéficos para a reação, avaliado em

planejamento fatorial 2^{4-1} , nos indica que para a reação em questão o uso de relações equimolares ou relações 2:1 (líquido iônico: catalisador) são ótimas.

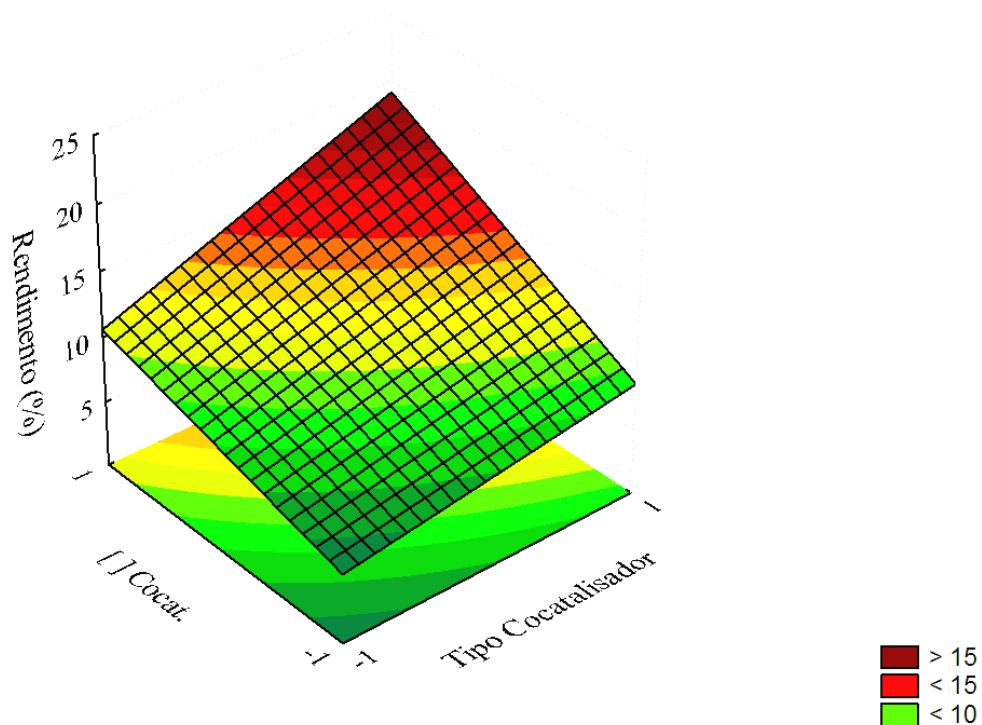


Figura 41. Superfície de resposta para os fatores concentração de cocatalisador *versus* tipo de cocatalisador.

A superfície de resposta para os fatores pressão e tipo de cocatalisador é apresentada na Figura 42.

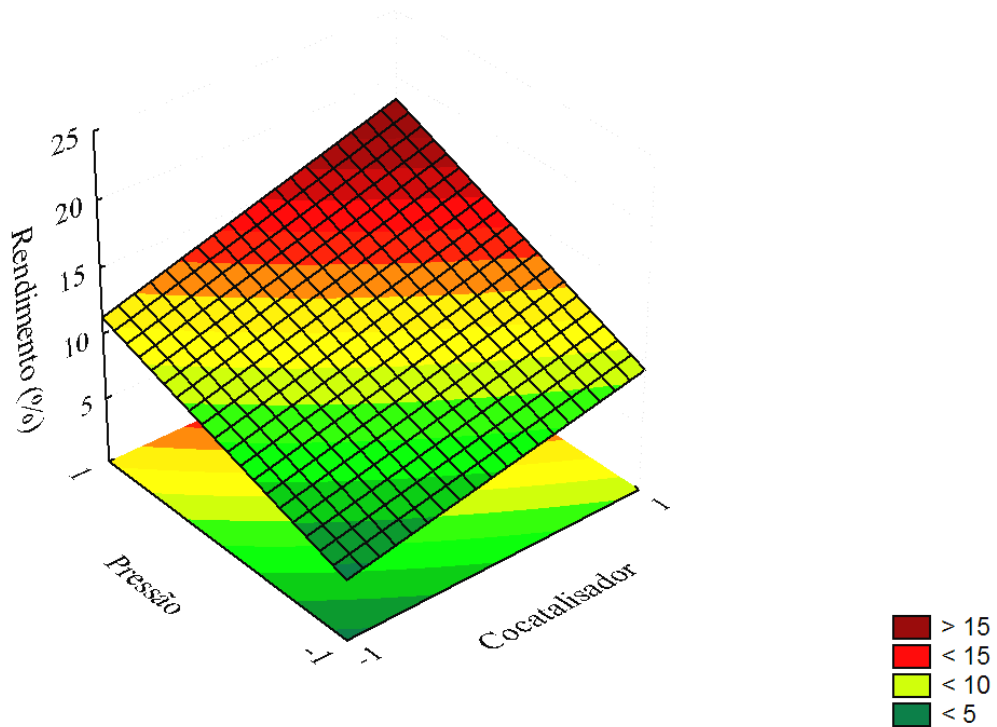


Figura 42. Superfície de resposta para os fatores pressão *versus* tipo de cocatalisador.

Como dito e avaliado através da planilha demonstrada na Tabela 5 citada anteriormente no texto evidenciamos seja na Figura 42 ou Figura 43 que o efeito pressão realmente é significativo para os níveis estudados de 1 e 3 bar de CO₂.

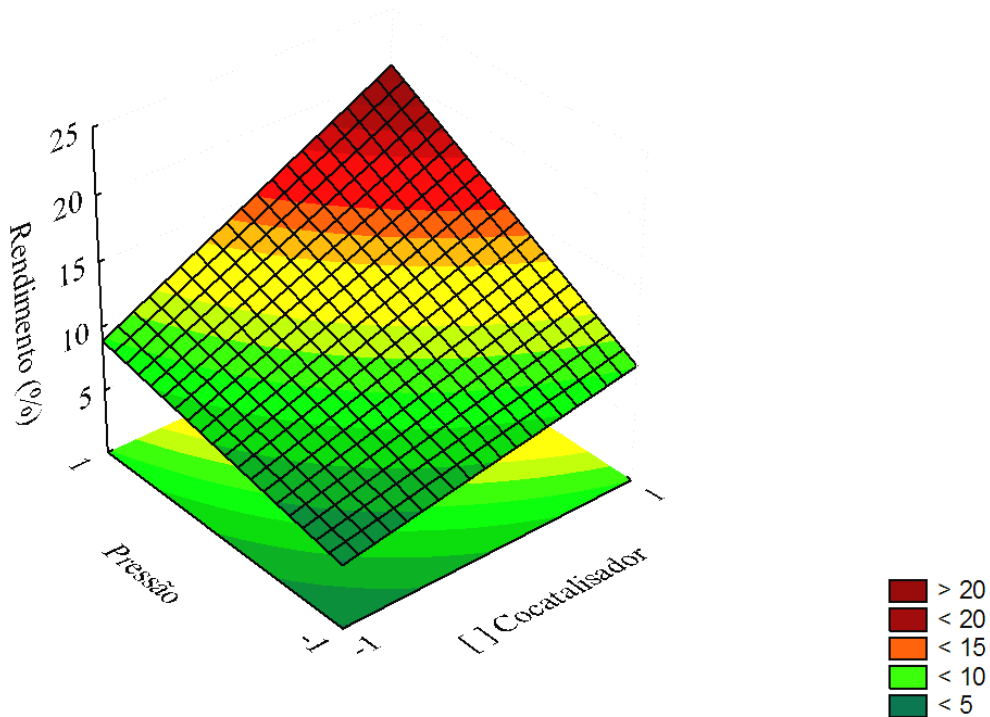


Figura 43. Superfície de resposta para fatores pressão *versus* concentração de cocatalisador.

A escolha de níveis de pressões baixas (até 3bar) para o planejamento fatorial satisfazem condições relacionadas com a aplicabilidade da reação em ambientes industriais, pois a baixa pressão empregada nestas reações possibilita a utilização de reatores mais simples e economiza energia na compressão do dióxido de carbono.

4.2 TESTES DE FIXAÇÃO DE CO₂ USANDO ACETATO DE HIDROBIS (3-MESITILPIRAZOLIL)(5-MESITILPIRAZOLIL) BORATO DE CÁDMIO (TpMs*CdOAc)

Os experimentos empregando o catalisador acetato de hidrobis (3-mesitilpirazolil)(5-mesitilpirazolil) borato de cádmio (TpMs*CdOAc) foram realizados empregando-se o óxido de propileno e CO₂ sob alta pressão. Os testes realizados fizeram uso do complexo sintetizado, pressões de CO₂ de 50 bar, temperaturas de 40, 80 e 140 °C e tempos reacionais de até 24h. Apesar das tentativas não houve conversão do epóxido, seja para carbonato de propileno ou (PC) ou policarbonato de propileno (PPC).

4.3 COPOLIMERIZAÇÃO ÓXIDO DE PROPILENO – CO₂ EMPREGANDO CATALISADOR GLICERINA-Zn(Et)₂.

Os experimentos foram planejados em 2 etapas, sendo estas a síntese do catalisador e a copolimerização empregando o catalisador formado na primeira etapa.

Inicialmente alguns parâmetros reacionais⁸² referentes ao preparo dos catalisadores devem ser considerados. Com base na literatura^{12a, 12d, 14a, 15d, 83}, a proporção molar da glicerina e alquilante Zn(Et)₂ foi de 0,5 em todos os experimentos. Conforme evidenciado em estudo anterior⁸⁴ usando-se esta relação são obtidos os melhores rendimentos e policarbonatos com elevadas massas moleculares.

Neste estudo foram utilizados 2 solventes: tolueno e 1,4-dioxano, ambos solventes apróticos. Apesar de estudos reportarem o uso de 1,3-dioxano como um melhor solvente para este sistema optou-se pelo uso de 1,4-dioxano, pois trata-se de um solvente amplamente disponível e de baixo custo, oposto ao 1,3-dioxano que possui elevado valor.

Na Tabela 6 estão representadas as condições reacionais de formação do catalisador e da polimerização empregando-se tolueno como solvente durante a preparação do catalisador. São evidenciados os efeitos dos diferentes solventes na reação e as propriedades dos polímeros obtidos.

Tabela 6. Condições experimentais de síntese do catalisador e das reações de copolimerização.

Entrada	1	2
Preparação do Catalisador^(a)		
Solução Zn(Et) ₂ 1,62 mol.L ⁻¹ Tolueno (mL)	12	12
Volume Solvente (Tolueno) (mL)	28	0
Reação Polimerização^(b)		
Volume 1,4-dioxano	0	28
Propriedades PPC		
Massa PPC obtida (g)	1,3	2,0
Mn (kDa)	28	453
Mw(kDa)	131	723
Polidispersão Mw/Mn	4,7	1,6
Tg (°C)	22	40
Unidades Carbonato (%)	93	95
Proporção cabeça-cauda (%)	75	n.d.

(a) Glicerina (0,9 g), Temperatura de adição do alquilante (25 °C), Tempo sob refluxo a 60 °C (48 h).

(b) Temperatura Reacional (60 °C), Tempo reacional (22 h), Volume de epóxido (20 mL), Pressão de CO₂ (50 bar), Volume do copo do reator (100 mL), Agitação: 500rpm.

(c) n.d.: não determinada.

Conforme Tabela 6, ressaltamos que o experimento da entrada 1 usou apenas tolueno como solvente e o experimento descrito pela entrada 2 fez uso da adição de 1,4-dioxano.

