

PUCRS

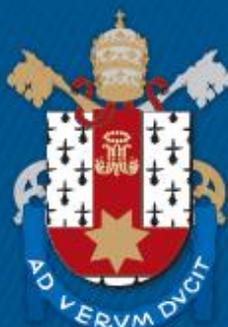
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

DANIELA MAFFI RODRIGUES

**Poli(líquidos iônicos) celulósicos aplicados como catalisadores heterogêneos para
transformação química do CO_2 em carbonatos cíclicos**

Porto Alegre
2018

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



**POLI(LÍQUIDOS IÔNICOS) CELULÓSICOS APLICADOS COMO
CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA TRANSFORMAÇÃO
QUÍMICA DO CO₂ EM CARBONATOS CÍCLICOS**

DANIELA MAFFI RODRIGUES
ENGENHARIA QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre
Julho, 2018



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**POLI(LÍQUIDOS IÔNICOS) CELULÓSICOS APLICADOS COMO
CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA TRANSFORMAÇÃO
QUÍMICA DO CO₂ EM CARBONATOS CÍCLICOS**

DANIELA MAFFI RODRIGUES

ENGENHARIA QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). SANDRA MARA DE OLIVEIRA EINLOFT

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. FELIPE DALLA VECCHIA

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Julho, 2018

Ficha Catalográfica

R696p Rodrigues, Daniela Maffi

Poli(líquidos iônicos) celulósicos aplicados como catalisadores heterogêneos para transformação química do CO₂ em carbonatos cíclicos / Daniela Maffi Rodrigues . – 2018.

72f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Mara Oliveira Einloft.

Co-orientador: Prof. Dr. Felipe Dalla Vecchia.

1. Utilização de CO₂. 2. Poli(líquidos Iônicos). 3. Celulose. 4. Carbonatos cíclicos. I. Einloft, Sandra Mara Oliveira. II. Dalla Vecchia, Felipe. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Salete Maria Sartori CRB-10/1363



**POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) CELULÓSICOS APLICADOS
COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA
TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DO CO₂ EM CARBONATOS
CÍCLICOS**

CANDIDATA: DANIELA MAFFI RODRIGUES

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Sandra Oliveira Einloft

DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - ORIENTADORA

Felipe Dalla Vecchia

DR. FELIPE DALLA VECCHIA - CO-ORIENTADOR

BANCA-EXAMINADORA

Ernesto Schulz Lang

DR. ERNESTO SCHULZ LANG - PPGQ - UFSM

Eleani Maria da Costa

DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 505 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/politecnica

“Comece tudo que você possa
fazer ou sonha poder. A
ousadia tem dentro de si
genialidade, poder e magia.”

(Goethe)

AGRADECIMENTOS

Gostaria agradecer primeiramente aos meus pais e ao meu namorado Lucas Pazolini, por todo apoio e compreensão durante estes últimos dois anos.

E também a todos os meus colegas de trabalho do laboratório de organometálicos e resinas (LOR), em especial a Franciele L. Bernard, ao Leonardo dos Santos, a Barbara B. Polesso, a Luiza Hunter, ao Henrique Ferrari e ao Rafael Ducinski, por toda ajuda, incentivo e principalmente pelo companheirismo no dia a dia.

Agradeço aos meus orientadores Sandra e Felipe, que sempre estiveram dispostos a me ajudar, aconselhar e que me disponibilizaram todas as ferramentas necessárias para que este trabalho pudesse ser desenvolvido e concluído.

RESUMO

RODRIGUES, Daniela M. Poli(líquidos iônicos) celulósicos: catalisadores de cicloadição do CO₂ em epóxidos para a produção de carbonatos cíclicos. Porto Alegre. 2018. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O uso das tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS) e de captura utilização do carbono (CCU) vêm sendo apontadas como possibilidades para mitigar os efeitos causados pela liberação deliberada de elevadas concentrações de CO₂ na atmosfera. A utilização do CO₂ em reações de cicloadição em epóxidos para obter carbonatos cíclicos vem se mostrando uma possibilidade interessante para reduzir a emissão de CO₂ na atmosfera. Os carbonatos cíclicos são produtos de grande aplicabilidade como solventes na indústria química e são utilizados como matéria prima para uma vasta gama de produtos. Entretanto, o CO₂ apresenta baixa reatividade tornando-se necessário o uso de catalisadores para otimizar tais reações. Os poli(líquidos iônicos) (PILs) vêm se mostrando como possíveis catalisadores alternativos, demonstrando-se seletivos, recicláveis e gerando considerável conversão. Neste trabalho foram testados poli(líquidos iônicos) celulósicos (CPIL), obtidos a partir da casca do arroz, como catalisador heterogêneo. A extração da celulose foi realizada por um método químico. A modificação química das fibras de celulose foi realizada a partir do tratamento com ácido cítrico e a funcionalização desta com 3 mmol dos líquidos iônicos BMIM Cl, TBAB, TBPB e BMPYRR formando CPIL-BMIM, CPIL-TBA, CPIL-TBP e CPIL-BMPYRR. As reações de cicloadição foram realizadas com os óxidos de propileno e estireno com diferentes pressões de CO₂ (15, 25, 30 e 40 bar) e temperaturas (90, 110, 120 e 130°C) durante (3, 6 e 9h), todas as reações foram realizadas sem a utilização de solventes. O produto obtido foi caracterizado por cromatografia gasosa (CG), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear (¹H RMN). Os resultados demonstraram melhores rendimentos para CPIL-TBP e CPIL-TBA, cujos valores foram de 53,2% e 39% respectivamente para o carbonato de propileno e de 67,3% para o carbonato de estireno utilizando o CPIL-TBP. Quando o cocatalisador ZnBr₂ foi utilizado, houve um aumento na atividade catalítica destes catalisadores, para o CPIL-TBP os rendimentos foram de 71,4 % para o carbonato de propileno e 78,7% para o carbonato de estireno. Para o CPIL-TBA o aumento no rendimento de carbonato de propileno foi de 67,7%.

Palavras-Chaves: Utilização de CO₂, Poli(líquidos Iônicos), Celulose, Carbonatos Cíclicos.

ABSTRACT

RODRIGUES, Daniela M. **Poly (ionic liquids) Cellulosics Applied as Catalyst for Conversion of CO₂ with Propylene Oxide.** Porto Alegre. 2018. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Carbon capture and storage (CCS) and carbon capture and utilisation (CCU) technologies has been pointed out as possibilities to mitigate the effects caused by the massive release of CO₂ into the atmosphere. The use of CO₂ in cycloaddition reactions to epoxides obtaining cyclic carbonates is an interesting possibility to reduce CO₂ emission. Cyclic carbonates are products of great applicability as solvents in the chemical industry and are used as raw material for a wide range of products. Meanwhile, the use of CO₂ for a cycloaddition reaction requires a large amount of energy being necessary the use of catalysts in order to optimize such reactions. Poly (ionic liquids) (PIL) are alternative catalysts due its selective, recyclability and conversion. In this work, cellulosic poly(ionic liquids) (CPIL) obtained from rice husk were tested as heterogeneous catalyst. Cellulose extraction was carried out by chemical method. A chemical modification of the cellulose fibers was carried out by the treatment with citric acid and functionalization with 3 mmol of the ionic liquids BMIM Cl, TBAB, TBPB and BMPYRR to form CPIL-BMIM, CPIL-TBA, CPIL-TBP and CPIL-BMPYRR), without addition of solvents. Cyclo addition reactions were carried out with propylene and styrene oxides with different CO₂ pressures (25, 30 and 40 bar) and temperatures (90, 110 and 120 °C) for 6 h. The obtained product was characterized by gas chromatography (GC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Nuclear Magnetic Resonance (¹H NMR). The results showed better yields for CPIL-TBP and CPIL-TBA, whose values were 53.2% and 39% respectively for propylene carbonate and 67.3% for styrene carbonate using CPIL-TBP. When the ZnBr₂ cocatalyst was used, there was an increase in the catalytic activity of these catalysts. For CPIL-TBP the yields were 71.4% for propylene carbonate and 78.7% for styrene carbonate. For CPIL-TBA the increase in propylene carbonate yield was 67.7%.

Key-words: Carbon capture and utilisation (CCU), Poly(ionic liquid)s, Cellulose, Catalysts, Cyclic Carbonates.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 AQUECIMENTO GLOBAL	14
3.1.1 Tecnologias de captura de CO₂	16
3.1.2 Técnicas de separação de CO₂	19
3.1.3 Utilização do CO₂	21
3.2 USO DO CO ₂ EM REAÇÕES DE CICLOADIÇÃO PARA FORMAÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS	23
3.2.1 Catalisadores	24
3.2.2 Líquidos iônicos	24
3.2.3 Líquidos iônicos como catalisadores em reações de cicloadição do CO₂ em epóxidos	26
3.2.4 Poli (líquidos iônicos)	29
3.2.5 Poli (líquidos iônicos) como catalisadores em reações de cicloadição do CO₂ em epóxidos	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 EXTRAÇÃO DA CELULOSE A PARTIR DA CASCA DE ARROZ	35
4.2 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA CELULOSE EXTRAÍDA	36
4.3 REAÇÃO DE CICLO ADIÇÃO DO CO ₂ COM EPÓXIDOS CATALISADOS POR POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) CELULÓSICOS	37
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS	38
4.4.1 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IV)	38
.....	
4.4.2 Cromatografia a Gás (CG)	39
4.4.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	39
4.4.4 Calculo da Conversão das Reações de Ciclo Adição	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA	44
5.2 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE CO ₂	45

5.3 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO	46
5.4 MECANISMO CATALÍTICO PROPOSTO	47
5.5 TESTES DE RECICLAGEM DO CATALISADOR	49
5.6 TESTE DO CATALISADOR COM ÓXIDO DE ESTIRENO	50
6 CONCLUSÃO	53
REFERÊNCIAS.....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Fluxograma das tecnologias de captura de CO ₂	17
Figura 2:Breve visão dos produtos químicos formados a partir do CO ₂	22
Figura 3: Principais cátions e ânions que são frequentemente utilizados para a síntese de líquidos iônicos.	25
Figura 4: Número publicações por ano de publicação obtido da Web of Science pesquisando o tópico "poli (líquido iônico)".	30
Figura 5: Preparação de PILs celulósicos utilizando celulose clorada e 1-metilimidazol.	31
Figura 6: Representação esquemática dos grupos carboxílicos introduzidos na superfície da celulose.....	32
Figura 7 Compostos iônicos obtidos a partir de modificação de celulose: (a) CL-CA; (B) CL-BMPYRR; (C) CL-BMIM; (D) CL-TBP; (E) CL-TBA.	32
Figura 8:Representação genérica do sistema reacional utilizado nas reações de ciclo adição.....	38
Figura 9: Espectro de infravermelho típico das reações de ciclo adição de CO ₂ em epóxidos.....	41
Figura 10: Dependência do rendimento de CP e seletividade com a variação da temperatura para o catalisador CPIL-TBP.	44
Figura 11: Dependência do rendimento de CP e seletividade com a variação da pressão de CO ₂ para o catalisador CPIL-TBP.....	46
Figura 12: Dependência do rendimento de CP e seletividade com o tempo de reação para o catalisador CPIL-TBP.....	47
Figura 13: Mecanismos catalíticos propostos para a cicloadição do CO ₂ . (a) mecanismo com o ZnBr ₂ e (b) mecanismo sem o ZnBr ₂	48
Figura 14: Teste de reciclo dos CPILs nas condições reacionais ótimas.	50
Figura 15: Espectros de ¹ H RMN do carbonato de estireno formado.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Desempenho catalítico de diferentes LIs.....	27
Tabela 2: Desempenho catalítico de diferentes catalisadores sintetizados a partir LIs baseados em polímeros.	34
Tabela 3: Reagentes utilizados na fixação química do CO ₂ em carbonatos cíclicos. ..	34
.....	34
Tabela 4: Desempenhos catalítico apresentados pelos CPILs.	43
Tabela 5: Desempenho catalítico do CPIL-TBP no óxido de estireno.....	51

LISTA DE SÍMBOLOS

IV	Infravermelho
BMIM Cl	Cloreto de 1-Butil-3-metilimidazólio
BMPYRR	Cloreto de 1-Butil-1-metilpirrolidínio
CE	Carbonato de Estireno
CP	Carbonato de Propileno
CG	Cromatografia a gás
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>do inglês Fourier Transform Infrared</i>)
LIs	Líquidos Iônicos
PLIs	Poli (líquidos Iônicos)
μm	Micrômetro
OP	Óxido de Propileno
OE	Óxido de Estireno
TBAB	Brometo de Tetrabutilamônio
TBPB	Brometo de Tetrabutílfosfônio
TOF	Frequência de turnover
TON	Número de turnover
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

1 INTRODUÇÃO

À medida que se acentua a percepção do homem aos impactos ambientais, resultantes principalmente do aumento da concentração na atmosfera dos gases causadores do efeito estufa, em especial, do gás dióxido de carbono (CO₂), cresce também o número de pesquisas preocupadas em mitigar os impactos causados pelas emissões massivas deste gás, afim de restabelecer o equilíbrio ambiental do Planeta (ROSHAN, 2013). A queima dos combustíveis fósseis (petróleo, carvão, gás natural e etc.) é responsável por cerca de 85% da produção de energia primária utilizada no mundo, sendo os outros 15% gerados por energia nuclear e fontes de energia renováveis (energia solar, biomassa e eólica) (ROSHAN *et al.*, 2013). Embora nos últimos anos tenha-se observado um crescimento significativo no desenvolvimento destas tecnologias de energia limpa, estas ainda estão longe de substituir o uso dos combustíveis fósseis e, desta forma, torna-se necessário o uso de estratégias efetivas para a redução das concentrações de CO₂ na atmosfera (WANG *et al.*, 2011; ROSHAN *et al.*, 2013). Neste âmbito, tanto as tecnologias de captura e armazenamento de carbono (do inglês, carbon capture and storage – CCS) quanto as tecnologias de captura e utilização do carbono (do inglês, carbon capture and utilisation– CCU) surgem como principais opções (STYRING *et al.*, 2014; XUE, *et al.*, 2011).

A utilização do CO₂ para a elaboração de produtos químicos ganhou maior notoriedade principalmente por este ser oriundo de uma fonte abundante de carbono primário, ser facilmente disponível, não tóxico, não inflamável, reciclável e de baixo custo. Além disso, a transformação eficiente do CO₂ em produtos químicos colabora de forma direta para se alcançar níveis desejáveis de sustentabilidade ambiental. (RAZALI, *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2017).

Uma das mais promissoras metodologias de fixação de carbono é a conversão do CO₂ em carbonatos cíclicos utilizando substratos de epóxidos. Os carbonatos cíclicos são produtos largamente utilizados e de estimável valor na indústria química (ROSHAN *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2017). Entretanto, a baixa reatividade entre o CO₂ e os epóxidos demanda a necessidade do uso de espécies catalíticas para promover, de forma eficiente, a reação de ciclo adição em condições consideradas razoáveis (XU *et al.*, 2015).

Sistemas catalíticos homogêneos a partir de líquidos iônicos (BOBBINK *et al.*, 2016), complexos metálicos orgânicos (MAEDA *et al.*, 2015), metais halogênios (LIU *et al.*, 2016), líquidos iônicos (XU *et al.*, 2015) e catalisadores organometálicos (LIANG *et al.*, 2017) entre outros, são amplamente empregados nestas reações de fixação de CO₂. Todavia, o elevado custo para separação dos produtos e, também, o elevado investimento requerido para fabricação destes catalisadores instigaram os pesquisadores a explorar novos meios catalíticos. Catalisadores heterogêneos como de zeólitos modificados, óxidos metálicos e diversos tipos de catalisadores suportados (sílica, poliestireno, materiais mesoporosos e biopolímeros), surgiram como uma possibilidade de sanar problemas inerentes aos catalisadores homogêneos (DAI *et al.*, 2009). Assim, o uso da catálise heterogênea agregou recursos positivos ao processo, tornando possível a reutilização da espécie catalítica, aumentando a facilidade de separação entre produto e catalisador e agregando maior estabilidade ao sistema reacional quando comparado ao uso da catálise homogênea (YU *et al.*, 2015). Por outro lado, os sistemas de catálise homogêneas apresentam maior atividade catalítica do que os seus homólogos heterogêneos (RAZALI, *et al.*, 2012).

Neste âmbito, no presente trabalho foi realizado um estudo da aplicação de poli (líquidos iônicos) celulósicos como catalisadores heterogêneos em reações de fixação de CO₂ em carbonatos cíclicos. Os poli (líquidos iônicos) celulósicos foram sintetizados a partir da modificação química da celulose extraída da casca de arroz e funcionalizados com líquidos iônicos. As propriedades reacionais como o rendimento e as seletividades também foram investigadas, variando-se pressão de CO₂, temperatura e tempo reacional.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Testar poli(líquidos lônicos) celulósicos como catalisadores heterogêneos em reação de ciclo adição do CO₂ em epóxidos para formação de carbonatos cíclicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar poli (líquidos lônicos) celulósicos a partir da extração de celulose da casca de arroz, modificação e funcionalização química desta celulose;
- Avaliar a eficiência, como catalisadores heterogêneos, destes poli (líquidos lônicos) celulósicos sintetizados com os diferentes cátions (BMIM, BMPYRR, TBA, TBP);
- Avaliar a capacidade de conversão e seletividade obtidos pelos poli (líquidos lônicos) celulósicos utilizando os epóxidos de propileno (OP) e estireno (OE);
- A partir da avaliação das conversões e seletividades apresentadas pelos diferentes poli (líquidos lônicos) celulósicos, com os diferentes epóxidos, selecionar aqueles que demonstraram melhores resultados para testar diferentes pressões, temperaturas, tempo de reação e quantidade de catalisador adicionados;
- Propor uma rota catalítica possível para estes catalisadores com ou sem a presença de um cocatalisador;
- Avaliar a reciclabilidade destes catalisadores;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AQUECIMENTO GLOBAL

O dióxido de carbono (CO₂) juntamente com os gases óxido nitroso (N₂O) e metano (CH₄) são os principais gases causadores do efeito estufa. Embora este fenômeno também colabore para manter a complexa sistemática ambiental do planeta, os gases causadores deste fenômeno ao serem acumulados na atmosfera, principalmente através da ocorrência de atividades humanas, causam o desequilíbrio do planeta resultando em um aquecimento superior ao tido como natural do Planeta Terra (SHUKLA *et al.*, 2017). A intensificação deste fenômeno nas últimas décadas pode ser sentida de forma mais intensa pelos sistemas naturais; notou-se, neste período, o aumento nas temperaturas médias do ar e dos oceanos pelo derretimento das geleiras, a acidificação dos oceanos e a elevação do nível do mar (ROJAS, 2013; IPCC, 2014).

