



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**SÍNTESE E UTILIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS COMO
CATALISADORES NA TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DE CO₂ EM
CARBONATO DE DIMETILA**

MICHELE OLIVEIRA VIEIRA
QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

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

Porto Alegre

Agosto, 2015



**SÍNTESE E UTILIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS COMO
CATALISADORES NA TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DE CO₂ EM
CARBONATO DE DIMETILA**

MICHELE OLIVEIRA VIEIRA
QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). SANDRA EINLOFT

Dissertação de Mestrado 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

Agosto, 2015



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

SÍNTESE E UTILIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS COMO CATALISADORES NA TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DE CO₂ EM CARBONATO DE DIMETILA

CANDIDATA: MICHELE OLIVEIRA VIEIRA

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.

DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DRA. KATIA BERNARDO GUSMÃO - DO INSTITUTO DE QUÍMICA - UFRGS

DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/feng

*Um homem precisa viajar.
Por sua conta, não por meio de histórias, imagens, livros ou TV.
Precisa viajar por si, com seus olhos e pés, para entender o que é
seu. Para um dia plantar as suas árvores e dar-lhes valor. Conhecer o
frio para desfrutar o calor.
E o oposto.
Sentir a distância e o desabrigo para estar bem sob o próprio teto. Um
homem precisa viajar para lugares que não conhece para quebrar
essa arrogância que nos faz ver o mundo como o imaginamos, e não
simplesmente como é ou pode ser; que nos faz professores e
doutores do que não vimos, quando deveríamos ser alunos, e
simplesmente ir ver.*

(Amyr Klink)

AGRADECIMENTOS

É difícil lembrar de todas as pessoas que de alguma forma, nas horas serenas ou apreensivas, fizeram parte da minha vida e me ajudaram, direta ou indiretamente na construção deste trabalho e mais esta etapa de minha formação. Por isso, primeiramente o meu muito obrigada à todos, de coração.

Meu profundo agradecimento a minha orientadora Sandra, pelo suporte, orientações, correções, e principalmente, pelo incentivo e inspiração que me deu em todos estes anos para eu seguir este caminho.

Meus eternos agradecimentos a todos os professores por proporcionarem o conhecimento necessário em todas etapas de minha formação profissional. Vocês são meus verdadeiros mestres.

Agradeço muito carinhosamente a todos do LOR e equipe do almoxarifado da FAQUI que, mais do que ninguém, estiveram sempre ao meu lado no desenvolvimento de todo este trabalho.

À PUCRS, a FAQUI e ao PGETEMA pela estrutura e ambiente amigável que proporcionam.

Agradeço a minha mãe e minha irmã que sempre me incentivaram, compreenderam os momentos de ausência e me fizeram entender que o futuro é feito a partir da dedicação no presente.

E finalmente, o meu muito obrigada a todos àqueles que escolhi para serem meus irmãos, pois são mais do que amigos, e mesmo nem sempre entendendo minha distância, me oferecem apoio, carinho e amizade incondicional.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE QUADROS	11
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS	12
RESUMO	14
ABSTRACT	15
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1. Objetivos Específicos	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. Captura de CO ₂	23
3.2. Princípios da Química Verde.....	26
3.3. Líquidos Iônicos.....	28
3.4. Transformação Química do CO ₂	33
3.5. Carbonatação	36
3.6. Carbonato de Dimetila	37
3.6.1. Transesterificação de carbonato cíclico.....	38
3.6.2. Transesterificação da ureia.....	39
3.6.3. Método fosgênio	39
3.6.4. Método oxidativo.....	40
3.6.5. Método direto	41
3.6.6. Método indireto	43
3.7. Utilização de Líquidos Iônicos como Catalisadores.....	44
3.7.1. Influência da temperatura, pressão e tempo	45
4. MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1. Secagem de Material.....	47

