

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ISMAEL DOS SANTOS BELMONTE

**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS VIA REAÇÕES DE
CONVERSÃO DE CO₂ EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS ANCORADOS EM
PCHs**

Porto Alegre
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ISMAEL DOS SANTOS BELMONTE

**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS VIA REAÇÕES DE
CONVERSÃO DE CO₂ EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS ANCORADOS EM
PCHs**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado junto à atividade de ensino
“Projeto Tecnológico” do curso de Química
Industrial, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof^a Dr^a Katia Bernardo Gusmão
Orientadora

Anderson Joel Schwanke (PhD)
Co-orientador.

Porto Alegre
2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe, Vera, por sempre ter batalhado muito para que eu pudesse ter oportunidades na vida. Agradeço por cada incentivo seu para que eu estudasse. Agradeço cada caderno, cada livro, cada lápis. Obrigado por me passar tantos valores morais e por ser um exemplo de caráter e dignidade para mim. Obrigado por ter sido, da sua maneira, a melhor mãe que eu poderia ter tido. Você é uma das maiores razões das minhas conquistas.

Agradeço a minha avó, Tânia, por ter sido um exemplo de mulher para mim. Obrigado por ter contribuído tanto na minha formação pessoal sendo uma avó tão presente e carinhosa.

Agradeço aos meus irmãos por sempre terem sido tão carinhosos comigo, e dentro das suas possibilidades, terem me ajudado quando precisei.

Agradeço a todos os meus amigos. Obrigado por compreenderem quando eu não tive tempo de estar presente com vocês nestes últimos 5 anos. Obrigado pelo suporte emocional, pelas mensagens de apoio, e por serem uma família para mim. Obrigado por me fazerem rir em momentos tão difíceis. Obrigado por terem cedido seus lares e suas próprias famílias para mim por tantas vezes.

Agradeço a cada professor que tive durante toda minha formação. Espero que num futuro próximo, este país possa valorizar, de fato, esta que é uma das mais belas profissões. Obrigado por terem me passado ensinamentos tão importantes, não só para a minha formação intelectual, mas também para a minha formação cidadã, ética e moral.

Agradeço ao meu namorado, Murilo Martini, por ter sido de grande suporte para mim neste último ano. Obrigado pelo carinho, compreensão e todo o incentivo. Você é uma das minhas maiores inspirações de foco e determinação nos estudos. Eu te amo!

Agradeço a minha orientadora, Prof^a Dr^a. Katia Bernardo Gusmão, por ter me ajudado neste projeto, por todos os ensinamentos de química, por todas as conversas, por todas as caronas, e por ser como uma mãe para todos os seus alunos. Você é muito merecedora de todo o carinho que os alunos têm por ti.

Meus profundos agradecimentos ao Anderson Schwanke e à Aline Aquino. Obrigado por todo o suporte neste trabalho. Vocês são exemplos de profissionais a se seguir. Obrigado por serem uma inspiração como químicos.

Obrigado a todos os meus colegas do Laboratório de Reatividade e Catálise por tornarem os meus dias mais divertidos e cheios de conhecimento. Em especial, à Bruna Nicola, que sempre esteve me auxiliando nas atividades.

Obrigado à UFRGS, ao IQ, e a todos aqueles que colaboram para fazer desta Universidade um lugar de conhecimento e sabedoria a favor da sociedade. Vida longa à Universidade pública e de qualidade!

RESUMO

O projeto aborda o desenvolvimento de sistema catalítico ativo e seletivo nas reações de cicloadição de CO₂ em epóxidos. Para atingir o objetivo proposto foram desenvolvidos PCHs contendo líquidos iônicos imobilizados. No presente trabalho está descrita a síntese, caracterização e testes catalíticos dos novos materiais obtidos. Inicialmente, foram obtidos PCHs, a partir de argilas expandidas (CS20A), os quais foram amplamente caracterizados. Além disso, foi sintetizado o líquido iônico sililado cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio. A partir dos PCHs e do líquido iônico sintetizado foram obtidos os sistemas catalíticos, ou seja, argilas contendo líquidos iônicos ligados covalentemente. Esses materiais se mostraram ativos e seletivos nas reações de obtenção de carbonatos cíclicos, demonstrando ser uma alternativa tecnológica viável para realizar a conversão de CO₂.

ABSTRACT

This project described the development of an active and selective catalytic system in CO₂ cycloaddition reactions in epoxides.

To achieve the proposed objective, PCHs containing immobilized ionic liquids were developed. In this work, the synthesis, characterization and catalytic tests of the new materials are described.

Initially, PCHs were obtained from expanded clays (CS20A), which were extensively characterized. In addition, the silylated ionic liquid 1-(3-trimethoxysilylpropyl)-3-methylimidazolium chloride was synthesized. From the PCHs and the ionic liquid synthesized were obtained the catalytic systems, that is, clays containing covalently bonded ionic liquids. These materials have been shown to be active and selective in the reactions of obtaining cyclic carbonates, proving to be a viable technological alternative to carry out the CO₂ conversion.

LISTA DE ABREVIATURAS

(MeO)₃Spmim.Cl: cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio

AAS: espectrometria de absorção atômica

BET: Brunauer, Emmett e Teller

BJH: Barrett, Joyner e Halenda

CAC: captura e armazenamento de carbono

CC: carbonato de ciclo estireno bicíclico

CCE: cicloadição de CO₂ a epóxido

CG: cromatografia em fase gasosa

CHN: carbono, nitrogênio e hidrogênio

CO₂: Dióxido de carbono

CS20A: Cloisite 20A

CSNa⁺: Cloisite sódica

CTAB: brometo de cetrimônio

CTC: capacidade de troca catiônica

CUC: captura e utilização de carbono

DDA: Dodecilamina

DMF: dimetilformamida

DRX: difração de raios-x

EC: carbonato de etileno

FTIR: infravermelho

GC: carbonato de glicerol

GEE: gases de efeito estufa

HDTMA-Br: brometo de hexadeciltrimetilamônio

ICS20AT: Cloisite 20A com TEOS

ICSP: ICS20AT calcinada

ILICS: ICSP com o líquido iônico cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio imobilizado

ILICS-3: ICSP com o líquido iônico cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio imobilizado após 48 h de repouso.

IV: infravermelho

LI: líquido iônico

MEV: microscopia eletrônica de varredura

MMT: montmorillonita

PC: carbonato de propileno

PCH(s): (*porous clays heterostructures*) heteroestruturas de argilas porosas

SC: carbonato de estireno

TEOS: tetraetoxissilano

TGA: análise termogravimétrica

TOF/h⁻¹: (*turnover frequency*) corresponde ao TON por unidade de tempo, no caso por hora, e quantifica a atividade específica do centro catalítico do catalisador para uma dada condição definida através do número de ciclos catalíticos que ocorrem neste centro por unidade de tempo.

TON: (*turnover number*) número de mols de produto por cada mol de centro catalítico (ou número de mols de substrato convertido por mol de centro catalítico)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Informações estruturais dos parâmetros das células unitárias e de DRX mostrados nas Figuras 1 e 2.....	5
Tabela 2: Lista de reagentes utilizados.....	31
Tabela 3: Resultados para adsorção de N ₂ para as amostras CSNa ⁺ , ICSP e ILICS-3.....	39
Tabela 4: Resultados da análise de AAS para os materiais ICSP, CS20A e CSNa ⁺	40
Tabela 5: Resultado da análise elementar (CHN) para materiais ICSP, ILICS e ILICS-3.....	41
Tabela 6: Resultados das reações de cicloadição com CO ₂	46
Tabela 7: Relação de reagentes utilizados e seus preços unitários.....	48
Tabela 8: Quantidade de reagente utilizada e valor.....	49
Tabela 9: Relação de vidrarias, materiais e equipamentos utilizados e seus preços.....	50
Tabela 10: Relação das análises realizadas e seus preços.....	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: a) O tetraedro de SiO_4 , onde O_1 , O_2 e O_3 são os oxigênios basais, e O_4 é o oxigênio localizado no pico, o oxigênio apical. b) O octaedro de AlO_6 , onde as distâncias estão em Angstroms.....	4
Figura 2: a) A folha de $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$; b) a folha dioctaédrica de Al.	5
Figura 3: Estrutura idealizada de uma esmectita de estrutura (2:1).....	6
Figura 4: Ilustração simplificada do processo de síntese de um PCH.....	10
Figura 5: Representação dos cátions dos LIs.	13
Figura 6: Representação dos ânions dos LIs.	13
Figura 7: Ilustração dos carbonatos cíclicos.....	19
Figura 8: Síntese de dimetilcarbonato utilizando foscênio.	20
Figura 9: Transesterificação do carbonato de etileno.....	20
Figura 10: Mecanismo de síntese de carbonato cíclico catalisado por líquido iônico.	22
Figura 11: Balança comercial brasileira de produtos da categoria “outros catalisadores apoiados”, dos últimos 20 anos.....	24
Figura 12: Estrutura do surfactante 20A.....	32
Figura 13: Síntese do LI cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio.....	33
Figura 14: Estrutura do cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio.	33
Figura 15: Espectro de RMN- ^1H para o LI cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio.....	33
Figura 16: Espectro de RMN- ^{13}C para o LI cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio.....	34
Figura 17: Imagem do reator Parr Instrument Company.	35
Figura 18: Difrátogramas de raios X dos materiais CSNa^+ , CS20A, ICS20AT, ICSP e ILICS a) para baixos ângulos e b) para altos ângulos.....	38
Figura 19: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos materiais CSNa^+ , ICSP e ILICS-3.	39
Figura 20: Imagens da microscopia eletrônica de varredura para CSNa^+ (a e b) e ICSP (c e d).....	41
Figura 21: Análise termogravimétrica (a) e sua derivada (b) dos materiais ICSP, ILICS e ILICS-3.	43

Figura 22: Espectro de RMN- ²⁹ Si-CP/MAS para ILICS.....	43
Figura 23: Espectros de IV das amostras CSNa ⁺ , CS20A, ICS20AT, ICSP, ILICS e ILICS-3.	44
Figura 24: Testes de ciclos.	47

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. ESTADO DA ARTE	2
2.1 MATERIAIS MESOPOROSOS	2
2.2 ARGILAS	2
2.2.1 Montmorillonitas (MMT)	3
2.3 HETEROESTRUTURAS DE ARGILAS POROSAS – PCHs	8
2.3.1 Função de cada reagente na síntese de um PCH	9
2.4 LÍQUIDOS IÔNICOS (LIs).....	11
2.5 DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂).....	14
2.5.1 Captura de CO ₂	16
3. SITUAÇÃO ATUAL	23
4. OBJETIVOS	25
4.1 OBJETIVO GERAL	25
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA	26
6. METODOLOGIA	28
6.1 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE.....	28
6.1.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	28
6.1.2 Análise Elementar (CHN).....	28
6.1.3 Adsorção e dessorção de N ₂ sob baixas temperaturas (-196 °C).....	28
6.1.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV).....	29
6.1.5 Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS).....	29
6.1.6 Difração de Raios X (DRX)	30
6.1.7 Cromatografia em Fase Gasosa (CG)	30
6.1.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	30
6.1.9 Análise Termogravimétrica (TGA).....	31
6.2 SÍNTESES	31
6.2.1 Síntese do suporte (PCH).....	31
6.2.2 Síntese do LI cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio	32
6.2.3 Síntese do PCH modificado com LI	34
6.3 TESTES CATALÍTICOS.....	35
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
7.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS	37

7.2 REAÇÕES DE CONVERSÃO DE CO ₂	45
8. RELAÇÃO DE CUSTOS.....	48
9. CONCLUSÃO	53
10. REFERÊNCIAS.....	54

1. INTRODUÇÃO

A indústria química vem buscando novos processos para se atualizar quanto às demandas socioambientais. Um dos seus grandes desafios para o século XXI é a redução dos gases responsáveis pelo efeito estufa, principalmente o CO₂. Para tanto, uma possibilidade que tem despertado a atenção é a captura do CO₂ tornando-o disponível para posterior utilização em processos específicos da indústria, gerando produtos com valor agregado. Um dos mercados de CO₂ é na síntese de carbonatos orgânicos.

Para realizar os processos de conversão de CO₂ a carbonatos orgânicos faz-se necessária a utilização de catalisadores, uma vez que as reações de cicloadição a CO₂ possuem lenta velocidade de reação. Os catalisadores convencionais utilizados nestes processos têm como desvantagem serem a base de metais pesados, como cromo. Para contornar tal desvantagem, a utilização de líquidos iônicos vem de encontro com os princípios da química verde, uma vez que estes substituem solventes orgânicos, por possuírem baixas pressões de vapor. A utilização de líquidos iônicos para reações catalíticas em sistemas homogêneos apresenta altas conversões (98 %) e boa seletividade (maiores que 99%) para diversas reações de conversão de CO₂ (BÜTTNER et al., 2015). O grande desafio para sua viabilidade em processos industriais, é a sua heteroginização: suportar o líquido iônico.

Diante disto, para que se obtenha um processo em escala industrial em que se possa utilizar líquidos iônicos como catalisadores, é necessário realizar a ancoragem destes líquido iônicos, a fim de obter-se um sistema catalítico que possa ser reutilizado. O desenvolvimento de novos materiais mesoporosos, como PCHs (heteroestruturas de argilas porosas), que tenham propriedades que permitam serem capazes de ligarem-se covalentemente ao líquido iônico, é uma alternativa tecnológica para contornar as limitações do uso de líquidos iônicos em processos industriais.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 MATERIAIS MESOPOROSOS

A IUPAC classifica os materiais porosos pelo diâmetro de poro, sendo denominados:

- microporosos aqueles compreendidos entre 0 e 2 nm;
- mesoporosos aqueles compreendidos entre 2 e 50 nm;
- macroporosos aqueles acima de 50 nm (THOMMES et al., 2015).

As zeólitas são materiais cristalinos microporosos bastante utilizados em processos na indústria química devido a sua propriedade de adsorção seletiva molecular. Por possuírem diâmetro reduzido de seus poros, apresentam limitações quanto à difusão e, conseqüentemente, à conversão de macromoléculas no seu interior. Para contornar estas limitações, materiais mesoporosos como, MCM-41, SBA-15 e HMS, foram desenvolvidos. Estes materiais possuem alta área superficial e grande aplicabilidade em processos acadêmicos e industriais, processos de separação, catálise heterogênea, dentre outros (MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009).

Materiais micro e mesoporosos ordenados têm sido extensamente pesquisados. Dentre estes, destacam-se os PCHs (do inglês, *Porous Clays Heterostructures*), que são materiais que combinam estas duas distribuições de poros em suas estruturas. Esta combinação de micro e mesoporos dá aos PCHs propriedades catalíticas e adsorptivas muito interessantes. Além disto, em comparação aos materiais convencionalmente utilizados, estes demonstram ser materiais mais viáveis economicamente.

2.2 ARGILAS

As argilas são matérias-primas naturais encontradas no solo que, quando umedecidas, apresentam propriedades plásticas. A composição química das argilas dá-se por partículas que possuem um diâmetro inferior a 2 µm de aluminossilicatos de camada hidratada, que também podem conter magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, entre outros metais. Alguns minerais de argila podem ser expressados utilizando suas

fórmulas químicas, por exemplo: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (caulinita), $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pirofilita), $4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (talco) e $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{FeO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (chamosita).

As argilas apresentam alta área superficial e uma certa quantidade de matéria-orgânica, e devido às modificações rochosas causadas pelo intemperismo, adquirem uma alta capacidade de troca de cátions, que é elucidada pelas estruturas cristalinas em camadas de folhas contínuas de tetraedros de SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas de hidróxidos de metais tri- e divalentes (GOMES, 1988).

2.2.1 Montmorillonitas (MMT)

As montmorillonitas pertencem ao grupo das esmectitas, sendo a mais comum desse grupo de argilas. Elas recebem esse nome devida a sua primeira localização, em Montmorillon, França. Uma das principais características das MMT é a capacidade de expansão, onde pode-se acomodar grandes quantidades de água entre suas lamelas.

Nos minerais, ocorrem significativas quantidades de substituições isomórficas de Si^{4+} por cátions di- ou trivalentes (M^{2+} , M^{3+}), principalmente na camada octaédrica, capazes de elevar a carga por célula unitária para 0,5-1,2. Os cátions hidratados, como K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , localizados na região interlamelar, conseguem compensar a carga líquida negativa originada pelas substituições, e assim, estando fracamente ligados, podem ser facilmente trocados. Assim como a água causa o inchamento nas MMT, as moléculas orgânicas polares podem ser atraídas pelos trocadores catiônicos e se intercalarem, com os quais a expansão também é observada. O espaçamento basal presente nas esmectitas é de 10 a 20 Å, diferente do espaçamento em suspensões aquosas diluídas de esmectitas sódicas, por exemplo, em que ocorre um aumento devido a hidratação dos cátions, podendo chegar a 40 Å (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2004a).

2.2.2 Estrutura

As estruturas dos minerais de argila, que são filossilicatos (folhas de silicatos em camadas ou bidimensionais), foram determinadas em grande parte por métodos

de difração de raios X. As principais características estruturais das argilas são o tetraedro de $\text{Si}(\text{O}, \text{OH})_4$ (Fig. 1a) e o octaedro de $\text{M}(\text{O}, \text{OH})_6$, em que M pode ser: Al^{3+} , Mg^{2+} ou $\text{Fe}^{2+,3+}$ (Fig. 1b). Quando uma monocamada octaédrica de alumínio está localizada entre duas monocamadas tetraédricas de silício, obtêm-se uma lâmina 2:1, também chamada de TOT (tetraedro-octaedro-tetraedro). Nesse caso, tem-se uma folha **dioctaédrica**, onde duas das três posições do octaedro de alumínio estão ocupadas, característica das esmectitas (Fig. 2 a e b) (SCHOONHEYDT; JACOBS, 2001).