A partir de um conjunto de dados, estudos indicam que a temperatura média da atmosfera aumentou cerca de 0,9°C entre o período de 1880 a 2017 (National Aeronautics and Space Administration -NASA, 2018). Além disso, pesquisas realizadas apontam um aumento na temperatura média do planeta de 1,2 a 4°C até 2100. Se prevê que o aumento nas temperaturas médias globais levará a uma maior frequência de temperaturas extremas, onde, os extremos frios diminuiram e os extremos quentes aumentaram. Estas variações ocorreram de modo desuniforme entre as regiões e períodos interanuais, variando entre períodos de secas e chuvas intensas (IPCC, 2007; WANG *et al.*, 2017).

De acordo com a publicação da Divisão de Monitoramento Global (National Oceanic and Atmospheric Administration - NOAA), em 2018 as concentrações dos gases CO₂, CH₄ e N₂O foram de aproximadamente 410 ppm (partes por milhão), 1859 ppb (partes por bilhão) e 333 ppb (partes por bilhão) respectivamente (NOAA, 2018).

O CO₂ é considerado um dos principais gases do efeito estufa e a crescente demanda na queima de combustíveis fósseis é apontada como um dos principais motivos para aumento da concentração deste gás na atmosfera, tendo as emissões globais aumentado cerca de 1,80 ppm ao ano entre 1979 e 2016 (NOAA, 2017). O setor de produção energético é considerado responsável por 54% das emissões

industriais de CO₂, as quais decorrem principalmente da queima destes combustíveis em termoelétricas (MONTEIRO, 2007). Segundo o relatório International Energy Outlook 2016 (IEO 2016), existe uma previsão de que as emissões de CO₂ procedentes da combustão de combustíveis fósseis, com a finalidade de gerar energia, aumentem em torno de 35,6 bilhões de toneladas em 2020 e de 43,2 bilhões de toneladas em 2040. Este aumento corresponde a praticamente um terço acima das estimativas de 2012, que atingiram o montante de 32,3 bilhões de toneladas segundo a International Energy Agency (IEA) (IEA, 2016).

Deste modo, com a crescente disseminação da tese de que os gases do efeito estufa, em particular o CO₂, são os causadores das mudanças climáticas, cresce o interesse e a procura por ações com a finalidade de mitigar essas emissões (IEA, 2016). Algumas alternativas para mitigação das mudanças climáticas ligadas à emissão dos gases do efeito estufa, originados da queima de combustíveis fósseis com a finalidade de gerar energia já existem. Como opção pode-se mencionar o uso das fontes de energia alternativas (energia solar, nuclear, eólica e geotérmica) ao invés de fontes de energia baseadas na queima de combustíveis fósseis, a utilização de biomassa e biocombustíveis, a otimização de processos para uma maior eficiência energética e o desenvolvimento e aplicação das tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS) e de captura e utilização do carbono (do inglês, Carbon Capture and Utilisation – CCU) (JONAS *et al.*, 2014; DOWELL *et al.*, 2017; HUSSAIN *et al.*, 2017);

A previsão é de que a queima de combustíveis fósseis será a fonte energética predominante por muitas décadas para fins de geração de energia primária. Com isso o uso da CCU se torna interessante, visto que, comparada as outras alternativas como o uso de energia renovável, ela viabiliza o uso dos combustíveis fósseis ao mesmo tempo que colabora para diminuir a concentração destes gases na atmosfera (JONAS *et al.*, 2014; DOWELL *et al.*, 2017).

As tecnologias de captura e armazenamento ou utilização de carbono, se refere de modo genérico a uma sequência de processos tecnológicos que englobam vários passos, que tem como finalidade diminuir a emissão de CO₂ de origem industrial, resultante de fontes estacionárias para atmosfera. Desta forma, o CO₂ é captado antes de ser liberado para atmosfera e transportado até o local onde será utilizado na indústria ou armazenado geologicamente (OLIVEIRA, 2016).

3.1.1 Tecnologias de captura de CO₂

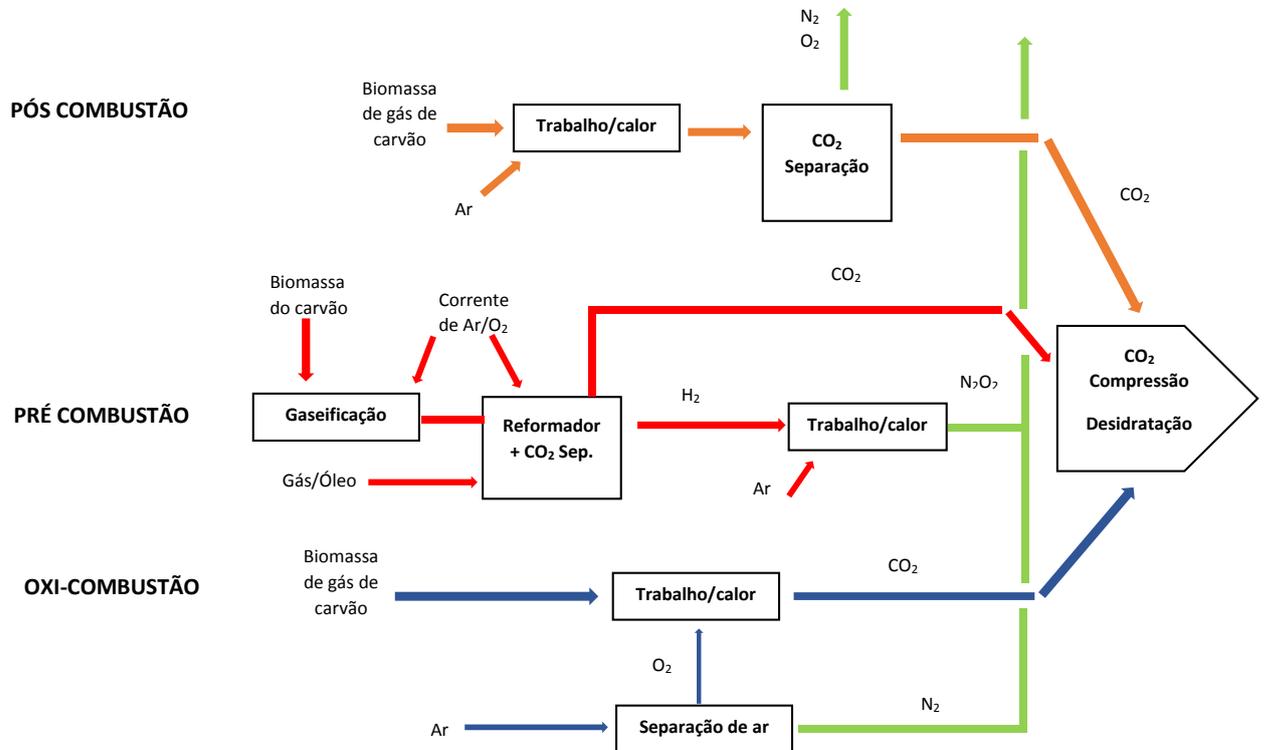
A captura do CO₂ a partir de fluxos de gases de combustão é de suma importância para o gerenciamento da liberação de CO₂ na atmosfera, bem como, para mitigação dos efeitos negativos gerados por este ao meio ambiente. O CO₂ pode ser capturado por três rotas tecnológicas: a Pré-combustão, que requer a separação de CO₂ e H₂; a Pós-Combustão, na qual o CO₂ deve ser separado do nitrogênio e do oxigênio; e a Oxi-Combustão (tecnologia *Oxyfuel*), na qual o oxigênio puro é adicionado ao combustível em proporções estequiométricas (MONDAL *et al.*, 2014; YAUMI, A. L. *et al.*, 2017). Estas são as rotas mais exploradas atualmente para captura de CO₂ em instalações que utilizam combustíveis fósseis ou biomassa com a finalidade de gerar energia (BERNARD, 2014). A Figura 1 apresenta o fluxograma das tecnologias de captura de CO₂.

A escolha da melhor rota de captura para ser utilizada depende de algumas características do processo como: a concentração de CO₂ na corrente de fluxo de gás, a pressão nesta e o tipo de combustível de origem (sólido ou gás) (YAUMI, A. L. *et al.*, 2017).

A pré-combustão está relacionada ao tratamento de gás de síntese ou gás combustível, que é composto majoritariamente pelos gases monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂). Neste processo o CO₂ é capturado antes da combustão do combustível. O processo ocorre com a gaseificação de combustíveis fósseis com oxigênio ou ar e/ou vapor, produzindo o gás de síntese. O “gás de síntese” passa através de um reator de deslocamento de água e gás catalítico, nesta etapa, a maior parte do CO é convertida em CO₂ e mais H₂ é produzido. O CO₂ é separado, frequentemente por um processo de absorção química ou física, e pode chegar a uma pressão de 20 a 70 Bar e concentrações de 15 a 60%. Após o processo de separação, o produto resultante é rico em H₂ que posteriormente pode ser utilizado como combustível em uma ampla gama de aplicações, como turbinas a gás, motores, caldeiras e células de combustíveis (MONDAL *et al.*, 2012; ROJAS, 2013; BERNARD, 2014; NWAHOHA *et al.*, 2016; YAUMI, A. L. *et al.*, 2017). Tanto a pressão quanto a concentração de CO₂ são maiores na pré-combustão do que na pós-combustão, o que acarreta na necessidade de um reator menor e, assim, a possibilidade de se utilizar menos solvente na etapa de separação do CO₂. Logo, a

energia necessária para regeneração do solvente é menor neste caso (ROJAS, 2013).

Figura 1 Fluxograma das tecnologias de captura de CO₂



Fonte: Adaptação de IPCC, 2005.

A rota de captura pós-combustão envolve a remoção do CO₂ do gás de fluxo que vem da câmara de combustão. Este fluxo de gás de combustão contendo o CO₂ é produzido após a combustão dos combustíveis fósseis (carvão ou gás natural) com o ar gerando energia, de modo que o CO₂ é separado de forma seletiva do resto do gás. Após a combustão com o ar, este fluxo de gás de combustão remanescente tem uma concentração de CO₂ inferior a 15% e se encontra a pressão atmosférica, fazendo com que força motriz termodinâmica para a captação de CO₂ a partir dos gases de combustão seja baixa, o que faz deste processo de captura um desafio tecnológico para o desenvolvimento de processos de captura avançados e rentáveis. O fato é que por estas concentrações serem baixas, ocorre a necessidade de se manusear um grande volume de gás, o que implica na necessidade de equipamentos grandes e de altos custo de capital. Por outro lado, vencido essas adversidades, esta rota tecnológica de captura de CO₂ se torna uma das mais promissoras, pois pode ser empregada tanto em indústrias ainda não implantadas

que planejaram o uso de combustíveis fósseis como meio de geração de energia, como nas já existentes, sem que ocorra alterações nos processos já existentes (MONDAL *et al.*, 2012; ROJAS, 2013; NWAOHA *et al.*, 2016; YAUMI A. L. *et al.*, 2017).

Na oxi-combustão, ao invés de se utilizar ar para a combustão, o oxigênio é utilizado de forma quase pura (superior a 95%), resultando em um fluxo gasoso de combustão com alta concentração de CO₂ (70-95%) e H₂O. Neste processo, o combustível é queimado na câmara de combustão no ambiente de O₂. A concentração de CO₂ obtida dependerá do tipo de combustível, do processo utilizado e também da pureza do O₂. A ideia deste processo é obter uma maior eficiência da combustão enquanto se produz uma alta concentração de CO₂ que seja fácil de se separar posteriormente. A corrente de gás de combustão é composta principalmente por CO₂ e vapor de água. A água é facilmente removida por condensação e o CO₂ pode ser purificado a baixo custo. O processo de oxi-combustão consiste principalmente em processos de separação físicos com a finalidade de produzir O₂ e captura de CO₂. Deste modo, não é necessário o uso de reagentes e/ou solventes, diminuindo custos operacionais. Além disto, os volumes dos gases de combustão são menores e a concentração é maior em comparação aos outros dois métodos, diminuindo o custo deste processo de captura. No entanto, a separação do ar e da recirculação dos gases de combustão, reduz de forma considerável os benefícios econômicos (MONDAL *et al.*, 2012; ROJAS, 2013; NWAOHA *et al.*, 2016; YAUMI, A. L. *et al.*, 2017).

Até o momento a parte mais dispendiosa tanto tecnologicamente quando economicamente vem sendo a etapa de separação de CO₂, por esta razão pesquisadores da área têm trabalhado de modo a desenvolver e otimizar esta etapa em busca de tecnologias mais eficientes, assim dispendo esforços para aperfeiçoar as já existentes. As técnicas de separação de CO₂ a partir de fluxo de gás mais utilizadas hoje são baseadas em diferentes processos químicos e físicos, envolvendo adsorção, absorção, criogenia e membranas (ROJAS, 2013; ZULFIQAR *et al.*, 2015; YAUMI, A. L. *et al.*, 2017).

3.1.2 Técnicas de separação de CO₂

A adsorção está relacionada a fixação de moléculas de um gás ou líquido, a uma superfície sólida (adsorvente), estas moléculas mesmo estando em pequenas concentrações nas correntes, podem ser capturadas seletivamente por estes materiais sólidos, que após o processo é regenerado aplicando-se calor e diminuição da pressão (PIRES *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2011). Alguns dos adsorventes encontrados na literatura para captura de CO₂ incluem carbono ativado (DRAGE *et al.*, 2009), alumina (CHEN; AHN, 2011), óxidos metálicos (HELWANI *et al.*, 2012) e zeólitas (SAYARI *et al.*, 2011).

A separação do CO₂ de uma corrente de gás de combustão por meio do processo de criogenia ocorre por meio de condensação. Isto porque, à baixas temperaturas (-56,6°C) e a pressão atmosférica, o CO₂ se condensa. Este processo, porém, é aplicado apenas para correntes de gás com altas concentrações de CO₂, por consequência do elevado custo de refrigeração. Desta forma este processo é mais utilizado na oxi-combustão (PIRES *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2011; PFAFF; KATHER, 2009).

A técnica de separação por membranas se baseia na separação por seletividade que é fornecida pela própria membrana. As membranas são feitas de estruturas semipermeáveis que permitem, assim, a separação por seletividade de misturas compostas por diferentes espécies. Essa separação está baseada nas taxas relativas pelas quais as espécies que constituem a mistura permeiam. A taxa de permeabilidade varia conforme o tamanho das moléculas ou dos coeficientes de difusão no material permeado. A força motriz para que ocorra a permeação é a diferença de pressão parcial das espécies da mistura de cada lado da membrana. A separação por membranas, contudo, não apresenta elevada capacidade de seletividade, e por isso, a pureza de CO₂ capturado é baixa e apenas uma fração do CO₂ é capturada (WANG *et al.*, 2011; BERNARD, 2013; TOMÉ *et al.*, 2016).

Na absorção física a separação do CO₂ se dá pelo uso de um solvente no qual o CO₂ fica fisicamente absorvido, respeitando a lei de Henry (para mistura de gases ideais). A absorção física ocorre em correntes de altas pressões parciais de CO₂ (condição que favorece a absorção física). Para a regeneração do solvente e separação do CO₂, é necessário apenas o aumento da temperatura e/ou diminuição da pressão utilizando-se um vaso *flash*. Esta técnica de separação não é

considerada econômica para fluxos de gases de combustão com pressões parciais de CO₂ menores que 15% do seu volume, isso porque a principal demanda de energia se encontra na pressurização dos gases de combustão para o uso desta técnica (WANG *et al.*, 2011; SREEDHAR *et al.*, 2017).

A absorção química consiste na reação química que envolve o CO₂ (caráter ácido) com um solvente (caráter básico), formando um composto quimicamente ligado. A regeneração do solvente e separação do CO₂ é realizada pela aplicação de calor (100-140°C) e a pressões não muito superiores a pressão atmosférica, resultando em uma corrente do solvente químico e outra corrente de CO₂. Esta técnica de separação apresenta uma boa seletividade, produzindo um fluxo de CO₂ quase puro. Por estes motivos a absorção química se torna adequada para captura de CO₂, podendo ser aplicadas em correntes de gases de combustão industriais. Soluções de amina, tal como, a monoetanolamina (MEA) que é utilizada desde os anos 60 pela indústria de gás natural, juntamente com a dietanolamina (DEA) e a metil dietanolamina (MDEA), destacam-se como os solventes mais utilizados em plantas comerciais para captura de CO₂ (WANG *et al.*, 2011; BERNARD, 2013; ROJAS, 2013). No entanto, este processo apresenta alguns inconvenientes operacionais, tais como a grande quantidade de energia necessária para o processo de regeneração das aminas, a degradação/evaporação destas aminas e a corrosão dos equipamentos envolvidos (D'ALESSANDRO *et al.*, 2010).

Após a separação do CO₂ dos outros componentes do fluxo de gás de combustão, este deve ser transportado para um local de armazenamento ou para o local onde será utilizado como um produto comercial, seja de forma direta ou após a sua conversão. Independente da finalidade escolhida para CO₂, é importante que se tenha um sistema de transporte seguro e, também, economicamente viável (COSTA, 2012; LEUNG *et al.*, 2014; MILLER, 2017).