Verificamos pelos resultados que a adição de solvente 1,4-dioxano ao meio reacional na etapa de polimerização possibilitou a formação do policarbonato de propileno (PPC) com elevada massa molecular e redução da polidispersão mantendo elevados níveis de incorporação de CO₂ no polímero. Foi observado um aumento de massa molecular de 28 kDa para 453 kDa (entradas 1 e 2) e o percentual de unidades carbonato foi mantido próximo a 95%. A maior massa molecular do PPC obtido através do uso de 1,4-dioxano deve-se ao fato que o solvente polar aprótico facilitou a abertura do anel epóxido, impediu reações de transferência e assim possibilitou maior atividade na reação de polimerização. As unidades carbonato na estrutura do PPC foram determinadas através da análise de RMN ¹H utilizando o valor da área referente aos sinais dos hidrogênios (CH₂) da unidade carbonato (δ 4,0-4,3 ppm)

e referentes aos hidrogênios (CH₂) da unidade óxido (δ 3,3-3,4 ppm). O percentual de unidades carbonato é calculado segundo a equação:

$$\text{Unidades Carbonato} = \frac{A(4,0 - 4,3)}{A(3,3 - 3,4) + A(4,0 - 4,3)} * 100$$

Um espectro típico²² de uma amostra de PPC obtido neste trabalho é representado na Figura 44.

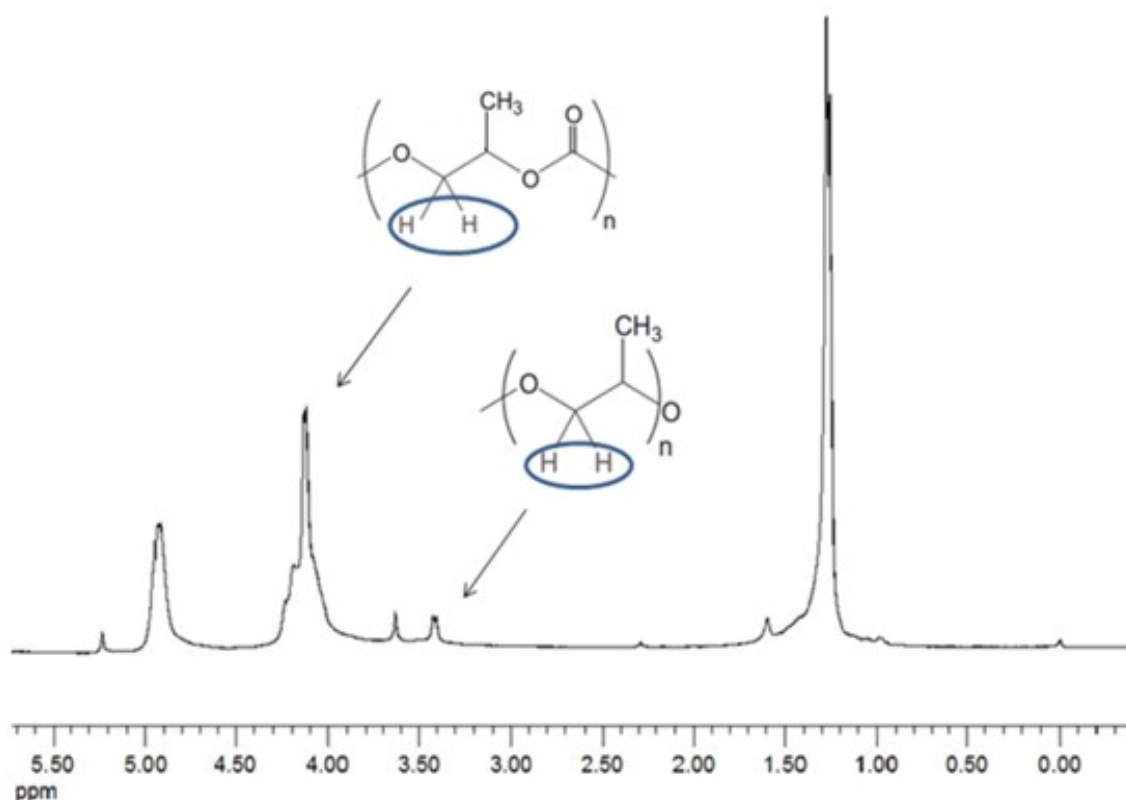


Figura 44. Espectro de RMN ¹H referente a amostra 1.

A regio-estrutura do PPC pode ser classificada como cabeça-cabeça (HH), cabeça-cauda (HT) e cauda-cauda (TT). A proporção destas regio-estruturas dentre outros fatores como a presença de plastificantes, alteram o valor da temperatura de transição vítrea do PPC^{14a}. A regio-estrutura do polímero obtido foi analisada mediante espectroscopia de RMN ¹³C. Os sinais referentes ao carbono carbonílico são observados na região entre δ 153 e 155 ppm⁸⁵. O sinal em δ 153,6 ppm é referente à estrutura HH enquanto que os sinais em δ 154,1 e δ 154,6 ppm são referentes às estruturas HT e TT, respectivamente. Com base nas áreas obtidas observou-se que o PPC obtido na entrada 1 apresenta percentual de 75% de estrutura

cabeça-cauda HT. Na Figura 45 um espectro de RMN¹³C típico para a região descrita anteriormente é apresentado.

Novos experimentos utilizando-se apenas 1,4-dioxano foram realizados e a síntese e condições reacionais são apresentadas na Tabela 7.

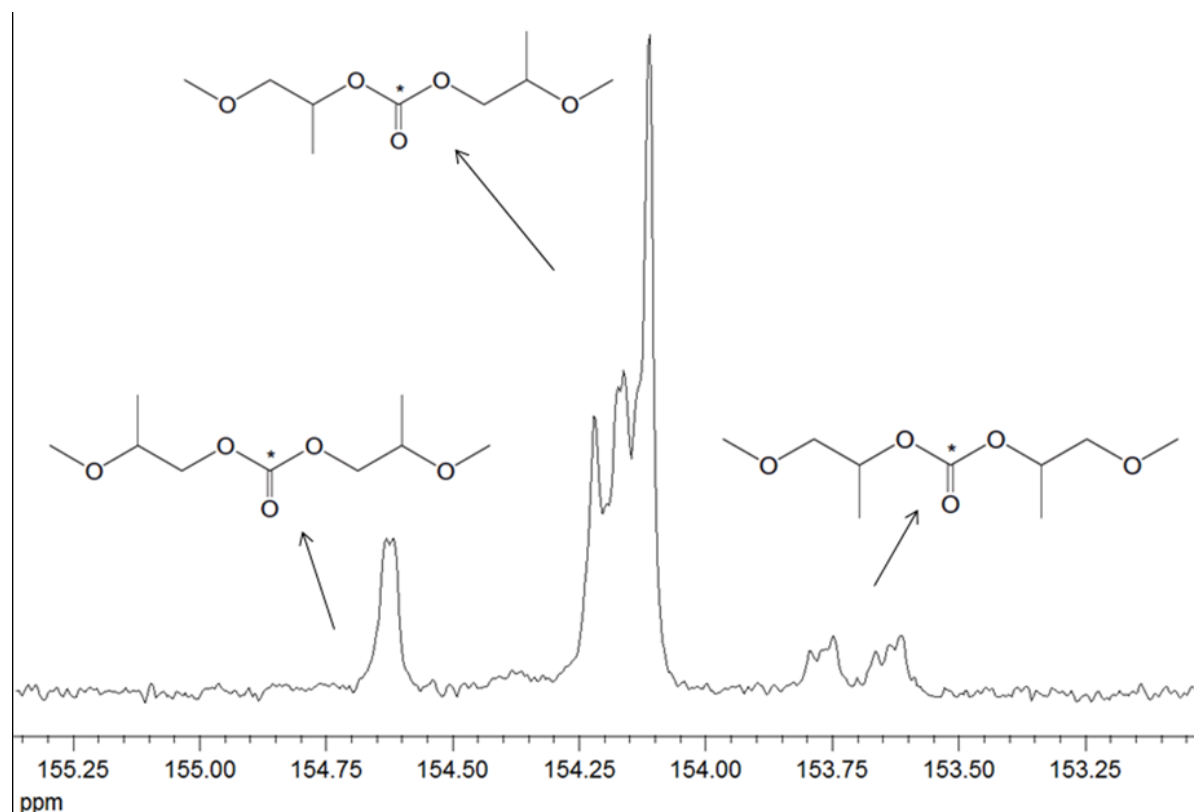


Figura 45. Espectro de RMN ¹³C da amostra 1 (Tabela 6).

Conforme resultados descritos na Tabela 7 podemos inferir comparando as entradas 3 e 4 o efeito da agitação/confinamento do reator. Foi evidenciado que o PPC obtido pela entrada 3, realizada sob volume menor, possui uma elevadíssima massa molecular ($M_n = 424$ kDa) e menor polidispersão, além de apresentar elevado grau de unidades carbonato (98%). Essa amostra descrita possui 43% de seu peso composto por CO_2 . Apesar de uma melhor agitação/confinamento ser obtida através do uso de reator com volume menor, o uso desse recurso apresenta um efeito negativo para a reação: seu rendimento é menor. Avaliando a entrada 4 foi percebido que o uso do reator com volume superior possibilitou obter mais que o dobro da quantidade de polímero obtido quando empregado o reator de menor volume, entretanto a massa molecular foi diminuída significativamente (4x) e a polidispersão aumentou significativamente dobrando o valor. Outros fatores como a temperatura de adição

da solução de $Zn(Et)_2$ durante a síntese do catalisador alteraram o rendimento da reação (entrada 8). Dentre todos os experimentos realizados a entrada 8 apresentou o melhor rendimento de PPC. Foram obtidos 6,0 g de PPC.

Tabela 7. Condições experimentais de formação de catalisadores, reações de polimerização e propriedades do PPC obtido conforme entradas (3-9).

Entrada	3	4	5	6	7	8	9
Preparação Catalisador^(a)							
Massa Glicerina (g)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,45	0,9	0,45
Solução de $Zn(Et)_2$ 1,62 mol.L ⁻¹ em 1,4-dioxano (mL)	12	12	12	12	6	12	6
Volume de 1,4-dioxano (mL)	28	28	28	18	12	28	12
Temp. Adição do Alquilante (°C)	0	0	25	25	25	25	25
Tempo de Refluxo 60 °C (h)	18	18	18	18	0	18	0
Reação Polimerização^(b)							
Volume de epóxido (mL)	20	20	30	40	20	20	20
Volume do copo do reator (mL)	100	450	450	450	450	450	100
Propriedades PPC^(c)							
Massa PPC obtida (g)	1,7	4,2	4,0	0,8	1,2	6	1,5
Mn (kDa)	424	54	53	15	56	99	106
Mw(kDa)	735	185	160	118	300	345	454
Polidispersão Mw/Mn	1,7	3,4	3	7,9	5,3	3,5	4,2
Tg* (°C)	36	35	36	41	42	33	33
Unidades Carbonato (%)	98	93	97	98	97	96	95

(a) Preparação prévia a reação em tubo Schlenk.

(b) Pressão de CO₂ (50 bar), Tempo reacional (22h), Agitação (500 rpm).

(c) Propriedades analisadas posteriormente ao procedimento de purificação.

Foram realizados experimentos avaliando a concentração de monômero epóxido (entradas 5 e 6) onde o volume reacional total dos experimentos foi mantido constante em 70 mL. Foi evidenciado que uma grande quantidade de monômero óxido de propileno prejudicou a evolução da reação de polimerização e ao analisar as massas moleculares e a polidispersão das entradas 5 e 6 foi notado a piora na massa molecular e uma ampla faixa de distribuição de massas moleculares, que resultou em uma polidispersão de 7,9 (entrada 6).

Foi realizado um estudo envolvendo menor volume reacional que empregava metodologia de síntese do catalisador que dispensava o uso de refluxo após adição da solução de $Zn(Et)_2$ (entradas 7 e 9). Acreditava-se que ao criar um meio no qual o volume reacional fosse menor, os efeitos referentes a agitação/confinamento do reator fossem minimizados e somente o efeito do catalisador fossem relevantes, porém ao analisar os resultados obtidos em reatores com volume diferenciado percebeu-se uma grande diferença na massa molecular obtido entre os polímeros sintetizados através de reatores distintos. De modo geral a presença de um massa molecular mais elevado e menor polidispersão foi obtida em reator de menor volume.