As folhas contínuas de tetraedros bidimensionais compostas por Si_2O_5 , com tetraedros de SiO_4 ligados compartilhando três cantos de cada tetraedro formam um padrão estrutural hexagonal. O átomo de oxigênio localizado no pico do tetraedro, que se encontra no quarto canto do tetraedro, geralmente está direcionado para a folha. Esse átomo de oxigênio é livre e faz parte de uma folha octaédrica adjacente, onde os octaedros estão ligados pelas divisões das bordas. Os átomos de oxigênio localizados nos picos compartilhados dos tetraedros e as hidroxilas não compartilhadas que ficam no centro de cada anel hexagonal de tetraedros e no mesmo nível dos átomos de oxigênio nos picos compartilhados, são o que dão origem ao plano de junção entre as folhas tetraédricas e octaédricas (SCHWANKE; PERGHER, 2013).

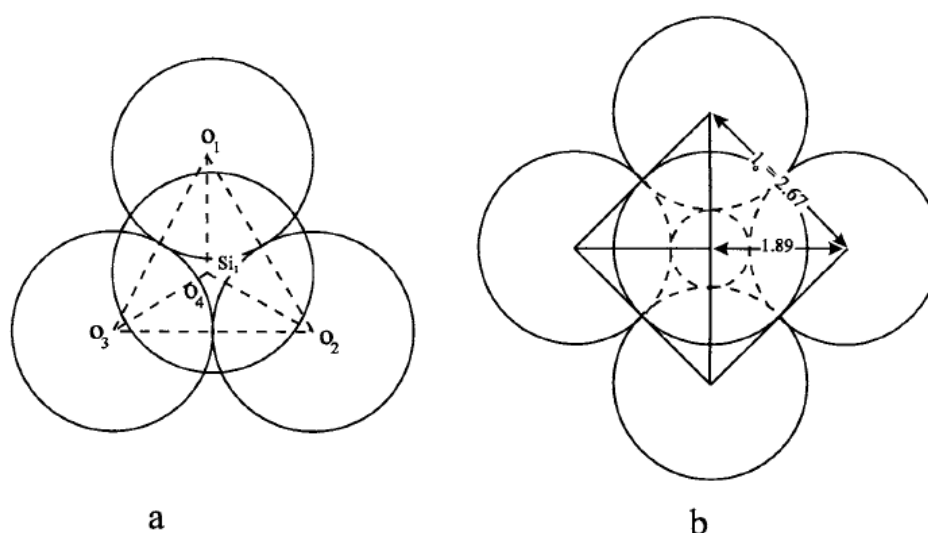


Figura 1: a) O tetraedro de SiO_4 , onde O_1 , O_2 e O_3 são os oxigênios basais, e O_4 é o oxigênio localizado no pico, o oxigênio apical. b) O octaedro de AlO_6 , onde as distâncias estão em Angstroms. Fonte: (SCHOONHEYDT; JACOBS, 2001).

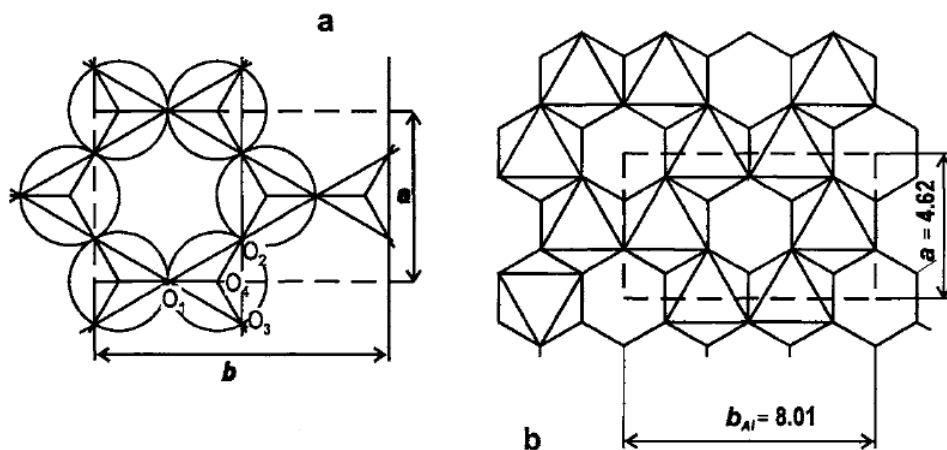


Figura 2: a) A folha de $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$; b) a folha dioctaédrica de Al. Fonte: (SCHOONHEYDT; JACOBS, 2001).

Na Tabela 1 constam informações estruturais dos parâmetros das células unitárias e de DRX mostrados nas Figuras 1 e 2.

Tabela 1: Informações estruturais dos parâmetros das células unitárias e de DRX mostrados nas Figuras 1 e 2.

tetraedro de SiO_4	Distância média Si-O	1,62 Å
	Distância média O-O	2,67 Å
parâmetros do arranjo hexagonal formado pelos átomos de Si (Fig. 2 a)	$a = 5,50 \text{ Å}$	$b = 9,16 \text{ Å}$
octaedro de AlO_6	Distância média Al-O	1,89 Å
	Distância média O-O	2,67 Å
parâmetros da camada dioctaédrica formada pelos átomos de Al (Fig. 2 b)	$a = 4,62 \text{ Å}$	$b = 8,01 \text{ Å}$
o parâmetro c é variável e depende do tamanho do cátion trocável e da quantidade de água no espaço interlamelar.		

Fonte: (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2004a).

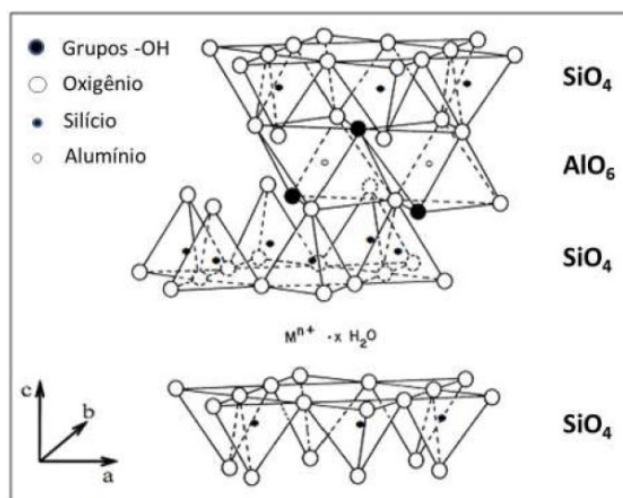
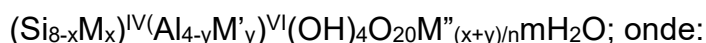


Figura 3: Estrutura idealizada de uma esmectita de estrutura (2:1). FONTE: (SCHWANKE; PERGHER, 2013).

A substituição isomórfica na camada octaédrica é a mais comum, dando origem a MMT. Assim, quando o cátion de entrada tem uma valência menor do que a do cátion de saída, e a rede fica carregada negativamente, e a neutralidade elétrica é estabelecida pelos cátions trocáveis. A Fig. 3 mostra a estrutura ideal para uma esmectita, que é uma estrutura eletroneutra, demonstrada pela fórmula geral para uma argila dioctaédrica, como a MMT:



IV e VI referem-se às camadas tetraédrica e octaédrica, respectivamente.

M e M' apresentam uma unidade de carga inferior ao cátion que substituem, e M'' é um cátion trocável de valência n.

Para as esmectitas, x+y deve ser um valor compreendido entre 0,25 a 0,60, indicando um valor de capacidade de troca de cátions entre 0,64 a 1,50 meq g⁻¹ (SCHOONHEYDT; JACOBS, 2001).

A fórmula química teórica para uma MMT, sem substituições estruturais é:

$[(\text{Al}_{3,5-2,8}\text{Mg}_{0,5-1,2})(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\text{Ex}_{0,5-1,2}$, sendo Ex o cátion de compensação, capaz de garantir a eletroneutralidade da estrutura.

A composição química da MMT sódica é:

$[(\text{Al}_{3,07}\text{Ti}_{0,01}\text{Fe(III)}_{0,40}\text{Mg}_{0,49})(\text{Si}_{7,79}\text{Al}_{0,12})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\text{Na}_{0,75}$ (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2004a)

2.2.3 Propriedades

2.2.3.1 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica representa a quantidade total de cátions trocáveis que um mineral argiloso pode reter a um determinado pH. Essa medida é obtida através das cargas negativas presentes por unidade de célula geradas por substituição isomórfica, que independe do pH. Essa medida também leva em conta as ligações rompidas nas bordas e superfícies externas e a dissociação de grupos hidroxilas acessíveis, em que ambos são dependentes do pH. Nas bordas dos cristais, a estrutura da folha é rompida e o cristal apresenta nas bordas grupos hidroxilas, sendo assim, em pH alto, ao desprotonarem, ficam carregados negativamente e podem trocar cátions. Já em pH baixo, ocorre protonação e ficam carregados positivamente (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2004a; SCHOONHEYDT; JACOBS, 2001).

2.2.3.2 Superfície ácida

As esmectitas podem possuir, tanto sítios ácidos de Lewis como de Brønsted, que estão presentes nas bordas dos cristais, tendo sua acidez diretamente relacionada ao teor de água residual e pelo tipo de cátion trocável. Os sítios ácidos de Lewis são o alumínio estrutural ou magnésio, insaturadamente coordenados, e os próprios cátions trocáveis, especialmente íons de metais de transição. Os sítios ácidos de Brønsted são os grupos hidroxila presentes nas bordas de cristal, íons hidrônio e as moléculas de água coordenadas aos cátions trocáveis. Essa última é a principal explicação para a forte acidez de Brønsted nas esmectitas: devido à dissociação dos íons de hidrogênio da água de hidratação sob o efeito polarizador de um íon metálico, tem-se um maior poder de polarização do cátion, e assim, uma acidez mais elevada (SCHOONHEYDT; JACOBS, 2001).

Aqueles cátions completamente desidratados comportam-se como sítios ácidos de Lewis. Caso o cátion trocável seja de um metal de transição (ácido de Lewis)

e o adsorvente seja um forte doador de elétrons, eles formam um complexo de coordenação na camada intermediária, estabilizando assim o processo de adsorção (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2004a).

2.2.4 Argilas pilarizadas

A pilarização é um processo de troca iônica que tem como objetivo garantir uma porosidade de ordem micro- ou mesoporosa a um sistema, assim como, torná-lo termicamente estável. Isso é obtido por uma combinação de uma esmectita com uma densidade de carga negativa relativamente baixa e um agente pilarizante catiônico com alta carga positiva (LUNA; SCHUCHARDT, 1999).

A troca iônica entre os cátions presentes nas regiões interlamelares de uma esmectita, Na^+ e Ca^{2+} , por polihidroxicações homoganeamente distribuídos na superfície da mesma, dá origem a uma rede de canal bidimensional. Por meio da calcinação ocorre a desidroxilação do íon intercalado, o que resulta em óxidos de estrutura rígida, conferindo-lhe o nome de pilar. Esses pilares formados têm função de sustentação quando uma esmectita está submetida a altas temperaturas, e conferem uma maior acidez ao sistema, que é gerada pelos grupos funcionais formados na parte externa dos pilares e da ligação pilar-lamela que também produz sítios ácidos. Assim, as argilas pilarizadas são muito utilizadas como suportes de catalisadores e em processos de adsorção, podendo também serem produzidas por meio da intercalação de cátions organometálicos complexos como de polihidroxicações de Al, Fe, Zn, Cr, Ti e Ga (GUERRA et al., 2006).

2.3 HETEROESTRUTURAS DE ARGILAS POROSAS – PHCs

Devido a porosidade das argilas pilarizadas estar compreendida na região microporosa (diâmetro de poro < 2 nm), em 1995, pesquisadores intercalaram os mesmos surfactantes já utilizados anteriormente em amostras de argila para realizar uma reação modelada na região interlamelar da mesma, a fim de obter materiais

mesoporosos, as PCHs (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2004b; GALARNEAU; BARODAWALLA; PINNAVALA, 1995).

O processo de síntese de um PCH consiste na expansão de uma argila mineral em suspensão aquosa com um surfactante catiônico, em conjunto à adição de um co-surfactante, ou amina de cadeias neutras, formando assim, *templates* micelares na região interlamelar. Adiciona-se um precursor inorgânico que sofrerá hidrólise e condensação em torno das micelas formadas. Então, por meio de calcinação, os surfactantes são removidos e os pilares de SiO₂ são formados, obtendo-se assim um material mesoporoso e de área superficial tão maior quanto das zeólitas tradicionais (GALARNEAU; BARODAWALLA; PINNAVALA, 1995).

2.3.1 Função de cada reagente na síntese de um PCH

Argila: A partir da argila selecionada para a síntese de uma PCH, dois tipos de mecanismos podem ocorrer. Nas argilas naturais, como as MMTs, o mecanismo de empilhamento de camadas é paralelo e a estrutura porosa bidimensional se formará a partir da rede de sílica gerada entre as lamelas. Nas argilas saponíticas sintéticas ocorre um mecanismo de empilhamento de lamelas individualmente, resultando em uma estrutura tridimensional. Isso é observado porque a hidrólise e polimerização do precursor inorgânico em torno das micelas não ocorre efetivamente na região interlamelar (COOL et al., 2000; SCHWANKE; PERGHER, 2013).

Surfactante (Q⁺): A principal função do surfactante é compensar as cargas negativas das lamelas. Seus principais íons são os quaternários de amônio, (Q⁺ = C_nH_{2n+1}N(CH₃)₃⁺), onde *n* pode variar de 10 a 16, tendo assim um grande tamanho de cadeia, denotado por um grupo cabeça capaz de tornar o surfactante mais efetivo para a formação de micelas. HDTMA-Br (brometo de hexadeciltrimetilamônio), é o surfactante mais utilizado nas sínteses de PCHs.

O co-surfactante, uma alquilamina neutra (C_nH_{2n+1}NH₂), com *n* variando de 6 a 16, direciona a hidrólise interlamelar da argila ao formar com o surfactante os *templates* micelares, e posteriormente a polimerização do precursor inorgânico. A

DDA, dodecilamina, é o co-surfactante mais utilizado (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2004b).

Propriedades das PCHs, como tamanho de poro e área superficial, estão diretamente relacionadas aos tipos de surfactantes e co-surfactantes utilizados (GAREA et al., 2016). Atualmente, diversos trabalhos são reportados na literatura sobre a síntese de PCHs sem a adição de co-surfactante, utilizando somente CTAB (brometo de cetrimônio) (SHIRZAD-SIBONI et al., 2015).

Precursor inorgânico: A principal função deste é ser, preferencialmente, uma fonte de silício. TEOS (tetraetoxissilano) é o mais utilizado, mas também podem ser incorporados óxidos metálicos, como alumina, zircônia e titânia (CHMIELARZ et al., 2009). Este quando adicionado sofre hidrólise controlada e sucessivas condensações, polimerizando *in situ* e originando os pilares de sílica em torno das micelas formadas anteriormente pelo surfactante e co-surfactante (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2004b).

Remoção do surfactante: As moléculas de surfactantes são removidas por meio de calcinação. Estudos constataram que a temperatura ideal para calcinação é 600 °C, pois abaixo desta temperatura a remoção de carbono é incompleta, e acima desta, há um colapso nas estruturas dos poros (CHMIELARZ et al., 2009). Outra forma de realizar a remoção é via extração por solventes. Esta última é exitosa para estruturas mesoporosas de interações fracas (SCHWANKE; PERGHER, 2013).

A Figura 4 elucida esquematicamente as etapas para a síntese de um PCH.

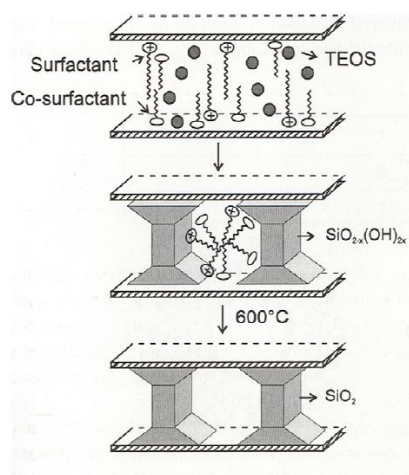


Figura 4: Ilustração simplificada do processo de síntese de um PCH.
Fonte: (SCHOONHEYDT; JACOBS, 2001).

2.3.2 Propriedades das PCHs

CTC em PCHs: A carga negativa das camadas de argila é compensada pelos prótons formados durante a decomposição dos *templates* orgânicos no processo de calcinação. Esses prótons podem ser trocados por outros cátions. Essa modificação de PCHs oferece a possibilidade da introdução de componentes cataliticamente ativos através do mecanismo de troca iônica, ocorrendo a migração de prótons para posições desocupadas nas camadas de argila, como nas vacâncias octaédricas em argilas dioctaédricas ou defeitos em argilas trioctaédricas, e assim, reduzem a CTC dos PCHs (CHMIELARZ et al., 2009). A CTC dos PCHs também pode ser afetada quando a troca de prótons for feita por cátions NH_4^+ , por estes serem maiores, acabam limitando o acesso às lamelas das argilas (BENJELLOUN et al., 2001).

Acidez: A origem da acidez das PCHs está na troca dos cátions Ca^{2+} , Na^+ ou Li^+ por surfactantes catiônicos, que no processo de remoção do surfactante, gera H^+ , compensando as cargas negativas da argila (KOOLI et al., 2006). Alguns exemplos de como se aumentar a acidez em uma PCH são reportados na literatura, como: a inserção de Zr, Al e Ti na estrutura da argila precursora (CECILIA; GARCÍA-SANCHO; FRANCO, 2013; CHMIELARZ et al., 2009; KOOLI, 2014) e o uso de uma argila de partida ativada por ácido, originando as PAACHs (*Porous Acid-Activated Heterostructured Clays*), podendo ser no mínimo 30% mais ácidas que os PCHs, devido ao aumento de acidez nas lamelas (KOOLI et al., 2006).