O CO₂ capturado pode ser armazenado no solo (armazenamento geológico) ou no oceânico (armazenamento oceânico). Este último, está relacionado a impactos ambientais negativos e é proibido de acordo com tratados internacionais (OSPAR, convenção de Londres) (MARKEWITZ *et al.*, 2012). Atualmente o armazenamento geológico é considerado a opção mais viável quando se quer armazenar grandes quantidades de CO₂. Estes locais de armazenamento geológico podem conter dezenas de milhões de toneladas de CO₂ que estão presas por diferentes mecanismos físico-químicos (LEUNG *et al.*, 2014). No entanto, o armazenamento de

CO₂ traz algumas preocupações relacionadas ao seu possível vazamento e as consequências ligadas ao vazamento de grandes quantidades de CO₂ concentrado. Além disso, em alguns países a capacidade de armazenamento é limitada ou até mesmo, só está disponível em formações *offshore*, o que aumenta os custos de transporte e injeção, como é o caso de países como Brasil, Reino Unido, Singapura, Noruega e Índia (STYRING et al., 2014; CUÉLLAR-FRANCA; AZAPAGIC, 2015).

Recentemente, como possibilidade ao armazenamento de dióxido de carbono, temos tanto as tecnologias de captura e utilização do carbono (CCU) quanto as de utilização de carbono (CDU), que além de mitigar os efeitos causados pela emissão do dióxido de carbono ainda o transforma em um produto lucrativo como produtos químicos e combustíveis (STYRING et al., 2014; CUÉLLAR-FRANCA; AZAPAGIC, 2015).

3.1.3 Utilizações do CO₂

A utilização do CO₂ para diferentes fins traz como principal vantagem o fato de abater os custos tecnológicos da captação pela valorização do CO₂ capturado, tornando-se uma matéria-prima necessária e de valor agregado que é obtida a partir de um efluente gasoso indesejado, e assim, contribuindo ao mesmo tempo para mitigação das mudanças climáticas (OLIVEIRA, 2016).

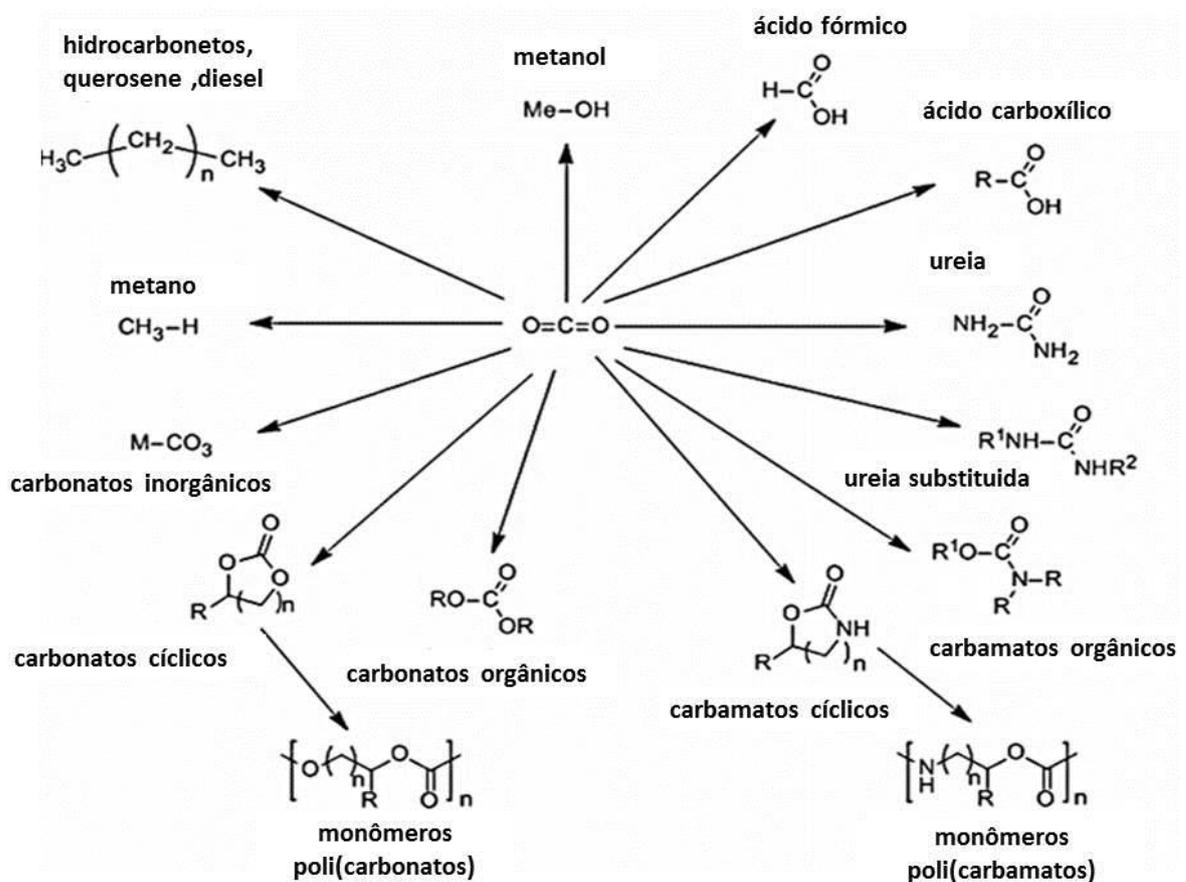
O CO₂ é um produto não tóxico, abundante e de baixo custo, e por isso a sua transformação se torna uma possibilidade em relação ao armazenamento, além de ter o benefício de ser uma fonte renovável. O CO₂ pode ser aplicado como reagente de partida em diversas reações orgânicas e também em processos industriais e comerciais (ROJAS, 2013; CUÉLLAR-FRANCA; AZAPAGIC, 2015).

Alguns exemplos do uso direto do CO₂ estão na sua aplicação na indústria de bebidas e alimentos, onde o CO₂ é utilizado na carbonatação de bebidas, conservantes, gás para embalar e solvente para extração de aromas (NETL, 2013; CUÉLLAR-FRANCA; AZAPAGIC, 2015). Na indústria farmacêutica o CO₂ pode ser utilizado diretamente como intermediário para síntese de drogas, entretanto, para tal aplicação este deve derivar de uma fonte que produza um fluxo de resíduo de CO₂ de alta pureza, como é o caso da indústria de produção de amônia. Na indústria de petróleo e gás natural o CO₂ é utilizado para recuperação avançada de óleo (Enhanced Oil Recovery-EOR) e na recuperação avançada de gás (Enhanced Gas

Recovery-EGR) (IPPC, 2005; MARKEWITZ, et al.,2012; CUÉLLAR-FRANCA; AZAPAGIC, 2015).

A utilização do CO₂ como reagente de partida, ocorre a partir da conversão e processamento deste em produtos químicos e combustíveis. Isto pode ser alcançado a partir de reações de carboxilação, onde o CO₂ é utilizado como precursor para compostos orgânicos como carbonatos, carbamatos, acrilatos e polímeros, ou ainda, em reações de redução onde são produzidos produtos químicos como metanol, ureia e ácido fórmico. Além dos produtos químicos citados, o CO₂ ainda pode ser decomposto em monóxido de carbono e utilizado como matéria-prima para produção de combustíveis como gasolina e querosene, um exemplo, é o processo de Fischer-Tropsch. A Figura 2 apresenta uma breve visão dos produtos químicos formados a partir do CO₂ (STYRING *et al.*,2011; MARKEWITZ, et al.,2012; CUÉLLAR-FRANCA; AZAPAGIC, 2015).

Figura 2: Breve visão dos produtos químicos formados a partir do CO₂.



Fonte: Adaptação de STYRING et al.,2011.

No entanto, os processos que aplicam o CO₂ como reagente de partida necessitam de uma grande quantidade de energia para a transformação do CO₂. Isto se deve ao fato do CO₂ ser a forma mais oxidada do carbono, de modo que algumas metodologias são utilizadas com a finalidade de se alcançar esta transformação com maior êxito e de forma menos dispendiosa. As metodologias empregadas para tal são o uso de reagentes de partida que apresentam alta energia como compostos insaturados, compostos de anéis com poucos carbonos, hidrogênio e organometálicos, ou fornecendo-se energia física como luz ou eletricidade, ou ainda, utilizando alvos sintéticos de baixa energia oxidados, como carbonatos. Mesmo assim, na maioria das reações realizadas é comum o uso de catalisadores homogêneos, heterogêneos ou enzimáticos (SAKAKURA *et al.*, 2007; STYRING *et al.*, 2014; CUÉLLAR-FRANCA; AZAPAGIC, 2015).

Diversas pesquisas vêm sendo realizadas com o intuito de se encontrar novas formas para funcionalizar o CO₂ e ainda obter a maior seletividade possível dos produtos. Muitos produtos de valor agregado como carbonatos, carbamatos, uretanos, lactonas, pironas, ácido fórmico e seus derivados, são sintetizados pelas rotas catalíticas homogêneas. Embora estas rotas apresentem maior atividade, elas também apresentam como principal obstáculo na produção em larga escala a dificuldade da separação do catalisador e a baixa pureza dos produtos finais. Já a catalise heterogênea apresenta vantagens técnicas que estão associadas a estabilidade, o tratamento e principalmente com a separação e reutilização do catalisador, o que possibilita uma maior pureza dos produtos finais (ROJAS, 2013; LINARES, 2014).

3.2 USO DO CO₂ EM REAÇÕES DE CICLOADIÇÃO PARA FORMAÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS

Uma possibilidade promissora para utilização do CO₂ como matéria prima para sínteses química de substâncias é a fixação química do CO₂ em epóxidos a partir de uma reação de ciclo adição. Esta fixação gera carbonatos cíclicos que, por sua vez, devido às suas propriedades de alta solubilidade, alto pontos de ebulição e inflamação, baixas taxas de evaporação, baixos níveis de odores e baixa toxicidade e biodegradabilidade, são produtos de grande aplicabilidade como solventes polares apróticos na indústria química, como matéria prima para produtos intermediários na

produção de produtos farmacêuticos e químicos finos, eletrólitos em baterias secundárias, precursores de policarbonatos e outros materiais poliméricos etc.

No entanto, devido à natureza inerte e baixa reatividade apresentada pelo CO₂, este não é reativo com epóxidos em condições de reações convencionais sem que haja uma espécie catalítica presente. Frente a este desafio, diversas pesquisas em catálise foram realizadas dedicando-se em encontrar formas de desenvolver catalisadores que otimizem estas reações (ROSHAN *et al.*, 2013; VESSALLY *et al.* 2017).

3.2.1 Catalisadores

Entre os catalisadores homogêneos desenvolvidos para formação dos carbonatos cíclicos a partir de epóxidos e do CO₂, para fixação química deste, estão sais de metais alcalinos, complexos de metais de transição, estruturas metálicas orgânicas, bases orgânicas, organocatalisadores e líquidos iônicos. A maior parte destes catalisadores é eficiente e apresenta boa atividade, no entanto, os custos para separação destes do produto final e da sua fabricação é elevado. Em contrapartida a eles estão os catalisadores heterogêneos, que se apresentam superiores aos catalisadores homogêneos no que diz respeito a estabilidade, reutilização e facilidade de separação do produto final. Entre os catalisadores heterogêneos estudados, estão os óxidos metálicos, peneiras moleculares modificadas, resinas de permuta iônica, nanopartículas, poli(líquidos iônicos), polímeros orgânicos microporosos e catalisadores suportados. Porém, todos estes catalisadores apresentam baixa atividade como desvantagem, e por isso, sua aplicação é limitada (ROSHAN *et al.*, 2013). Deste modo, se torna promissora a busca por novos catalisadores que aliem boas condições de processo, bom desempenho e que possam ser reutilizáveis, para a valorização de fontes renováveis de carbono (ROJAS, 2013; ROSHAN *et al.*, 2013; LINARES *et al.*, 2014).

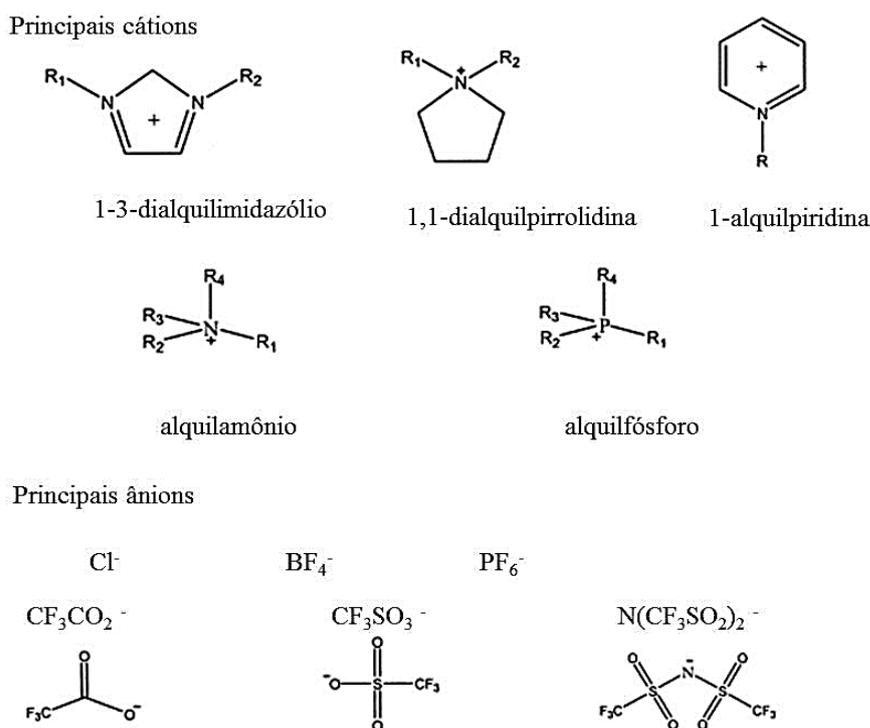
3.2.2 Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos (LIs) podem ser entendidos como sais fundidos que apresentam baixo ponto de fusão, normalmente inferiores a 100°C. São compostos

por cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos. A Figura 3 mostra os ânions e cátions mais comumente aplicados (FAUZI *et al.*, 2012).

O que torna o uso dos LIs mais atraente é o fato de que suas propriedades podem ser ajustadas, tanto por diferentes combinações entre os ânions e cátions, como pela funcionalização do mesmo e, por este motivo, os líquidos iônicos são tidos como solventes ajustáveis. Uma das vantagens decorrentes dessa flexibilidade na troca entre os íons dos LIs é a possibilidade de se obter várias formas de serem projetados para aplicações específicas. Além disto, apresentam também diversas características úteis, entre elas: a boa estabilidade térmica, alta condutividade iônica, boa solubilidade, amplas janelas de potencial eletroquímico, alta flexibilidade sintética, além de serem considerados materiais não inflamáveis e apresentarem baixa pressão de vapor. Esta última característica é o que lhes proporciona a classificação de solventes “verdes” frente aos solventes orgânicos tradicionais, isto porque sua baixa pressão de vapor lhes proporciona baixa volatilidade e lhes permite uma ampla faixa de temperatura de trabalho (XUEET *et al.*, 2011; ROJAS, 2013; FAUZI *et al.*, 2012).

Figura 3: Principais cátions e ânions que são frequentemente utilizados para a síntese de líquidos iônicos.



Fonte: Adaptação de Sun *et al.*, 2010.

Os líquidos iônicos apresentam valiosas propriedades químicas e físicas de solventes, reagentes e catalisadores, o que os torna alvos interessantes de pesquisa para o desenvolvimento de catalisadores “verdes” em que expõem suas propriedades específicas vantajosas, como seletividade, densidade e propriedades ácidas a altas temperaturas. Além disso, como já foi dito, estes compostos apresentam a possibilidade de diversas combinações entre seus cátions e ânions, ampliando as possibilidades de concepção de catalisadores adequados e na otimização dos processos catalíticos (UCHYTIL *et al.*, 2011; CHAUGULE *et al.*, 2017).

3.2.3 Líquidos iônicos como catalisadores em reações de cicloadição do CO₂ em epóxidos

Os primeiros relatos de sucesso do uso de líquidos iônicos como catalisadores em reações de ciclo adição do CO₂ com epóxidos para formação de carbonatos cíclicos foram feitos por Peng e Deng, (2001). Neste trabalho os pesquisadores observaram que o cátion imidazólio tem uma maior atividade catalítica que o cátion piridínio nas mesmas condições reacionais. Notou-se também que a atividade catalítica é influenciada pela espécie do ânion e decresce de forma que [BF₄]⁻>[Cl]⁻>[PF₆]⁻. Outros estudos apontaram ainda existir uma relação entre o tamanho da cadeia alquílica (C₂ a C₈) substituinte no cátion do LI e a atividade deste, de modo que, quanto maior for a cadeia substituinte do cátion maior será a atividade deste LI (SHIM *et al.*, 2006; LEE *et al.*, 2008).

O uso de haletos metálicos como cocatalisador, para melhorar o desempenho dos Lis como catalisadores, também foi investigado por diversos grupos. Sun *et al.*, (2004) relataram o uso de diferentes haletos metálicos (ZnBr₂, FeBr₂, FeBr₃, MgBr₂, LiBr, NaBr, ZnI₂, ZnCl₂ e ZnO) como cocatalisador nas reações de ciclo adição do CO₂ em óxido de estireno (OE) catalisados por BMIM-Cl. O ZnBr₂ demonstrou ser o melhor entre todos, aumentando a atividade do catalisador e o rendimento da reação de 6% para 93% quando utilizado o ZnBr₂ nas mesmas condições reacionais. O mesmo efeito foi observado por AQUINO *et al.* (2014), que relatou o aumento da atividade dos catalisadores BMIM-Tf₂N e BMIM-Cl na reação com óxido de propileno (OP) utilizando como cocatalisador o ZnBr₂. A Tabela 1 apresenta diferentes

líquidos iônicos utilizados como catalisadores em reações de cicloadição do CO₂ em epóxidos de propileno e de estireno.

Tabela 1 Desempenho catalítico de diferentes LIs.