Cabe ressaltar, neste ponto, que ambos reatores utilizados neste trabalho possuem igual composição química da liga metálica usada em sua confecção e impelidor de igual desenho, diferenciando-se apenas por seu volume.

Os valores de temperatura de transição vítrea observados através das análises de DSC do policarbonato de propileno sintetizado não seguiram uma tendência ou padrão que possa ser facilmente evidenciado. Acredita-se que mesmo após procedimento de purificação, distintos teores residuais de carbonato cíclico estejam incorporados às cadeias poliméricas. Os carbonatos cíclicos, especificamente o carbonato de propileno, atuam como plastificante e alteram o valor da temperatura de transição vítrea^{12b, 14a, 22} e com isso mascaram o real valor da T_g do policarbonato obtido. A literatura^{12b} reporta estudos que tentam estabelecer uma nova metodologia que seja mais eficiente na purificação do PPC obtido através do uso de catalisadores de zinco.

4.4 COPOLIMERIZAÇÃO ÓXIDO DE CICLOHEXENO - CO₂ EMPREGANDO CATALISADOR [Cr(Salen)Cl] E LÍQUIDOS IÔNICOS

Os experimentos de copolimerização do óxido de ciclohexeno e CO₂ envolvendo Cloro(1R,2R)-(-)-[1,2-ciclohexanodiamino-N,N'-bis(3,5-di-t-butilsalicilideno)] cromo (III) e líquidos iônicos BMI.Cl e BMI.BF₄ foram planejados com base em resultados da literatura⁸⁶ na qual, sais iônicos são utilizados como cocatalisadores em reações que visam obter policarbonato de ciclohexeno (PCHC).

O uso de cocatalisadores em sistemas empregando catalisador [Cr(Salen)Cl], se faz necessário para que ocorra copolimerização e consequente fixação de CO₂. Através de teste de copolimerização em massa empregando-se apenas o catalisador [Cr(Salen)Cl], com ausência de líquido iônico, notou-se a formação de um polímero ao final da reação. A reação teste fez uso de 50 mg de catalisador [Cr(Salen)Cl], 30 mL de epóxido de ciclohexeno, o que

resulta em uma relação molar catalisador/epóxido de 0,026 mol%, pressão de CO₂ de 50 bar, 75 °C por 24 h sob agitação de 400 rpm.

Após purificação, foram obtidos 3,0 g de polímero e análise de GPC mostrou um polímero monodisperso com massa molecular ponderal média Mw de 42,7 kDa. O valor da temperatura de transição vítrea *T*_g foi avaliada através de análise de DSC e o valor obtido foi de 71 °C sendo esse valor típico a valores reportados para o polióxido de ciclohexeno.

Evidenciamos através de análise de RMN ¹H que o polímero formado não apresentou sinais característicos referentes a hidrogênios da unidade carbonato, que possuem deslocamento de 4,62 ppm. Na Figura 46 um espectro de RMN ¹H referente à amostra descrita é apresentado.

Foram evidenciados os seguintes sinais: RMN ¹H (300MHz, CDCl₃): δ/ppm: 1,2 (m, CH₂), 1,6 (m, CH₂), 1,8 (m, CH), 3,3-3,5 (m, CH polióxido).

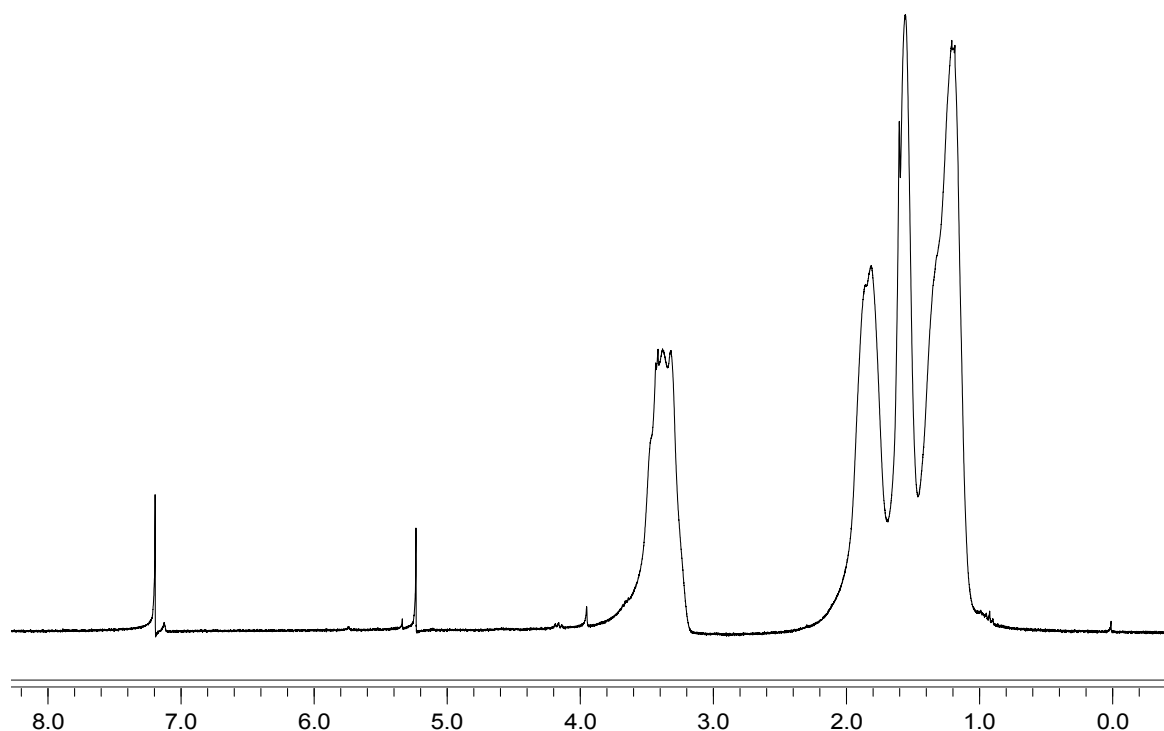


Figura 46. Espectro de RMN ¹H referente ao polióxido de ciclohexeno.

Conforme evidenciado pela literatura⁸⁶, complexos de cromo tetradentados do tipo Salen em presença de cocatalisadores apresentaram melhorias na incorporação de CO₂ no polímero formado e alteraram a microestrutura do policarbonato.

Com base na literatura, empregando catalisador de [Cr(Salphen)Cl], similar ao utilizado neste trabalho, foi evidenciado que líquidos iônicos do tipo imidazólio foram ativos e propiciaram bons resultados.

Nos experimentos foram empregados líquidos iônicos BMI.Cl e BMI.BF₄ em quantidades da ordem do catalisador, sendo relações molares que variaram de 1 a 10 equivalentes. Experimentalmente, o volume de óxido de ciclohexeno e catalisador foram mantidos constantes nos experimentos e a quantidade dos líquidos iônicos adicionada variou. Demais procedimentos experimentais seguiram instruções conforme descritas no item 3.3.6.

A utilização de BMI.Cl como cocatalisador foi executada e as condições reacionais são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Experimentos de copolimerização epóxido de ciclohexeno e CO₂ empregando BMI.Cl como cocatalisador.

Entrada	1	2	3	4	5	6
Dados Reações^(a)						
Pressão (bar)	50	50	50	30	30	30
Proporção Cat/Cocat (molar)	1:1	1:5	1:10	1:1	1:5	1:10
Propriedades Polímeros						
Mn (k Da)	29,5/4,0	42,1/2,9	55,9/1,7	40,8/2,4	52,3/3,5	2,5
Mw (k Da)	53/5,1	116/4,1	120/2,7	115/4,0	121/4,8	3,5
Polidispersão Mw/Mn	1,8/1,3	2,7/1,4	2,1/1,6	2,8/1,65	2,3/1,4	1,4
Tg (°C)	73/115	68/107	67/101	69/119	70/110	110
Unidades Carbonato (%)	37	70	47	18	56	98
Massa Polímero (g)	1,8	0,8	1,5	0,1	2,6	1,6
Percentual Mássico PCHC(*)	63	72	95	38	64	100
Temp. Decomposição (°C)	n.d.	316/383	269/376	262/389	308/378	302

(a) Condições Reacionais: 50 mg [Cr(Salen)Cl]; 8 mL óxido de ciclohexeno, proporção catalisador/epóxido: 0,1 mol %, 75 °C; 3 horas.

(*) Percentual determinado por GPC.

(c) n.d.: não determinada.

Evidenciamos pelas análises de GPC que o polímero formado apresentava duas distribuições mássicas, sendo uma composta de polióxido de ciclohexeno e outra correspondente ao policarbonato de ciclohexeno (PCHC). O percentual de cada fase na composição total foi determinada através da área do sinal correspondente através da variação do índice de refração nas análises de GPC.

As fases apresentaram massas moleculares distintas, sendo as massas moleculares primeiramente apresentadas na tabela referentes ao polióxido de ciclohexeno formado e a segunda massa molecular representada referente ao policarbonato de ciclohexeno (PCHC), que apresentou menor massa molecular. Através da análise de RMN ^1H o percentual de unidades carbonato no polímero formado foi calculado. O valor do percentual de unidades carbonato incorporado no polímero foi determinado com base na razão das áreas obtidas em aproximadamente 3,55 ppm referentes ao sinal de hidrogênio do CH da unidade óxido em relação ao sinal em 4,62 ppm referentes ao hidrogênio do CH da unidade carbonato. Na Figura 47 são ilustrados os sinais correspondentemente aos hidrogênios das unidades descritas.

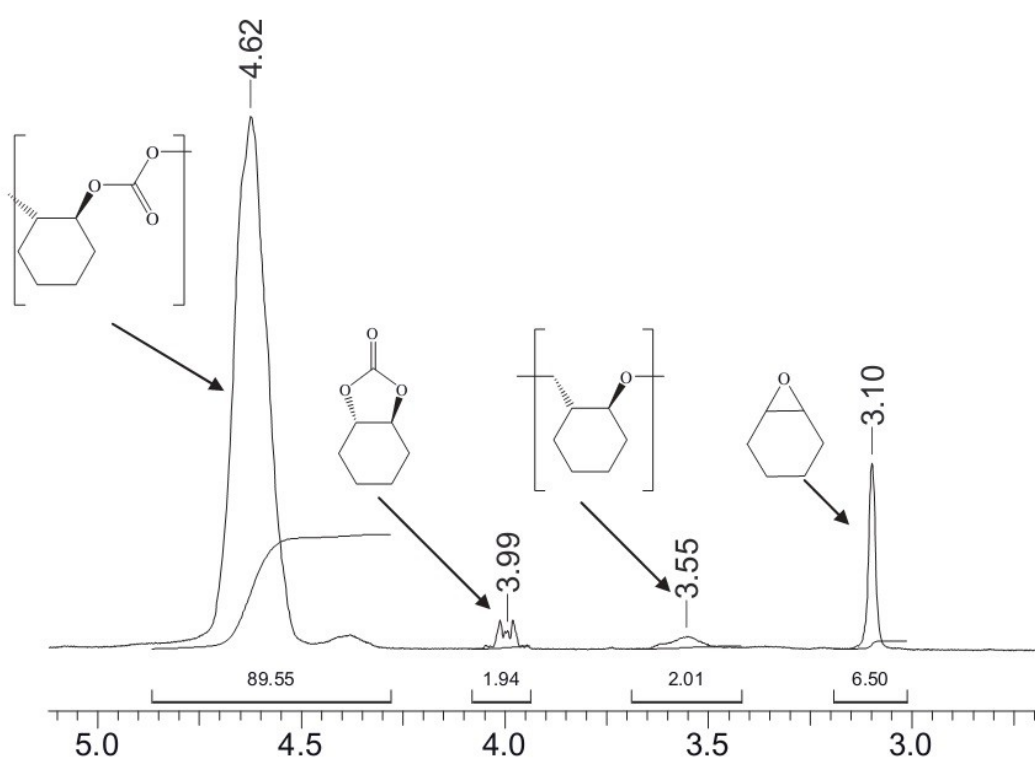


Figura 47. Ressonância magnética nuclear de ^1H em CDCl_3 de reação típica entre óxido de ciclohexeno e CO_2 .