Em suma, a presença de heteroátomo na estrutura da argila precursora, a razão entre os reagentes (argila: surfactante: co-surfactante: TEOS), a argila de partida e o método para remover a fração orgânica são os fatores mais importantes que impactarão nas propriedades dos PCHs preparados.

2.4 LÍQUIDOS IÔNICOS (LIs)

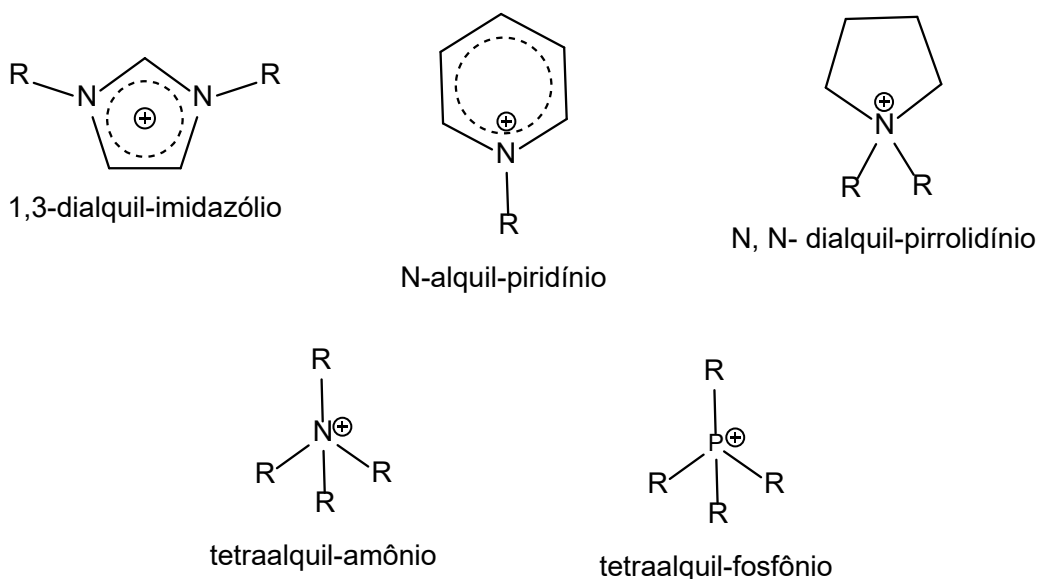
A definição mais encontrada na literatura e aceita para líquidos iônicos (LIs) é de que são sais ou mistura de sais que têm ponto de fusão abaixo de $100\text{ }^\circ\text{C}$ (WASSERSCHIED; WELTON, 2002). Em alguns casos, os LIs apresentam-se

líquidos com notável fluidez à temperatura ambiente, sendo também denominados LIs à temperatura ambiente. Ambas definições dizem respeito à temperatura e não à composição destas substâncias, senão afirmar que são compostos puramente iônicos (DUPONT; DE SOUZA; SUAREZ, 2002; WASSERSCHIED et al., 2001).

Os LIs são sais orgânicos formados por um cátion geralmente de sais volumosos, de amônio ou fosfônio, ou heteroaromáticos, com baixa simetria, interações moleculares fracas e baixa densidade; e um ânion que pode ser orgânico ou inorgânico. Os cátions mais empregados na síntese de LIs, imidazólio, piridínico, pirrolidínio, sais de amônio quaternário e tetra alquilfosfônio, são mostrados na Figura 5. Dentre os ânions mais utilizados na síntese de LIs, destacam-se: os halogenetos (Cl⁻, Br⁻, I⁻), os ânions de ácidos minerais e poliatômicos (BF₄⁻, PF₆⁻, CF₃CO₂⁻, CF₃SO₃⁻ e (CF₃SO₂)₂N⁻) e os ânions orgânicos (RCO₂⁻), representados na Figura 6. Assim, a maioria dos LIs é monovalente, e o seu caráter líquido resulta da fraca tendência de se coordenarem com íons de carga oposta, baixa interação intermolecular e estruturas químicas assimétricas (WELTON, 2004; YUAN; ANTONIETTI, 2011).

Por meio da combinação de cátions e ânions de naturezas distintas, pode-se chegar a diversas propriedades físico-químicas dos LIs, tornando-os muito atrativos, como: a alta condutividade iônica, forte polarizabilidade, grades efeitos de solubilidade, elevados pontos de ebulição, pressões de vapor muito baixas à temperatura ambiente (não voláteis), boa estabilidade química e térmica e o grande potencial de serem regenerados (DUPONT, 2011; WELTON, 2004).

Inicialmente direcionados à química “verde” como substitutos dos solventes orgânicos convencionais, as propriedades dos LIs permitiram inúmeras aplicações, como: na eletroquímica, em fase estacionária para cromatografia, na fabricação de lubrificantes, em cristais líquidos, em nanotecnologia, entre outros. Mas é na catálise que os LIs têm sua maior aplicação, onde são utilizados como solventes em uma gama de reações catalíticas (PLECHKOVA; SEDDON, 2008).



Em geral, R pode ser: Me, Et, ⁿPr, ⁿBu, ⁿOct, ⁿDec, ⁿDodec, MeOEt, Bz, etc.

Figura 5: Representação dos cátions dos LIs.

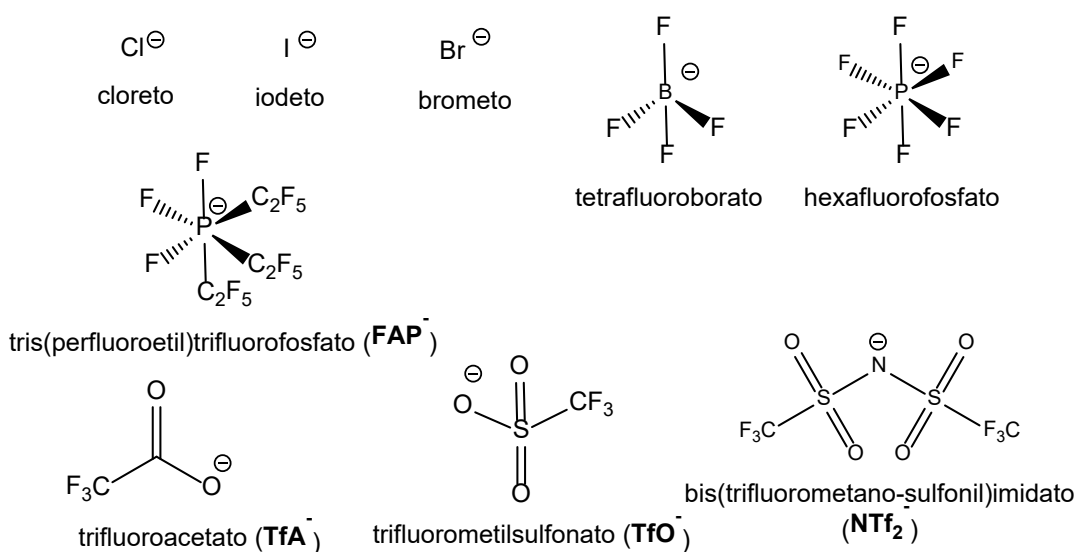


Figura 6: Representação dos ânions dos LIs.

A síntese dos LIs pode ser genericamente simplificada a duas etapas: a primeira é a formação do cátion de interesse; e a segunda, a troca do ânion necessário para a formação do produto final. A formação do cátion desejado dá-se via protonação com um ácido livre ou pela reação de quaternização de uma amina, muito comumente empregando um haloalcano; e depois proceder-se uma troca de ânion, que pode ser

efetuada, tanto pela adição de um sal metálico contendo o ânion de interesse, ou pela adição de um ácido de Brønsted que contenha o ânion pretendido (WASSERSCHIED; WELTON, 2002).

Tendo em vista o elevado custo dos LIs, além da alta viscosidade e coeficientes de difusão muito baixos, torna-se limitado o uso dos mesmos. Para viabilizar o uso de LIs, estudos propõem sua imobilização em material mesoporoso, principalmente em matrizes de sílica (devida sua estrutura ser ordenada e ter alta área específica), por meio de enxerto covalente ou fisissorção. Quando ocorre imobilização de LI em suporte, é necessário realizar uma etapa intermediária na preparação do cátion, que é a silanização do cátion, a fim de tornar o LI compatível com a matriz, já que a ancoragem *via* cátion se dará mediante interações com grupos silanóis (Si-OH) da matriz. Depois de imobilizado o LI, pode-se trocar o ânion (CORRIU, 2003; ONISHCHENKO et al., 2013).

Os LIs têm sido amplamente investigados, em particular os derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio (Figura 5), por possuírem propriedades moduláveis tais como densidade, viscosidade, polaridade e hidrofobicidade/hidrofilicidade, de acordo com a combinação entre cátion e ânion e ramificações nas cadeias laterais. (LEE, 2006). Estruturalmente, líquidos iônicos imidazólicos são descritos como estruturas poliméricas supramoleculares, uma vez que formam arranjos estendidos de ligações de hidrogênio, característica que os diferencia dos sais clássicos (DUPONT; SCHOLTEN, 2010). Por conta disso, os derivados do 1,3-dialquilimidazólio têm se mostrado excepcionalmente eficazes em estudos para captura de CO₂, visto que, o cátion atua como uma base (doa elétrons) pela presença de par de elétrons livres em nitrogênio do anel imidazólio (Neves, Medeiros e Mustafá, 2007) e, os ânions estimulam a interação com a molécula ácida de dióxido de carbono (Muldoon *et al.*, 2007).

2.5 DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

O dióxido de carbono é um gás atóxico, inodoro, incolor, não inflamável, levemente ácido e solúvel em água. É formado naturalmente na combustão de materiais orgânicos, no processo de fermentação e na respiração de animais. Seu

principal processo de obtenção é através da combustão de materiais carbonáceos (gás combustível, coque, óleo combustível, gasolina) oriundos da indústria petroquímica, sendo também obtido a partir da queima de gás natural em processos de cogeração. Devido às suas propriedades físico-químicas, apresenta inúmeras aplicações em processos industriais. No segmento de alimentos, é utilizado em bebidas carbonatadas e gaseificadas e em processos de congelamento. Na indústria química, é utilizado em extintores, e é material de partida nos processos de fabricação de carbonatos orgânicos e policarbonatos, ureia, ácido acético, ácido fórmico, metanol, ácido salicílico, entre outros (JACKSON et al., 2017).

O CO₂ é considerado um gás essencial para manter as condições de temperatura para a vida em nosso planeta, já que este é o principal responsável pelo efeito estufa. O efeito estufa é um fenômeno natural, onde um conjunto de gases que, ao convergirem na atmosfera formam uma proteção natural contra a radiação solar que pode aumentar o aquecimento do planeta. Graças a este efeito, a temperatura média da Terra é 14 °C, ao invés de -19 °C. Isso ocorre porque a molécula de CO₂, devida a sua estrutura e ligações químicas, possui muitos estados vibratórios e rotativos, que tornam a molécula capaz de absorver muitos comprimentos de onda de luz e energia emitida pela Terra, transformando estes em energia térmica. Segundo estudos realizados por cientistas do Instituto Goddard de Estudos Espaciais (GISS) da NASA, a temperatura média global aumentou cerca de 0,8 °C desde 1880. A maior intensificação deste aquecimento ocorreu desde 1975, a uma taxa de aproximadamente 0,15-0,20 °C por década, resultando em dois terços do aquecimento (ZHONG; HAIGH, 2013).

Os níveis de CO₂ na atmosfera estão preocupantes e indicam que o aumento da concentração está associado ao fato de que os anos de 2015 a 2018 terem sido os mais quentes registrados na história. Em maio de 2018, a média da concentração de CO₂, medido em Mauna Loa Havaí, atingiu seu maior nível, 411,24 ppm, quando o nível minimamente seguro na atmosfera seria 350 ppm. Cerca de 90% das emissões de CO₂ advindas da atividade humana vêm da queima de combustíveis fósseis e da indústria (NOAA, 2019).

A síntese da ureia é o processo industrial que mais utiliza CO₂ em sua planta. Em 2018, a produção global de ureia foi em torno de 175 Mton, utilizando cerca de 129 Mton CO₂. Entretanto, este CO₂ é liberado para a atmosfera quando a ureia é aplicada no solo. A síntese de ácido salicílico e do carbonato de sódio são processos

consolidados na indústria química tendo o CO₂ como substrato. Atualmente, existem plantas-piloto que capturam o CO₂ atmosférico para a síntese do metanol, embora a principal rota de síntese industrial seja por Fischer-Tropsch (TAN et al., 2018).

2.5.1 Captura de CO₂

Com as previsões econômicas de que os combustíveis fósseis continuarão com alta demanda mundial e tendo em vista os níveis alarmantes de gases de efeito estufa (GEE) que são lançados na atmosfera, a União Europeia fixou a meta de diminuir 40% das emissões de GEE abaixo dos níveis de 1990 até 2030, e 80-95% até 2050. Para isto, tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CAC) e de captura e utilização de carbono (CUC) terão de ser empregadas para atingir estes objetivos (PÉREZ-FORTES; BOCIN-DUMITRIU; TZIMAS, 2014).

A armazenagem geológica de CO₂ é muito utilizada por petroleiras em reservatórios exauridos ou maduros de óleo e gás, formações salinas profundas e camadas de carvão. Nestes, ocorre uma injeção de dióxido de carbono no estado supercrítico (temperatura > 31,1 °C e pressão > 7,38 MPa). Sob estas condições, o CO₂ adquire uma densidade típica de líquidos, entre 600 e 700 kg cm⁻³, e reduz sua viscosidade, facilitando o escoamento e ocupando um menor volume de poro, realizando um armazenamento mais eficiente. Este armazenamento só pode ocorrer em formações geológicas com pelo menos 800 m de profundidade (KETZER et al., 2016; MEYLAN; MOREAU; ERKMAN, 2015; PSARRAS et al., 2017).

Os principais processos de CAC são: pós-combustão, pré-combustão, oxi-combustão e separação em processos industriais.

A pós-combustão consiste na combustão de carvão ou gás natural na presença de ar atmosférico liberando um fluxo de gás, onde deve-se separar seletivamente o CO₂ (presente em baixa concentração) do N₂ e dos demais gases remanescentes neste fluxo. Para que ocorra esta separação empregam-se materiais de alta seletividade ao CO₂, principalmente soluções aquosas de aminas (DOS SANTOS; RONCONI, 2014; KETZER et al., 2016).

Na pré-combustão, um combustível com elevada pressão e temperatura é convertido em gás de síntese (mistura dos gases CO e H₂). Este gás, ao reagir com vapor d'água gera CO₂ e H₂. A separação de CO₂ e H₂ dá-se com mais facilidade do que a mistura CO₂/N₂ no processo de pós-combustão, devida à diferença de

polarizabilidade e momento quadrupolar entre as moléculas. O H₂ ainda é utilizado na geração de energia através de sua combustão, gerando vapor d'água (DOS SANTOS; RONCONI, 2014; KETZER et al., 2016).

A oxi-combustão (*oxyfuel*) é realizada com O₂ de alta pureza (>95%) obtido por destilação do ar, obtendo-se CO₂ em elevada concentração (acima de 80%) e vapor d'água, que são produtos facilmente separáveis por condensação. O custo mais elevado deste processo está na separação do O₂ e N₂, por meio da criogenia. O processo de criogenia também pode ser utilizado diretamente para a separação de CO₂, onde um fluxo de gás que contenha CO₂ é resfriado para que o mesmo seja condensado e separado, e após, liberado pelo aquecimento (DOS SANTOS; RONCONI, 2014; KETZER et al., 2016).

Dentre os principais processos de separação industriais de CO₂, destacam-se separação por membranas, absorção, adsorção e criogenia, já citada anteriormente. Na separação por membranas, a separação ocorre através da diferença de pressão. A membrana atua como uma barreira física e seletiva ao CO₂, podendo ser constituída por materiais orgânicos ou inorgânicos (DOS SANTOS; RONCONI, 2014; OLAJIRE, 2010).

A absorção de CO₂ é um processo industrial cíclico. Neste se utiliza uma torre para absorção, em que o CO₂ reage rapidamente com aminas primárias ou secundárias formando carbamatos, e outra torre para dessorção, onde o CO₂ e as aminas são recuperados pelo aquecimento, já que estas reações são reversíveis (DOS SANTOS; RONCONI, 2014; OLAJIRE, 2010).

A adsorção de CO₂ em materiais sólidos porosos em condições de pré ou pós combustão, requer que estes materiais apresentem elevada resistência térmica, alta área superficial e tolerância à umidade. Os mais utilizados são materiais a base de sílicas mesoporosas, zeólitas, polímeros de coordenação e carvão ativo. Em relação a absorção com aminas, os sólidos adsorventes apresentam a vantagem de que a dessorção exige temperaturas menores. Entretanto, possui interações fracas (fisissorção) e baixa seletividade ao CO₂, necessitando de alterações na sua superfície, como a inserção de alquilaminas, para contornar estas limitações. O aumento da seletividade nestes materiais é devido a formação de carbamatos na superfície deste. Assim, este material híbrido orgânico-inorgânico é capaz de capturar o CO₂ em baixas pressões em processos de pós-combustão e condições ambientes (DOS SANTOS; RONCONI, 2014; OLAJIRE, 2010).

A adsorção física ocorre quando as moléculas do gás são atraídas por uma superfície sólida, levando-se em consideração a seletividade e a capacidade de adsorção do sólido utilizado. As isotermas de adsorção são ferramentas importantes para descrever matematicamente a viabilidade de um sólido ser um material adequado para a captura de CO₂ (THOMMES et al., 2015).

2.5.2 Conversão de CO₂

O CO₂ está associado a diversas rotas sintéticas de produtos de grande importância econômica na indústria química. Utilizá-lo depois de capturado de fontes estacionárias poderia contribuir para o desenvolvimento sustentável dos processos industriais, tornando-o reutilizável. O maior obstáculo para tornar este CO₂ uma matéria-prima viável aos princípios da química verde é a grande quantidade de energia necessária para a transformação direta, necessitando de um sistema catalítico que torne o processo economicamente sustentável (NORTH; PASQUALE; YOUNG, 2010).