Epóxido	Catalisador	Condições	Seletiv. (%)	Rend. (%)	Referência
OP	BMIM-Cl ^(a)	110°C, 20bar, 6h	100	64	(PENG;DEN G, 2001)
OE	BMIM-Cl ^(b)	80 °C, 140bar, 1h	100	100	(SUN <i>et al.</i> , 2004)
OE	BMIM-Cl ^(c) *	80 °C, 140bar, 1h	100	96	SUN <i>et al.</i> , 2004)
OP	BMIM- PF ₆ ^(a)	110°C, 20bar, 6h	100	11	(PENG;DEN G, 2001)
OP	BMIM- BF ₄ ^(a)	110°C, 25bar, 6h	100	80	(PENG;DEN G, 2001)
OE	BMIM-Br ^(d)	80 °C, 10bar, 6h	42	41	(LUO <i>et al.</i> , 2015)
OP	BMIM-Br ^(e) *	100 °C, 15bar, 1h	100	98	(LI <i>et al.</i> , 2004)
OP	TBAB ^(f)	100°C, 30bar, 2h.	100	56	(WANG <i>et al.</i> , 2012)
OP	TEPB ^(f)	100°C, 30bar ,2hr	100	57	(WANG <i>et al.</i> ,2012)
OP	TBAI ^(f)	100°C, 30bar ,2hr	100	53	(WANG <i>et al.</i> ,2012)
OE	TEPB ^(g)	120°C, 140bar, 2h	100	97	(SHIM <i>et al.</i> ,2006)
OP	EMIM-Br ^(h)	125 °C, 20bar, 1h	99,3	83	(SUN <i>et al.</i> , 2008)
OP	TBPI ⁽ⁱ⁾	100°C,140bar, 24h	99	90	(HE <i>et al.</i> , 2003)
OP	TBPB ^(j) *	120°C, 25bar,1h	99	56,6	(WU <i>et al.</i> ,2008)

* Uso do cocatalisador ZnBr₂

(a) Catalisador: 1mmol;1,5mmol e 1,5mmol e OP:0,5 mol (b) Catalisador:0,8mmol; OE:35mmol (c) Catalisador:0,8mmol; OE: 35mmol; Cocatalisador (ZnBr₂): 0,4mmol (d) Catalisador: 0,15mmol;OE: 6mmol (e) Catalisador: 0,3mmol; Cocatalisador (ZnBr₂): 0,05mmol;OP: 0,285mol (f) Catalisador: 0,143mmol; OP:14,3mmol (g) Catalisador: 0,044mmol; OE: 2,2mmol(h) Catalisador: 3,2mmol OP: 0,2mol (i) Catalisador:0,572mmol; OP:52,7mmol (j) Catalisador: 0,09mmol; OP:105mmol; Cocatalisador (ZnBr₂):0,015mmol

A influência da temperatura, tempo, pressão de CO₂ e concentração de catalisador, também foram investigadas. Em seu trabalho Simon (2013), observou o efeito da temperatura e do tempo nestas reações utilizando o LIs BMIM-Br (0,334mmol) como catalisador, OE (3,34mmol) como substrato e pressão de CO₂ de 5 bar. Primeiramente a temperatura foi mantida a 100°C e o tempo de reação variou de 4, 6 a 20 horas, obtendo-se o rendimento do CE de 70%, 91% e 89% respectivamente e seletividade de 100% para todos. Posteriormente o tempo de

reação foi mantido por 4 horas e a temperatura foi elevada a 150 °C, obtendo-se o rendimento e seletividade de 100%. Subsequentemente essas condições de reação foram aplicadas a diferentes LIs, entre eles o BMIM-Cl e o BMIM-I obtendo-se um rendimento de 100% para ambos e seletividade de 46 e 100% respectivamente.

Em outro estudo, Sun *et al.* (2004) utilizou o OE (17,3 mmol) como substrato para reação de cicloadição com CO₂, empregando como catalisador o LI TBAB (2 mmol). Primeiramente foi testado o efeito da pressão no rendimento do CE, mantendo a temperatura do sistema constante em 80°C por 6 horas. A pressão de CO₂ foi variada de 0 a 180 bar. Os maiores rendimentos de CE foram observados a 10, 80 e 150 bar, sendo o maior rendimento de CE de 38% a 10 bar. Quando a pressão atingiu 80 bar e 150 bar dois novos pontos maior rendimento foram observados, 33% e 34% respectivamente. Em seguida foi testado o efeito da temperatura nestas reações utilizando as pressões de CO₂ a 10 e 150 bar, variando-se as temperaturas de reação de 60 a 90°C. Em ambas as pressões a influência da temperatura demonstrou ter a mesma tendência, de modo que, com o aumento da temperatura aumentou também a conversão do CE, sendo a temperatura ótima encontrada de 80°C para pressão de 10 bar. Posteriormente observou-se também o efeito da concentração do catalisador TBAB no rendimento do CE. Foram testadas as concentrações de 0 a 6 mmol de TBAB utilizando as pressões de 1 e 15 bar a 80°C. Na ausência do TBAB nenhum rendimento de CE foi observado e o aumento do rendimento ocorreu com o aumento da concentração de TBAB até 2 mmol para ambas as pressões, e apresentou um pequeno decréscimo com o aumento da concentração de 2mmol a 6 mmol. Por último o efeito do tempo de reação foi testado variando-se de 3 a 14 horas o tempo de reação com as pressões de 1 a 15 bar e mantendo-se a temperatura em 80°C constantes. Para ambas pressões o rendimento do CE aumentou com o aumento do tempo até 6 horas de reação, no entanto, após 6 horas o rendimento de CE apresentou um pequeno decréscimo. Portanto o tempo ótimo de reação escolhido foi de 6 horas.

Em seu trabalho Aquino *et al.* (2014) investigou a influência da pressão, temperatura e tempo nas reações de ciclo adição de CO₂ em óxido de propileno (100mmol), utilizando como catalisador o BMIM- Tf₂N (2,5mmol) e cocatalisador o ZnBr₂ (0,655mmol). Para observar o efeito da temperatura no rendimento da reação a pressão de CO₂ foi mantida constante em 40 bar por 6 horas e a temperatura variou de 100 à 140°C. Observou-se que entre as temperaturas de 100 e 110°C

houve um aumento no rendimento e após 110°C o rendimento começa a diminuir, apontando como temperatura ótima 110°C. Posteriormente a temperatura reação foi mantida constante por 6 horas em 110°C e a influência da pressão de CO₂ foi testada variando de 25, 40 e 50 bar. Entre as pressões de 25 e 40 bar se observou o aumento do rendimento de CP de 84% para 90% e depois um decréscimo do rendimento para 52% quando a pressão foi aumentada de 40 para 50 bar. O tempo de reação foi investigado variando-se o tempo de 2 horas até 8 horas utilizando a temperatura e pressão encontrados de 110°C e 40 bar. Verificou-se um aumento no rendimento de CP de 31% para 90% entre 2 e 6 horas, após 6 horas se notou uma diminuição no rendimento para 74%, concluindo que o tempo ótimo é de 6 horas .

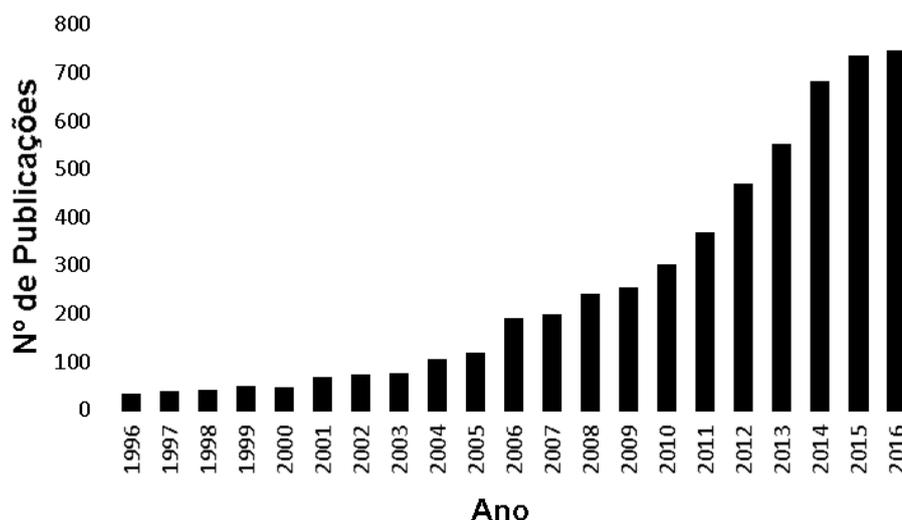
3.2.4 Poli (líquidos iônicos)

Os poli(líquidos iônicos)(PLIs)são polímeros que podem ser sintetizados tanto a partir dos monômeros de LIs, quanto a partir da modificação de polímeros sintéticos ou biopolímeros modificados já existentes, formando uma macromolécula que combina as propriedades vantajosas dos LIs com as propriedades peculiares apresentadas pelos polímeros (MACHADO *et al.*, 2015; YUAN *et al.*,2013).Os PLIs exibem maior estabilidade eletroquímica, térmica, maior viscosidade, resistência mecânica, condutividade iônica assim como, uma melhor capacidade de processamento e durabilidade em relação aos seus monômeros de origem, ao mesmo tempo que, apresentam solubilidade e seletividade semelhantes a estes monômeros (MACHADO *et al.*, 2015).

Os PLIs expandem as propriedades e aplicações dos LIs, tornando-se um tema interdisciplinar emergente entre química e física de polímeros, ciência de materiais, catálise, separação, química analítica e eletroquímica. Inicialmente, estes materiais eram vistos apenas como uma extensão dos LIs, representando apenas um papel complementar na amplificação das funções dos LIs. No entanto, o rápido avanço na química e física dos PLIs trouxeram uma grande variedade de novos e versáteis PLIs, que vieram para solucionar diferentes sistemas reacionais e serem aplicados em diferentes áreas. Deste modo, a pesquisa sobre esses materiais cresceu expressivamente nos últimos anos (Figura 4) e assim, muitas aplicações e propriedades destes foram descobertas. Ao mesmo tempo, se tornou inegável que os PLIs deixaram de apresentar seu design tradicional, como polieletrólitos sólidos, e

passaram a demonstrar formas mais complexas e versáteis cujas utilidades se tornaram representativas em diferentes áreas (YUAN *et al.*, 2013).

Figura 4: Número publicações por ano de publicação obtido da Web of Science pesquisando o tópico "poli (líquido iônico)".

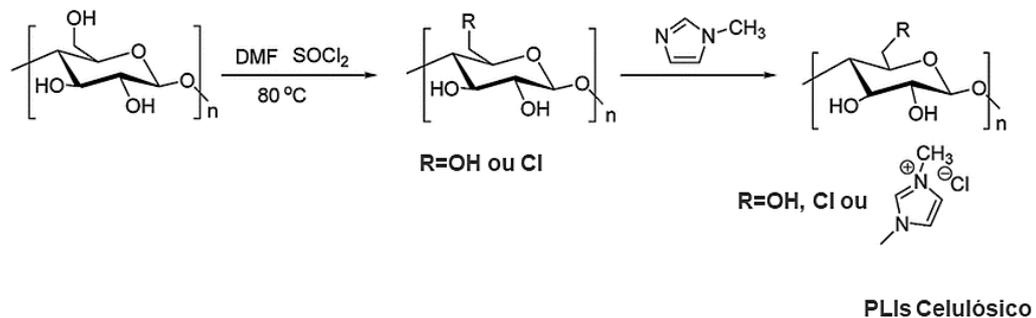


A grande maioria dos estudos realizados sobre os PLIs estão relacionados as suas duas vias de síntese distintas: (1) pela polimerização direta de monômeros de IIs e (2) pela modificação química de polímeros já existentes. A primeira estratégia é amplamente adotada por grupos de pesquisa para síntese dos PLIs e nesta, os PLIs são sintetizados de forma tradicional sendo que a unidade polimerizável do monômero do LI pode estar presente tanto no cátion quanto no ânion, dependendo apenas da estrutura polimérica desejada. A polimerização de um monômero de LI resulta em um polieletrólito homólogo, que possui o mesmo tipo de unidade de IIs em cada unidade de repetição. Os monômeros de IIs polimerizáveis que são mais frequentemente utilizados para sintetizar os PLIs através de tecnologias tradicionais são os que contém os grupos acrílica, estireno ou vinil. (BARA *et al.*, 2008; YUAN; ANTONIETTI, 2011; CHEN *et al.*, 2015).

Os PLIs sintetizados que apresentam coluna dorsal composta por polímeros sintéticos ou polímeros naturais são sintetizados a partir da modificação destes. Geralmente a modificação destes polímeros sintéticos pode ser obtida primeiramente pela introdução de um cloro metilo sobre um polímero sintético, com posterior alquilação de bases orgânicas de Lewis e reação para troca de ânions

(WANG *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2015). Em polímeros naturais esta modificação dependerá principalmente das reações químicas de seus grupos hidroxílicos. Muitos exemplos de síntese PLIs utilizando biopolímeros como coluna dorsal são encontrados na literatura. Os PLIs baseados em celulose (celulose quaternizada) são largamente utilizadas como um componente verde e ambientalmente amigável para tratamento de água industrial, no tingimento têxtil e transporte de genes (SONG *et al.* 2008; ACHARYA *et al.* 2014; CHEN *et al.* 2015). CHEN *et al.* (2015) prepararam PLIs celulósicos, a partir da reação de modificação química da celulose com cloreto de tionila (SOCl_2), seguida da reação via alquilação entre a celulose clorada e 1-metilimidazol como é representado na Figura 5. Os PLIs celulósicos foram aplicados como catalisadores verdes na reação de cicloadição entre o CO_2 e epóxidos obtendo carbonatos cíclicos sem adição de solventes.

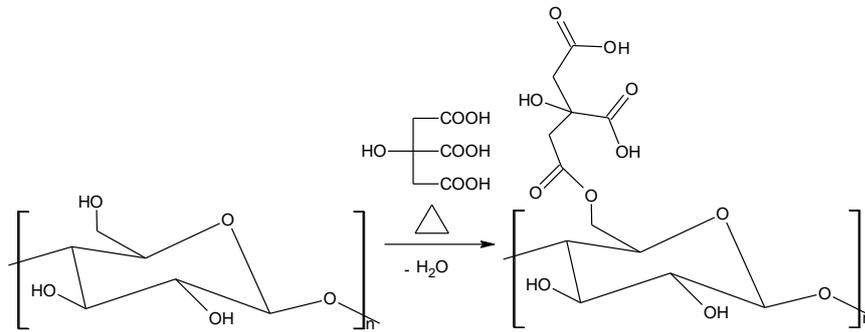
Figura 5: Preparação de PLIs celulósicos utilizando celulose clorada e 1-metilimidazol.



Fonte: Adaptação de CHEN *et al.*, 2015

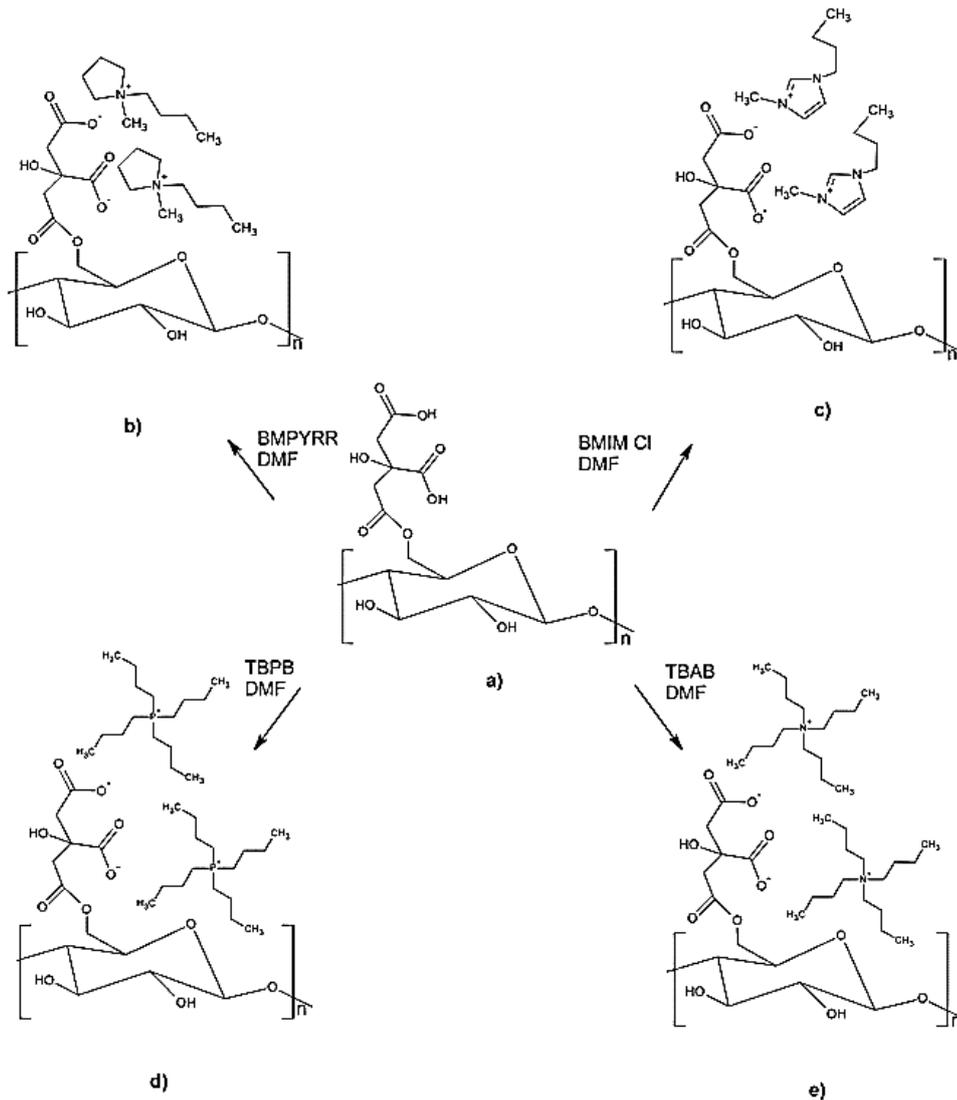
Outro exemplo de síntese de PLIs a partir da modificação de um biopolímero é descrita por Bernard *et al.* (2016), onde primeiramente a celulose é tratada quimicamente com ácido cítrico e em um segundo momento é realizada a ligação da porção catiônica. As Figuras 6 e 7 apresentam as reações de funcionalização da celulose esquematizadas.