Através de análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) duas temperaturas de transição vítrea foram observadas, sendo uma delas em torno de $70\text{ }^\circ\text{C}$ e a outra em torno de $110\text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura em torno de $70\text{ }^\circ\text{C}$ é característica do polióxido de ciclohexeno formado, ao passo que temperaturas próximas de $110\text{ }^\circ\text{C}$ são características do policarbonato de ciclohexeno (PCHC).

Conforme evidenciado na Tabela 8 foram realizadas análises usando BMI.Cl sob pressão de CO₂ de 50 e 30 bar. Verificou-se que quando empregado o BMI.Cl como cocatalisador os polímeros obtidos apresentaram incorporação de CO₂ e seus teores de incorporação são dependentes da proporção de cocatalisador utilizado.

Conforme evidenciado nas entradas 1-3, quando empregadas pressões de 50 bar, verificamos que uma maior proporção de cocatalisador permitiu um acréscimo na proporção mássica de PCHC formado. O uso de 1 equivalente molar de BMI.Cl em relação ao catalisador propiciou a formação de 63% em massa de PCHC e incorporação de 37% de unidades carbonato. Quando empregado relação molar de 5 eq. de BMI.Cl o percentual mássico de PCHC formado foi maior que o valor observado para 1 equivalente, sendo então formado 72% de PCHC com maior teor de unidades carbonato (70%).

Igual comportamento foi observado ao utilizar relação molar de 10 equivalentes de BMI.Cl onde praticamente todo polímero formado corresponde ao PCHC (95%), porém houve menor regularidade na incorporação de CO₂ e conseqüentemente o PCHC formado apresentou um percentual total de 47% de unidades carbonato.

O uso de proporções maiores de cocatalisador propiciaram um aumento na fração de PCHC e incorporação de CO₂, porém a massa molecular ponderal média do PCHC formado foi inversamente proporcional ao teor de cocatalisador, variando de 5,1 kDa quando empregado 1 equivalente a 2,7 kDa quando empregado 10 equivalentes. A polidispersão das cadeias poliméricas de PCHC variaram de 1,3 a 1,6, ao passo que a polidispersão das cadeias de polióxido oscilaram entre 1,8 e 2,7. As diferentes fases poliméricas podem ser diferenciadas e caracterizadas termicamente, sendo que o polióxido de ciclohexeno apresentou temperaturas de transição vítrea que variaram de 67 a 73 °C e o PCHC temperaturas de 101 a 115 °C. Na Figura 48 a análise de calorimetria exploratória diferencial referente a amostra 2 da Tabela 8 é apresentada e podemos observar alteração no calor específico da amostra na temperatura de 68 °C e 107 °C.

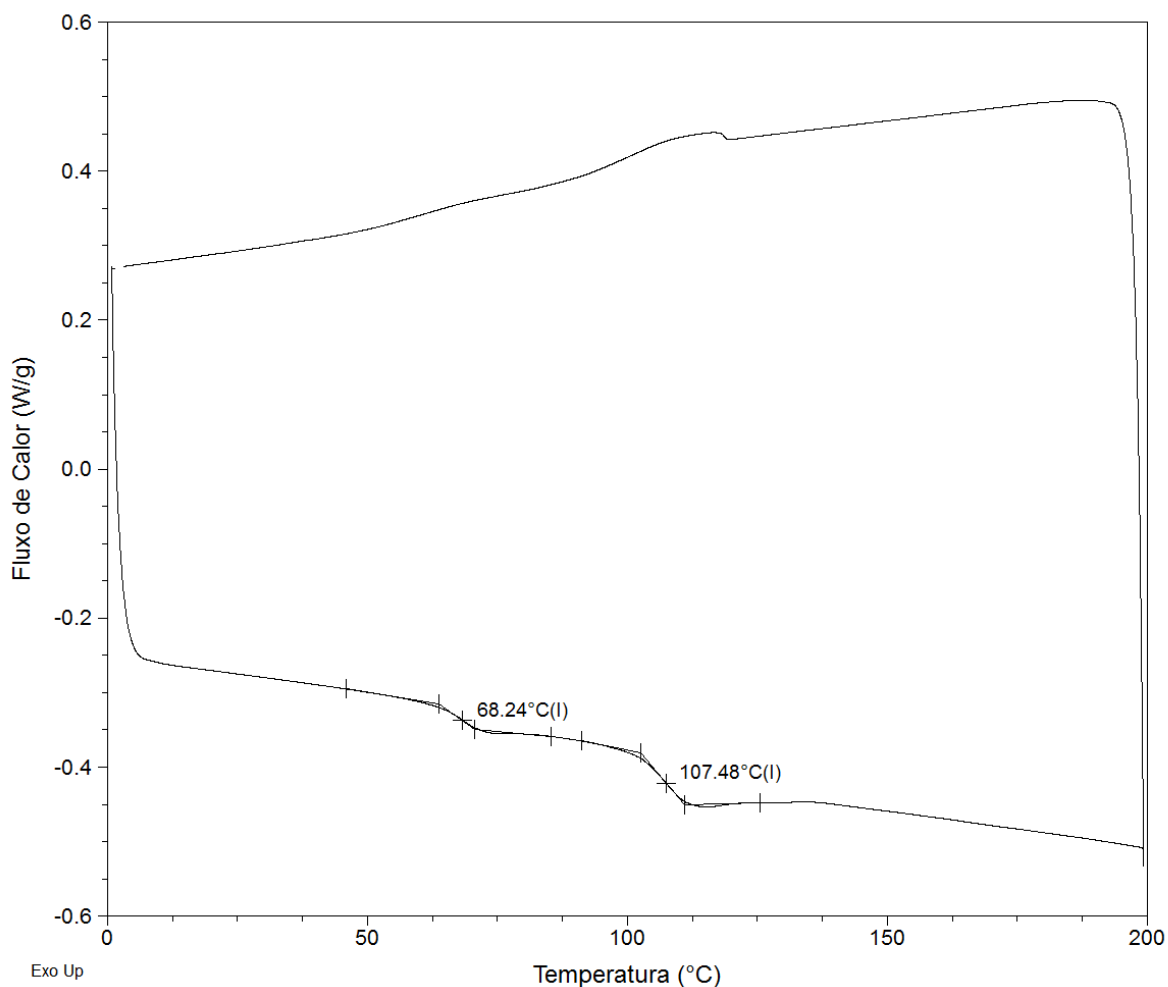


Figura 48. Calorimetria exploratória diferencial referente ao polímero formado empregando 5 eq. de BMI.Cl.

As diferentes fases poliméricas também foram evidenciadas através de análise de termogravimetria na qual é perceptível duas temperaturas de degradação, a temperatura em que ocorre máxima degradação para o polióxido de ciclohexeno fica em torno de 380 °C e para o PCHC em torno de 300 °C, podendo variar devido aos diferentes teores de unidade carbonato e distintas massas moleculares da amostra em análise. Na Figura 49 é representada análise termogravimétrica de amostra polimérica resultante de experimento realizado empregando 5 eq. de BMI.Cl.

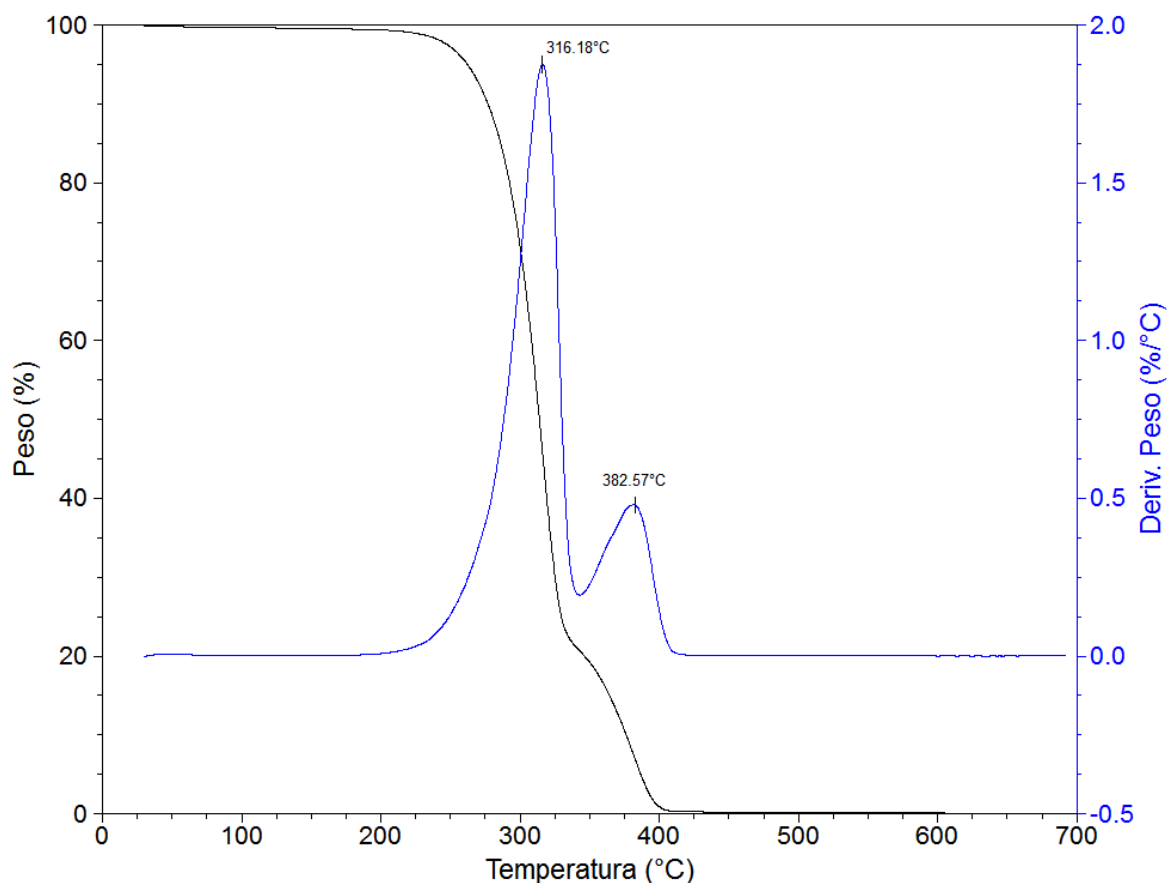


Figura 49. Termogravimetria de amostra polimérica referente a amostra de experimento empregando 5 eq. de BMI.Cl e pressão de 50 bar de CO₂.

Experimentos sob pressões menores de CO₂ (30 bar) conforme apresentadas na Tabela 3, entradas 4-6, foram realizados. O uso de pressão moderada é preferível e desejada, pois permite o uso de vasos de pressão mais simples e agrega em segurança no processo.

Foi evidenciado que o cocatalisador BMI.Cl, como já visto nos experimentos sob pressão de CO₂ de 50 bar, promoveu o aumento da incorporação de CO₂ e conseqüentemente aumento na formação do PCHC. O uso de 1 equivalente de BMI.Cl permitiu a formação de PCHC com massa molecular ponderal média Mw de 4,0 kDa porém em baixa fração (38%) e percentual total de unidades carbonato de 18%. O aumento para 5 equivalentes de BMI.Cl formou 2,6 g de polímero, sendo 64% em massa de PCHC com um percentual total de unidades carbonato de 56% mantendo massa molecular ponderal média Mw superior a 4,0 kDa.