4.2. Síntese dos Líquidos Iônicos.....	48
4.2.1. Cátion imidazólio.....	49
4.2.2. Cátion piridínico	51
4.2.3. Modificados.....	54
4.3. Caracterização dos Líquidos Iônicos.....	55
4.3.1. Espectroscopia no infravermelho (IV).....	55
4.3.2. Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN- ¹ H)	56
4.3.3. Residual de cloretos (% Cl ⁻).....	56
4.4. Síntese do Carbonato de Dimetila	56
4.5. Reciclos do Líquido Iônico.....	57
4.6. Caracterização do Carbonato de Dimetila	58
4.4.1 Cromatografia Gasosa (CG)	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
5.1. Caracterização dos Líquidos Iônicos Imidazólios	59
5.1.1. Espectroscopia no infravermelho.....	59
5.1.2. ¹ H-RMN.....	61
5.1.3. Residual de cloretos	63
5.2. Caracterização dos Líquidos Iônicos Piridínicos.....	64
5.2.1. Espectroscopia no infravermelho.....	64
5.2.2. ¹ H-RMN.....	66
5.2.3. Residual de cloretos	68
5.3. Caracterização dos Líquidos Iônicos Modificados	69
5.3.1. Espectroscopia no infravermelho.....	69
5.3.2. ¹ H-RMN.....	72
5.3.3. Residual de cloretos	76
5.4. Transformação Química do CO₂ em Carbonato de Dimetila	77
5.4.1. Efeito do tempo e temperatura de reação	78
5.4.2. Comparação entre líquidos iônicos.....	80
5.5. Reciclos	83
6. CONCLUSÕES	85
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Concentração de CO ₂ atmosférico.....	20
Figura 3.2. Variação da temperatura nas últimas décadas.....	21
Figura 3.3. Tecnologias para captura de CO ₂	23
Figura 3.4. Transformação química do CO ₂ acoplado em planta de captura.	25
Figura 3.5. Cátions mais empregados na síntese de líquidos iônicos.	30
Figura 3.6. Ânions mais empregados na síntese de líquidos iônicos.....	31
Figura 3.7. Esquema de sínteses a partir do CO ₂	35
Figura 3.8. Alguns exemplos de carbonatos orgânicos.....	36
Figura 3.9. Reação de transesterificação de carbonato cíclico para formação do DMC.....	38
Figura 3.10. Reação de transesterificação da ureia para formação do DMC.	39
Figura 3.11. Reação fosgênica em duas etapas para formação do DMC.....	40
Figura 3.12. Reação oxidativa para formação do DMC.	41
Figura 3.13. Reação direta para formação do DMC.	41
Figura 3.14. Esquema do reator de reciclo interno com peneira molecular.	42
Figura 3.15. Influência da peneira molecular na síntese do DMC.....	43
Figura 3.16. Reação indireta para formação do DMC.....	43
Figura 3.17. Reação indireta ilustrada em dois passos para formação do DMC.	44
Figura 3.18. Influência da pressão e do tempo na síntese do DMC.	46
Figura 4.1. Sistema de secagem dos solventes.....	47
Figura 4.2. Esquema de reações para obtenção dos LIs imidazólios.	49

Figura 4.3. Esquema de reações para obtenção dos LIs piridínicos.....	52
Figura 4.4. Esquema do reator utilizado para as reações de carbonatação.	57
Figura 5.1. Espectros no infravermelho dos LIs imidazólios.	60
Figura 5.2. ¹ H-RMN dos LIs imidazólios.....	62
Figura 5.3. Espectros no infravermelho dos LIs piridínicos.....	65
Figura 5.4. ¹ H-RMN dos LIs piridínicos.	67
Figura 5.5. Espectros no infravermelho dos LIs modificados.....	70
Figura 5.6. ¹ H-RMN dos LIs modificados.	73
Figura 5.7. Cromatograma típico da síntese do carbonato de dimetila.....	78
Figura 5.8. Reciclos do [bmim][BF ₄] na síntese do DMC.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Propriedades dos líquidos iônicos.....	29
Tabela 3.2. Influência da temperatura na síntese do DMC.....	45
Tabela 4.1. Dados reacionais para síntese dos LIs imidazólios.....	50
Tabela 4.2. Dados reacionais para síntese dos LIs piridínicos.	53
Tabela 4.3. Dados reacionais para síntese dos LIs modificados.	55
Tabela 5.1. Contaminação dos LIs imidazólios por cloreto residual.	64
Tabela 5.2. Contaminação dos LIs piridínicos por cloreto residual.	69
Tabela 5.3. Contaminação dos LIs modificados por cloreto residual.....	77
Tabela 5.4. Efeito da temperatura e do tempo na síntese do DMC utilizando LIs como catalisadores.	79
Tabela 5.5. Comparação entre LIs para a síntese do DMC.....	81

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1. Abreviaturas dos LIs sintetizados.....	48
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