Entre as rotas de síntese a partir do CO₂, destaca-se a cicloadição, *via* para a formação dos carbonatos orgânicos, que são ésteres de ácido carbônico. Constituem um grupo de compostos que contém uma carbonila rodeada por dois grupos alcóxi. Estes grupos podem ser iguais, diferentes ou formar estruturas cíclicas. Apresentam reatividade com aminas, álcoois, ácidos carboxílicos e água. Possuem propriedades interessantes por serem altamente polares, com elevado ponto de ebulição, baixa toxicidade e por serem biodegradáveis. Têm vasta aplicabilidade como solventes polares apróticos, substituindo solventes orgânicos voláteis (SOV) em processos de intermediários de produtos da química fina, principalmente na indústria farmacêutica (SAKAKURA; KOHNO, 2009).

Os principais carbonatos orgânicos produzidos industrialmente e utilizados como matérias-primas em processos industriais são:

a) os alifáticos – carbonato de dimetila (DMC) e carbonato de difenila (DPC). O DMC é um monômero verde não corrosivo utilizado na produção de policarbonatos, que possui um elevado número de octano, sendo também aplicado como aditivo em

óleos combustíveis. O DPC é um monômero utilizado na produção de policarbonatos voltados para o setor de plásticos (BOBBINK; DYSON, 2016).

b) os cíclicos – carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de glicerol (GC), carbonato de estireno (SC) e carbonato de ciclo estireno bicíclico (CC). O EC e o PC são amplamente utilizados como solventes e em baterias de lítio. PC reduz a quantidade de solventes voláteis nas formulações de tintas e é encontrado em cosméticos por ser atóxico. CG é obtido a partir do glicerol e aplicado como solvente e encontrado em pilhas e cosméticos. O SC e o CC podem ser convertidos em policarbonatos e subsequentemente em poliuretanas. Os carbonatos cíclicos são capazes de realizar polimerização por abertura de anel. (BOBBINK; DYSON, 2016).

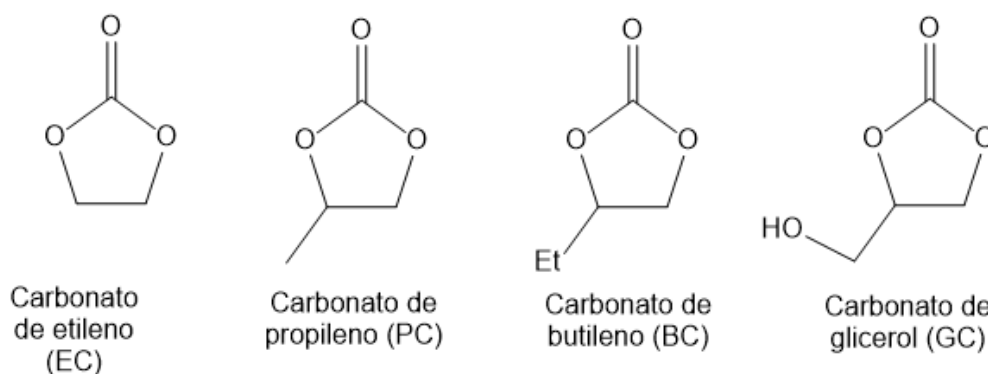


Figura 7: Ilustração dos carbonatos cíclicos.

2.5.3 Síntese de Carbonatos Orgânicos

A síntese industrial de carbonatos orgânicos alifáticos é feita em um processo de duas etapas que envolve a geração de fosgênio a partir de CO e Cl₂, seguido de reação com álcoois. Esta reação apresenta baixos rendimentos e perigos quanto a alta toxicidade do fosgênio (Figura 8). Posteriormente, foram desenvolvidos processos em uma única etapa, como a carbonilação oxidativa de metanol sobre sistemas catalíticos de CuCl e Pd/óxido nítrico (NORTH; PASQUALE; YOUNG, 2010; TAN et al., 2018).

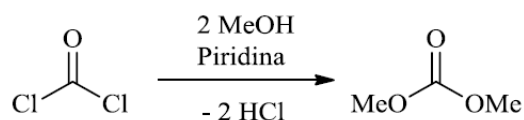


Figura 8: Síntese de dimetilcarbonato utilizando fosgênio.

Outra rota proposta foi a transesterificação envolvendo um carbonato cíclico, usualmente EC (já formado a partir de epóxidos e CO_2), por meio de uma base na presença de um álcool alifático ou aromático. Esse processo apresentou-se economicamente viável por vários anos, apesar de ter várias etapas e a geração de etilenoglicol como subproduto (Figura 9) (NORTH; PASQUALE; YOUNG, 2010; TAN et al., 2018).

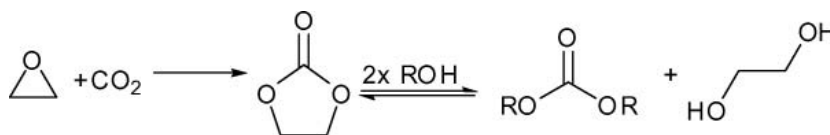


Figura 9: Transesterificação do carbonato de etileno.

O processo mais direto para a formação de carbonatos orgânicos alifáticos é a partir de CO_2 e álcoois. Esta rota requer altas temperaturas, o que acarreta em problemas de decomposição de catalisadores (TAMBOLI; CHAUGULE; KIM, 2017).

As principais rotas de síntese industriais de carbonatos cíclicos foram realizadas com o uso de bases ou ácidos de Lewis, acarretando em elevado custo energético, já que estas requerem altas pressões e temperaturas. A reação de acoplamento entre CO_2 e epóxidos, é favorecida termodinamicamente, e gera um carbonato cíclico contendo anéis de cinco membros. Quando o acoplamento ocorre entre CO_2 e óxido de propileno o produto gerado é correspondente derivado de anel de cinco membros. As reações de cicloadição de CO_2 a epóxido (CCE) e carboxilação oxidativa de olefinas são os protocolos de síntese mais utilizados (NORTH; PASQUALE; YOUNG, 2010; PESCARMONA; TAHERIMEHR, 2012).

A cicloadição oxidativa de CO_2 à olefinas é uma reação de etapa única para síntese de carbonatos cíclicos, em que diversos catalisadores já foram empregados utilizando condições de alta temperatura e pressão e obtendo baixos rendimentos. Diversos catalisadores já foram estudados para as reações de CCE, contudo obteve-

se rendimentos maiores que as reações de adição oxidativa (NORTH; PASQUALE; YOUNG, 2010).

O uso de solventes tradicionais nem sempre é eficaz para a reação entre o CO₂ e epóxidos, devida à baixa solubilidade do CO₂ nestes solventes. Líquidos iônicos têm demonstrado benefícios quanto aos solventes convencionais em processos tradicionais da indústria química, alinhado aos princípios da química verde e tornando condições ambientais de temperatura e pressão viáveis economicamente. O emprego de LIs nas reações de CCE apresenta a vantagem de aumentar a solubilidade do CO₂ e de epóxidos (que pode ser aprimorada com especificidades no cátion do LI, como grande cadeia alquílica, por exemplo) e também a reutilização do mesmo, já que é possível separar por destilação o carbonato produzido. (COKOJA et al., 2015; SUN; FUJITA; ARAI, 2005).

Diversos LIs têm sido desenvolvidos para catalisar as reações de CCE, podendo-se obter informações relevantes. Em sistemas utilizando um ácido de Lewis (sal metálico) como cocatalisador e uma base de Lewis (LI), observou-se um efeito sinérgico, em que melhorou a reatividade na síntese de carbonatos cíclicos (KIM et al., 2003; SUN; FUJITA; ARAI, 2005). Outro dado observado é que, em geral, quanto maior o substituinte no cátion do LI melhor é a atividade do mesmo na síntese do carbonato cíclico (PENG; DENG, 2001). DMF quando empregado como cossolvente melhora a fixação do CO₂ em epóxidos levando à formação do carbonato cíclico, obtendo-se melhores resultados ainda quando utilizado com scCO₂ (KAWANAMI; IKUSHIMA, 2000). A mistura bifásica de apenas LIs e scCO₂ também apresenta eficiência na síntese de carbonatos cíclicos (KAWANAMI et al., 2003).

Do ponto de vista de aplicação industrial, o desenvolvimento de um catalisador simples, estável, e reutilizável para a síntese dos carbonatos cíclicos é sempre atraente, e os LIs podem ser projetados introduzindo certos grupos funcionais em cátions e/ou ânions, e imobilizados podem proporcionar uma ampla aplicação para a indústria química na fixação e conversão de CO₂ (ZHANG et al., 2014).

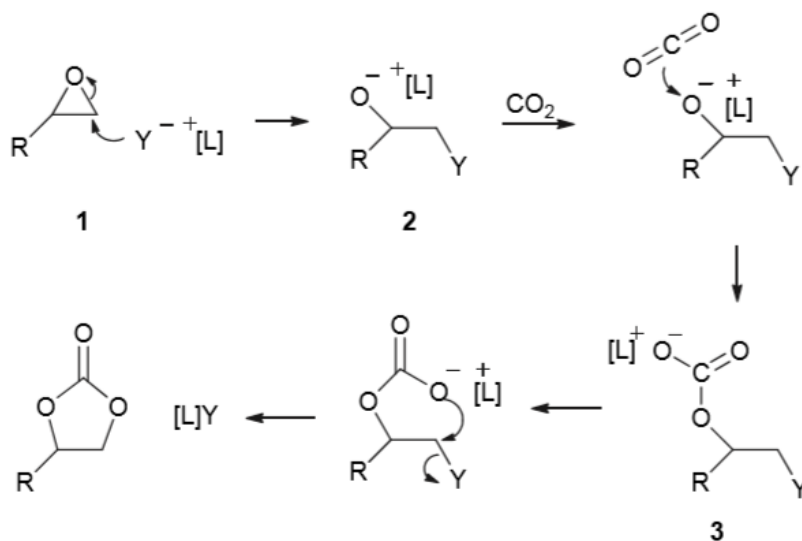


Figura 10: Mecanismo de síntese de carbonato cíclico catalisado por líquido iônico.

O mecanismo de síntese de carbonato cíclico catalisado por líquido iônico é descrito na Figura 10. Na primeira etapa, o epóxido é aberto via ataque nucleofílico do ânion do líquido iônico, e após, o alcóxido formado é estabilizado pelo cátion, de modo a facilitar a inserção do CO_2 . Após a inserção de CO_2 , um anel de cinco membros é obtido pela eliminação do ânion do líquido iônico, através de um mecanismo do tipo SN_2 . Assim, o ânion deve ser um bom nucleófilo e um bom grupo de saída, e o cátion deve ser capaz de estabilizar os intermediários formados (BOBBINK; DYSON, 2016).

3. SITUAÇÃO ATUAL

O projeto europeu CyclicCO₂R (2013-2016) teve como objetivo o desenvolvimento de um processo que elimine a dependência de combustíveis fósseis e aumente a absorção líquida de CO₂ na produção de carbonatos cíclicos. Com o propósito de incentivar a indústria europeia a desenvolver e implementar tecnologias que combinem energias renováveis para conversão de CO₂ e agregar valor aos produtos que tenham este gás como matéria-prima, o CyclicCO₂R teve um investimento de € 3.851.934,00 da União Europeia. Grande parte deste projeto destinou-se a pesquisa e desenvolvimento de catalisadores para a produção de carbonatos cíclicos, de maneira a manter a competitividade e o apoio à indústria europeia de baixo carbono (CYCLICCO₂R, 2016).

Subsídios do Departamento de Energia do EUA (DoE) como parte do programa de Iniciativa de Produção de Energia Limpa (CEMI, do inglês *Clean Energy Manufacturing Initiative*) tem investido milhões de dólares em empresas americanas visando melhorar processos industriais. Um exemplo, é a empresa Novomer, que recebeu incentivos e desenvolveu um processo de produção de carbonato de polipropileno a partir de CO₂ residual (NOVOMER, 2017).

A demanda global por carbonatos orgânicos é expressa, em sua maioria, pela procura de policarbonatos. Uma grande parte da demanda por carbonatos orgânicos cíclicos vem da procura por carbonato de propileno, tendo como os maiores “players” que operam neste mercado, a BASF e a Empower Materials. Um estudo de mercado da *Markets and Marckets* (2016), demonstrou que tamanho do mercado de polipropileno foi de US\$ 71,08 bilhões em 2016 e projeta-se alcançar US\$ 99,17 bilhões até 2022, a uma taxa de crescimento anual de 5,6% entre 2017 e 2022 (MARKET AND MARKETS, 2016; PLASTICS INSIGHT, 2017; TRANSPARENCY MARKET RESEARCH, 2017).

Na base de buscas Patentscop, pertencente a WIPO (Organização Mundial da Propriedade Intelectual, do inglês, *World Intellectual Property Organization*), há 14 depósitos de patentes que utilizam sistemas catalíticos a base de líquidos iônicos imobilizados para obter carbonatos cíclicos a partir de CO₂ e epóxidos. A China é a maior depositante, tendo 8 patentes nesta categoria (WIPO, 2019).

Na base de buscas do INPI (Instituto Nacional da Propriedade Industrial), há poucas patentes depositadas relacionadas ao tema deste Projeto Tecnológico. Consta apenas um depósito referente a desenvolvimento de catalisadores para reações de cicloadição a CO₂ para realizar síntese carbonato cíclicos. Constam na base do INPI 4 depósitos de patentes referentes a utilização de líquidos iônicos suportados e sua regeneração (INPI, 2019).

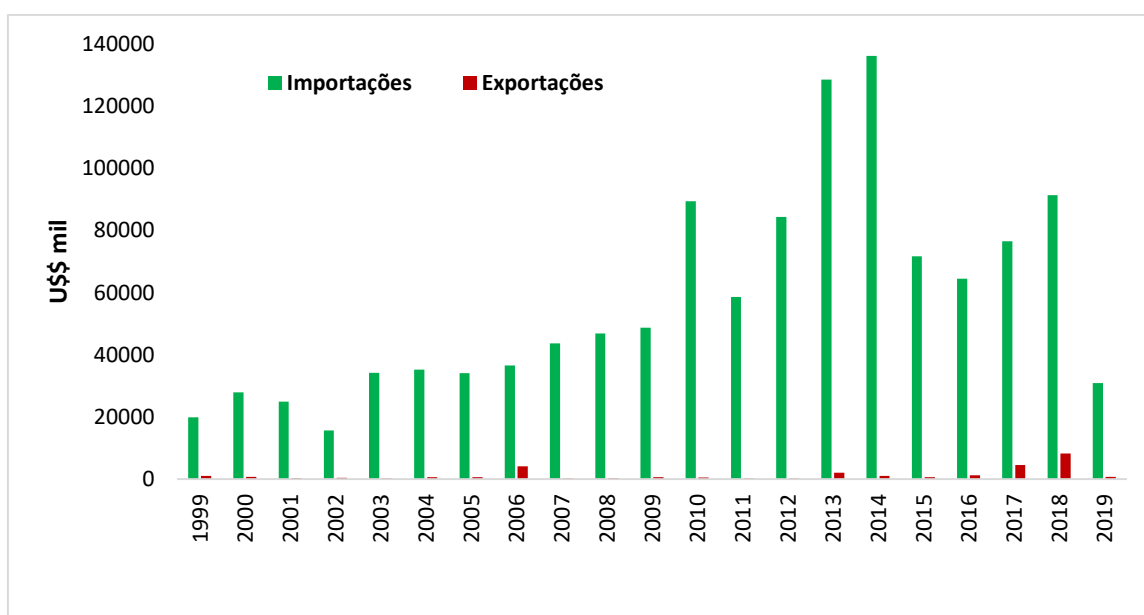


Figura 11: Balança comercial brasileira de produtos da categoria “outros catalisadores apoiados”, dos últimos 20 anos. Fonte: Comex Stat – MDIC

A Figura 11 apresenta os dados da balança comercial do Brasil nos últimos 20 anos para catalisadores suportado. Observa-se que a balança comercial referente a este mercado pende para um déficit, provavelmente causado pelo fato de a demanda interna representar um volume maior que a produção, além do processo de desindustrialização que o país vem transcorrendo nos últimos anos. Estes catalisadores estão na categoria alta tecnologia, e apresentaram um aumento significativo de 82% no valor das exportações em 2018 quando comparado a 2017. Este aumento das exportações ainda é inexpressivo frente às importações (COMEX STAT, 2019).

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Heterogeneizar o líquido iônico ativo, imobilizando-o em PCHs para aplicação em reações de conversão de CO₂ a carbonatos cíclicos.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Sintetizar e caracterizar o PCH, a partir da argila CS20A, a ser utilizado como suporte de catalisador heterogeneizado;
- II. Sintetizar e caracterizar o LI cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio;
- III. Imobilizar covalentemente o LI no PCH e caracterizar este novo material;
- IV. Testar as propriedades catalíticas do novo material heterogeneizado em diferentes condições reacionais para as reações de conversão de CO₂ a carbonatos cíclicos, caracterizando-se o(s) produto(s) formado(s);
- V. Avaliar a eficiência do processo catalítico;
- VI. Realizar uma análise de custos de todo o processo.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

A atual visão geral do CO₂ é como um gás poluente, devido à sua contribuição como GEE. No entanto, o desenvolvimento de tecnologias de utilização de CO₂ oferece a oportunidade de mostrar que o CO₂ não é apenas um gás a ser evitado, mas pode ser visto como uma matéria-prima, contribuindo para o fechamento do ciclo de carbono antropogênico e para processos de produção sustentáveis.

Como descrito anteriormente, as principais rotas de síntese industriais de carbonatos cíclicos são realizadas com o uso de bases ou ácidos de Lewis, e via cicloadição oxidativa de CO₂ à olefinas. Ambas acarretam em elevado custo energético, já que estas requerem altas pressões e temperaturas, sendo que na última obtém-se baixo rendimento.