Através do uso de 10 equivalentes de BMI.Cl houve a formação quase total de PCHC durante a reação de copolimerização. O PCHC formado apresentou 98 % de unidades carbonato em sua composição e manteve massa molecular próxima a 4,0 kDa (3,5 kDa) com

estreita polidispersão de 1,4. O policarbonato de ciclohexeno, descrito acima, possui temperatura de transição vítrea T_g de 110 °C e apresenta temperatura em que ocorre máxima degradação de 302 °C.

Na Figura 50 é apresentado o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio da amostra obtida após o término da reação, sem qualquer procedimento de purificação, onde são visualizados no intervalo de 0 a 8 ppm todos os sinais correspondentes aos produtos formados. Através da análise de ressonância magnética é possível observar pequenos sinais correspondentes aos hidrogênios do carbonato cíclico formado.

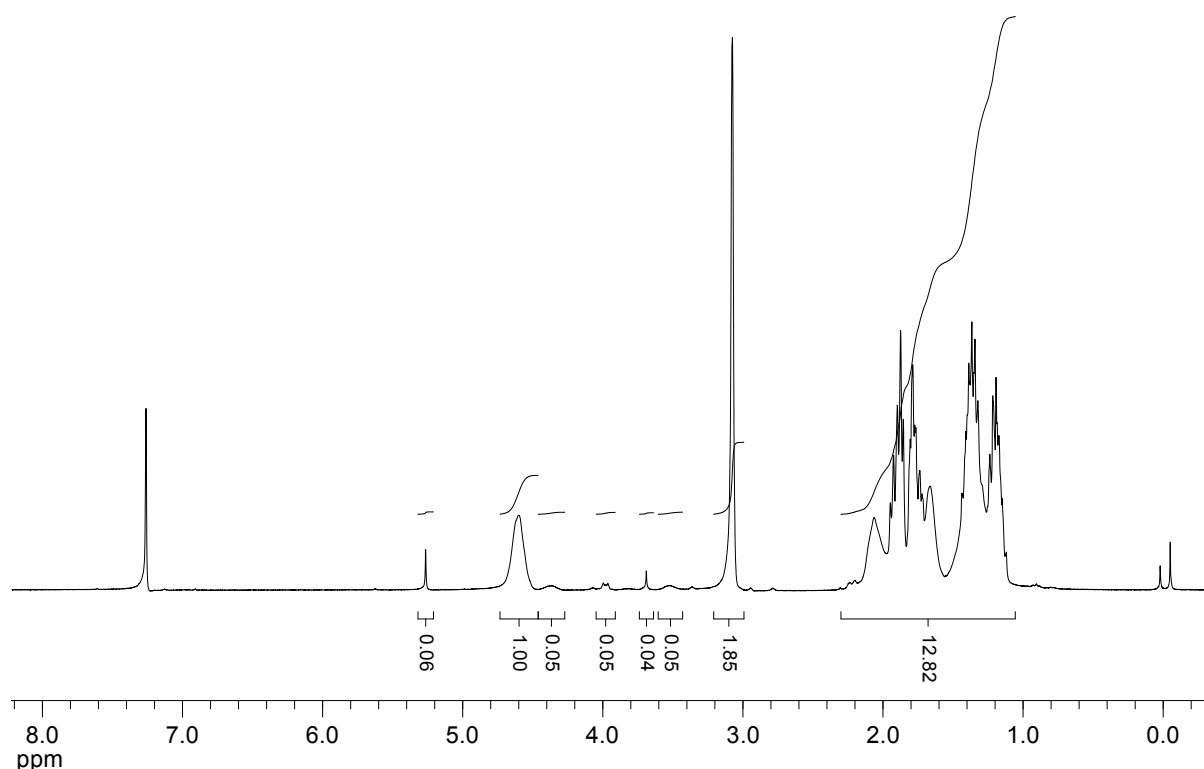


Figura 50. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H referente a amostra (sem purificação) da reação realizada conforme entrada 6 da Tabela 8.

Para um melhor entendimento e visualização é representada na Figura 51 região ampliada (3 a 5 ppm) do espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H da amostra em questão.

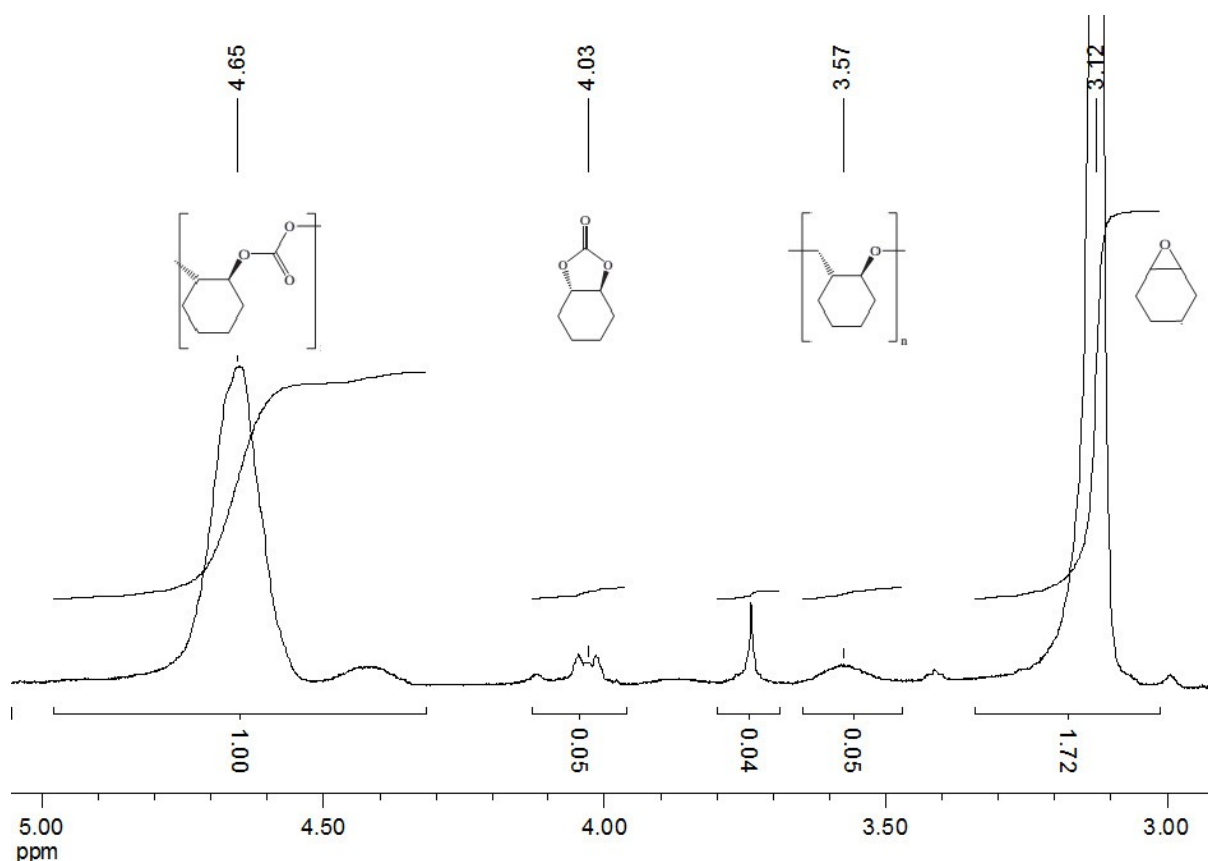


Figura 51. Espectro de ressonância magnética nuclear de ¹H (região ampliada) referente a amostra (sem purificação) conforme entrada 6 da Tabela 8.

Podemos observar um forte sinal em deslocamento de 3,12 ppm correspondente aos hidrogênios CH do anel epóxido do material de partida, obviamente indicando que a reação, após 3 horas, não possibilitou total conversão do epóxido aos produtos, seja carbonato cíclico ou policarbonato de ciclohexeno (PCHC). Em deslocamento igual a 3,57 ppm vemos sinal correspondente ao hidrogênio CH da unidade monomérica óxido que compõe em pequeno percentual a composição do PCHC formado na reação. A composição majoritária de unidades carbonato na estrutura do PCHC formado é confirmada através do forte sinal evidenciado em deslocamento de 4,65 ppm, cuja intensidade é proporcional a população de hidrogênios CH da unidade monomérica carbonato.

Além dos sinais já atribuídos, é importante salientar sinal em 4,03 ppm correspondente aos hidrogênios CH do carbonato cíclico formado como subproduto na copolimerização de CO₂ e epóxido de ciclohexeno. Através dos valores das áreas sob os sinais foi possível calcular que a reação apresentou 98% de seletividade para a formação do policarbonato de ciclohexeno. O resultado é extremamente importante visto que desejávamos obter um sistema específico e ativo na fixação de CO₂ que possibilitasse obter majoritariamente o PCHC.

Somando a análise de ressonância magnética nuclear de ^1H , que nos permitiu mensurar a seletividade a PCHC, a técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi capaz de fornecer rapidamente uma indicação qualitativa da seletividade a policarbonato nas reações de copolimerização do CO_2 e óxido de ciclohexeno. Na Figura 52 é apresentado resultado obtido na análise espectroscópica da amostra bruta da reação.

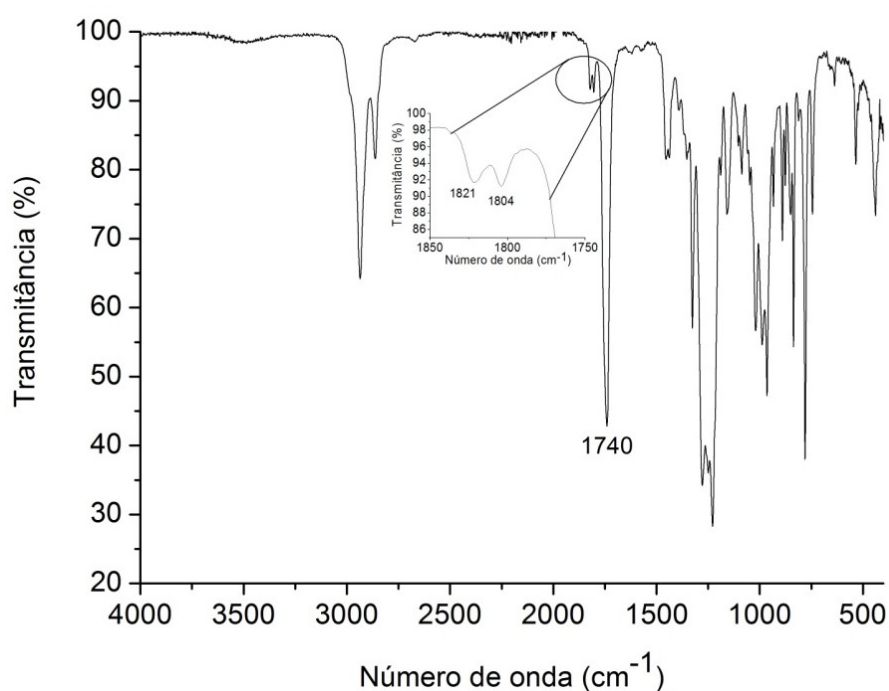


Figura 52. Espectro na região do infravermelho de amostra de reação conforme entrada 6 Tabela 8 antes da purificação.

Destaca-se no espectro apresentado acima, uma forte banda correspondente ao estiramento da ligação carbonila do policarbonato de ciclohexeno em 1740 cm^{-1} . Próximo ao estiramento da carbonila da cadeia alifática do policarbonato, evidenciamos fracos sinais em 1821 e 1804 cm^{-1} correspondentes aos estiramentos da carbonila do carbonato de ciclohexeno. Apesar da análise espectroscópica de infravermelho não proporcionar um valor para a seletividade na reação, as baixas intensidades de transmitância correspondentes ao carbonato de ciclohexeno indicam e confirmam, como já mensurado através de RMN ^1H , uma alta seletividade ao PCHC.