[bmim][Cl]	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio
[bmim][BF ₄]	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
[bmim][PF ₆]	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio
[bmim][NTf ₂]	Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-butil-3-metilimidazólio
[emim][BF ₄]	Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio
[emim][NTf ₂]	Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-etil-3-metilimidazólio
[mbmim][NTf ₂]	Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(3-metilbutil)-3-metilimidazólio
[dmbmim][NTf ₂]	Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(3,3-dimetilbutil)-3-metilimidazólio
[bpy][Cl]	Cloreto de N-butilpiridina
[bpy][BF ₄]	Tetrafluoroborato de N-butilpiridina
[bpy][PF ₆]	Hexafluorofosfato de N-butilpiridina
[bpy][NTf ₂]	Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de N-butilpiridina
[epy][BF ₄]	Tetrafluoroborato de N-etilpiridina
[epy][NTf ₂]	Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de N-etilpiridina
[dmbpy][NTf ₂]	Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de N-(3,3-dimetilbutil)-piridina
¹ H-RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Próton
ATR	Refletância atenuada total (do inglês, <i>attenuated total reflectance</i>)
CG	Cromatografia gasosa
CO ₂	Dióxido de Carbono
DMC	Carbonato de dimetila
DMP	2,2-dimetoxipropano
DPC	Carbonato de difenila
EC	Carbonato de etileno
EOR	Recuperação avançada de petróleo (do inglês, <i>Enhanced oil recovery</i>)
FID	Detector de ionização de chama (do inglês, <i>Flame ionization detector</i>)
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)

GEE	Gases de efeito estufa	
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima (do inglês, <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>)	
IV	Infravermelho	
LD	Limite de detecção	
LIs	Líquidos iônicos	
ND	Não detectado	
NOx	Óxidos nitrosos	
PC	Carbonato de propileno	
ppb	Partes por bilhão	
ppm	Partes por milhão	
SOV	Solvente orgânico volátil	
T	Transmitância	%

RESUMO

VIEIRA, Michele Oliveira. **Síntese e utilização de líquidos iônicos como catalisadores na transformação química de CO₂ em carbonato de dimetila**. Porto Alegre. 2015. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A necessidade de aperfeiçoamento de sínteses menos agressivas ao meio ambiente e a utilização de insumos reutilizáveis são alguns dos princípios da Química Verde. Sendo assim, neste trabalho foi estudada uma rota alternativa de síntese do carbonato de dimetila (DMC) a partir do CO₂, utilizando as condições de trabalho de uma planta de captura de CO₂ pelo processo de pré-combustão. Diferentes líquidos iônicos de cátions imidazólios e piridínicos com ânions [Cl]⁻, [BF₄]⁻, [PF₆]⁻ e [NTf₂]⁻ foram testados como catalisadores. A caracterização dos líquidos iônicos produzidos foi possível com a utilização de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (¹H-RMN) que comprovaram a estrutura destes materiais. A pureza foi determinada através do ensaio residual de cloretos. Para o carbonato de dimetila, a identificação e quantificação foram realizadas por cromatografia gasosa equipada com um detector de ionização de chama (CG-FID). Para otimização dos parâmetros de síntese foram testadas variáveis de temperatura de 140 °C e 175 °C e tempo de reação de 12 h, 24 h e 48 h, assim como variações no cátion dos líquidos iônicos com adição de ramificações e diminuição da cadeia lateral alquila. Com isto os resultados de conversão de metanol e seletividade para DMC demonstraram que estes materiais podem ser utilizados como catalisadores, mas que é fundamental a utilização de um agente secante para transpor a barreira termodinâmica da reação. Os ânions mais relevantes para esta síntese seguem a seguinte ordem [BF₄]⁻ > [Cl]⁻ > [PF₆]⁻ > [NTf₂]⁻ para ambos os cátions na seletividade para DMC. A conversão de metanol se mantém constante para todos os LIs, mas a seletividade para carbonato de dimetila chegou a 81 % quando utilizando o [bmim][BF₄] como catalisador e a perda de atividade após 5 ciclos é de 8,5 %.

Palavras-Chaves: carbonatação, carbonato de dimetila, líquido iônico.

ABSTRACT

VIEIRA, Michele Oliveira. **Synthesis and use of ionic liquids as catalysts for the chemical transformation of CO₂ in dimethyl carbonate**. Porto Alegre. 2015. Master. Post-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The need for the synthesis improvement resulting in process less aggressive to the environment and the use of reusable raw materials are some of the principles of Green Chemistry. Thus, the goal of this work was to study an alternative route of dimethyl carbonate synthesis from CO₂, using the working conditions of a CO₂ capture plant for the pre-combustion process. Different ionic liquid imidazolium and pyridine cations combined with the anions [Cl]⁻, [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, and [NTf₂]⁻ were tested as catalysts. The characterization of the produced ionic liquid was carried out using infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR) and nuclear magnetic resonance spectroscopy of proton (¹H-NMR) confirming that the structure of these materials. The purity was determined by assay of the residual chlorides. For the dimethyl carbonate identification and quantification a gas chromatography equipped with a flame ionization detector (GC-FID) was used. For optimizing synthesis parameters were tested the temperatures of 140 °C and 175 °C and reaction time of 12 h, 24 h and 48 h, as well as changes in the cation of the ionic liquids with addition of branching and decreased of alkyl side chain. Herewith the results of methanol conversion and selectivity for DMC showed that these materials can be used as catalysts, but the use of a drying agent to overpass the thermodynamics barrier of the reaction is critical. The most important anions for this synthesis follow the order [BF₄]⁻ > [Cl]⁻ > [PF₆]⁻ > [NTf₂]⁻ for both cations in DMC synthesis. The methanol conversion is maintained constant for all ILs, but the selectivity for dimethyl carbonate reached 81% when [bmim][BF₄] was used as catalyst and the loss of this activity after 5 recycles is 8,5 %.