Processos como a absorção de CO₂ utilizando aminas são muito utilizados, ainda que apresentando desvantagens, como a degradação das aminas, o alto consumo de energia para sua regeneração, a corrosão nos tanques de captura e a formação de sais termicamente estáveis. Outros processos atuais empregam metais pesados como catalisadores para a conversão a carbonatos orgânicos cíclicos, além dos solventes orgânicos tradicionais, obtendo-se muitos resíduos no final deste processo.

Outro processo que poderia se beneficiar desta proposta, é a exploração do pré-sal, uma vez que, um dos seus maiores desafios técnicos e econômicos é a viabilidade para a separação dos altos níveis de contaminação de CO₂. A tecnologia disponível ocupa muito espaço nas unidades de produção, sendo custosa sua aplicação para tratamento de grandes volumes de gás contaminado.

Empregar líquidos iônicos nas reações de CCE aumenta a solubilidade de CO₂ e epóxidos, o que é um benefício quando comparado a utilização dos solventes tradicionais, onde a solubilidade do CO₂ nestes é baixa e a substituição destes por LIs corrobora com os princípios da química verde. Por apresentar tamanho potencial tecnológico, em 2013, os LIs receberam o prêmio "*Great British Innovation Vote*" como inovação futura favorita.

A proposta tecnológica deste trabalho consiste no desenvolvimento de um sistema catalítico heterogeneizado, empregando líquido iônico imidazólico suportado

em um material mesoporoso. Esta proposição visa substituir com eficiência os processos atuais utilizados na conversão de CO₂ em carbonatos orgânicos cíclicos.

O desenvolvimento de um suporte como PCH tem a vantagem de ser um material de simples produção e de ter um precursor natural, os minerais argilosos. Imobilizar o líquido iônico para que este possa ser reutilizado é o argumento tecnológico deste projeto, uma vez que a maior limitação para sua utilização em processos industriais é justamente não poder ser reutilizado.

O desenvolvimento do catalisador desta proposta deve apresentar graus de conversão satisfatórios e manter a atividade catalítica inalterada a cada reciclo. Esta proposta possui um mecanismo de produção de baixa complexidade e com possibilidades de aplicação industrial.

6. METODOLOGIA

6.1 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE

As técnicas utilizadas para a caracterização dos compostos sintetizados foram: ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{29}Si , análise elementar (CHN), adsorção e dessorção de N_2 sob baixas temperaturas ($-196\text{ }^\circ\text{C}$), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), difração de raio X, espectroscopia de absorção atômica (AAS) e cromatografia em fase gasosa (CG) que serão descritas a seguir.

6.1.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Para verificar a estrutura, o líquido iônico sililado sintetizado foi analisado em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear RMN Bruker Avance 400, operando a 300 MHz para espectros de RMN- ^1H e a 75 MHz para os de RMN- ^{13}C . Foram preparadas amostras (25 mg) em um tubo para RMN de 5 mm de diâmetro e solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl_3). Para verificar a estrutura, o material sintetizado ILICS foi analisado em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear RMN Agilent 500 para o espectro de RMN- ^{29}Si -CP/MAS. Foi reservada uma amostra de aproximadamente 300 mg em um eppendorf para esta análise.

6.1.2 Análise Elementar (CHN)

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) dos compostos sintetizados foram realizadas no equipamento Perkin Elmer CHN SO PE, Modelo 2400 series II. Os dados obtidos por esta técnica dos compostos sintetizados são expressos em porcentagem de massa destes elementos contidos nas amostras, podendo-se fazer a comparação em relação à porcentagem teórica calculada da amostra em análise.

6.1.3 Adsorção e dessorção de N_2 sob baixas temperaturas ($-196\text{ }^\circ\text{C}$)

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foram realizadas em equipamento Micrometrics Tristar II, modelo 3020 utilizando um tratamento prévio das amostras (300 mg) por 12 horas a 120 °C sob vácuo. As áreas superficiais específicas (S_{BET}) dos materiais mesoporosos (ICSP e ILICS) foram determinadas utilizando a metodologia de BET, para a determinação do volume de microporos (V_{micro}) foi utilizada a metodologia de t -plot. Para a determinação do volume total de poros (V_{TP}) foi utilizada a metodologia de BJH.

6.1.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

Os dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho Bruker, modelo Alpha II, utilizando-se o acessório ATR. Todos os espectros foram coletados no intervalo de 4000-480 cm⁻¹, com 24 *scans* e resolução de 4 cm⁻¹.

6.1.5 Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)

O princípio fundamental da espectroscopia de absorção atômica envolve a medida de absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental.

A etapa da digestão tornou-se necessária uma vez que a técnica detecta apenas o silício e o alumínio dissolvidos. As amostras (50 mg de ICSP, CS20A e CSNa⁺) foram tratadas utilizando-se 1 mL de HF, 2 mL de HCl e 4 mL de H₂O, adicionadas em autoclaves de teflon, modelo EasyPrep™ (CEM) e posteriormente, as mesmas foram digeridas utilizando-se como sistema micro-ondas MAR6 (CEM), sendo aquecido a 150 °C durante 15 minutos e mantido nesta temperatura por 10 minutos. Após o resfriamento das amostras, as mesmas foram volumadas a 30 mL, utilizando água ultrapura.

A determinação quantitativa de silício e alumínio foi realizada por espectrometria de absorção atômica (AAS, do inglês, *Atomic Absorption Spectrometry*) com chama (FAAS, do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) em triplicata.

Esta técnica é a mais utilizada para análises elementares em níveis de mg/L. As análises foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer A Analyst 200.

6.1.6 Difração de Raios X (DRX)

A análise de difração de raios X foi efetuada no Laboratório de Difractometria de Raios-X do Instituto de Física da UFRGS. O equipamento utilizado foi o DIFRAKTOMETER modelo Siemens D500 com radiações de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). As distâncias interplanares relativas aos espaçamentos basais (d_{001}), foram obtidas através da equação de Bragg.

$$d_{001} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{eq. (1)}$$

6.1.7 Cromatografia em Fase Gasosa (CG)

O equipamento utilizado foi o Cromatógrafo HP 5890, equipado com um detector de ionização em chama. A coluna utilizada foi uma HP-1 (12 m x 0,2 mm x 0,33 μm) com N_2 como gás de arraste. As condições operacionais da análise foram: $T_{\text{injetor}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{detector}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{inicial da coluna}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, com rampa de aquecimento $16 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até chegar a $250 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo durante 15 minutos.

Foi utilizada acetofenona como padrão interno a fim de possibilitar a quantificação dos produtos obtidos. Conhecendo o fator de resposta do carbonato de propileno, pode-se calcular a quantidade de produto nas amostras. Conhecidos estes valores, é possível calcular a seletividade da reação.

6.1.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura da marca JOEL, modelo 6060, empregando um detector de elétrons secundários e operando a uma tensão de 15 kV. As amostras foram metalizadas com ouro para prevenir o carregamento na superfície o qual pode conduzir a uma distorção na imagem.

6.1.9 Análise Termogravimétrica (TGA)

O equipamento utilizado foi o TA Instruments Thermal Analysis, modelo Q50. A condição para a realização das análises foi uma rampa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ de 25 a 800 °C.

6.2 SÍNTESES

Na Tabela 2 estão relatados todos os reagentes utilizados nas sínteses deste trabalho, bem como suas fórmulas químicas, marcas e purezas.

Tabela 2: Lista de reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula	Origem	Pureza (%)
Clorofórmio	CHCl ₃	Vetec	99,8
Álcool etílico	C ₂ H ₅ OH	Vetec	95
TEOS	Si(OC ₂ H ₅) ₄	Aldrich	98
CS20A	-	Southern Clay Products	-
3-cloropropiltrimetoxisilano	C ₆ H ₁₅ ClO ₃ Si	Aldrich	97
1-metilimidazol	CH ₃ C ₃ H ₃ N ₂	Sigma-Aldrich	99
Éter dietílico	C ₄ H ₁₀ O	Vetec	99,5
Óxido de propileno	C ₃ H ₆ O		
Dióxido de carbono	CO ₂	Linde	99,9
Argônio	Ar	Air Liquide	99,9999
Brometo de Zinco	ZnBr ₂	Aldrich	99

6.2.1 Síntese do suporte (PCH)

A partir de uma argila comercial pré-expandida, a CS20A, foram realizadas modificações, a fim de obter-se um material com propriedades adequadas para suportar o catalisador. O surfactante utilizado nesta argila, o 20A, é um sal quaternário de amônio com o ânion cloreto como contra-íon, denominado cloreto de dimetildioctadecilamônio, com uma capacidade de troca catiônica de 95 meq/100 g (NANDE; GARNAIK, 2017).

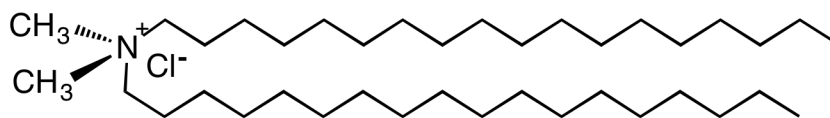


Figura 12: Estrutura do surfactante 20A. Fonte: (KIM; WHITE, 2005).

Realizou-se a pilarização da CS20A utilizando-se TEOS como agente pilarizante. A proporção utilizada inicialmente foi de TEOS:CS20A (5:1), tomando-se 25,0 g de TEOS e 5,0 g de CS20A em um balão de fundo redondo. Ao iniciar a agitação desta mistura, observou-se que a argila não estava em suspensão, sendo necessário adicionar-se mais 5,0 g de TEOS para favorecer a agitação. Foi utilizado um condensador (na temperatura de 12 °C), visto que a hidrólise do TEOS forma etanol. O sistema ficou sob agitação por 17 h e aquecimento constante a 80 °C.

Após, o conteúdo do balão foi filtrado utilizando-se um funil de Büchner e o conteúdo remanescente, aderido nas paredes do balão, foi lavado com um pequeno volume de etanol 95% p.a. e filtrado. A amostra filtrada foi seca na estufa a 100 °C por 4 h. Após, foi resfriada a temperatura ambiente e pesada, obtendo-se 5,476 g. A amostra foi calcinada na mufla a 600 °C *overnight*, a uma taxa de aquecimento de 0,5 °C min⁻¹ obtendo-se 3,357 g do material. O material sintetizado foi denominado ICSP.

6.2.2 Síntese do LI cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio

A síntese do LI sililado foi realizada seguindo os protocolos descritos na literatura (PEDOT, 2011). Neste processo, pesou-se 3,28 g (40 mmol) de 1-metilimidazol e 7,94 g de 3-cloropropiltrimetoxisilano (40 mmol) e adicionou-se sob argônio em um balão Schlenk. O sistema ficou em agitação por 24 h a 95 °C. Após, observou-se a formação de um óleo viscoso alaranjado. A reação da síntese está ilustrada na Figura 12.

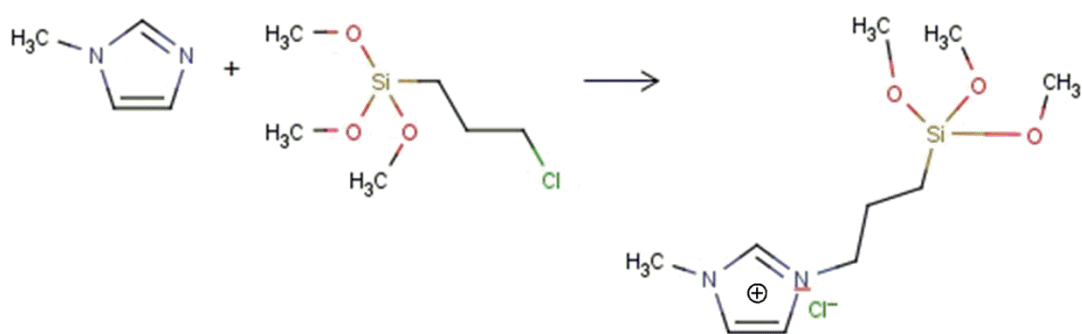


Figura 13: Síntese do LI cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio.

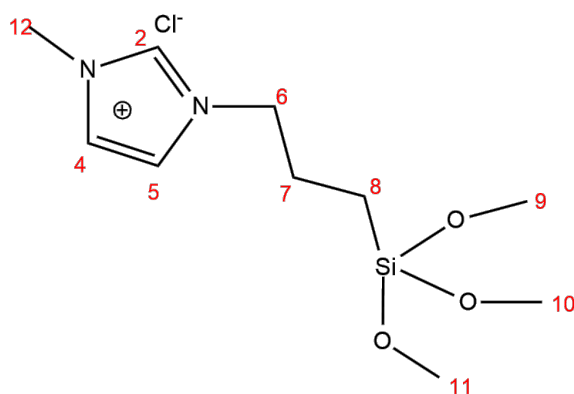


Figura 14: Estrutura do cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio.

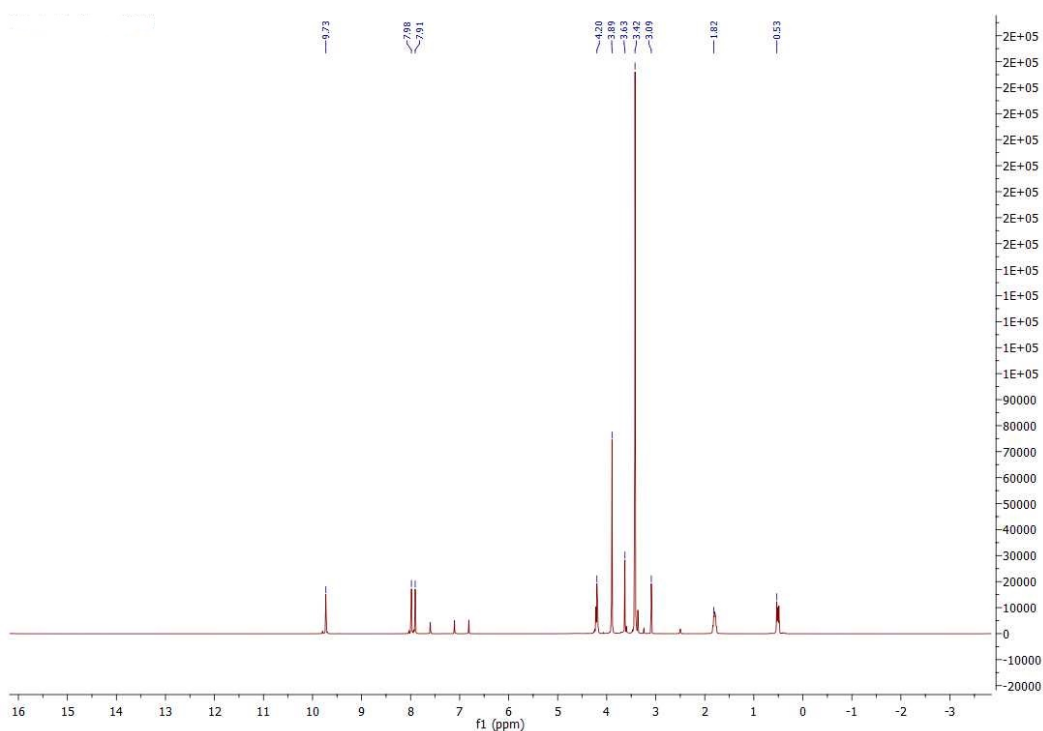


Figura 15: Espetro de RMN-¹H para o LI cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio.

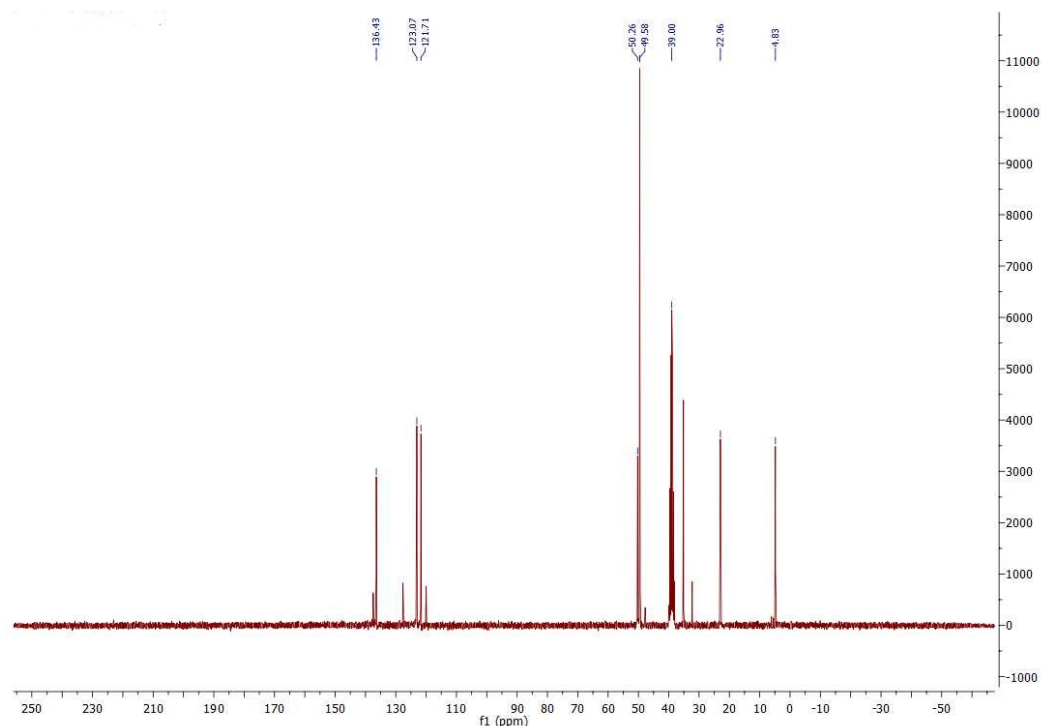


Figura 16: Espectro de RMN-¹³C para o LI cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio.