O policarbonato da amostra em questão, após purificado, foi analisado por RMN ^1H e o resultado da análise é apresentado na Figura 53.

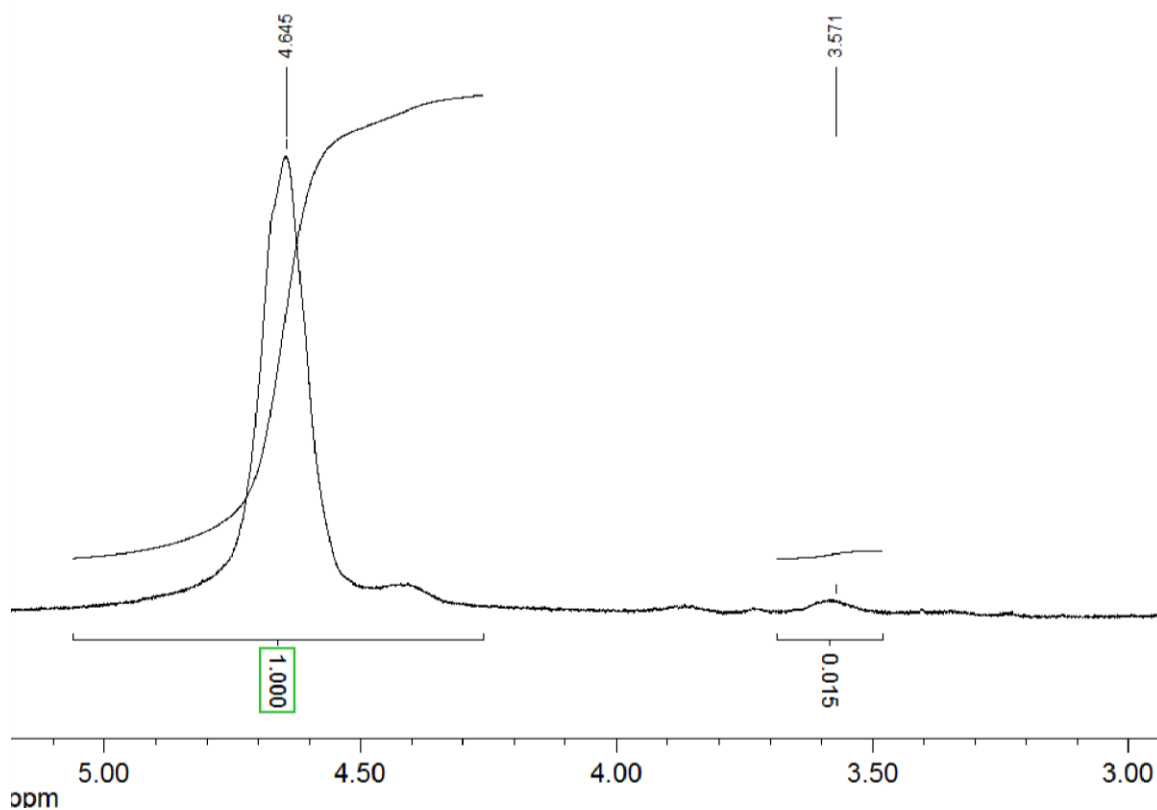


Figura 53. Espectro de ressonância magnética nuclear de ¹H de amostra referente a PCHC purificado formado empregando 10 eq. de BMI.Cl.

Analisando o espectro acima evidenciamos que o processo de purificação, no qual o conteúdo bruto da reação foi precipitado em metanol e o polímero isolado dissolvido em diclorometano e novamente precipitado em metanol, foi eficiente pois não são detectáveis sinais correspondentes aos hidrogênios do carbonato cíclico e óxido de ciclohexeno. A partir dos valores das integrais correspondentes aos hidrogênios das unidades carbonato e óxido respectivamente em δ 4,65 ppm e δ 3,57 ppm determinamos que o PCHC formado apresenta teores acima de 98% de unidades carbonato em sua microestrutura.

Na Figura 54 o espectro de infravermelho da amostra de PCHC purificado obtido com 10 eq. de BMI.Cl é apresentado.

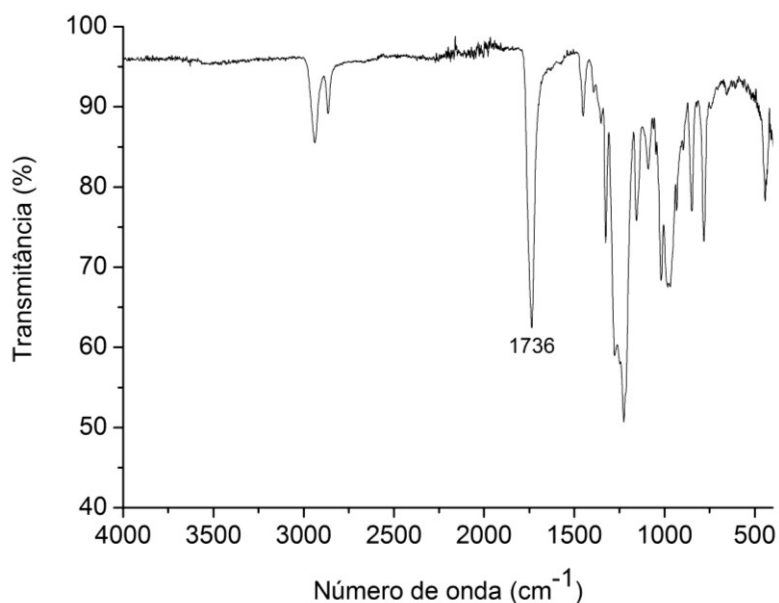


Figura 54. Espectro na região do infravermelho de PCHC purificado.

Foi observado uma importante e conclusiva banda no espectro de infravermelho em 1736 cm^{-1} correspondente ao policarbonato de ciclohexeno (PCHC) purificado. Não foram detectados sinais correspondentes ao carbonato cíclico indicando que o processo de purificação do polímero foi eficiente.

O PCHC foi submetido à análise termogravimétrica e o resultado da análise é representado na Figura 55. Foi observado apenas uma faixa de decomposição do policarbonato que iniciou em $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e concluiu em $325\text{ }^{\circ}\text{C}$. A temperatura na qual houve a maior taxa de decomposição foi $302\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os teores residuais ao término da análise foram inferiores a 0,5%.

Na Figura 56 é apresentada análise de calorimetria exploratória de varredura para o PCHC obtido empregando 10 eq. de BMI.Cl. O PCHC analisado apresentou temperatura de transição vítrea de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta temperatura de transição vítrea está de acordo com temperaturas típicas de um policarbonato de ciclohexeno de excelente qualidade.

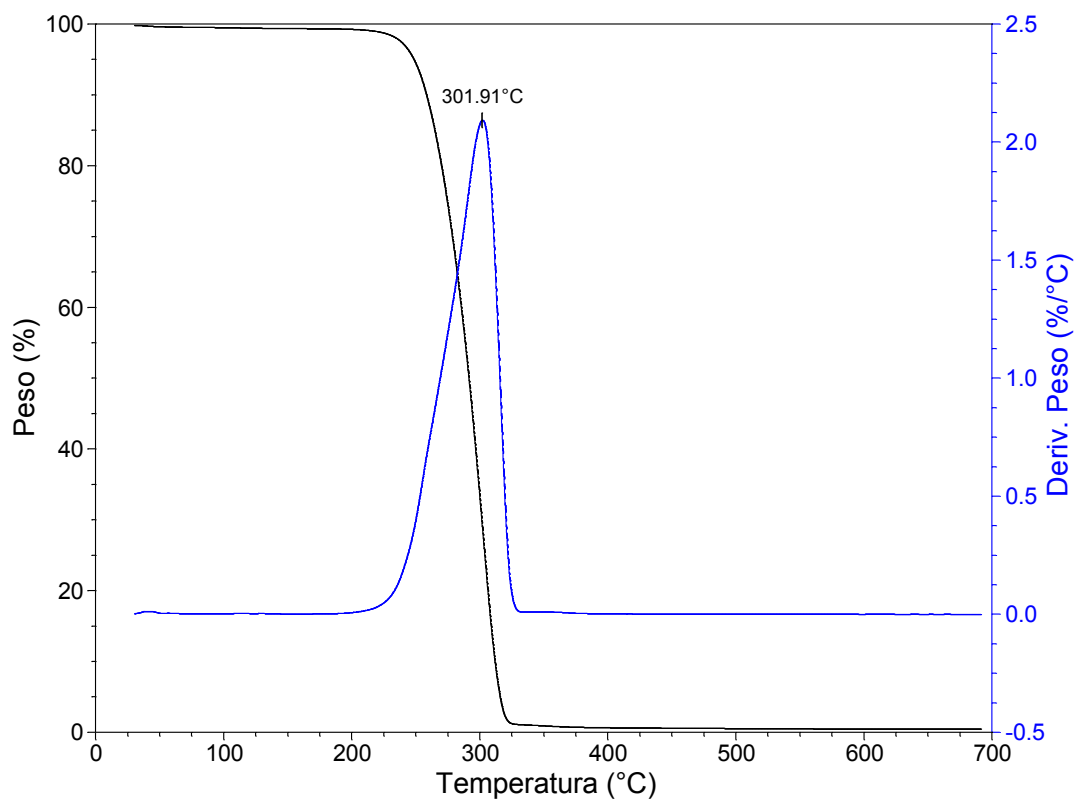


Figura 55. Termogravimetria de PCHC purificado sintetizado conforme entrada 6 da Tabela 3.

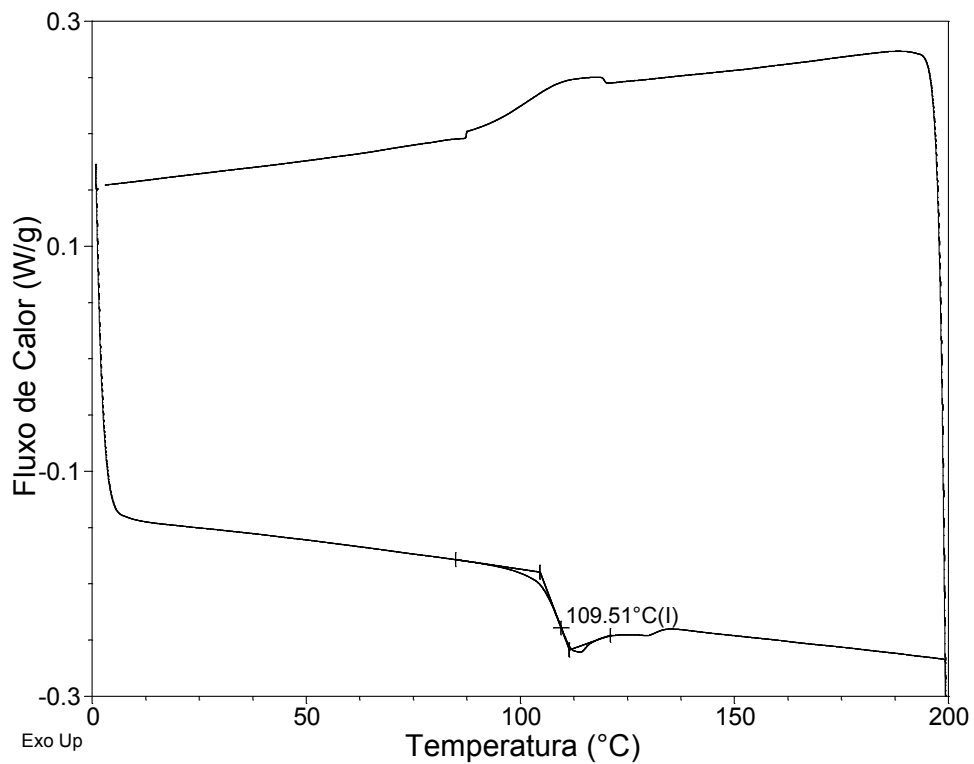


Figura 56. Análise de calorimetria exploratória de varredura de amostra de PCHC formado empregando 10 eq. de BMI.Cl sob 30 bar de pressão de gás CO₂.