Figura 6: Representação esquemática dos grupos carboxílicos introduzidos na superfície da celulose.



Fonte: BERNARD et al., 2016

Figura 7 Compostos iônicos obtidos a partir de modificação de celulose: (a) CL-CA; (B) CL-BMPYRR; (C) CL-BMIM; (D) CL-TBP; (E) CL-TBA.



Fonte: BERNARD et al. (2016).

Quando comparados aos polímeros sintéticos, o uso destes biopolímeros como estrutura dorsal para síntese PLIs se torna vantajoso devido sua abundância natural, baixo custo, não toxicidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade (CHEN *et al.*, 2015; BERNARD *et al.*, 2016).

3.2.5 Poli (líquidos iônicos) como catalisadores em reações de cicloadição do CO₂ em epóxidos

Como já foi relatado anteriormente, uma das possibilidades mais promissoras para a fixação do CO₂ é a sua conversão em carbonatos cíclicos usando substratos de epóxidos, assim como, da necessidade de uma espécie catalítica para que esta reação de ciclo adição ocorra em condições reacionais convencionais. Em vista disso, muitas pesquisas foram desenvolvidas visando o melhor sistema catalítico para tal fim e entre estes sistemas estão incluídos os que utilizam líquidos iônicos, os quais demonstraram ser sistemas catalíticos homogêneos altamente ativos. No entanto, a fim de solucionar problemas inerentes aos catalisadores homogêneos, foram explorados materiais que pudessem servir de superfície sólida para os LIs, de modo que estes passassem a apresentar melhor estabilidade, durabilidade e propriedades que possibilitassem sua reutilização (TAKAHASHI *et al.*, 2006; ROSHAN *et al.*, 2013)

Os materiais utilizados como estrutura âncora para os LIs, empregados como catalisadores em reações de ciclo adição entre CO₂ e epóxidos podem ser tanto orgânicos (polímeros sintéticos e biopolímeros), como inorgânicos (zeólitas, argilas e sílicas) (HAN *et al.*, 2011; JING-XIAN *et al.*, 2014; ROJAS *et al.*, 2014; WU, 2016). Os polímeros sintéticos e naturais são considerados materiais atraentes para o uso como suporte de LIs devido ao seu baixo custo, fácil separação, funcionalidade de superfície versátil e muitas vezes, os próprios LIs conferem a estes materiais poliméricos melhorias em suas propriedades (ROJAS *et al.*, 2016). Desta forma, nos últimos anos a utilização destes materiais poliméricos como suporte de catalisadores heterogêneos vem sendo amplamente estudada e desenvolvida. Um dos meios de obtenção destes catalisadores é pela aplicação de enxertos de LIs sobre diferentes materiais suportes, entre os quais estão as resinas de poliestireno (SUN *et al.*, 2009), polímero reticulado com divinilbenzeno (HAN, 2011) e membranas a base de poli (etileno glicol) (ERDNI-GORYAEV *et al.*, 2014) (ROJAS *et al.*, 2016). Outra

alternativa de materiais são os líquidos iônicos poliméricos ou poli (líquidos iônicos) que já foram relatados neste trabalho. A Tabela 2 apresenta alguns exemplos de catalisadores com LIs baseados em polímeros que foram empregues em reações de fixação química do CO₂ e epóxidos.

Tabela 2: Desempenho catalítico de diferentes catalisadores sintetizados a partir LIs baseados em polímeros.

Epóxido	Catalisador	Condições	Rend. (%)	Seletiv. (%)	Referência
OP	PLI- funcionalizado por hidroxila	120°C, 20 bar, 2h	76	100	(WANG, et al., 2012)
OP	CMC-LIs	110°C, 18 bar, 2h	98	99	(ROSHAN et al., 2012)
OP	PLI- funcionalizado com carbóximo	120°C, 20 bar, 2h	95	100	(SHI et al., 2013)
OP	LIs PS-diol	125°C, 20 bar, 0,5h	99	100	(WATILE, et al., 2012)
OP	LI-PS dietanolamina	110°C, 20 bar, 2h	99	100	(CHEN et al., 2012)
OP	mQC-1	120°C, 12bar, 3h	99	98	(ROSHAN et al., 2013)
OP	PUDA-BMIM	110°C, 40 bar, 6h	80	98	(ROJAS et al., 2014)

Chen *et al.* (2015) propuseram um método de preparação de um poli (líquido iônico) celulósico através da substituição nucleofílica de celulose clorada pelo 1-metil-imidazol e posterior utilização como catalisador verde em reações de cicloadição de CO₂ em epóxidos. As reações foram realizadas utilizando 20mmol de epóxido, 20 bar de pressão de CO₂, à 120°C por 6 horas. Tais materiais demonstram ser eficientes e recicláveis, apresentando uma variação de rendimento de 44,2% a 95,3% conforme os ânions halogêneos presentes nos PLIs celulósico e os diferentes epóxidos utilizados sob condições livres de solventes. Através das análises de ¹H NMR e FTIR observou-se que o catalisador não teve alteração na sua atividade por até 5 ciclos. Segundo CHEN *et al.*, os materiais preparados estão aptos a receberem outras porções iônicas além das testadas e ainda podendo ser utilizado com outros epóxidos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A extração e modificação da celulose da casca de arroz, assim como, para fixação do CO₂ em carbonatos cíclicos e caracterização destes, foram realizados no Laboratório de Organometálicos e Resinas na Faculdade de Química – PUCRS.

A casca de arroz utilizada para extração da celulose foi doada pela Cooperativa Arrozeira Extremo Sul Ltda. O cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM Cl), foi sintetizado em laboratório de acordo com a literatura (WELTON, 1999; JAIN *et al.*, 2005; WASSERSCHIED; WELTON, 2005). Os demais reagentes utilizados para extração e modificação química da celulose, bem como, para fixação do CO₂ em carbonatos cíclicos, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Reagentes utilizados na fixação química do CO₂ em carbonatos cíclicos.

Produtos	Origem	Pureza
Ácido Cítrico	Synth	99,5%
Hidróxido de Sódio	Vetec	97,0%
Peróxido de Hidrogênio	Neon	35,0%
Ácido Sulfúrico	F. Maia	P.A
N, N-dimetilformamida	Merck	99,5%
Etanol	Vetec	99,0%
Brometo de Tetrabutilamônio	Acros Organics	99,0%
Brometo de Tetrabutilfosfônio	Sigma Aldrich	98,0%
Cloreto de 1-butil-1-metilpirrolidínio	Fluka	99,0%
Óxido de Estireno	Sigma Aldrich	97,0%
Óxido de Propileno	Sigma Aldrich	99,0%
Brometo de Zinco	Sigma Aldrich	98,0%
Acetona	Vetec	99,5%
Dioxido de Carbono	Air Liquid	99,998%
Éter Etílico	Vetec	99,0%
Carbonato de Propileno	Alfa Aesar	99,0%

4.1 EXTRAÇÃO DA CELULOSE A PARTIR DA CASCA DE ARROZ

A casca de arroz utilizada na extração foi lavada com água destilada e peneirada com intuito de remover impurezas grosseiras. Após a lavagem, as cascas foram levadas para estufa para remoção da umidade por 16 horas à temperatura de 105°C. Depois de secas, foram moídas em um moinho de bolas da marca De Leo modelo DL-MB por 24 horas. As cascas retiradas do moinho passaram por uma

análise granulométrica e apenas os grãos com tamanho menor que 1,4 mm foram selecionados para extração da celulose.

O procedimento de extração foi descrito por Bernard *et al.* (2016). Primeiramente a casca passou por um tratamento em solução alcalina de 4% m/m de NaOH por duas horas e mantida a temperatura de 90°C com a intenção de remover a lignina e a hemicelulose presente nas fibras da casca. Posteriormente, a casca foi tratada com solução ácida utilizando 5 mol/L de H₂SO₄ por duas horas a 50°C. A etapa de branqueamento das fibras e remoção da lignina remanescente foi realizada empregando uma solução 1:1 (v/v) das soluções de 16% v/v H₂O₂ e 5% m/m de NaOH, mantendo-se a temperatura de 55°C por duas horas. Durante as três etapas foi mantida agitação constante e a proporção casca de arroz/solução foi de 0,05 g/ml. Após os tratamentos, as fibras foram filtradas e lavadas com água destilada até atingirem pH neutro e por fim, procedeu-se com a remoção da umidade em estufa por 24 horas a 50°C. O procedimento empregado para determinação da pureza da celulose obtida está disponível na Associação Técnica de Indústria de Celulose e Papel (TAPPI padrão T203 OS-74). A pureza da celulose extraída foi de 75%.

4.2 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA CELULOSE EXTRAÍDA

Para modificação da celulose, o procedimento utilizado foi descrito por Bernard *et al.* (2016). Inicialmente a celulose foi tratada com solução de ácido cítrico 1,2 mol/L em um Becker. A proporção utilizada foi 1g de celulose por ml de solução e a mistura foi agitada por meia hora à temperatura ambiente. O sólido foi filtrado e levado para um forno onde foi mantido por 1,5 horas à 120°C. Após esfriar, a celulose modificada foi filtrada e lavada com água destilada para remover o excesso de ácido cítrico, posteriormente, foi levada para secar em estufa por 24 horas à 55°C.

A quantificação da concentração dos grupos carboxílicos (mol/mg) incorporados na celulose pela modificação química com a ácido cítrico foi realizada por retrotitulação. Em uma solução 0,02 mol/L de NaOH foi adicionado 0,1 g de celulose modificada, a mistura foi agitada por uma hora e em seguida filtrada. A solução remanescente foi titulada com HCl 0,02 mol/L.

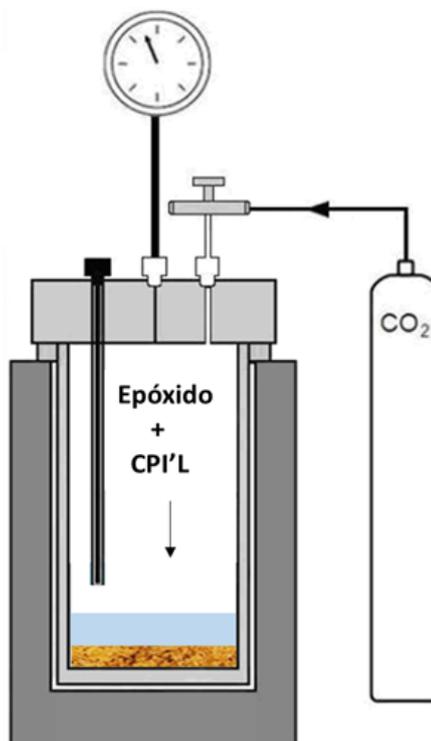
A partir da determinação de grupos carboxílicos introduzidos, efetuou-se a funcionalização da celulose com os líquidos iônicos a uma razão molar 1:1 de COOH/LI. Para cada 1g de celulose modificada foram adicionados 15 mL de dimetilformamida (DMF) já com a fração equivalente do líquido iônico dissolvido neste. A reação foi realizada em um balão de Schlenk em atmosfera de nitrogênio com agitação constante e a temperatura de 40°C por duas horas. A solução foi filtrada e a celulose funcionalizada foi lavada com água destilada e etanol, em seguida, foi levada para estufa e seca a 55°C durante 24 horas. A determinação da fração do líquido iônico incorporado a celulose foi realizada por retrotitulação, tratando 0,1g da celulose funcionalizada com 100 mL de solução 0,02 mol/L de HCl, manteve-se a mistura sob agitação constante por uma hora. Subsequentemente a solução foi filtrada e titulada com 0,02 mol/L de NaOH.

A caracterização destes materiais também foi descrita por Bernard *et al.*, (2016)

4.3 REAÇÕES DE CICLO ADIÇÃO DO CO₂ COM EPÓXIDOS CATALISADOS POR POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) CELULÓSICOS

Todas as reações foram realizadas em um reator de titânio de 120 mL com agitação magnética constante. A temperatura foi controlada por um termopar conectado a um controlador de temperatura e mantida constante com o uso de uma cinta térmica resistiva. Este sistema reacional é representado de forma genérica na Figura 8. As reações foram repetidas com nas mesmas condições reacionais por pelo menos duas vezes.

Figura 8: Representação genérica do sistema reacional utilizado nas reações de ciclo adição.



Os carbonatos cíclicos foram sintetizados carregando o reator sob atmosfera de nitrogênio com 100 mmol de epóxido, massas de 1,0 g e 1,5 g dos poli (líquidos iônicos) celulósicos, e/ou 0,625mmol do sal metálico $ZnBr_2$ utilizado como cocatalisador. As reações foram realizadas sob diferentes pressões de CO_2 (15 a 50 bar), temperaturas (90 e 130°C) e tempos (3 a 9 horas) que foram previamente definidas. Todas as reações foram realizadas livres de solvente e após a reação, o produto obtido foi filtrado e lavado com acetona para total separação do poli (líquido iônico) celulósico.

4.4 CARACTERIZAÇÕES DOS PRODUTOS

4.4.1 Espectroscopias de infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IV)

A análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IV) foi realizada pelo espectrômetro FT-IR Perkin-Elmer modelo Spectrum 100, no intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} , com a finalidade de verificar, a partir das estruturas formadas, a síntese do carbonato pretendido.

4.4.2 Cromatografias a Gás (CG)

Para uma verificação mais rigorosa da conversão e seletividade dos produtos sintetizados foi realizada a análise por cromatografia a gás, utilizando um cromatógrafo a gás (CG) da marca Shimadzu GC-14B, equipado com um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna DB-5HT (15 m x 0,32 mm x 0,10 µm). Para determinação da conversão e seletividade foi utilizado o método direto de análise quantitativa preparando-se uma série de soluções-padrão empregando éter etílico como solvente e concentrações de 10% a 50% de carbonato de propileno. Os cromatogramas obtidos a partir destes padrões, são usados para construir o gráfico da área (do pico) em função da concentração dos padrões e a partir do gráfico é obtido uma equação que posteriormente é utilizada para determinar a concentração do carbonato de propileno presente nas amostras.

4.4.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A análise de espectroscopia por ressonância magnética nuclear (¹H RMN) foi empregada com a finalidade de observar a formação de produtos indesejados e seletividade das reações realizadas com o epóxido de estireno. A análise foi realizada no equipamento Varian Espectrofotômetro, modelo VNMRS 300 MHz, utilizando como solvente clorofórmio deuterado.

4.4.4 Cálculo da Conversão das Reações de Ciclo Adição

As conversões das reações foram calculadas pela diferença de massa entre o reagente utilizado e o produto final, após a remoção do possível óxido remanescente utilizando vácuo e aquecimento de 90°C para o óxido de propileno e 170°C para o óxido de estireno por aproximadamente 1 hora. Os cálculos foram realizados utilizando a Equação 1.

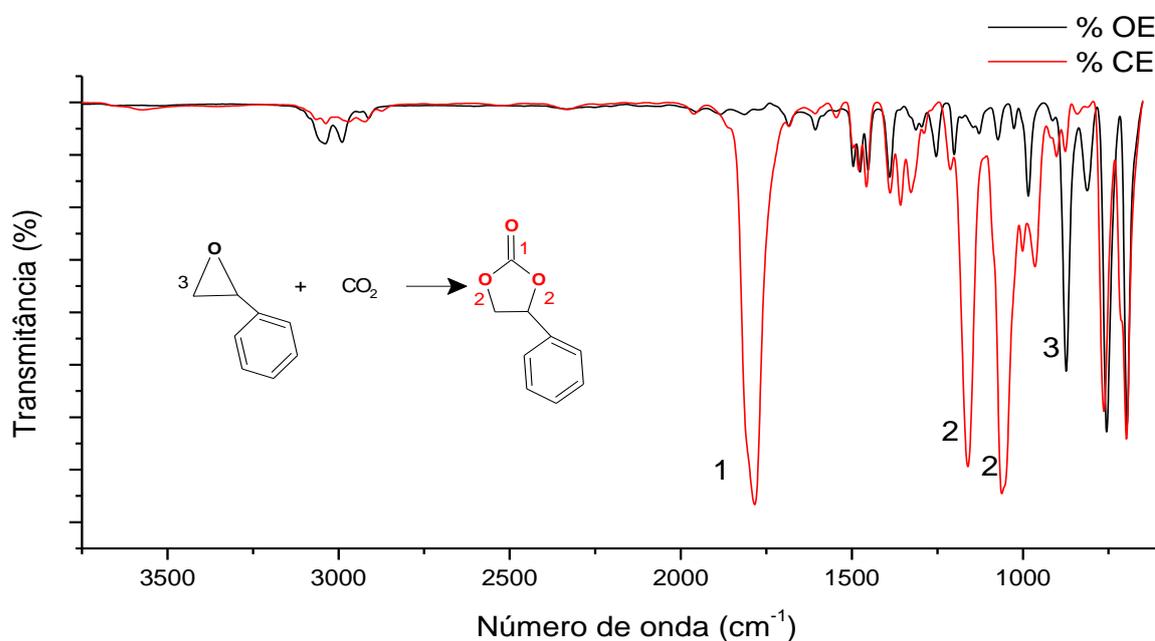
$$\text{Conv. (\%)} = \frac{m_{\text{PF}}}{\frac{M_{\text{Cx}} \times m_{\text{Ox}}}{M_{\text{Ox}}}} \times 100 \quad (1)$$

Onde m_{PF} é a massa do produto final, M_{Cx} é a massa molar do carbonato formado, m_{Ox} é a massa do óxido utilizada e M_{Ox} a massa molar do óxido utilizado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise dos produtos sintetizados foi realizada primeiramente utilizando a análise de (FT-IV). A formação do carbonato foi observada comparando-se os espectros de infravermelho dos epóxidos de propileno e estireno com a dos produtos resultantes das reações de ciclo adição do CO₂ nos epóxidos. No espectro mostrado pela Figura 9 a formação do carbonato é representada pelo aumento da transmitância da banda situada a 1780 cm⁻¹ (vibração de estiramento V), correspondente à ligação C=O. O aumento das bandas correspondentes aos comprimentos de onda 1162 e 1064 cm⁻¹ (vibração de estiramento) corresponde ao aparecimento das ligações C-O do carbonato. O desaparecimento da banda correspondente ao comprimento de onda 873 cm⁻¹ (vibração de estiramento assimétrico com alongamento do anel) representa o desaparecimento do anel epóxido.