As atribuições dos sinais de RMN-¹H (δ ppm) são: 9,73 (s 1H, H2), 7,98 (s 1H, H4), 7,91 (s 1H, H5), 4,20 (t 2H, H6), 3,89 (s 3H, H12), 3,42 (s 9H, H9, H10, H11), 1,82 (m 2H, H7) e 0,53 (t 2H, H8), e para o espectro de RMN-¹³C (δ ppm) são: 136 (C2), 123 (C4), 121 (C5), 50 (C6), 49 (C9, C10, C11), 39 (C12), 23 (C7) e 5 (C8), conforme Figura 14. Os espectros de RMN-¹H e RMN-¹³C estão ilustrados nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

6.2.3 Síntese do PCH modificado com LI

Em um balão Schlenk, dissolveu-se 6,0 mmol do LI, Item 4.1.2, em 50 mL de clorofórmio (previamente destilado com P₂O₅) e adicionou-se 1,0 g do suporte sintetizado, Item 6.2.1, que foi previamente seco em estufa a 135 °C. Sob atmosfera de argônio, aqueceu-se a mistura a 65 °C sob refluxo e agitação por 26 h. Resfriou-se até a temperatura ambiente, filtrou-se o sólido com funil Schlenk e lavou-se com 50 mL de clorofórmio e 50 mL de dietiléter (previamente destilado com sódio metálico).

Após, secou-se o sólido à pressão reduzida. O material sintetizado foi denominado ILICS.

Foi realizada uma nova síntese sob as mesmas condições, porém após a agitação por 26 h, deixou-se o sistema em repouso por 48 h, e posterior filtração. Este material sintetizado foi denominado ILICS-3.



6.3 TESTES CATALÍTICOS

As reações de cicloadição foram realizadas em um reator Parr Instrument Company de 50 mL equipado com agitação magnética e controlador de temperatura módulo 4842 (Figura 17). Para cada reação típica utilizou-se 100 mmol de óxido de propileno (Aldrich, 99 %) e, 250 mg de catalisador composto pela argila com líquido iônico $(\text{MeO})_3\text{Spmim.Cl}$ imobilizado. As sínteses foram realizadas sem o auxílio de qualquer solvente adicional.



Figura 17: Imagem do reator Parr Instrument Company.

Em seguida, o reator foi pressurizado com CO_2 (Linde, 98 %) e aquecido até a temperatura de trabalho, sendo mantida a reação durante o tempo estabelecido. A contagem do tempo reacional iniciou-se após a estabilização da temperatura. Finalizado o processo reacional, o reator foi resfriado até temperatura ambiente e despressurizado. A mistura heterogênea resultante foi filtrada para um Schlenk para separação do catalisador. O excesso de óxido de propileno foi retirado sob vácuo a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min. O catalisador coletado em papel filtro foi pesado, seco e

guardado para ensaios de reuso. O carbonato de propileno foi armazenado para posterior análise por cromatografia gasosa.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente serão apresentados os resultados da caracterização dos compostos sintetizados, comparando-os com os da literatura. Após, serão detalhados os resultados dos testes catalíticos.

7.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

Pela análise dos difratogramas de raios X da Figura 18 a), constata-se que a argila sódica, $CSNa^+$, apresenta um espaçamento basal d_{001} de 1,2 nm, o que condiz com o a literatura, já que a espessura das lamelas das MMT é de aproximadamente 0,96 nm e o raio iônico hidratado do sódio é 0,36 nm (ALMEIDA; MARTINS; CARDOSO, 2010; JOHNSON; WERPYP; PINNAVAIA, 1988).

Ao observar o padrão de difração de argila CS20A, percebe-se o aumento no espaçamento basal d_{001} para o valor de 2,8 nm, que indica que moléculas de surfactante estão presentes na região interlamelar. Quando TEOS é adicionado, observa-se que há um pequeno aumento do espaçamento basal d_{001} para 3,0 nm. Após a inserção do agente pilarizante, e a posterior calcinação, observa-se um alargamento da reflexão característica do plano (001) e uma modesta redução do espaçamento basal d_{001} para 2,5 nm. Este alargamento da reflexão indica uma perda parcial da ordem de empilhamento lamelar ao longo do eixo c, evidenciando o fenômeno de deslaminação. Esta perda de ordem também foi observada nos materiais ILICS e ILICS-3, sendo ainda mais pronunciadas na última amostra. Esta deslaminação pode ser atribuída ao processo de imobilização do LI no suporte.

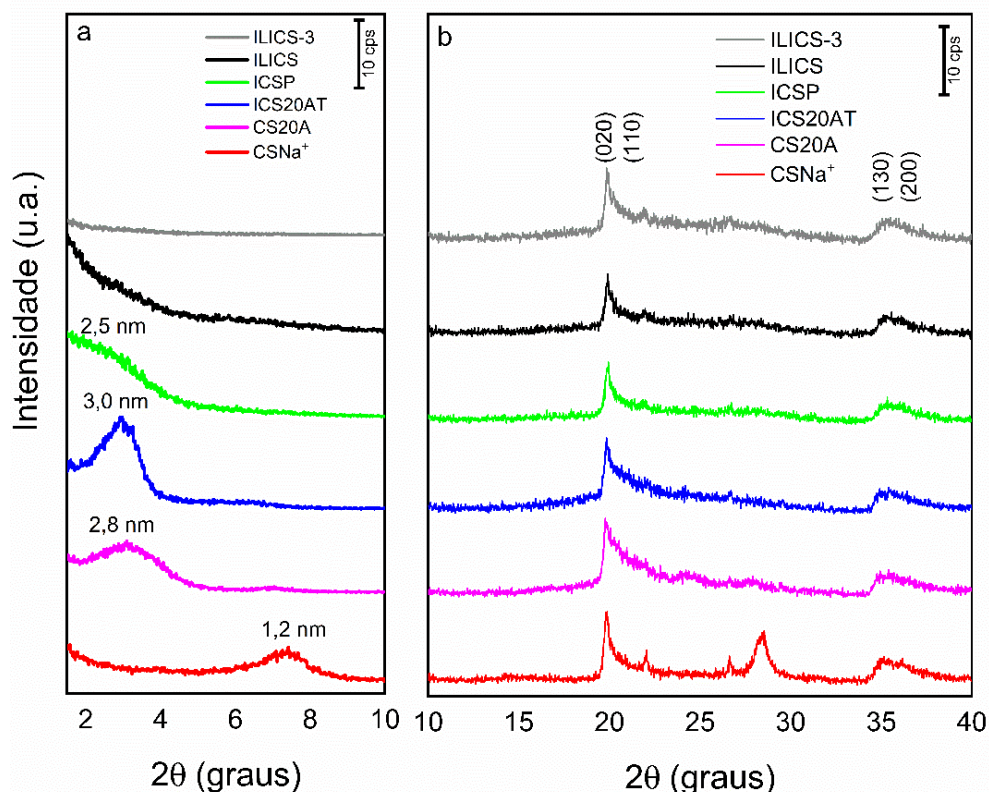


Figura 18: Difratogramas de raios X dos materiais CSNa⁺, CS20A, ICS20AT, ICSP e ILICS a) para baixos ângulos e b) para altos ângulos

A análise dos padrões de difração de raios X para altos ângulos dos materiais demonstra que durante as modificações químicas, as reflexões intralamelares (020), (110), (130) e (200) não são alteradas, indicando que a estrutura cristalina da argila é preservada após as modificações químicas realizadas. Para as amostras ICSP, ILICS e ILICS-3, é também observado um modesto aumento na larga reflexão na região $2\theta = 15 - 30^\circ$ a qual indica a presença de sílica amorfa, proveniente do processo de pilarização.

Por meio da análise das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ é possível observar que essas são classificadas como tipo IV, características de materiais mesoporosos. Possuem histereses do tipo H3, típicas de agregados não rígidos, na forma de fendas ou placas, que por sua vez caracterizam argilas (CECILIA et al., 2018). A Tabela 3 mostra que após a pilarização, os valores de área superficial específica aumentaram consideravelmente ($512 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) quando comparadas com a área superficial específica da argila sódica CSNa⁺ ($45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Quando os V_{TP} são

comparados, observa-se um significativo aumento dos valores, indicando a maior acessibilidade do material após a pilarização. Após a inserção dos grupos orgânicos (amostra ILICS-3), observa-se uma diminuição na área superficial específica para $47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a qual comprova que o líquido iônico pode estar imobilizado nos poros dos materiais.

Tabela 3: Resultados para adsorção de N_2 para as amostras CSNa^+ , ICSP e ILICS-3.

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	S_{EXT} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{TP} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
CSNa^+	45	28	0	0,084
ICSP	512	581	0	0,470
ILICS-3	47	56	0	0,157

S_{BET} : Área específica calculada pelo método BET

S_{EXT} : Área externa

V_{micro} : Volume de microporos

V_{TP} : Volume total de poros

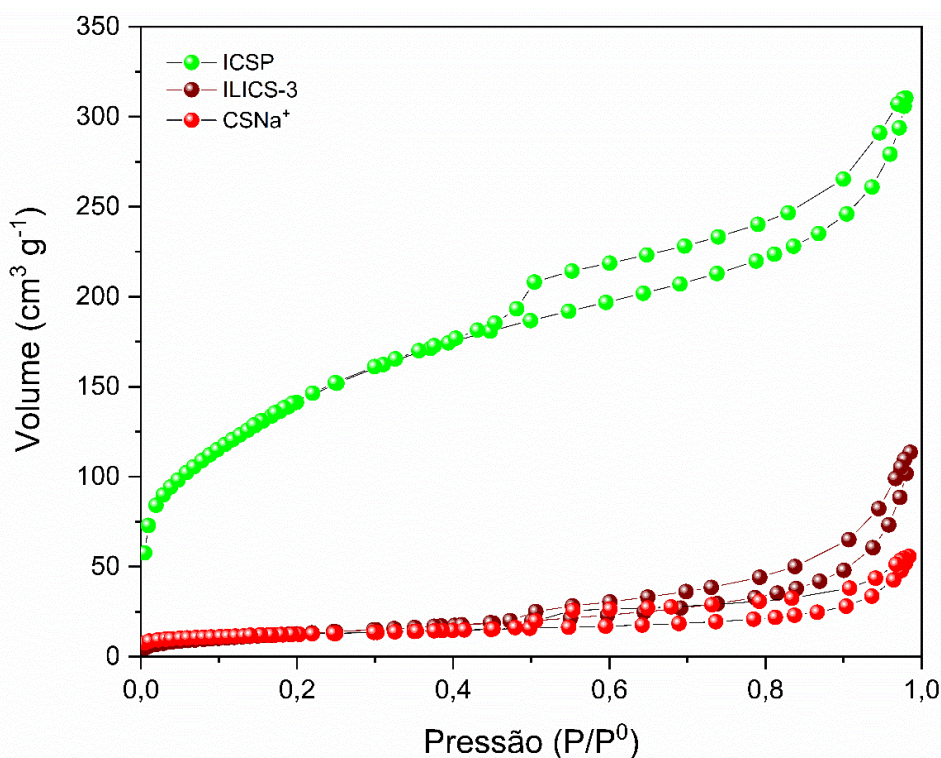


Figura 19: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos materiais CSNa^+ , ICSP e ILICS-3.

As análises de FAAS foram realizadas a fim de determinar a razão Si/Al dos materiais ICSP, CS20A e CSNa⁺. A Tabela 5 traz os valores de Si e Al nos materiais analisados.

Tabela 4: Resultados da análise de FAAS para os materiais ICSP, CS20A e CSNa⁺.

Material	Si (g g ⁻¹) %	Al (g g ⁻¹) %	Razão Si/Al
ICSP	25,9	5,90	4,23
CS20A	18,7	7,28	2,48
CSNa ⁺	25,3	11,36	2,15

O aumento da relação Si/Al no material ICSP, em relação a argila CS20A, está condizente com o valor quantificado pela análise. Pode-se confirmar que a adição de TEOS na argila CS20A aumentou a quantidade de silício no material ICSP.

A Figura 20 mostra as análises de microscopia eletrônica de varredura dos materiais CSNa⁺ (imagens a e b) e ICSP (imagens c e d). Observa-se de forma geral que as partículas dos materiais possuem uma morfologia lamelar na forma de placas, característica de argilas. Quando as imagens a e c são comparadas, observa-se uma diminuição no tamanho das partículas. A argila CSNa⁺ possui um aglomerado de partículas empilhadas de tamanho aproximado de 45 µm, enquanto que o material ICSP possui partículas menores variando de 15 a 2 µm. Esta diminuição do tamanho de partículas é indício dos fenômenos de pilarização e deslaminção (CECILIA et al., 2018). Os *insets* nas imagens b e d comprovam que após a pilarização, um aumento na distribuição aleatória destas partículas, na forma de castelo de cartas, é observado, o qual está associado ao fenômeno de deslaminção.

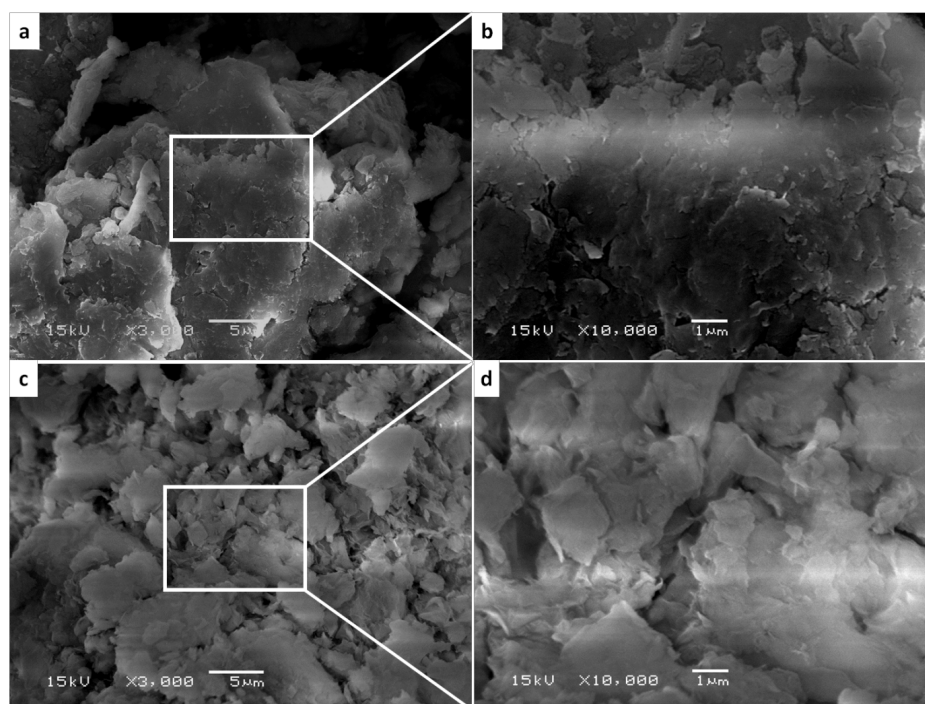


Figura 20: Imagens da microscopia eletrônica de varredura para CSNa⁺ (a e b) e ICSP (c e d).

Os materiais ILICS e ILICS-3 foram analisados por meio da análise de CHN com o objetivo de encontrar as porcentagens mássicas dos elementos, e com isso, determinar as quantidades de líquido iônico que ficaram imobilizadas nos suportes. Esta mesma análise também foi realizada com o material ICSP a fim de verificar-se a inexistência de nitrogênio neste, podendo-se então confirmar que todo o nitrogênio presente nos materiais ILICS e ILICS-3 seria advindo do líquido iônico sililado.

Tabela 5: Resultado da análise elementar (CHN) para materiais ICSP, ILICS e ILICS-3.

Material	Elemento	%
ICSP	C	0,225
	H	1,18
	N	0,09
ILICS	C	5,76
	H	1,39
	N	1,86
ILICS-3	C	7,925
	H	2,04
	N	2,465

Pela análise elementar de N, é possível verificar que após o processo de imobilização de LI no material ICSP, têm-se 1,86% de nitrogênio, que corresponde a 12,4% do LI presente no material ILICS, indicando que 11,0% do LI adicionado foi incorporado neste. Para o material ILICS-3, têm-se 2,46% de nitrogênio, que corresponde a 16,5% de LI presente no material, indicando que 14,7% do LI foi imobilizado.

Foram realizadas análises térmicas dos materiais ICSP, ILICS e ILICS-3 a fim de verificar a estabilidade do LI após suas imobilizações. A Figura 21 mostra a análise termogravimétrica (imagem a) e a sua derivada (imagem b) dos materiais ICSP, ILICS e ILICS-3. De uma forma geral, foram observadas perdas de massa totais de 14, 21 e 23% para as amostras ICSP, ILICS e ILICS-3, respectivamente. Observa-se que as três amostras apresentam um mesmo evento de perda de massa, que se inicia em 30 °C e termina em 150 °C, com máximos em 63, 54 e 49 °C para ICSP, ILICS e ILICS-3, respectivamente. Este evento é atribuído à perda de água adsorvida na superfície dos materiais. Observa-se também que a perda de massa de 3 e 2 % para as amostras ILICS e ILICS-3 são menores que a perda de massa da amostra ICSP, com 5%. Isto pode ser atribuído ao preenchimento do poro com os grupos orgânicos imobilizados, bem como o aumento da hidrofobicidade nos materiais ILICS e ILICS-3.

Para as amostras ILICS e ILICS-3, observam-se eventos de perda de massa próximos, correspondentes à decomposição do LI. Para ILICS, os máximos estão em 307 e 430 °C, e correspondem a uma perda de massa de 10 e 13%, respectivamente. Para ILICS-3, os máximos estão em 296 e 410 °C, e correspondem a uma perda de massa de 9 e 14%, respectivamente.

Observa-se também um evento de perda de massa que se inicia em 570 e termina em 735 °C e está presente nas três amostras. Os máximos para as amostras ICSP, ILICS e ILICS-3 são registrados em 663, 661 e 653 °C, representando uma perda de massa de 13, 19 e 21%, respectivamente. Este evento de perda de massa refere-se à desidroxilação dos grupos silanóis.