Uma importante vantagem da metodologia empregada é que a formação do produto cinético, ou seja, o policarbonato de ciclohexeno foi fortemente favorecido frente ao carbonato cíclico que é o produto termodinâmico. A seletividade policarbonato *versus* carbonato cíclico na reação pode ser avaliada²⁰ através de técnicas como a espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de ¹H.

Com base nos resultados obtidos, experimentos foram planejados a fim de avaliar a influência do ânion do líquido iônico na reação de copolimerização, sendo então o ânion cloreto substituído pelo ânion tetrafluoroborato. Foram avaliados diferentes teores de BMI.BF₄ sob pressões distintas. Na Tabela 9 os resultados obtidos são apresentados.

Tabela 9. Experimentos de copolimerização do óxido de ciclohexeno e dióxido de carbono usando BMI.BF₄ como cocatalisador.

Entrada	7	8	9	10	11
Dados Reações^(a)					
Pressão (bar)	30	30	30	50	50
Proporção Cat/Cocat (molar)	1:2,5	1:5	1:10	1:2,5	1:5
Propriedades Polímeros					
Mn (k Da)	63,8/3,3	54/3,0	40,9/2,9	34,9/1,5	31,7/2,2
Mw (k Da)	140/4,5	126,7/4,0	102,6/3,7	88,4/2,1	75,6/2,7
Polidispersão Mw/Mn	2,2/1,3	2,3/1,3	2,5/1,3	2,5/1,3	2,4/1,3
Tg (°C)	109	109	71/107	72/112	Nd
Unidades Carbonato (%)	87	90	23	62	30
Massa Polímero (g)	1,70	1,60	0,60	1,25	0,95
Percentual Mássico PCHC (*)	89	81	38	36	40
Temp. Decomposição (°C)	304	318	260/403	314/396	318/401

(a) Condições Reacionais: 50 mg [Cr(Salen)Cl]; 8 mL de óxido de ciclohexeno, proporção catalisador/epóxido: 0,1 mol %, 75 °C; 3 horas.

(*) Percentual determinado por GPC

Sob pressão de 30 bar de dióxido de carbono diferentes teores de BMI.BF₄ foram adicionados a reação e após análise dos polímeros verificou-se que os diferentes teores provocaram alterações no material obtido. Para baixos teores de BMI.BF₄, valores entre 2,5 e 5,0 molares em relação ao catalisador [Cr(Salen)Cl], não houve alteração significativa no

percentual de unidades carbonato total e os valores próximos a 90 % em ambos experimentos. Sob os distintos teores de BMI.BF₄ houve pequeno decréscimo na fração mássica de PCHC formado, passando de 89 para 81 % de PCHC quando empregado 2,5 e 5,0 equivalentes respectivamente. A massa molecular, para experimento com 2,5 equivalentes, foi levemente superior a massa molecular ponderal média resultante do experimento empregando 5,0 eq. de BMI.BF₄, sendo os valores de 4,5 e 4,0 kDa respectivamente. A polidispersão das fases poliméricas formadas foram de 2,2 e 1,3 para o polióxido de ciclohexeno e policarbonato de ciclohexeno respectivamente.

Consequentemente, em virtude de massas moleculares e percentual de unidades carbonato similares, análise de calorimetria exploratória diferencial revelaram que o PCHC resultante dos experimentos apresentaram *T_g* de 109 °C e a análise termogravimétrica revelou temperaturas em que ocorre máxima degradação próximas a 310 °C. Surpreendentemente, apesar de haver de 11 a 19% em peso de polióxido de ciclohexeno não foram detectadas, através de DSC e TGA, significativa alteração no fluxo de calor e mudança na perda de peso em temperaturas típicas para o polióxido de ciclohexeno.

O uso de 10 equivalentes de BMI.BF₄ permitiu a formação de PCHC com massa molecular *M_w* de 3,7 kDa, porém com baixo teor de unidades carbonato e pequena fração. Apenas 38 % do polímero formado é correspondente ao PCHC.

Evidenciamos, através dos resultados dos experimentos, uma contínua diminuição da massa molecular do PCHC formada com o acréscimo de BMI.BF₄. Em todos experimentos envolvendo BMI.BF₄ a polidispersão do PCHC formado foi igual a 1,3.

Experimentos sob pressão de 50 bar de CO₂ foram realizados e com uso de 2,5 equivalentes de BMI.BF₄ o PCHC foi formado em pequena fração mássica total (36%) e consequentemente baixo teor de unidades carbonato foi obtido. De modo geral os experimentos resultaram na produção de um PCHC com menor massa molecular, baixo teor de unidades carbonato em pequena fração total que experimentos empregando pressões de 30 bar.

5 CONCLUSÃO

- Os experimentos de cicloadição envolvendo Cloro(1R,2R)-(-)-[1,2-ciclohexanodiamino-N,N'-bis(3,5-di-t-butilsalicilideno)] cromo (III) e líquidos iônicos BMI.Cl e C12MI.Cl empregando óxido de propileno foram realizados sob baixas pressões de CO₂ (3 e 5 bar) e propiciaram excelentes resultados.

A otimização e interpretação das condições reacionais foram realizadas através de planejamentos fatoriais e permitem concluir que temperaturas de 75 a 90 °C e o uso de relações equimolares ou relações 2:1 (líquido iônico: catalisador) são ótimas para a formação do carbonato de propileno.

- A síntese de um novo complexo metálico com potencial atividade na fixação de CO₂ foi realizada, porém experimentos empregando o catalisador acetato de hidrobis (3-mesitilpirazolil)(5-mesitilpirazolil) borato de cádmio (TpMs**CdOAc*) demonstraram que o complexo não apresentou atividade nas condições utilizadas.

- Com base nos resultados descritos podemos concluir que o catalisador formado da reação entre Zn(Et)₂ e glicerina foi ativo na copolimerização do CO₂ e óxido de propileno.

Distintos parâmetros foram avaliados e de modo geral o principal fator que influenciou significativamente as propriedades do policarbonato de propileno foi a agitação/confinamento.

Foi possível obter PPC com elevada massa molecular (M_n = 453 kDa) e com polidispersão de apenas 1,6, sendo estes valores superiores aos reportados na literatura empregando este catalisador. Todos os experimentos realizados possibilitaram obter um policarbonato com elevado grau de incorporação de CO₂ em sua estrutura, geralmente superiores a 95 %.

- Os experimentos de copolimerização do óxido de ciclohexeno e CO₂ envolvendo Cloro(1R,2R)-(-)-[1,2-ciclohexanodiamino-N,N'-bis(3,5-di-t-butilsalicilideno)] cromo (III) e líquidos iônicos BMI.Cl e BMI.BF₄ foram ativos e permitiram a obtenção do policarbonato de ciclohexeno (PCHC).

Os distintos parâmetros avaliados permitem afirmar que a relação catalisador: líquido iônico influencia fortemente nas propriedades do PCHC formado. De modo geral o líquido iônico BMI.Cl e relações molares elevadas (1:10) propiciaram um PCHC com boa qualidade.

Através destas condições foi possível obter PCHC com 98% de unidades carbonato e baixa polidispersão.

Assim, os resultados descritos nesta tese vêm se adicionar aos inúmeros estudos publicados nesta área demonstram a importância do tema, entretanto no trabalho realizado foram obtidas algumas soluções parciais para o problema. A obtenção de novos catalisadores, capazes de realizar a fixação de CO₂ sob baixas pressões e temperatura ambiente, se faz necessário para avanços significativos na área.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Darensbourg, D. J., *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (23), 10765-80.
2. Lu, X. B.; Darensbourg, D. J., *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (4), 1462-84.
3. Klaus, S.; Lehenmeier, M. W.; Anderson, C. E.; Rieger, B., *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (13-14), 1460-1479.
4. (a) Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Yasuda, H., *Chem. Rev.* **2007**, *107* (6), 2365-2387; (b) Pescarmona, P. P.; Taherimehr, M., *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2* (11), 2169.
5. Kember, M. R.; Buchard, A.; Williams, C. K., *Chem. Commun.* **2011**, *47* (1), 141-63.
6. Fuchs, M. A.; Zevaco, T. A.; Ember, E.; Walter, O.; Held, I.; Dinjus, E.; Doring, M., *Dalton Trans.* **2013**, *42* (15), 5322-9.
7. Miao, C.-X.; Wang, J.-Q.; He, L.-N., *Open Org. Chem. J.* **2008**, *2*, 68-82.
8. Dai, W.; Luo, S.; Yin, S.; Au, C., *Front. Chem. Eng. Chin.* **2009**, *4* (2), 163-171.
9. Song, Q.-W.; He, L.-N.; Wang, J.-Q.; Yasuda, H.; Sakakura, T., *Green Chem.* **2013**, *15* (1), 110.
10. Darensbourg, D. J.; Poland, R. R.; Strickland, A. L., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50* (1), 127-133.
11. (a) Anderson, C. E.; Vagin, S. I.; Xia, W.; Jin, H.; Rieger, B., *Macromolecules* **2012**, *45* (17), 6840-6849; (b) Cyriac, A.; Lee, S. H.; Varghese, J. K.; Park, E. S.; Park, J. H.; Lee, B. Y., *Macromolecules* **2010**, *43* (18), 7398-7401.
12. (a) Dong, Y.; Wang, X.; Zhao, X.; Wang, F., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50* (2), 362-370; (b) Barreto, C.; Hansen, E.; Fredriksen, S., *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97* (6), 893-904; (c) Hu, Y.; Qiao, L.; Qin, Y.; Zhao, X.; Chen, X.; Wang, X.; Wang, F., *Macromolecules* **2009**, *42* (23), 9251-9254; (d) Jintang, D.; Jiajun, W.; Lianfang, F.; Long, W.; Xueping, G., *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118* (1), 366-371.
13. (a) Udayakumar, S.; Shim, H.-L.; Raman, V.; Park, D.-W., *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129* (1-2), 149-155; (b) Srivastava, R.; Srinivas, D.; Ratnasamy, P., *J. Catal.* **2005**, *233* (1), 1-15; (c) Hu, H.; Martin, J. C.; Zhang, M.; Southworth, C. S.; Xiao, M.; Meng, Y.; Sun, L., *RSC Adv.* **2012**, *2* (9), 3810; (d) Roshan, K. R.; Mathai, G.; Kim, J.; Tharun, J.; Park, G.-A.; Park, D.-W., *Green Chem.* **2012**, *14* (10), 2933; (e) Udayakumar, S.; Lee, M.-K.; Shim, H.-L.; Park, D.-W., *Appl. Catal., A* **2009**, *365* (1), 88-95.
14. (a) Qin, Y.; Wang, X., *Biotechnol. J.* **2010**, *5* (11), 1164-80; (b) Qin, Z.; Thomas, C. M.; Lee, S.; Coates, G. W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (44), 5484-7; (c) Tang, L.; Xiao, M.; Xu, Y.; Wang, S.; Meng, Y., *J. Polym. Res.* **2013**, *20* (7).