Figura 9: Espectro de infravermelho típico das reações de ciclo adição de CO₂ em epóxidos.



Para avaliação da atividade catalítica dos CPILs foram utilizadas condições reacionais semelhantes as descritas na literatura para estas reações de cicloadição empregando PLIs e os mesmos LIs (ou semelhantes) como catalisadores (SHIM *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2012; AQUINO *et al.*, 2014; ROJAS *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2015). A Tabela 4 apresenta os valores de rendimento e seletividade encontrados para reações de cicloadição empregando a celulose pura e tratada com ácido cítrico, os LIs e o $ZnBr_2$ isolados e os CPILs empregando ou não o $ZnBr_2$ como cocatalisador. Tanto a celulose pura quanto a tratada com ácido cítrico, não apresentaram nenhuma atividade catalítica quando foram utilizadas isoladamente nas reações de cicloadição.

Para as reações utilizando os CPILs CPIL-BMIM e CPIL-BMPYRR como catalisadores os rendimentos apresentados foram menores que 5%. Uma das possíveis causas para justificar a falta de atividade do CPIL-BMIM e do CPIL-BMPYRR está relatada em um estudo publicado por Bernard *et al.* (2017). Nesse trabalho a interação entre o CO_2 , o grupo aniônico COO^- e os cátions BMIM, BMPYRR, TBA e TBP é analisada. Interessantemente é relatado que o grupo COO^- apresenta a maior coordenação com o CO_2 em relação as outras espécies envolvidas. O cátion BMIM além de apresentar uma considerável coordenação pelo CO_2 , também apresenta o anel imidazólio que coordena fortemente o sitio ativo COO^- , diminuindo assim, a interação deste com o gás. Isto pode explicar a menor eficiência catalítica apresentada pelo CPIL-BMIM. Embora o cátion BMPYRR não seja considerado um cátion coordenante, Bernard *et al.*, (2017) relata uma ordem de interação destes cátions com o CO_2 que decresce de modo que $BMIM > BMPYRR > TBP > TBA$. Assim, embora o cátion BMPYRR não seja considerado coordenante, a maior interação deste cátion com o CO_2 pode ser apontada como um dos motivos para menor eficiência catalítica apresentada pelo CPIL-BMPYRR. Já os cátions TBA e TBP, além de exibirem as menores interações com o CO_2 quando comparados com o BMIM e o BMPYRR, também pertencem ao grupo de cátions não coordenantes. A fraca coordenação desses cátions sobre o grupo COO^- , permite que este sitio ativo fique mais livre para interação com a molécula de CO_2 . Isso poderia explicar a maior atividade encontrada para os CPILs que utilizam estes como cátions.

Quando apenas os LIs TBAB e TBPB foram utilizados, nas mesmas proporções de LIs inserido na celulose modificada, como catalisadores, observou-se uma maior atividade catalítica e seletividade quando comparados com os seus CPILs respectivos, nas mesmas condições reacionais. Isso ocorre porque os LIs, diferentemente dos CPILs, por serem catalisadores homogêneos e solúveis no epóxido, conseguem se dispersar melhor na mistura reacional em comparação aos CPILs (ROJAS *et al.*, 2014; BERNARD *et al.*, 2017). Entretanto os CPILs podem ser facilmente separados destes meios reacionais, sendo necessário apenas uma filtração simples para que, posteriormente, esses possam ser reutilizados em uma nova reação, de forma que, os produtos apresentam maior pureza e os gastos na etapa de separação sejam menores quando comparados com os custos do LIs sendo utilizado como um catalisador homogêneo.

Tabela 4: Desempenhos catalítico apresentados pelos CPILs.

Catalisador	Massa (g)	Cocatalisador	Pressão/CO ₂	Rendimento (%)	Seletividade (%)
Celulose Pura	1,0	---	40	ND	-
Celulose Ácido Cítrico	1,0	---	40	ND	-
CPIL-BMIM ^(a)	1,0	---	40	2,7	-
CPIL-BMPyRR ^(b)	1,0	---	40	4,3	-
TBPB	0,3	---	40	73	94,8
TBAB	0,29	---	40	63	100
ZnBr ₂	0,14	---	40	ND	-
CPIL-TBP ^(c)	1,0	---	40	53,2	92,5
CPIL-TBP	1,0	ZnBr ₂	40	71,4	94,5
CPIL-TBP	1,5	---	40	59,6	95,1
CPIL-TBP	1,5	ZnBr ₂	40	81,9	95,3
CPIL-TBA ^(d)	1,0	---	40	39,5	87,8
CPIL-TBA	1,0	ZnBr ₂	40	67,7	90,8
CPIL-TBA	1,5	---	40	43,9	93,3
CPIL-TBA	1,5	ZnBr ₂	40	71,1	91,0

Condições reacionais: 0,1 mol do epóxido de propileno, temperatura de reação 110°C e tempo de reação 6 horas; ^(a)0,00157 mol de LIs/ g celulose, ^(b) 0,00095 mol de LIs/ g celulose, ^(c) 0,00198 mol de LIs/ g celulose e ^(d) 0,00122 mol de LIs/ g celulose

A combinação do CPIL-TBP e do CPIL-TBA com o sal metálico ZnBr₂ promoveu uma maior atividade catalítica dos CPILs, provocando um aumento de 52,3 % para 71,4% e de 39,5% para 67,7% no rendimento de CP respectivamente. Acredita-se que este comportamento ocorra devido à combinação da alta reatividade do Zn com a nucleofilicidade do brometo, que facilita a abertura do anel do epóxido

(SUN *et al.*, 2004; WU *et al.*, 2008; AQUINO *et al.*, 2014). Quando o ZnBr_2 foi utilizado isoladamente nenhuma atividade catalítica foi observada, o que está de acordo com estudos relatados (WU *et al.*, 2008; AQUINO *et al.*, 2014).

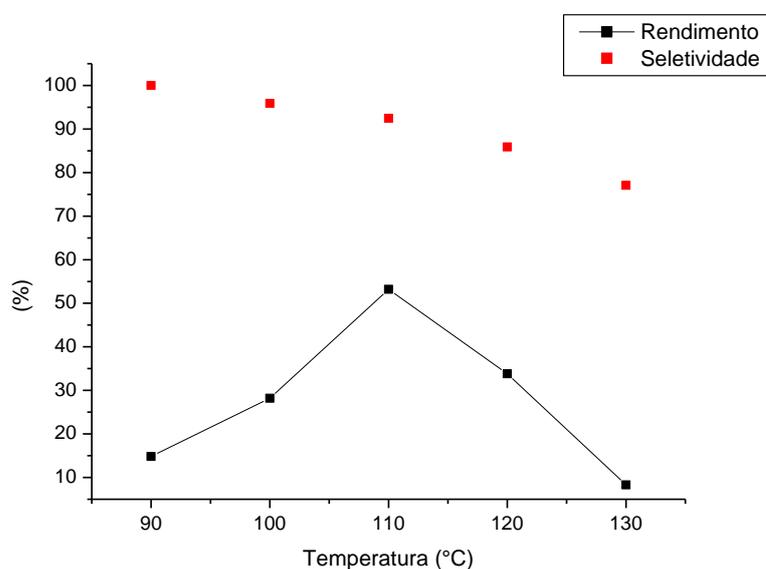
O aumento de 50% na massa (1,5 g) dos catalisadores também foi testado. Para ambos os CPILs testados, tanto o rendimento quanto a seletividade apresentaram um pequeno aumento frente a um aumento da massa do catalisador. Assim, a quantidade 1g de catalisador é tida como ótima.

O CPIL-TBP foi selecionado para testar o efeito das condições reacionais no rendimento das reações de cicloadição por ter apresentado os melhores resultados de conversão e seletividade.

5.1 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

O efeito da temperatura nas reações de cicloadição do CO_2 em OP foi investigado mantendo-se a pressão de CO_2 em 40 bar durante 6 horas e variando a temperatura entre 90°C e 130°C . A Figura 10 mostra que o rendimento das reações depende fortemente da temperatura na qual pode-se observar que o aumento da temperatura de 90°C para 110°C produz o aumento do rendimento de 14,8% para 53,2%.

Figura 10: Dependência do rendimento de CP e seletividade com a variação da temperatura para o catalisador CPIL-TBP.

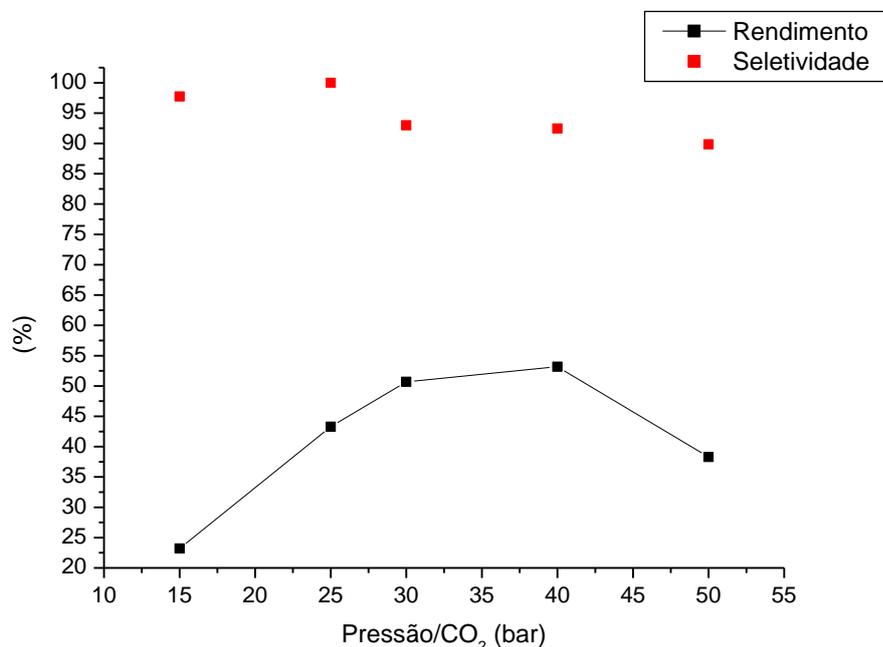


Já um aumento da temperatura acima de 110°C, provoca uma diminuição significativa no rendimento e na seletividade da reação, diminuindo de 53,3% para 8,31% à 130°C. A principal razão apontada pela literatura é que em altas temperaturas as reações secundárias são aceleradas, formando isômeros de OP e a polimerização do CP (SUN *et al.*, 2004; SHI *et al.*, 2013; AQUINO *et al.*, 2014; ROJAS *et al.*, 2014).

5.2 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE CO₂

Assim como a temperatura, o efeito da variação da pressão incrementa de forma significativa o rendimento do CP. A Figura 11 ilustra a dependência do rendimento do CP com a variação da pressão em uma situação em que a temperatura foi mantida a 110°C por 6 horas. Assim, como relatado em outros estudos, o rendimento do carbonato aumenta com a adição da pressão de CO₂ em regiões de baixas pressões (15 a 30 bar) até atingir um ponto de máximo (aprox. 40 bar), todavia, um aumento da pressão após este ponto provoca a diminuição no rendimento da reação (SUN *et al.*, 2008; SHI *et al.*, 2013; AQUINO *et al.*, 2014). Este comportamento pode ser explicado pela hipótese de existir uma relação ótima entre as quantidades molares de CO₂/OP sendo que uma adição inferior ou superior a esta relação ótima provoca uma diminuição no rendimento para estas reações (PENG; DENG, 2001; YANG *et al.*, 2010; AQUINO *et al.*, 2014). Segundo estudo realizado por SUN *et al.* (2004), a mistura reacional que envolve essas reações é um sistema multifásico e o comportamento de cada fase é importante para o aumento ou diminuição no rendimento destas reações de cicloadição. O comportamento dessas fases dependerá por sua vez, do volume e das propriedades das fases, das concentrações dos reagentes nessas fases e por fim, do estado de contato entre essas fases. Quando tem-se baixas pressões de CO₂ aplicadas o volume destas fases dificilmente muda, porém, a concentração de CO₂ na fase orgânica eleva-se com o aumento da pressão de CO₂. Esse aumento na concentração do CO₂ na fase orgânica pode ser indicado como o responsável pelo aumento do rendimento de carbonato. Já um aumento posterior na adição de CO₂ provoca a diluição das outras espécies reagentes na fase orgânica, acarretando na diminuição do rendimento destas reações.

Figura 11: Dependência do rendimento de CP e seletividade com a variação da pressão de CO₂ para o catalisador CPIL-TBP.

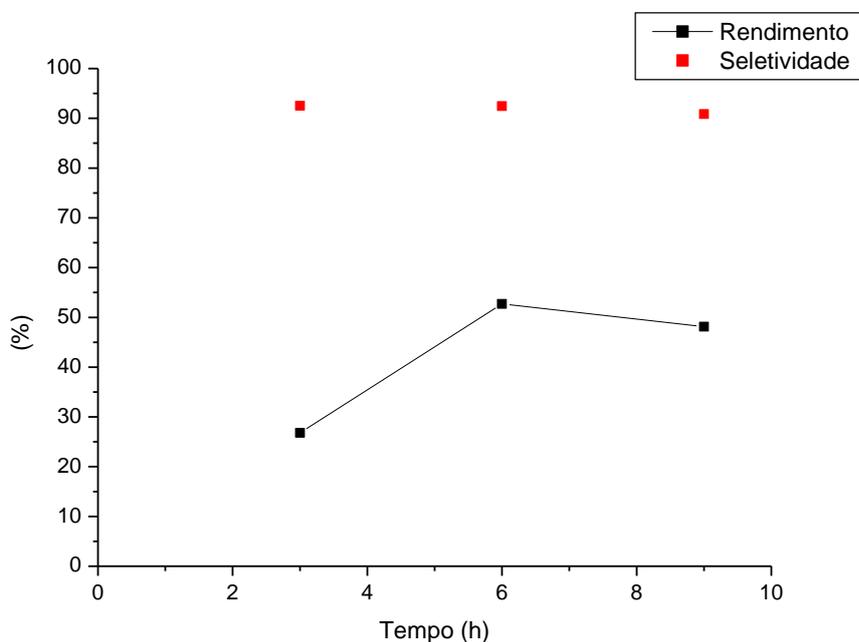


Outros estudos também relataram que pressões elevadas de CO₂ são desfavoráveis para essas reações, podendo retardar a interação entre o epóxido e o catalisador, diminuindo assim o rendimento das reações (SHI *et al.*, 2013; AQUINO *et al.*, 2014).

5.3 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO

O efeito do tempo de reação foi investigado variando o tempo de 3 à 9 horas, mantendo a temperatura a 110°C e a pressão de CO₂ a 40 bar. Na Figura 12 pode-se observar que o rendimento da reação aumenta com o aumento do tempo de 3 para 6 horas e tem um pequeno decréscimo entre 6 e 9 horas de reação, no entanto, a seletividade se manteve quase constante entre os tempos de 3 a 9 horas de reação. Pode-se dizer que em um tempo de 3 horas a reação de cicloadição de CO₂ no OP não foi completa e o tempo ideal para esta reação é de aproximadamente 6 horas sendo que após este tempo o rendimento de CP se torna constante (YANG *et al.*, 2010; GIRARD *et al.*, 2014).

Figura 12: Dependência do rendimento de CP e seletividade com o tempo de reação para o catalisador CPIL-TBP.