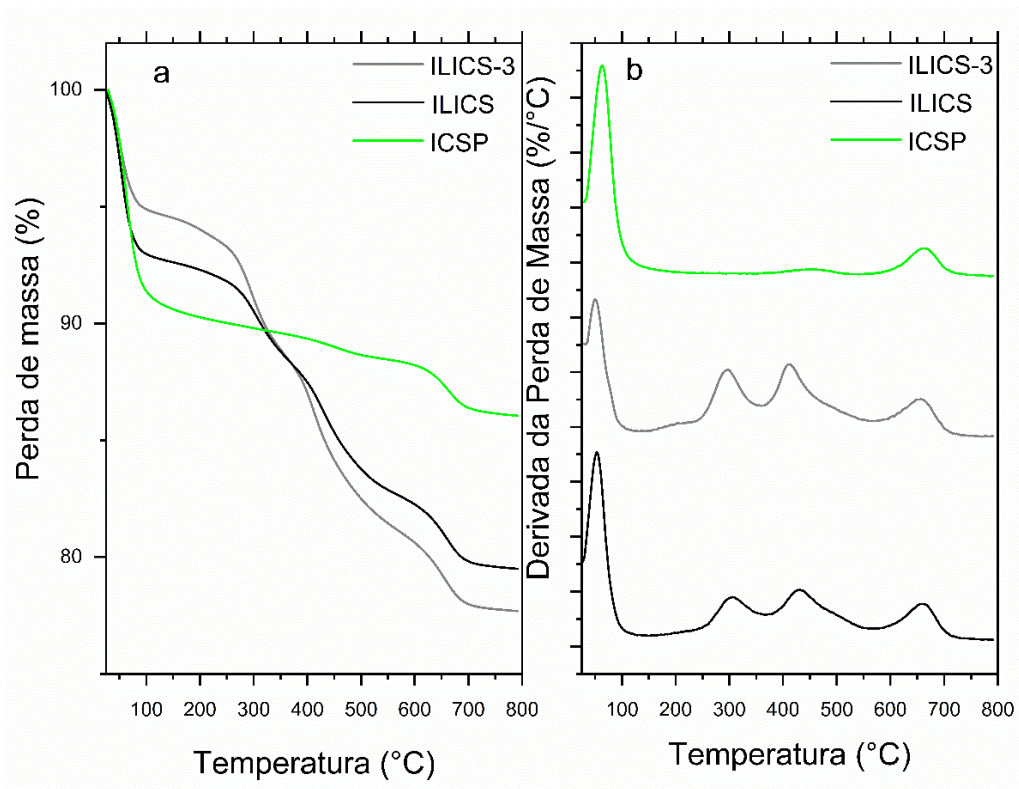


Figura 21: Análise termogravimétrica (a) e sua derivada (b) dos materiais ICSP, ILICS e ILICS-3.

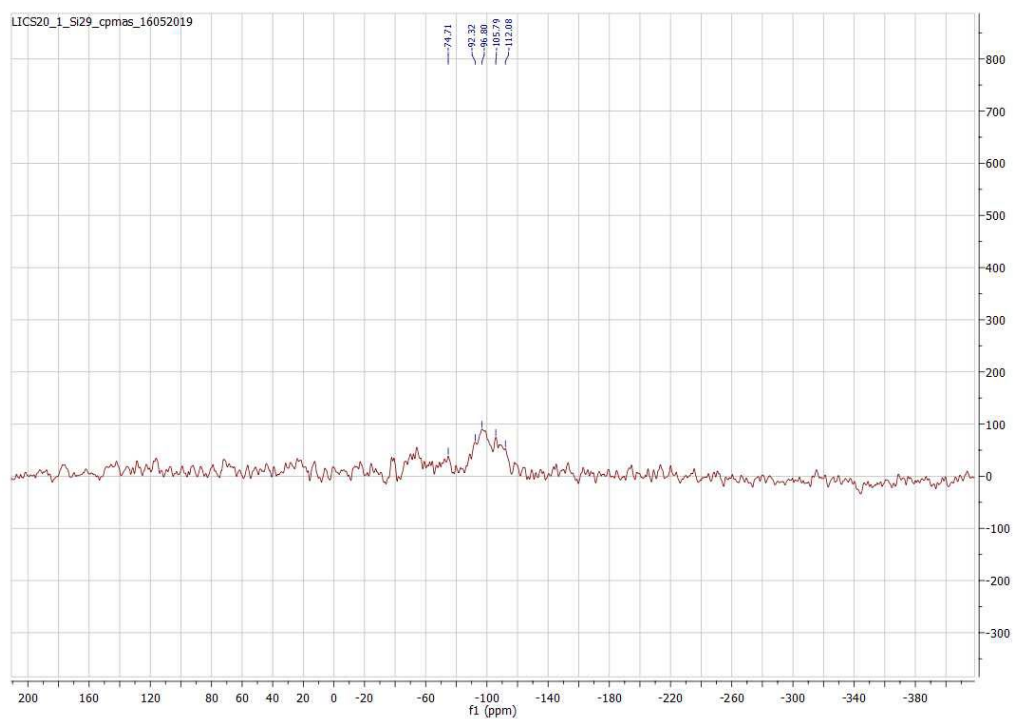


Figura 22: Espectro de RMN-²⁹Si-CP/MAS para ILICS.

A Figura 22 mostra dois sinais entre 92 e 96 ppm atribuídos ao centro de Si ligado via pontes de oxigênio a outros três sítios de Si, $\text{Si}(\text{OMg,Al})(\text{OSi})_3$ reticulados na camada tetraédrica da argila. O sinal em 74 ppm é atribuído ao núcleo de silício tetraédrico conectado *via* pontes de oxigênio a outros dois centros de Si, $\text{Si}(\text{OMg,Al})(\text{OSi})_2\text{OH}$, oriundos de grupos silanóis. Após a formação dos pilares de sílica interlamelares para formar os PCHs, dois sinais são observados: em 105 ppm, atribuído aos grupos silanóis $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ localizados nas paredes dos pilares de sílica, enquanto e, em 112 ppm atribuído a espécies de siloxano $(\text{SiO})_4\text{Si}$ (CECILIA et al., 2018).

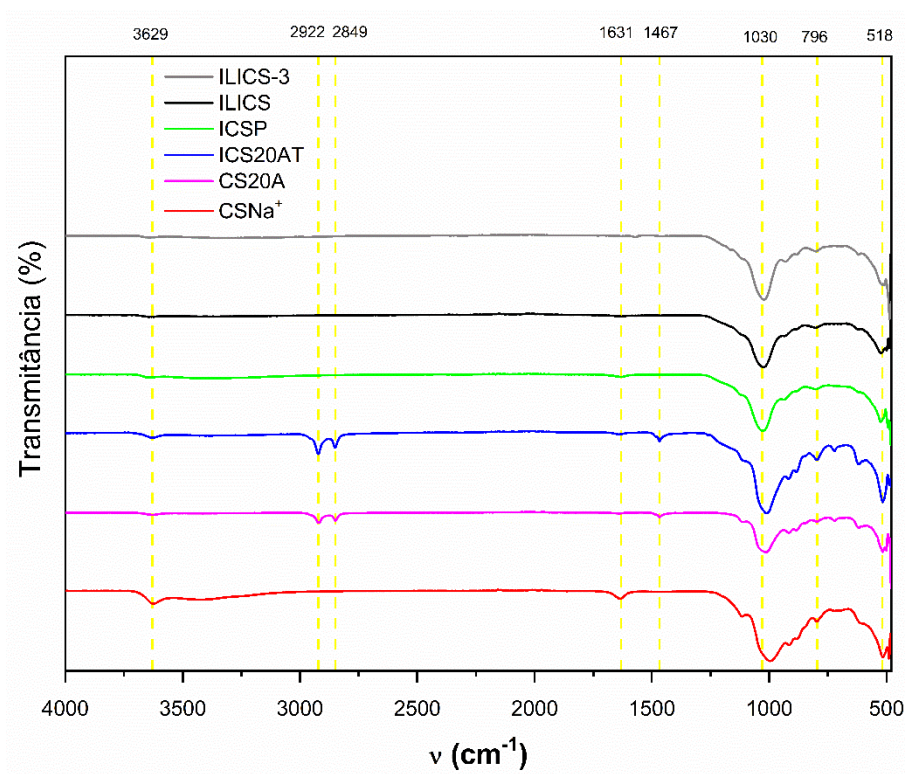


Figura 23: Espectros de IV das amostras CSNa^+ , CS20A , ICS20AT , ICSP , ILICS e ILICS-3 .

A banda em 3629 cm^{-1} é observada com maior intensidade na argila CSNa^+ e em ICS20AT referente às vibrações características do estiramento da ligação Si-O-H , desaparecendo nos materiais a medida que foram modificados posteriormente. Em torno de 3400 cm^{-1} é observada uma banda característica de ligações O-H de moléculas de água adsorvidas na argila CSNa^+ e em 1631 cm^{-1} também há uma flexão de vibração de moléculas de água (GÂREA et al., 2015).

As bandas do estiramento da ligação C–H dos sais quaternários de amônio ocorrem em 2922 e 2849 cm^{-1} . O espectro de IV do material CS20A, apresenta duas bandas próximas, em 1467 e 1484 cm^{-1} que podem ser atribuídas a cadeia alquílica presente na parte hidrofóbica do surfactante, referentes ao estiramento δ_{as} (C–H) de ambos grupos CH_3 e CH_2 . Estes mesmo sinais também são observados no material ICS20AT (KOZAK; DOMKA, 2004).

A banda mais intensa do espectro de IV para todas as amostras está em 1030 cm^{-1} que indica a presença de uma rede tridimensional de sílica. A banda situada em 796 cm^{-1} se mantém presente em todas as amostras, podendo ser atribuída ao estiramento simétrico de Si–O–Si ou Si–O–Al. Outra banda que está presente em todos espectros de IV das amostras é em 518 cm^{-1} referente à vibração da ligação Al–O. (GÂREA et al., 2015).

7.2 REAÇÕES DE CONVERSÃO DE CO_2

Os testes catalíticos foram realizados em uma condição comumente empregada na literatura (BOBBINK; DYSON, 2016): temperatura de 110 °C, pressão inicial de CO_2 de 30 bar (3 MPa) e tempo de 6 h. Os primeiros ensaios foram realizados com o líquido iônico e a argila ICSP, ambos puros e, posteriormente, com os catalisadores heterogêneos, ILICS e ILICS-3. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados das reações de cicloadição com CO₂.

Entrada	Catalisador	% Cat ¹	% Co-c ² ZnBr ₂	Tem ³ (°C)	P _{CO₂} ⁴ (bar)	t ⁵ (h)	% Ren ⁶	% Sel ⁷	TON	TOF/h ⁻¹
1	(MeO) ₃ SipmimCl	0,165		110	30	6	29	73	174	29
2	ICSP	0,165		110	30	6	0	0	0	0
3	ILICS	0,165		110	30	6	14	60	141	23
4	ILICS + ZnBr ₂	0,165	0,04	110	30	6	9	24	54	9
5	ILICS	0,165		105	30	6	0	0	0	0
6	ILICS-3	0,165		110	30	6	8	33	47	8
7	ILICS-3	0,220		110	30	6	8	58	36	6

1- Catalisador (% mássica);

2- Co-catalisador (% mássica);

3- Temperatura;

4-Pressão inicial de CO₂;

5- Tempo de reação;

6-Rendimento;

7-Seletividade.

A entrada 1, com LI puro, obteve o melhor desempenho, com um rendimento de 29% e seletividade de 73%. Na entrada 2, foi realizado um teste em branco, a fim de verificar se o suporte possui propriedade catalíticas. O PCH sozinho não demonstrou ser reativo para a reação de cicloadição de CO₂. A entrada 3, com o catalisador heterogeneizado, ILICS apresentou rendimento de 14% e seletividade de 60%, com apenas 12,4% de LI imobilizado.

Também foi testada a introdução de um co-catalisador, ácido de Lewis, brometo de zinco, ZnBr₂, na quantidade de 25% em relação ao catalisador. Deste modo, o rendimento diminuiu para 9% quando comparado a entrada 3, onde não foi utilizado co-catalisador. Os parâmetros de seletividade, TON e TOF/h⁻¹ também diminuíram quando comparados com a entrada 3, sem co-catalisador. A utilização do co-catalisador não incrementou a formação de carbonatos cíclicos para justificar seu uso.

Na entrada 5, houve problema em atingir a temperatura reacional de 110 °C, uma diferença de 5 °C fez com que não houvesse rendimento, pois a pressão final de CO₂, que normalmente ultrapassa os 50 bar, não chegou a 40 bar nesta temperatura, causando prejuízo reacional.

As entradas 6 e 7, foram testadas com o catalisador ILICS-3, com 16,5% de LI imobilizado. Os rendimentos foram semelhantes, porém a seletividade foi melhor na

entrada 7, 58%, onde se usou 0,220% de catalisador, do que na entrada 6, que foi utilizado 0,165 % de catalisador como nas anteriores.

Comparando-se a utilização dos catalisadores ILICS e ILICS-3 nas entradas 3 e 6, onde estão com a mesma quantidade e condições reacionais, nota-se uma diminuição da seletividade do ILICS-3, 33%, em relação ao ILICS, 60%. Esta diminuição provavelmente foi causada pelo fenômeno de deslaminção que foi mais pronunciado no ILICS-3.

Para verificar a possibilidade de reuso do catalisador foram feitos testes de reciclo, conforme a Figura 24.

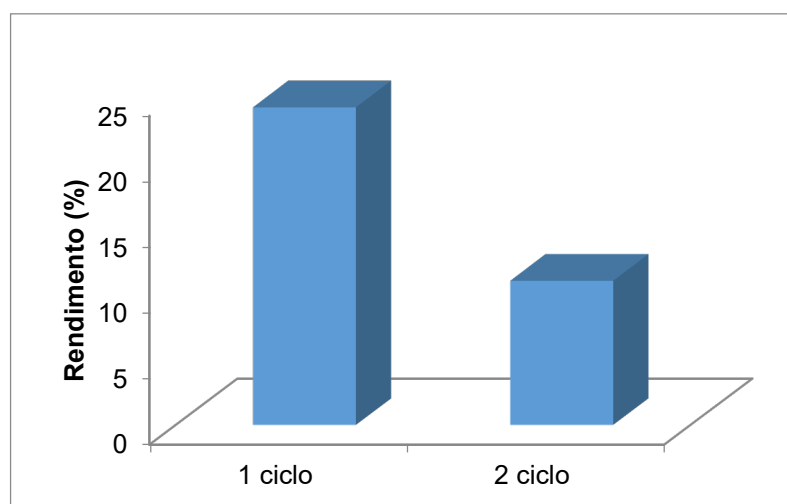


Figura 24: Testes de reciclos.

No primeiro ciclo o rendimento foi de 24% e no segundo ciclo, caiu pela metade, apenas 11%, desta forma não se seguiu com mais ciclos, devido à queda na atividade catalítica.

8. RELAÇÃO DE CUSTOS

A relação de custos descrita a seguir levou em conta as cotações dos reagentes, vidrarias e instrumentos necessários para a síntese dos materiais, e os valores das análises realizadas para as caracterizações e quantificações dos mesmos. A Tabela 7 descreve os reagentes líquidos, sólidos e gasosos e seus valores comerciais.

Tabela 7: Relação de reagentes utilizados e seus preços unitários.

Reagente	Fórmula	Pureza (%)	Unidade	Preço (R\$)
Clorofórmio	CHCl ₃	99,8	1 L	74,00
Álcool etílico	C ₂ H ₅ OH	95	1 L	130,00
TEOS	Si(OC ₂ H ₅) ₄	98	1 L	575,00
CS20A	-	-	1 kg	574,00
3-cloropropiltrimetoxísilano	C ₆ H ₁₅ ClO ₃ Si	97	1 L	1.434,00
1-metilimidazólio	CH ₃ C ₃ H ₃ N ₂	99	1 L	1.738,00
Éter dietílico	C ₄ H ₁₀ O	99,5	1 L	154,00
Óxido de propileno	C ₃ H ₆ O	98	1 L	431,00
Dióxido de carbono	CO ₂	99,9	100 m ³	100,00
Argônio	Ar	99,9999	100 m ³	110,00
Brometo de Zinco	ZnBr ₂	99	500 g	1.381,00
Pentóxido de fósforo	P ₂ O ₅	98	500 g	561,00
Sódio	Na	99,8	500 g	535,00
Acetofenona	C ₈ H ₈ O	99	250 mL	337,00
Clorofórmio deuterado	CDCl ₃	100	50 mL	606,00
Carbonato de propileno	C ₄ H ₆ O ₃	99	1 L	178,00

A Tabela 8 indica os valores dos reagentes em mililitros, gramas e metros cúbicos. Levando-se em conta a quantidade de cada reagente utilizado, calculou-se os gastos individuais com estes.

Tabela 8: Quantidade de reagente utilizada e valor.

Reagente	Unidade	Preço por unidade (R\$)	Quantidade utilizada	Valor (R\$)
Clorofórmio	mL	0,074	100	7,40
Álcool etílico	mL	0,130	50	6,50
TEOS	mL	0,575	50	28,75
CS20A	g	0,574	5	2,87
3-cloropropiltrimetoxísilano	mL	1,434	15,9	22,80
1-metilimidazólio	mL	1,738	6,3	10,95
Éter dietílico	mL	0,154	100	15,40
Óxido de propileno	mL	0,431	70	30,17
Dióxido de carbono	0,2 m ³	20,000	0,2	20,00
Argônio	0,2 m ³	20,000	0,2	20,00
Brometo de Zinco	g	2,762	1	2,76
Pentóxido de fósforo	g	1,122	50	56,10
Sódio	g	1,070	2	2,14
Acetofenona	mL	1,348	1	1,35
Clorofórmio deuterado	mL	12,120	2	24,24
Carbonato de propileno	mL	0,178	2	0,36
	Total			251,79

A Tabela 9 possui a relação das vidarias e materiais utilizados para todos os processos deste trabalho.