15. (a) Coates, G. W.; Moore, D. R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (48), 6618-6639; (b) Dean, R. K.; Dawe, L. N.; Kozak, C. M., *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (16), 9095-103; (c) Kim, B.-E.; Varghese, J. K.; Han, Y.-G.; Lee, B.-Y., *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31* (4), 829-834; (d) Quan, Z.; Wang, X.; Zhao, X.; Wang, F., *Polymer* **2003**, *44* (19), 5605-5610.
16. (a) Chisholm, M. H.; Zhou, Z., *J. Mater. Chem.* **2004**, *14* (21), 3081; (b) Nakano, K.; Hashimoto, S.; Nozaki, K., *Chem. Sci.* **2010**, *1* (3), 369; (c) Niu, Y.; Zhang, W.; Pang, X.; Chen, X.; Zhuang, X.; Jing, X., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45* (22), 5050-5056; (d) Tao, Y.; Wang, X.; Chen, X.; Zhao, X.; Wang, F., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46* (13), 4451-4458.
17. (a) Niu, Y.; Li, H.; Chen, X.; Zhang, W.; Zhuang, X.; Jing, X., *Macromolecular Chemistry and Physics* **2009**, *210* (15), 1224-1229; (b) Niu, Y.; Zhang, W.; Li, H.; Chen, X.; Sun, J.; Zhuang, X.; Jing, X., *Polymer* **2009**, *50* (2), 441-446.
18. Wu, G. P.; Wei, S. H.; Ren, W. M.; Lu, X. B.; Xu, T. Q.; Darensbourg, D. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (38), 15191-9.
19. Nakano, K.; Kobayashi, K.; Nozaki, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (28), 10720-3.
20. Lehenmeier, M. W.; Bruckmeier, C.; Klaus, S.; Dengler, J. E.; Deglmann, P.; Ott, A. K.; Rieger, B., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17* (32), 8858-69.
21. (a) Nakano, K.; Kamada, T.; Nozaki, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (43), 7274-7; (b) Park, D.-W.; Mun, N.-Y.; Kim, K.-H.; Kim, I.; Park, S.-W., *Catal. Today* **2006**, *115* (1-4), 130-133.
22. Luinstra, G., *Polym. Rev.* **2008**, *48* (1), 192-219.
23. Darensbourg, D. J.; Wilson, S. J., *Green Chem.* **2012**, *14* (10), 2665.
24. Hwang, Y.; Ree, M.; Kim, H., *Catal. Today* **2006**, *115* (1-4), 288-294.
25. Zhong, X.; Dehghani, F., *Green Chem.* **2012**, *14* (9), 2523.
26. (a) Knifton, J. F.; Duranleau, R. G., *J. Mol. Catal.* **1991**, *67* (3), 389-99; (b) Fukuoka, S.; Kawamura, M.; Komiya, K.; Tojo, M.; Hachiya, H.; Hasegawa, K.; Aminaka, M.; Okamoto, H.; Fukawa, I.; Konno, S., *Green Chem.* **2003**, *5* (5), 497-507.
27. Harmsen, G. J.; Van der Heide, E.; Vrouwenvelder, C. L. M. Catalytic process for the preparation of an alkanediol from an epoxide and carbon dioxide. WO2004089866A1, 2004.
28. Xu, K., *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4303-4417.
29. North, M., *Chim. Oggi* **2012**, *30* (3, Suppl.), 3-5.
30. IPCC AR5 Synthesis Report Website. <http://ar5-syr.ipcc.ch/> (accessed 17/07/2015).
31. Bergbreiter, D. E.; Hobbs, C.; Hongfa, C., *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (2), 523-33.

32. Moulijn, J. A.; van Leeuwen, P. W. N. M.; van Santen, R. A.; Editors, *Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*. [In: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1993; 79]. 1993; p 460 pp.
33. Buijink, J. K. F.; van Vlaanderen, J. J. M.; Crocker, M.; Niele, F. G. M., *Catal. Today* **2004**, 93-95, 199-204.
34. Leitner, W., *Green Chem.* **2009**, 11 (5), 603.
35. Schaeffner, B.; Verevkin, S. P.; Boerner, A., *Chem. Unserer Zeit* **2009**, 43 (1), 12-21.
36. Tanaka, Y.; Sawamura, N.; Iwamoto, M., *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39 (51), 9457-9460.
37. Zhang, L.; Niu, D.; Zhang, K.; Zhang, G.; Luo, Y.; Lu, J., *Green Chem.* **2008**, 10 (2), 202-206.
38. Frevel, L. K.; Gilpin, J. A. Carbonate synthesis from alkylene carbonates. US3642858A, 1972.
39. Kihara, N.; Hara, N.; Endo, T., *J. Org. Chem.* **1993**, 58 (23), 6198-6202.
40. Rokicki, G.; Kuran, W., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57 (6), 1662-1666.
41. Nomura, R.; Ninagawa, A.; Matsuda, H., *J. Org. Chem.* **1980**, 45 (19), 3735-3738.
42. Yano, T.; Matsui, H.; Koike, T.; Ishiguro, H.; Fujihara, H.; Yoshihara, M.; Maeshima, T., *Chem. Commun.* **1997**, (12), 1129-1130.
43. Yamaguchi, K.; Ebitani, K.; Yoshida, T.; Yoshida, H.; Kaneda, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (18), 4526-4527.
44. Lee, E. H.; Ahn, J. Y.; Dharman, M. M.; Park, D. W.; Park, S. W.; Kim, I., *Catal. Today* **2008**, 131 (1-4), 130-134.
45. (a) Aida, T.; Inoue, S., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105 (5), 1304-1309; (b) Aida, T.; Inoue, S., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107 (5), 1358-1364.
46. (a) Ulusoy, M.; Cetinkaya, E.; Cetinkaya, B., *Appl. Organomet. Chem.* **2009**, 23 (2), 68-74; (b) Melendez, J.; North, M.; Pasquale, R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3323-3326.
47. Xiao, L.-F.; Li, F.-W.; Peng, J.-J.; Xia, C.-G., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 253 (1-2), 265-269.
48. Behr, A., *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*. 1988; p 161 pp.
49. Rokicki, G.; Kuran, W.; Pogorzelskamarciniak, B., *Monatshefte Fur Chemie* **1984**, 115 (2), 205-214.
50. Vogdanis, L.; Heitz, W., *Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1986**, 7 (9), 543-7.
51. Nishikubo, T.; Kameyama, A.; Yamashita, J.; Tomoi, M.; Fukuda, W., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31 (4), 939-47.

52. Koinuma, H.; Hirai, H., *Makromolekulare Chemie* **1977**, *178* (5), 1283-94.
53. Ratzenhofer, M.; Kisch, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *92* (4), 303.
54. Takeda, N.; Inoue, S., *Makromolekulare Chemie* **1978**, *179* (5), 1377-81.
55. Aida, T.; Inoue, S., *Macromolecules* **1982**, *15* (2), 682-4.
56. Kuran, W.; Listos, T., *Macromol.Chem. Phys.* **1994**, *195* (3), 977-984.
57. Kisch, H.; Millini, R.; Wang, I. J., *Chem. Ber.-Recl.* **1986**, *119* (3), 1090-1094.
58. Duemler, W.; Kisch, H., *Chem. Ber.* **1990**, *123* (2), 277-83.
59. Peng, J.; Deng, Y., *New J. Chem.* **2001**, *25* (4), 639-641.
60. Kawanami, H.; Ikushima, Y., *Chem. Commun.* **2000**, (21), 2089-2090.
61. (a) Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Gianfrate, L.; Pastore, C., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *204-205*, 245-252; (b) Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Gianfrate, L.; Pastore, C., *Appl. Catal., A* **2003**, *255* (1), 5-11.
62. Kawanami, H.; Sasaki, A.; Matsui, K.; Ikushima, Y., *Chem. Commun.* **2003**, (7), 896-897.
63. Sun, J.; Fujita, S.-i.; Arai, M., *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (15), 3490-3497.
64. Kim, H. S.; Kim, J. J.; Kim, H.; Jang, H. G., *J. Catal.* **2003**, *220* (1), 44-46.
65. Sun, J. M.; Fujita, S.; Zhao, F. Y.; Arai, M., *Green Chem.* **2004**, *6* (12), 613-616.
66. Yang, H. Z.; Gu, Y. L.; Deng, Y. Q.; Shi, F., *Chem. Commun.* **2002**, (3), 274-275.
67. (a) Casadei, M. A.; Cesa, S.; Feroci, M.; Inesi, A., *New J. Chem.* **1999**, *23* (4), 433-436; (b) Tascadda, P.; Dunach, E., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, (1), 43-4; (c) Tascadda, P.; Weidmann, M.; Dinjus, E.; Dunach, E., *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15* (2), 141-144; (d) Casadei, M. A.; Cesa, S.; Feroci, M.; Inesi, A.; Rossi, L.; Moracci, F. M., *Tetrahedron* **1997**, *53* (1), 167-176; (e) Casadei, M. A.; Cesa, S.; Rossi, L., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, (13), 2445-2448.
68. Levchik, S. V.; Weil, E. D., *Polymer International* **2005**, *54* (7), 981-998.
69. Metzger, J. O., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* (21), 2975-2978.
70. Komiya, K.; Fukuoka, S.; Aminaka, M.; Hasegawa, K.; Hachiya, H.; Okamoto, H.; Watanabe, T.; Yoneda, H.; Fukawa, I.; Dozono, T., *Green Chem.* **1996**, *626*, 20-32.
71. Lukaszczyk, J.; Jaszcz, K.; Kuran, W.; Listos, T., *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21* (11), 754-757.
72. Thorat, S. D.; Phillips, P. J.; Semenov, V.; Gakh, A., *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89* (5), 1163-1176.
73. (a) Wang, S. J.; Du, L. C.; Zhao, X. S.; Meng, Y. Z.; Tjong, S. C., *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85* (11), 2327-2334; (b) Liu, B. H.; Chen, L. B.; Zhang, M.; Yu, A. F., *Macromolecular*

- Rapid Communications* **2002**, *23* (15), 881-884; (c) Peng, S. W.; An, Y. X.; Chen, C.; Fei, B.; Zhuang, Y. G.; Dong, L. S., *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80* (1), 141-147.
74. Koning, C.; Wildeson, J.; Parton, R.; Plum, B.; Steeman, P.; Darensbourg, D. J., *Polymer* **2001**, *42* (9), 3995-4004.
75. Zhou, M.; Takayanagi, M.; Yoshida, Y.; Ishii, S.; Noguchi, H., *Polym. Bull. (Berlin)* **1999**, *42* (4), 419-424.
76. Kawaguchi, T.; Nakano, M.; Juni, K.; Inoue, S.; Yoshida, Y., *Chem. Pharm. Bull.* **1983**, *31* (4), 1400-3.
77. Kim, G.; Ree, M.; Kim, H.; Kim, I. J.; Kim, J. R.; Lee, J. I., *Macromol. Res.* **2008**, *16* (5), 473-480.
78. Liu, Q.; Zou, Y.; Bei, Y.; Qi, G.; Meng, Y., *Materials Letters* **2008**, *62* (17-18), 3294-3296.
79. Wu, G.-P.; Ren, W.-M.; Luo, Y.; Li, B.; Zhang, W.-Z.; Lu, X.-B., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (12), 5682-5688.
80. Ren, W.-M.; Wu, G.-P.; Lin, F.; Jiang, J.-Y.; Liu, C.; Luo, Y.; Lu, X.-B., *Chem. Sci.* **2012**, *3* (6), 2094-2102.
81. (a) Dupont, J.; Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F., *Org. Synth.* **2003**, *79*, 236-243; (b) Bradley, A. E.; Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Johnston, S.; McMath, S. E. J.; Nieuwenhuyzen, M., *Chem. Mater.* **2002**, *14* (2), 629-635.
82. Orchard, K. L.; Harris, J. E.; White, A. J. P.; Shaffer, M. S. P.; Williams, C. K., *Organometallics* **2011**, *30* (8), 2223-2229.
83. (a) Tao, Y.; Wang, X.; Zhao, X.; Li, J.; Wang, F., *Polymer* **2006**, *47* (21), 7368-7373; (b) Tao, Y.; Wang, X.; Zhao, X.; Li, J.; Wang, F., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44* (18), 5329-5336.
84. Tan, C.-S.; Hsu, T.-J., *Macromolecules* **1997**, *30* (11), 3147-3150.
85. Lu, X. B.; Wang, Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (27), 3574-7.
86. Xu, X.; Wang, C.; Li, H.; Wang, Y.; Sun, W.; Shen, Z., *Polymer* **2007**, *48* (14), 3921-3924.