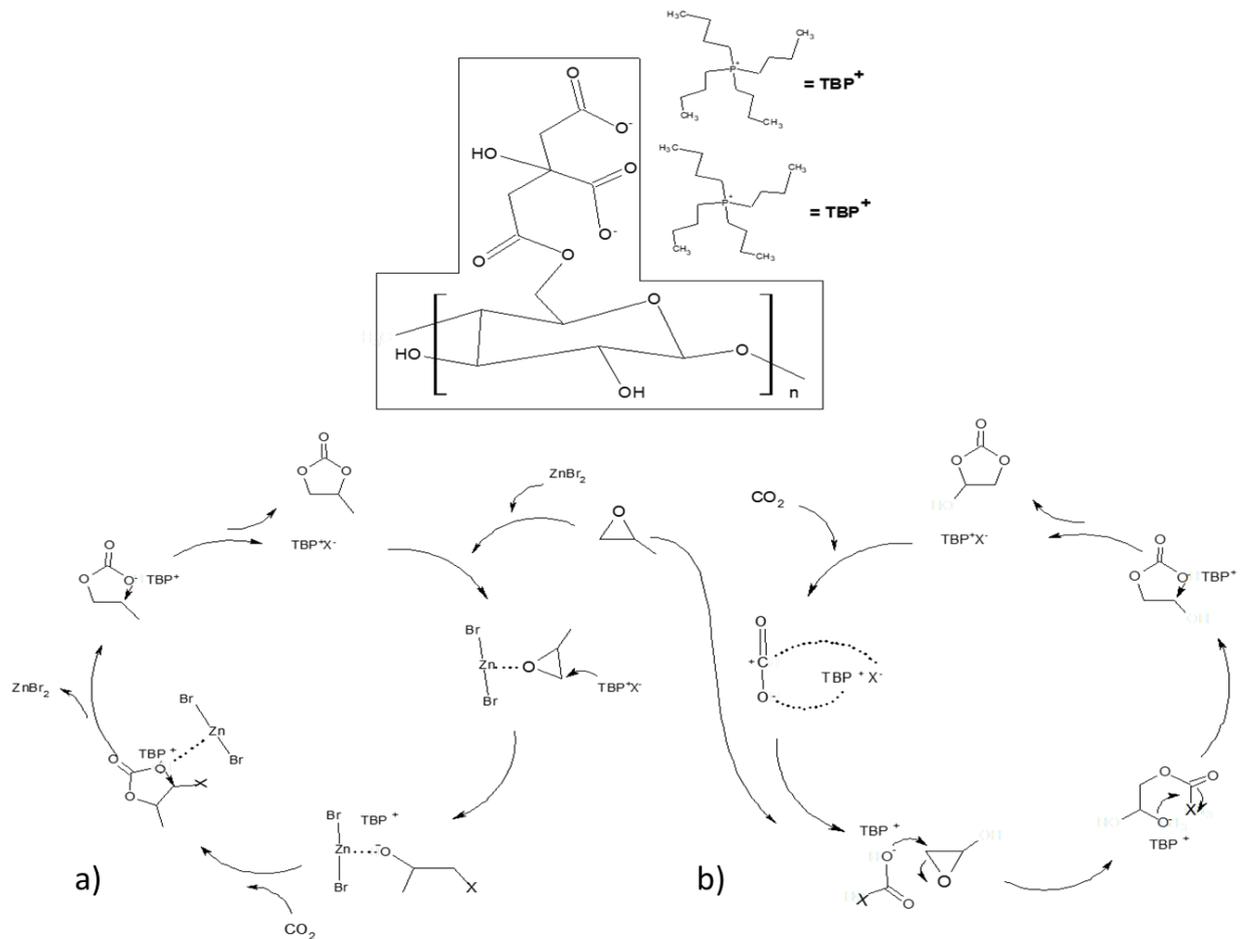
5.4 MECANISMOS CATALÍTICO PROPOSTO

Como já foi descrito anteriormente, tanto as reações em que os CPILs são utilizados como catalisadores sem a adição do $ZnBr_2$ quanto as reações em que esse composto metálico está presente como cocatalisador apresentaram rendimento de CP significativos. Contudo, nas reações em que o $ZnBr_2$ estava presente, observou-se um aumento de 18% e 28% no rendimento de CP com os catalisadores CPIL-TBP e CPIL-TBA, respectivamente. Desta forma, acredita-se que existam duas vias catalíticas possíveis. A primeira, como pode ser visualizada na Figura 13 (a), ocorre quando o composto metálico está presente e a segunda (Figura 13 (b)), ocorre com ou sem a presença do composto metálico.

O primeiro mecanismo (Figura 13 (a)) proposto para a ciclo adição do CO_2 no epóxido prevê que o halogeneto de metal do composto metálico interage com o oxigênio do epóxido, permitindo que a espécie aniônica dos CPILs $[COO^-]$ ataque o carbono menos impedido do anel, ocasionando a abertura do anel. Na etapa seguinte é formado uma espécie oxi-aniônica e o átomo de carbono do CO_2 interage com essa espécie aniônica, produzindo um alquilcarbonato aniônico que é por fim

convertido em no carbonato cíclico por eliminação cíclica intermolecular (AQUINO *et al.*, 2014).

Figura 13: Mecanismos catalíticos propostos para a cicloadição do CO₂. (a) mecanismo com o ZnBr₂ e (b) mecanismo sem o ZnBr₂.



O segundo mecanismo proposto (Figura 13 (b)), o COO⁻ (base dura) apresenta uma maior interação com o CO₂ (ácido duro) do que com o epóxido, formando uma espécie aniônica [O-CO₂]⁻, ao mesmo tempo os cátions (TBP ou TBA) poderia estar favorecendo a formação desta espécie por meio da interação desse cátion com o oxigênio do CO₂, fazendo com que o carbono desse gás fique mais eletro deficiente e vulnerável ao ataque nucleofílica . Em um segundo momento a espécie aniônica [O-CO₂]⁻ reage com o átomo do carbono menos impedido do anel epóxido formando uma espécie oxi-aniônica, que posteriormente é convertida para o

carbonato cíclico através da eliminação cíclica intermolecular (SEKI *et al.*, 2008; ROJAS *et al.*, 2014).

5.5 TESTES DE RECICLAGEM DO CATALISADOR

Com objetivo de investigar a capacidade de reciclagem dos CPILs, o CPIL-TBP foi reutilizado por quatro ciclos consecutivos de reação de cicloadição. Após cada reação o CPIL-TBP foi simplesmente filtrado, lavado com acetona, seco em estufa e posteriormente reutilizado na reação seguinte. Os testes foram realizados nas melhores condições reacionais observadas nos experimentos anteriores (40 bar, 6 h e 110°C) na seguinte ordem:

- CPIL-TBP reciclado da reação sem a utilização do ZnBr_2 ;
- CPIL-TBP reciclado da reação em que o ZnBr_2 havia sido empregue como cocatalisador, porém sem a reposição adicional deste;
- CPIL-TBP reciclado da reação em que o ZnBr_2 havia sido empregue, com reposição adicional do ZnBr_2 como cocatalisador a cada ciclo;

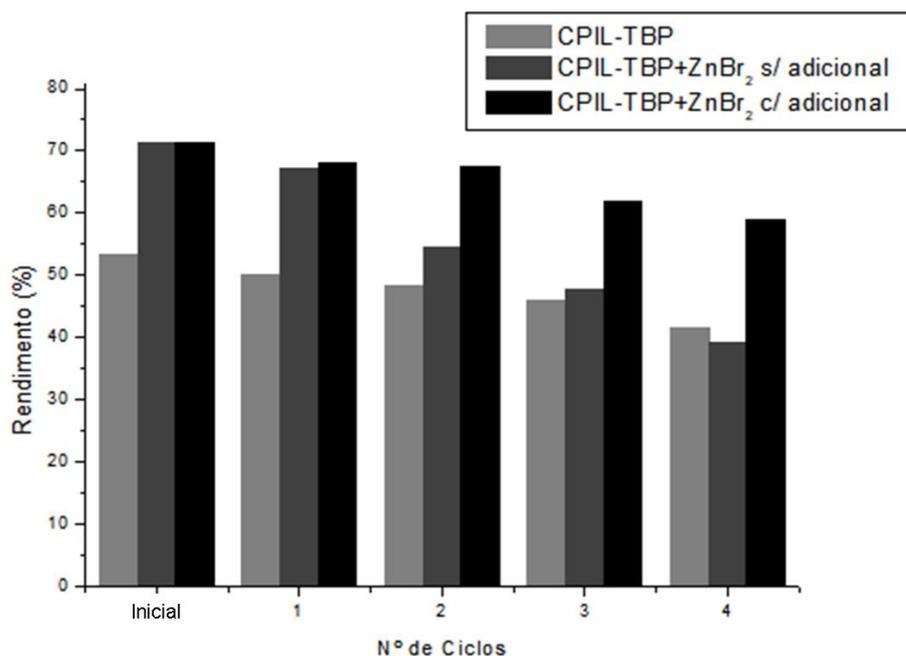
A Figura 14 apresenta os rendimentos de CP encontrados nestes testes de reciclo. Para todos os casos, as seletividades encontradas foram maiores que 90%. Quando o CPIL-TBP remanescente das reações sem a adição de cocatalisador foi testado, observou-se que este se manteve estável até o terceiro reciclo, apresentando uma perda menor que 7% no rendimento entre o resultado inicial (a primeira vez que ele foi empregue em uma reação) e a terceira reciclagem. Na quarta vez em que CPIL-TBP foi reutilizado, a perda de atividade catalítica resultou em uma queda de quase 12,5% na conversão das reações. Estes resultados demonstram que o CPIL-TBP se manteve estável em até 3 reutilizações.

Quando o CPIL-TBP remanescente das reações que utilizam o ZnBr_2 foi testado sem a reposição do cocatalisador, verificou-se que este manteve a atividade catalítica próxima ao da reação inicial por apenas um reciclo, e após isso, houve um decréscimo considerável de 16,9%, 23,7% e 32,3% no segundo, terceiro e quarto reciclo, respectivamente. Os valores do rendimento de CP para estes três ciclos, no entanto, se mostram próximos aos dos testes feitos com o CPIL-TBP sem o cocatalisador como pode-se observar na Figura 14, apontando como possível causa para a diminuição da atividade catalítica, a perda do cocatalisador. Buscando validar esta tese, foram realizadas reações empregando o CPIL-TBP remanescente das

reações com ZnBr_2 , como anteriormente, só que com a reposição adicional do cocatalisador (0,625mmol) a cada reciclo.

Com a adição do cocatalisador, observou-se um leve decaimento após cada ciclo, porém comparando com os dados anteriores, a variação diminuiu, indicando que a carga adicional do ZnBr_2 apresenta influência na estabilidade dos CPIL-TBP.

Figura 14: Teste de reciclo dos CPILs nas condições reacionais ótimas.



Quando o cocatalisador foi adicionada houve uma estabilidade por até 4 ciclos, comprovando que a possível causa da queda significativa no rendimento, nos testes em que o mesmo é utilizando sem a reposição do cocatalisador, se deve a perda desse durante os reciclos. Porém, quando testado aplicado ao 5º reciclo houve uma queda de 12,6% no rendimento de CP em relação ao primeiro resultado, o que aponta uma perda na atividade do catalisador CPIL-TBP.

5.6 TESTE DO CATALISADOR COM ÓXIDO DE ESTIRENO

Por fim, para avaliar se o CPIL-TBP demonstraria o mesmo desempenho catalítico utilizando outros epóxidos, o óxido de estireno (OE) foi empregado no lugar do óxido de propileno, aplicando-se as condições definidas como ótimas para

formação do CP. A Tabela 5 apresenta os resultados encontrados e como pode ser observado, assim como para as reações utilizando o óxido de propileno, nenhum rendimento foi observado quando a celulose pura e a celulose tratada com ácido cítrico eram os catalisadores.

Tabela 5: Desempenho catalítico do CPIL-TBP no óxido de estireno.

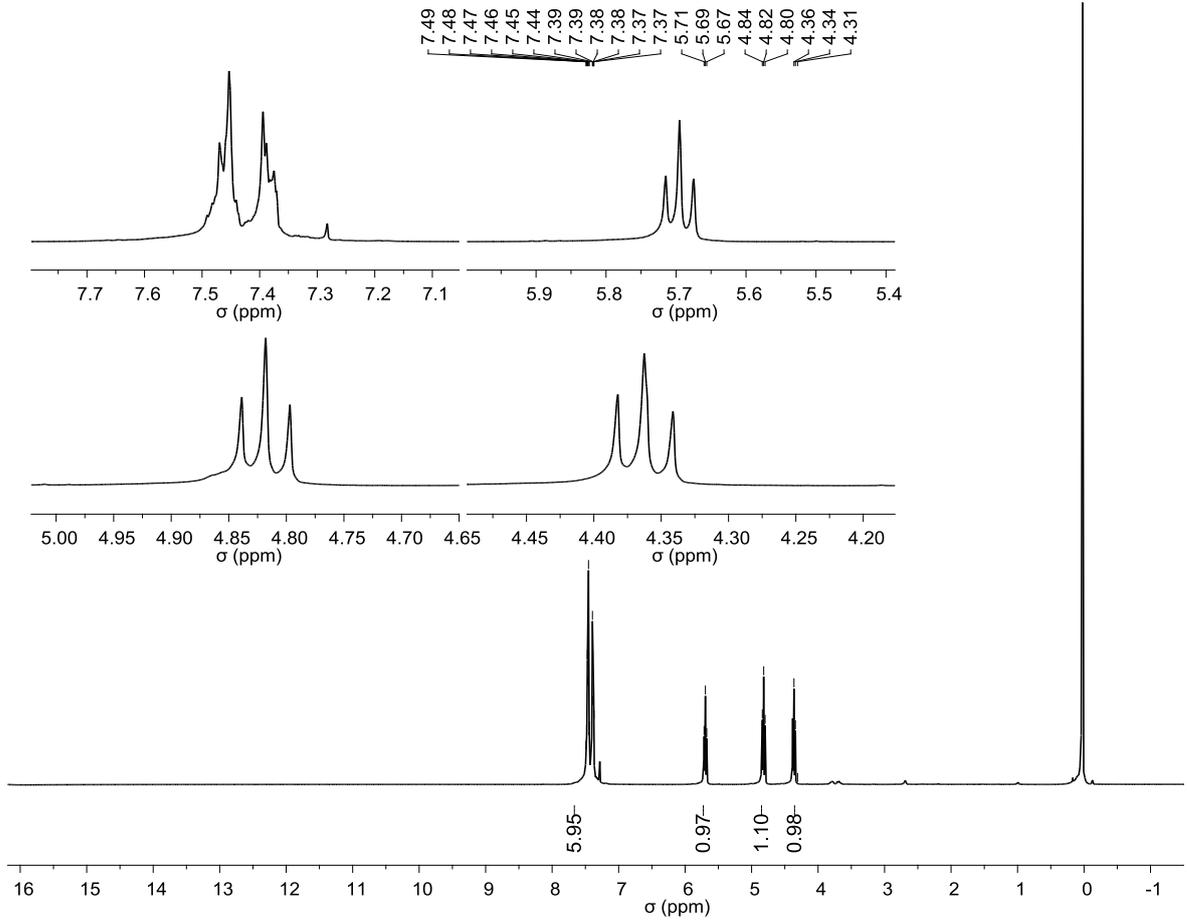
Catalisador	Massa (g)	Cocatalisador	Pressão/CO ₂	Rendimento (%)	Seletividade (%)
Celulose Pura	1	---	40	ND	-
TBP	0,3	---	40	80,86	100
CPIL-TBP	1	---	40	67,25	100
CPIL-TBP	1	---	30	63,23	100
CPIL-TBP	1	---	25	41,88	100
ZnBr ₂	0,14	---	40	ND	-
CPIL-TBP	1	ZnBr ₂	40	78,68	100

Condições reacionais: 0,1mol do epóxido de estireno, temperatura de reação 110°C, tempo de reação 6 horas e 0,00198 mol de LIs/ g celulose.

Novamente quando o LI foi colocado isoladamente como único catalisador, o rendimento de CE foi maior em relação ao CPIL-TBP, acredita-se pelo mesmo motivo de quando utilizado com o OP como epóxido.

O comportamento do rendimento de CE também foi o mesmo observado para as reações com OP, indicando que o aumento da pressão e a adição do cocatalisador ZnBr₂ aumentam o desempenho catalítico do CPIL-TBP.

As seletividades destas reações foram analisadas por ¹H RMN e a Figura 15 representa um espectro de ¹H RMN típico. Os sinais σ (ppm) do carbonato de estireno cíclico formado são: 4,34 (t, 1H) e 4,80 (t, 1H) para CH₂ (metileno), 5,69 (t, 1H) para CH (metino) e 7,37 -7,48 (m, 6H) para o grupo fenilo.

Figura 15: Espectros de ^1H RMN do carbonato de estireno formado.

6 CONCLUSÕES

Os CPILs foram testados como catalisadores heterogêneos nas reações de transformação do CO₂ em carbonatos cíclicos utilizando os óxidos de propileno (OP) e óxido de estireno (OE) como substrato. A formação dos carbonatos de propileno e estireno foram confirmadas pela análise de espectroscopia de IV. As conversões destas reações foram obtidas pela diferença de massa dos reagentes e dos produtos finais obtidos, após aquecimento e vácuo, para remoção do possível OP remanescente. Os melhores resultados de rendimento foram encontrados para o CPIL-TBP nas condições reacionais de 40 bar, 6 horas e 110°C, sendo de 53,2% e de 67,35 para os óxidos de propileno e estireno respectivamente.

A seletividade das reações de síntese do carbonato de propileno foi verificada pela análise de CG e por H RMN para as reações de síntese de carbonato de estireno. As seletividades encontradas nas condições reacionais ideais com o catalisador CPIL-TBP foram de 92,5% e 100% para as reações empregando o OP e OE respectivamente.

Quando o ZnBr₂ foi empregue como cocatalisador, os rendimentos de CP e CE aumentaram para 71,4% e 78,9% respectivamente. A seletividade da reação com OP aumento para 94,5% e se manteve em 100% para reação com OE. Este incremento nos rendimentos dos carbonatos se deve ao acréscimo de uma via catalítica favorecida pelo ZnBr₂.

Nos testes avaliando o comportamento do rendimento dos carbonatos, com a variação das condições reacionais tempo, temperatura e pressão de CO₂, verificou-se uma forte influência da pressão e temperatura sobre o rendimento das reações.

Quando a celulose pura e a tratada com ácido cítrico foram testadas como catalisador, nenhum rendimento de carbonato foi verificado, o que comprova que a inserção do cátion é crucial para que estes CPILs apresentem atividade catalítica. Ao variar o cátion dos CPILs observou-se que esse tem grande influência sobre a atividade catalítica destes catalisadores. Nas reações de cicloadição com óxido de propileno, a, eficiência catalítica verificada para os cátions decresce de modo que TBP > TBA > BMPYRR > BMIM. A coordenação destes cátions sobre o grupo aniônico COO⁻ e a intensidade na interação destes cátions com o CO₂, são apontados como os principais responsáveis por este comportamento.

A avaliação da reciclabilidade dos CPILs para o óxido de propileno demonstrou que quando estes catalisadores são utilizados sem a adição do cocatalisador podem ser considerados estáveis por até 3 ciclos sem a perda significativa da atividade catalítica, e quando utilizados na presença de cocatalisador, pode ser considerado estável por até 4 ciclos. Desta forma, aponta-se que estes materiais compreendem as qualidades apresentadas pelos LIs com a propriedades vantajosas dos polímeros.

Os resultados apresentados por este trabalho sugerem que estes materiais podem ser indicados como materiais alternativos para utilização como catalisadores heterogêneos nas reações de transformação do CO₂ em carbonados cíclicos, pois demonstram ter capacidade de conversão, seletividade e de reciclabilidade (sem a perda significativa de atividade) apreciáveis.