Tabela 9: Relação de vidrarias, materiais e equipamentos utilizados e seus preços.

Vidraria, materiais e equipamentos	Preço unitário (R\$)	Quantidade	Preço (R\$)
Schlenck 250 mL	75,00	3	225,00
Béquer 50 mL	6,00	2	12,00
Funil de büchner médio	60,00	1	60,00
Barra magnética	10,00	3	30,00
Chapa de aquecimento com agitação magnética	1.500,00	1	1.500,00
Condensador grande	85,00	1	85,00
Caixa de filtro de papel	25,00	1	25,00
Cápsula de porcelana	98,00	1	98,00
Balão de fundo redondo com 1 entrada	60,00	1	60,00
Eppendorf 1000 unidades	60,00	1	60,00
Tubos de RMN	60,00	2	120,00
Linha vácuo/Ar (4 entradas)	1.500,00	1	1.500,00
Reator	6.000,00	1	6.000,00
Mufla	4.200,00	1	4.200,00
Bomba de vácuo	3.000,00	1	3.000,00
Total			16.975,00

Considerando que um laboratório não possui os instrumentos de análises qualitativas e quantitativas utilizados neste trabalho, a Tabela 10 possui a relação das análises realizadas e seus preços, levando-se em consideração o número de amostras analisadas neste trabalho.

Tabela 10: Relação das análises realizadas e seus preços.

Análise	Preço por amostra (R\$)	Quantidade de amostras	Preço (R\$)
CHN	120,00	3	360,00
FAAS	225,00	3	675,00
FTIR	75,00	6	450,00
MEV	140,00	2	280,00
DRX	70,00	6	420,00
CG	20,00	7	140,00
RMN- ¹ H	120,00	1	120,00
RMN- ¹³ C ^[1]	120,00/h	1	2.880,00
RMN- ²⁹ Si ^[2]	120,00/h	2	4.320,00
Adsorção e Dessorção de N ₂	300,00	3	900,00
TGA	75,00	3	225,00
Total			10.700,00

[1]- Para a análise de RMN-¹³C, o valor é cobrado por hora de análise. Necessitou-se de 24h para realizar esta análise, totalizando o valor de R\$ 2.880,00.

[2]- Para a análise de RMN-²⁹Si, o valor é cobrado por hora de análise. Necessitou-se de 36h para realizar esta análise, totalizando o valor de R\$ 4.320,00.

Por meio da relação de custos dos materiais e análises, sem levar em conta gastos com energia e mão-de-obra, chega-se cifra de R\$ 27.976,29 para o desenvolvimento dos materiais estudados. Este valor é relativo ao custo para que um laboratório produza carbonato de propileno, com todas as vidrarias e equipamentos descritos e realizando todas as análises listadas em um terceiro.

Cabe ressaltar que esta análise de custos não tem metodologia especificada para sua realização.

Em escala industrial, os valores referentes aos reagentes seriam, pelo menos, 30% menores do que os elencados na Tabela 7, onde constam os preços de mercado. Os fornecedores de reagentes em grandes volumes possuem preços menores para compradores que adquirem grandes quantidades, como no caso de uma indústria, que possui compras programadas em grande escala.

Tomando-se o melhor resultado para o processo de obtenção de carbonato de propileno, observado na entrada 3 da Tabela 6, no qual utilizou-se o catalisador ILICS. Considerando-se seu custo de produção em escala laboratorial, e considerando apenas as análises realizadas para este material, chega-se ao valor de R\$ 27.375,00 para sua produção.

Ao utilizar 250 mg do catalisador ILICS converteu-se 1,426 g de carbonato de propileno. Considerando que o catalisador converta proporcionalmente, para se converter 1 kg de carbonato de propileno necessitará de 175,316 g de catalisador. Logo, o custo de conversão de 1 kg de CO₂ e epóxido a carbonato de propileno será de R\$ 32.757,00.

9. CONCLUSÃO

Os estudos demonstram que é possível sintetizar um PCH a partir de uma argila montmorillonita já expandida (CS20A).

Por meio dos métodos de caracterização é possível afirmar que o líquido iônico sililado, cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio, foi sintetizado com sucesso. O LI sililado foi imobilizado no PCH, desenvolvendo-se assim, novos materiais. Esses foram caracterizados por RMN, CHN, Adsorção/Dessorção de N₂, FTIR, FAAS, DRX, MEV e TGA.

Os novos materiais foram testados como sistemas catalíticos mostrando-se ativos nas reações de cicloadição com CO₂. Quando comparado com o sistema homogêneo (líquido iônico puro), o sistema heterogêneo apresentou menores rendimentos e uma seletividade semelhante.

Sendo assim, o desenvolvimento de materiais contendo líquido iônico imobilizado em PCHs mostrou-se uma tecnologia promissora como sistemas catalíticos visando a mitigação de CO₂ dentro das necessidades da indústria química.

10. REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, K. A.; MARTINS, L.; CARDOSO, D. Preparation and properties of faujasite zeolites containing ammonium cations. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1077–1081, 2010.
- AUERBACH, M.; CARRADO, A.; DUTTA, K. Introduction: Clay Structure, Surface Acidity, and Catalysis. In: **Handbook of Layered**. 1. ed. New York: Marcel Dekker, 2004a.
- AUERBACH, M.; CARRADO, A.; DUTTA, K. Pillared Clays and Porous Clay Heterostructures. In: **Handbook of Layered**. 1. ed. New York: Marcel Dekker, 2004b.
- BENJELLOUN, M.; COOL, P.; LINSSEN, T.; VANSANT, E. Acidic porous clay heterostructures: Study of their cation exchange capacity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 49, n. 1–3, p. 83–94, 2001.
- BOBBINK, F. D.; DYSON, P. J. Synthesis of carbonates and related compounds incorporating CO₂ using ionic liquid-type catalysts: State-of-the-art and beyond. **Journal of Catalysis**, v. 343, p. 52–61, 2016.
- BÜTTNER, H.; KORNELIA, L.; SPANNENBERG, A.; WERNER, T. Bifunctional one-component catalysts for the addition of carbon dioxide to epoxides. **ChemCatChem**, v. 7, n. 3, p. 459–467, 2015.
- CECILIA, J. A.; GARCÍA-SANCHO, C.; VILARRASA-GARCÍA, E.; JIMÉNEZ-JIMÉNEZ, J.; RODRIGUEZ-CASTELLÓN, E. Synthesis, Characterization, Uses and Applications of Porous Clays Heterostructures: A Review. **Chemical Record**, v. 18, n. 7, p. 1085–1104, 2018.
- CECILIA, J. A.; GARCÍA-SANCHO, C.; FRANCO, F. Montmorillonite based porous clay heterostructures: Influence of Zr in the structure and acidic properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 176, p. 95–102, 2013.
- CHMIELARZ, L.; GIL, B.; KUSTROWSKI, P.; PIWOWARSKA, Z.; DUDEK, B.; MICHALIK, M. Montmorillonite-based porous clay heterostructures (PCHs) intercalated with silica-titania pillars-synthesis and characterization. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 5, p. 1094–1104, 2009.
- COKOJA, M.; WILHELM, M.; ANTHOFER, M.; HERMANN WOLFGANG, A.; KÜHN FRITZ, E. Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and Carbon Dioxide by Using Organocatalysts. **ChemSusChem**, v. 8, n. 15, p. 2436–2454, 2015.
- COMEX STAT. **Comex Stat**. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>>. Acesso em: 1 jun. 2019.
- COOL, P.; AHENACH, J.; COLLART, O.; VANSANT, E. Al-modified porous clay heterostructures with combined micro- and. **Studies In Surface Science And Catalysis**, v. 127, p. 409–416, 2000.
- CORRIU, R. Organosilicon chemistry and nanoscience. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 686, n. 1–2, p. 32–41, 2003.
- CYCLICCO₂R. **CyclicCO₂R**. Disponível em:

- <<https://cordis.europa.eu/project/rcn/106539/factsheet/en>>. Acesso em: 1 jun. 2019.
- DOS SANTOS, T. C.; RONCONI, C. M. Captura de CO₂ em materiais híbridos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 112–130, 2014.
- DUPONT, J. From molten salts to ionic liquids: A “nano” journey. **Accounts of Chemical Research**, v. 44, n. 11, p. 1223–1231, 2011.
- DUPONT, J.; DE SOUZA, R. F.; SUAREZ, P. A. Z. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3667–3692, 2002.
- DUPONT, J.; SCHOLTEN, J. D. On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 5, p. 1780–1804, 2010.
- GALARNEAU, A.; BARODAWALLA, A.; PINNAVALA, J. **Porous clay heterostructures formed by gallery-templated synthesis** *Nature*, 1995.
- GAREA, S. A.; MIHAI, A. I.; VASILE, E.; NISTOR, C.; SÂRBU, A.; MILTRAN, R. Synthesis of new porous clay heterostructures: The influence of co-surfactant type. **Materials Chemistry and Physics**, v. 179, p. 17–26, 2016.
- GÂREA, S. A.; MIHAI, A. I.; GHEBAUR, A.; NISTOR, C.; SÂRBU, A. Porous clay heterostructures: A new inorganic host for 5-fluorouracil encapsulation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 491, n. 1–2, p. 299–309, 2015.
- GOMES, C. F. **Argilas: O que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.
- GUERRA, D. L.; LEMOS, V.P.; ANGÉLICA, R. S.; AIROLDI, C. Influência da razão Al / argila no processo de pilarização de esmectita (Influence of the Al / clay ratio on the pillaring process of smectite). **Cerâmica**, v. 52, p. 200–206, 2006.
- INPI. **Instituto Nacional da Propriedade Industrial**. Disponível em: <<http://www.inpi.gov.br/>>. Acesso em: 9 jul. 2019.
- JACKSON, R. B.; LE QUÉRÉ, C.; ANDREW, R. M.; CANADELL, J. G.; PETERS, G. P.; ROY, J.; WU, L. Warning signs for stabilizing global CO₂ emissions. **Environmental Research Letters**, v. 12, n. 11, p. 110202, 2017.
- JOHNSON, I. D.; WERPY, T. A.; PINNAVAIA, T. J. Tubular silicate-layered silicate intercalation compounds: a new family of pillared clays. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 25, p. 8545–8547, 1988.
- KAWANAMI, H.; SASAKI, A.; MATSUI, K.; IKUSHIMA, Y. A rapid and effective synthesis of propylene carbonate using a supercritical CO₂-ionic liquid system. **Chemical Communications**, v. 3, n. 7, p. 896–897, 2003.
- KAWANAMI, H.; IKUSHIMA, Y. Chemical fixation of carbon dioxide to styrene carbonate under supercritical conditions with DMF in the absence of any additional catalyts. **Chemical Communications**, n. 21, p. 2089–2090, 2000.
- KETZER, J. M. M.; MACHADO XAVIER, C.; ROCKETT CAMBOIM, G.; IGLESIAS SEBASTIAN, R. **Atlas brasileiro de captura e armazenamento geológico de CO₂**. 1. ed. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2016.
- KIM, H. S.; KIM, J. J.; KIM, H.; JANG, H. G. Imidazolium zinc tetrahalide-catalyzed

coupling reaction of CO₂ and ethylene oxide or propylene oxide. **Journal of Catalysis**, v. 220, n. 1, p. 44–46, 2003.

KIM, Y.; WHITE, J. L. Formation of polymer nanocomposites with various organoclays. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, n. 5, p. 1888–1896, 2005.

KOOLI, F.; HIAN, P. C.; WEIRONG, Q.; ALSHAHATEET, S. F.; CHEN, F. Effect of the acid-activated clays on the properties of porous clay heterostructures. **Journal of Porous Materials**, v. 13, n. 3, p. 319–324, 2006.

KOOLI, F. Porous clay heterostructures (PCHs) from Al₁₃-intercalated and Al₁₃-pillared montmorillonites: Properties and heptane hydro-isomerization catalytic activity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 184, p. 184–192, 2014.

KOZAK, M.; DOMKA, L. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2–3, p. 441–445, 2004.

LEE, S. G. Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications. **Chemical Communications**, n. 10, p. 1049–1063, 2006.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas - Uma introdução. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 104–109, 1999.

MARKET AND MARKETS. **Markets and Markets**. Disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/polypropylene-market-64103589.html?gclid=Cj0KCQjw9pDpBRCKARIsAOzRzItl6NK8fckSwKpF1JWSFlmFjSnGzR1HBlvnO0WWr1il7v_Uld2cUWYaAicTEALw_wcB>. Acesso em: 9 jul. 2019.

MEYLAN, F. D.; MOREAU, V.; ERKMAN, S. CO₂ utilization in the perspective of industrial ecology, an overview. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 12, p. 101–108, 2015.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, n. 3, p. 170–223, 2009.

NANDE, S. S.; GARNAIK, B. Organo-clay hybrid hydrophobic spherical styrene divinylbenzene crosslink beads for high-performance carbon dioxide capture. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 20, p. 12326–12335, 2017.

NOAA. **National Organic & Atmospheric Administration. Trends in Atmospheric carbon Dioxide**. Disponível em: <<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>>. Acesso em: 3 fev. 2019.

NORTH, M.; PASQUALE, R.; YOUNG, C. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. **Green Chemistry**, v. 12, n. 9, p. 1514–1539, 2010.

NOVOMER. **Novomer**. Disponível em: <<https://www.novomer.com/novomer-catalytic-process-using-waste-co2-and-shale-gas-targets-20-billion-market-and-110-carbon>>. Acesso em: 1 jun. 2019.

OLAJIRE, A. A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications e A review. **Journal of Energy**, v. 35, p. 2610–2628, 2010.

ONISHCHENKO, M. I.; TYABIKOV, I.A.; KNYAZEVA, E.E.; CHERNYSHEV, V. V.; YATSENKO, A. V.; ROMANOVSKY, B. V. Modification of MCM-41 and SBA-15 mesoporous silicas by imidazolium ionic liquids. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 87, n. 1, p. 108–113, 2013.

PEDOT, C. **Oligomerização do eteno usando complexos Ni-diimina imobilizados em peneiras moleculares**. UFRGS, 2011.

PENG, J.; DENG, Y. Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids. **New Journal of Chemistry**, v. 25, n. 4, p. 639–641, 2001.

PÉREZ-FORTES, M.; BOCIN-DUMITRIU, A.; TZIMAS, E. CO₂ utilization pathways: Techno-economic assessment and market opportunities. **Energy Procedia**, v. 63, n. i, p. 7968–7975, 2014.

PESCARMONA, P. P.; TAHERIMEHR, M. Challenges in the catalytic synthesis of cyclic and polymeric carbonates from epoxides and CO₂. **Catalysis Science and Technology**, v. 2, n. 11, p. 2169–2187, 2012.

PLASTICS INSIGHT. **Plastics Insight**. Disponível em: <<https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polypropylene/>>. Acesso em: 1 jun. 2019.

PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 1, p. 123–150, 2008.

PSARRAS, P. et al. Carbon Capture and Utilization in the Industrial Sector. **Environmental Science & Technology**, p. acs.est.7b01723, 2017.

SAKAKURA, T.; KOHNO, K. The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide. **Chemical Communications**, n. 11, p. 1312–1330, 2009.

SCHOONHEYDT, R. A.; JACOBS, K. Y. Chapter 7 - Clays: From two to three dimensions. **Introduction to Zeolite Science and Practice**, v. 137, p. 299–343, 2001.

SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C. Porous heterostructured clays - recent advances and challenges - revisão. **Cerâmica**, v. 59, n. 352, p. 576–587, 2013.

SHIRZAD-SIBONI, M.; KHATAEE, A.; HASSANI, A.; KARACA, S. Preparation, characterization and application of a CTAB-modified nanoclay for the adsorption of an herbicide from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium studies. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, n. 2, p. 204–214, 2015.

SUN, J.; FUJITA, S. I.; ARAI, M. Development in the green synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using ionic liquids. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 690, n. 15, p. 3490–3497, 2005.

TAMBOLI, A. H.; CHAUGULE, A. A.; KIM, H. Catalytic developments in the direct dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 530–544, 2017.

TAN, H. Z.; WANG, Z. Q.; XU, Z. N.; SUN, J.; XU, Y. P.; CHEN, Q. S.; CHEN, Y.; GUO, G. C. Review on the synthesis of dimethyl carbonate. **Catalysis Today**, v. 316, n. November 2017, p. 2–12, 2018.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TRANSPARENCY MARKET RESEARCH. **Transparency Market Research**. Disponível em: <<https://www.transparencymarketresearch.com/polypropylene->

carbonate-market.html>.

WASSERSCHIED, P.; GORDON, C. M.; HILGERS, C.; MULDOON, M. J.; DUNKIN, I. R. Ionic liquids: Polar, but weakly coordinating solvents for the first biphasic oligomerisation of ethene to higher α -olefins with cationic Ni complexes. **Chemical Communications**, v. 1, n. 13, p. 1186–1187, 2001.

WASSERSCHIED, P.; WELTON, T. **Ionic liquid in Synthesis**. 1. ed. Alemanha: Wiley-VCH, 2002.

WELTON, T. Ionic liquids in catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 21–24, p. 2459–2477, 2004.

WIPO. **Patentscope**. Disponível em: <<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf>>. Acesso em: 9 jul. 2019.

YUAN, J.; ANTONIETTI, M. Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles. **Polymer**, v. 52, n. 7, p. 1469–1482, 2011.

ZHANG, S.; SUN, J.; ZHANG, X.; XIN, J.; MIAO, Q.; WANG, J. Ionic liquid-based green processes for energy production. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7838–7869, 2014.

ZHONG, W.; HAIGH, J. D. The greenhouse effect and carbon dioxide. **Weather**, v. 68, n. 4, p. 100–105, 2013.