REFERÊNCIAS

ACHARYA, Sanjit et al. Chemical cationization of cotton fabric for improved dye uptake. **Cellulose**, v. 21, n. 6, p. 4693-4706, 2014.

AQUINO, Aline S. et al. A new approach to CO₂ capture and conversion using imidazolium based-ionic liquids as sorbent and catalyst. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 12, p. 2251-2257, 2014.

ARMAND, Michael. et al. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. **Nature materials**, v. 8, n. 8, p. 621-629, 2009.

BARA, Jason E. et al. Improving CO₂ selectivity in polymerized room-temperature ionic liquid gas separation membranes through incorporation of polar substituents. **Journal of Membrane Science**, v. 321, n. 1, p. 3-7, 2008.

BERNARD, F. L. **Adição do líquido iônico [bmim] [bf4] em soluções aquosas de aminas:** influência sobre a corrosão do aço carbono em alta pressão e capacidade de absorção de CO₂. Porto Alegre. 2014. 100p. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Brasil.

BERNARD, Franciele L. *et al.* New cellulose based ionic compounds as low-cost sorbents for CO₂ capture. **Fuel Processing Technology**, v. 149, p. 131-138, 2016.

BERNARD, Franciele L. et al. Hybrid Alkoxysilane-Functionalized Urethane-Imide-Based Poly (ionic liquids) as a New Platform for Carbon Dioxide Capture. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 9, p. 9840-9849, 2017.

BOBBINK, Felix D. *et al.* 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.

CHAUGULE, Avinash A. et al. Ionic liquid as a catalyst for utilization of carbon dioxide to production of linear and cyclic carbonate. **Fuel**, v. 200, p. 316-332, 2017.

CHEN, Angjun. et al. Niobate salts of organic base catalyzed chemical fixation of carbon dioxide with epoxides to form cyclic carbonates. **Green Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 1842-1852, 2015.

CHEN, Chao; AHN, Wha-Seung. CO₂ capture using mesoporous alumina prepared by a sol-gel process. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 2, p. 646-651, 2011.

CHEN, Qin et al. Cellulosic poly (ionic liquid) s: synthesis, characterization and application in the cycloaddition of CO₂ to epoxides. **RSC Advances**, v. 5, n. 55, p. 44598-44603, 2015.

COSTA, G. S. **Alterações nas características da água de produção em processo de injeção de CO₂ e recuperação de metano em camada de carvão**. Porto Alegre. 2012. 95p. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Brasil.

CUÉLLAR-FRANCA, Rosa M.; AZAPAGIC, Adisa. Carbon capture, storage and utilisation technologies: a critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 9, p. 82-102, 2015.

D'ALESSANDRO, D. M. *et al.* Carbon dioxide capture: prospects for new materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 35, p. 6058-6082, 2010.

DAI, Wei-Li *et al.* The direct transformation of carbon dioxide to organic carbonates over heterogeneous S^{2-} - catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 366, n. 1, p. 2-12, 2009.

DRAGE, Trevor C. et al. Evaluation of activated carbon adsorbents for CO₂ capture in gasification. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 5, p. 2790-2796, 2009.

DOWELL, Niall et al. The role of CO₂ capture and utilization in mitigating climate change. **Nature Climate Change**, v. 7, n. 4, p. 243, 2017.

ERDNI-GORYAEV, E. M. et al. New membrane materials based on crosslinked poly (ethylene glycols) and ionic liquids for separation of gas mixtures containing CO₂. **Polymer Science Series B**, v. 56, n. 6, p. 900-908, 2014.

FAUZI, Ahmad Hafiidz Mohammad; AMIN, Nor Aishah Saidina. An overview of ionic liquids as solvents in biodiesel synthesis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5770-5786, 2012.

GIRARD, Anne-Lise et al. Insights on recyclable catalytic system composed of task-specific ionic liquids for the chemical fixation of carbon dioxide. **Green Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 2815-2825, 2014.

GUPTA, V. K. et al. Cellulose: a review as natural, modified and activated carbon adsorbent. **Bioresource technology**, v. 216, p. 1066-1076, 2016.

International Energy Outlook. Chapter 9. Energy-related CO₂ emissions. U.S. Department of energy, Washington D.C. Disponível em: <<https://www.eia.gov/forecasts/ieo/emissions.cfm>> Acessado em 16/08/2017

HAN, Lina et al. Ionic liquids containing carboxyl acid moieties grafted onto silica: Synthesis and application as heterogeneous catalysts for cycloaddition reactions of epoxide and carbon dioxide. **Green Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 1023-1028, 2011.

HAN, Lina. et al. Porous polymer bead-supported ionic liquids for the synthesis of cyclic carbonate from CO₂ and epoxide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 338, n. 1, p. 58-64, 2011.

HE, Liang-Nian; YASUDA, Hiroyuki; SAKAKURA, Toshiyasu. New procedure for recycling homogeneous catalyst: propylene carbonate synthesis under supercritical CO₂ conditions. **Green Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 92-94, 2003.

HELWANI, Z. et al. Improved carbon dioxide capture using metal reinforced hydrotalcite under wet conditions. **International journal of greenhouse gas control**, v. 7, p. 127-136, 2012.

HUSSAIN, Akhtar; ARIF, Syed Muhammad; ASLAM, Muhammad. Emerging renewable and sustainable energy technologies: State of the art. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 12-28, 2017.

IPCC - INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Special Report. Carbon Dioxide Capture and Storage**. Chapter 3: Capture of CO₂. Suíça, p. 105-178, 2005.

IPCC - INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Mudança do clima 2007 a base das ciências físicas: sumário para os formuladores de políticas - contribuição do grupo de trabalho i para o quarto **Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima**. Suíça, 25 p, 2007.

JAIN, Nidhi; KUMAR, Anil; CHAUHAN, Sushma. **Chemical and biochemical transformations in ionic liquids**. 2005.

JING-XIAN, Chen. et al. Catalytic fixation of CO₂ to cyclic carbonates over biopolymer chitosan-grafted quarternary phosphonium ionic liquid as a recyclable catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 484, p. 26-32, 2014.

KETZER, J. M.; Iglesias, R. S.; Einloft, S. Reducing Greenhouse Gas Emission with CO₂ Capture and Geological Storage. In: Chen, W.; Seiner, J.; Suzuki, T.; Lackner, M. (Org.). **Handbook of Climate Change Mitigation**. New York: Springer Science+Business Media, v. 1, p. 1405-1440, 2012.

LEUNG, Dennis YC; CARAMANNA, Giorgio; MAROTO-VALER, M. Mercedes. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 426-443, 2014.

LEE, Eun-Ha et al. Synthesis of cyclic carbonate from vinyl cyclohexene oxide and CO₂ using ionic liquids as catalysts. **Catalysis Today**, v. 131, n. 1-4, p. 130-134, 2008.

LI, Fuwei et al. Fixação química do CO₂ com o sistema catalítico ZnCl₂ / [BMIm] Br altamente eficiente. **Letras do tetraedro**, v. 45, n. 45, p. 8307-8310, 2004.

LIANG, Jun et al. Postsynthetic ionization of an imidazole-containing metal–organic framework for the cycloaddition of carbon dioxide and epoxides. **Chemical science**, v. 8, n. 2, p. 1570-1575, 2017.

LINARES, Noemi et al. Mesoporous materials for clean energy technologies. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7681-7717, 2014.

LIU, Xi et al. Cooperative calcium-based catalysis with 1, 8-diazabicyclo [5.4. 0]-undec-7-ene for the cycloaddition of epoxides with CO₂ at atmospheric pressure. **Green Chemistry**, v. 18, n. 9, p. 2871-2876, 2016.

LUO, Rongchang et al. Metal-and solvent-free synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ in the presence of graphite oxide and ionic liquid under mild conditions: A kinetic study. **Carbon**, v. 82, p. 1-11, 2015.

MACHADO, C. X. **Potencial brasileiro para implementação de projetos de armazenamento geológico de carbono da biomassa a partir de usinas de álcool**. Porto Alegre. 2015. 108p. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Brasil.

MACHADO, T. R. **Poli-líquidos iônicos e complexos solúveis de Eu^{3+} e Tb^{3+} : bioimagemamento celular seletivo**. Brasília. 2015. 102p. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Química, Universidade de Brasília. Brasil.

MAEDA, Chihiro et al. Bifunctional Catalysts Based on m- Phenylene- Bridged Porphyrin Dimer and Trimer Platforms: Synthesis of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 1, p. 134-138, 2015.

MARKEWITZ, Peter et al. Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO₂. **Energy & environmental science**, v. 5, n. 6, p. 7281-7305, 2012.

MILLER, B. G., **Clean Coal Engineering Technology**, 2nd edition, Butterworth-Heinemann, 2017, 838 pp.

MONDAL, Monoj Kumar; BALSORA, Hemant Kumar; VARSHNEY, Prachi. Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: a review. **Energy**, v. 46, n. 1, p. 431-441, 2012.

SIMON, Náthalia. M. **Líquidos iônicos funcionalizados com ânions carboxilatos: materiais alternativos para absorção de CO₂ e catálise de reações de cicloadição**. Porto alegre. 2013. 70p. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Brasil.

MONTEIRO, J. G. M. **Um estudo sobre alternativa de sequestro de carbono, modelos métricas e otimalidade**. Rio de Janeiro. 2009.146p Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação tecnologia de processos químicos e Bioquímicos. Brasil.

NASA- National Aeronautics and Space Administration. Global Climate change. 2018, disponível em: < <https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/> >, acessado em 14/05/2018.

NOAA – National Oceanic & Atmospheric Administration, disponível em: <<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>>, acessado em 14/05/2018.

NETL- National energy technology laboratory. Carbon Storage CO₂ Utilization Focus Area. 2013, disponível em: <<https://www.netl.doe.gov/research/coal/carbon-storage/research-and-development/co2-utilization#cement>> acesso em 17/08/2017

NWAOHA, Chikezie et al. Advancement and new perspectives of using formulated reactive amine blends for post-combustion carbon dioxide (CO₂) capture technologies. **Petroleum**, 2016.

OLIVEIRA, G. M. T. S. **Roteiro tecnológico (roadmap) da Captação, Utilização e Armazenamento de Dióxido de Carbono (CCUS) em Portugal**. Porto. 2016. 490p. Programa de Doutorado em Ciências da Terra, Universidade Fernando Pessoa Programa de Doutorado em Ciências da Terra. Portugal.

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

PFAFF, Imo.; KATHER, Alfons. Comparative thermodynamic analysis and integration issues of CCS steam power plants based on oxy-combustion with cryogenic or membrane based air separation. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 495-502, 2009.

RAZALI, Nurul Aini Mohamed. et al. Heterogeneous catalysts for production of chemicals using carbon dioxide as raw material: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 4951-4964, 2012.

ROSHAN, Kuruppathparambil Roshith. et al. A biopolymer mediated efficient synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide. **Green Chemistry**, v. 14, n. 10, p. 2933-2940, 2012.

ROSHAN, Kuruppathparambil Roshithet al. Microwave synthesized quaternized celluloses for cyclic carbonate synthesis from carbon dioxide and epoxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 467, p. 17-25, 2013.

ROJAS, Marisol. F. **Síntese e caracterização de poli (líquidos iônicos) e sua avaliação em captura e transformação de CO₂**. Porto Alegre. 2013. 98p. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Brasil.

ROJAS, Marisol. F. et al. Poly (ionic liquid) s as efficient catalyst in transformation of CO₂ to cyclic carbonate. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 392, p. 83-88, 2014.

SAKAKURA, Toshiyasu; CHOI, Jun-Chul; YASUDA, Hiroyuki. Transformation of carbon dioxide. **Chem. Rev**, v. 107, n. 6, p. 2365-2387, 2007.

SAYARI, Abdelhamid; BELMABKHOUT, Youssef; SERNA-GUERRERO, Rodrigo. Flue gas treatment via CO₂ adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 760-774, 2011.

SHI, Tian-Yuan et al. Efficient fixation of CO₂ into cyclic carbonates catalyzed by hydroxyl-functionalized poly (ionic liquids). **RSC Advances**, v. 3, n. 11, p. 3726-3732, 2013.

SHIM, Jae-Jin; KIM, Duck; RA, Choon-Sup. Carboxylation of styrene oxide catalyzed by quaternary onium salts under solvent-free conditions. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 27, n. 5, p. 744-746, 2006.

SHUKLA, J. B. *et al.* Effect of global warming on sea level rise: A modeling study. **Ecological Complexity**, v. 32, p. 99-110, 2017.

SMIGLAK, M. *et al.* Ionic liquids for energy, materials, and medicine. **Chemical Communications**, v. 50, n. 66, p. 9228-9250, 2014.

SONG, Yongbo *et al.* Homogeneous quaternization of cellulose in NaOH/urea aqueous solutions as gene carriers. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 8, p. 2259-2264, 2008.

SREEDHAR, I. *et al.* Carbon capture by absorption—path covered and ahead. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1080-1107, 2017.

STYRING, Peter. *et al.* Carbon Capture and Utilisation in the green economy. **Centre for Low Carbon Futures**, 2011.

STYRING, Peter. *et al.* (Ed.). **Carbon dioxide utilisation: closing the carbon cycle**. Elsevier, 2014.

SUN, Jianmin *et al.* Synthesis of styrene carbonate from styrene oxide and carbon dioxide in the presence of zinc bromide and ionic liquid under mild conditions. **Green Chemistry**, v. 6, n. 12, p. 613-616, 2004.

SUN, Jian *et al.* Hydroxyl-functionalized ionic liquid: a novel efficient catalyst for chemical fixation of CO₂ to cyclic carbonate. **Tetrahedron Letters**, v. 49, n. 22, p. 3588-3591, 2008.

SUN, Jian. *et al.* Reusable and efficient polymer-supported task-specific ionic liquid catalyst for cycloaddition of epoxide with CO₂. **Catalysis Today**, v. 148, n. 3, p. 361-367, 2009.

SUN, Ping.; ARMSTRONG, D. W. Ionic liquids in analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**, v. 661, n. 1, p. 1-16, 2010.

TAKAHASHI, Toshikazu. *et al.* Synergistic hybrid catalyst for cyclic carbonate synthesis: Remarkable acceleration caused by immobilization of homogeneous catalyst on silica. **Chemical communications**, n. 15, p. 1664-1666, 2006.

TOMÉ Liliana C., *et al.* Ionic liquid-based materials: a platform to design engineered CO₂ separation membranes. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 10, p. 2785-2824, 2016.

UCHYTIL, P. *et al.* Ionic liquid membranes for carbon dioxide–methane separation. **Journal of membrane science**, v. 383, n. 1, p. 262-271, 2011.

VESSALLY, Esmail *et al.* Nanocatalysts for chemical transformation of carbon dioxide. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 21, p. 491-502, 2017.

WANG, Jin-Quan *et al.* Experimental and theoretical studies on hydrogen bond-promoted fixation of carbon dioxide and epoxides in cyclic carbonates. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 31, p. 11021-11026, 2012.

WANG, Meihong. *et al.* Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: a state-of-the-art review. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 9, p. 1609-1624, 2011

WANG, Jin-Quan *et al.* Insights into quaternary ammonium salts-catalyzed fixation carbon dioxide with epoxides. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 7, p. 1480-1484, 2012.

WANG, Jin-Quan. *et al.* Novel hydroxide-conducting polyelectrolyte composed of an poly (arylene ether sulfone) containing pendant quaternary guanidinium groups for alkaline fuel cell applications. **Macromolecules**, v. 43, n. 8, p. 3890-3896, 2010.

WANG, Xiaoxin. *et al.* Future extreme climate changes linked to global warming intensity. **Science Bulletin**, v. 62, n. 24, p. 1673-1680, 2017.

WASSERSCHIED, P.; WELTON, T. (Ed.). **Ionic liquids in synthesis**. John Wiley & Sons, 2008.

WATILE, Rahul A. *et al.* Efficient synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using polymer anchored diol functionalized ionic liquids as a highly active

heterogeneous catalyst. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 5, p. 1051-1055, 2012.

WELTON, Thomas. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. **Chemical reviews**, v. 99, n. 8, p. 2071-2084, 1999.

WU, Shui-Sheng et al. ZnBr₂-Ph₄PI as highly efficient catalyst for cyclic carbonates synthesis from terminal epoxides and carbon dioxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 341, n. 1-2, p. 106-111, 2008.

WU, Xiaohui. et al. Carboxymethyl cellulose supported ionic liquid as a heterogeneous catalyst for the cycloaddition of CO₂ to cyclic carbonate. **Applied Catalysis A: General**, v. 519, p. 146-154, 2016.

XU, Bao-Hua. et al. Fixation of CO₂ into cyclic carbonates catalyzed by ionic liquids: a multi-scale approach. **Green Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 108-122, 2015.

XUE, Zhimin. et al. Carbon dioxide capture by a dual amino ionic liquid with amino-functionalized imidazolium cation and taurine anion. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, n. 4, p. 628-633, 2011.

YANG, Zhen Zhen et al. Lewis Basic Ionic Liquids-Catalyzed Conversion of Carbon Dioxide to Cyclic Carbonates. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 352, n. 13, p. 2233-2240, 2010.

YU, Bing. et al. Copper (I)@ carbon-catalyzed carboxylation of terminal alkynes with CO₂ at atmospheric pressure. 2015.

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

YUAN, Jianyin. et al. Poly (ionic liquid) s: an update. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 7, p. 1009-1036, 2013.

YAUMI, A. L. *et al.* Recent advances in functionalized composite solid materials for carbon dioxide capture. **Energy**, v. 124, p. 461-480, 2017.

ZHANG, Xu. *et al.* Immobilized protic ionic liquids: Efficient catalysts for CO₂ fixation with epoxides. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 17, p. 37-42, 2017.

ZULFIQAR, Sonia; SARWAR, Muhammad Ilyas; MECERREYES, David. Polymeric ionic liquids for CO₂ capture and separation: potential, progress and challenges. **Polymer Chemistry**, v. 6, n. 36, p. 6435-6451, 2015.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br