Key-words: carbonation, dimethyl carbonate, ionic liquid.

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação mundial com as mudanças climáticas vem ganhando destaque. Fenômenos como a diminuição das geleiras e o aumento da temperatura da água dos oceanos e do ar vem sendo relatados pelos principais órgãos internacionais e comunidade acadêmica (EPA, 2014). Estes problemas normalmente estão associados ao crescente aumento das emissões de dióxido de carbono (CO₂), pois este se destaca como um dos principais gases de efeito estufa na atmosfera e conseqüentemente, principal responsável pelo aquecimento global (Herzog *et al.*, 2012).

O uso de fontes renováveis de energia, as preocupações com a sustentabilidade do planeta e a popularização dos princípios da química verde são respeitáveis caminhos para redução dessas emissões. Sendo assim, tecnologias relacionadas à captura, transformação e armazenamento do CO₂ ganham cada vez mais espaço (IPCC, 2005; IPCC, 2011).

A transformação química do CO₂ visa agregar valor comercial a um gás inerte. Neste ramo, já se destacam grandes produções de ureia e diferentes carbonatos, algumas delas visando à mitigação dos impactos ambientais causados da decorrente elevação das concentrações de CO₂ (Arakawa *et al.*, 2001; Sakakura, Choi e Yasuda, 2007; Vieira, 2009).

Os líquidos iônicos têm sido amplamente promovidos como “solventes verdes” e vêm atraindo atenção para aplicações em vários campos da Química, como solventes não voláteis, catalisadores, processos eletroquímicos e polímeros; e despertando interesse devido às suas propriedades de estabilidade química, estabilidade térmica, baixa pressão de vapor e alta condutividade iônica (Suarez *et*

al., 1998; Welton, 2004; Figueroa *et al.*, 2008; Anout *et al.*, 2009; Earle *et al.*, 2000; Tarik *et al.*, 2009).

Neste contexto, o presente trabalho propõe uso de líquidos iônicos de cátions imidazólicos e piridínicos com diferentes ânions $[\text{Cl}]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ e $[\text{NTf}_2]^-$, como possíveis catalisadores na síntese do carbonato de dimetila a partir do metanol com CO_2 .

2. OBJETIVOS

Sintetizar e caracterizar diferentes líquidos iônicos para serem empregados como catalisadores na síntese do carbonato de dimetila com intuito de transformação química do CO₂ em um produto comercial.

2.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar líquidos iônicos imidazólios e piridínicos com diferentes ânions ([Cl⁻], [BF₄⁻], [PF₆⁻] e [NTf₂⁻]) conforme descrito em literatura;
- Caracterizar os LIs sintetizados por meio de análises estruturais (FTIR e ¹H-RMN);
- Determinar a pureza dos LIs sintetizados pela determinação do residual de haleto (cloreto) presente por potenciometria;
- Testar os LIs como potenciais catalisadores na síntese do carbonato de dimetila variando parâmetros de temperatura e tempo; assim como modificar o tamanho de cadeia lateral e adição de ramificações no cátion dos LIs em busca de otimização das condições;
- Avaliar a capacidade de reciclos do líquido iônico avaliado como melhor catalisador.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A fina camada de gases que circunda a Terra, a qual chamamos atmosfera, é cerca de 99 % constituída de nitrogênio e oxigênio. Alguns outros gases se fazem presentes em pequenas quantidades, dentre estes, o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄) e os óxidos nitrosos (NO_x), conhecidos como “*gases de efeito estufa*” (GEE). Contudo, este efeito é fundamental para a manutenção do clima e do ecossistema (Hansen *et al.*, 2008; IPCC, 2011).

A partir da revolução industrial, a industrialização e o desenvolvimento tecnológico ganharam grande impulso aumentando significativamente a concentração de dióxido de carbono na atmosfera terrestre. Como consequência, a geração de gases poluentes, provenientes da atividade humana, atinge patamares nunca antes vistos (IEA, 2011; Rogelj, Meinshausen e Knutti, 2012). A concentração de CO₂ apresentou um aumento de 280 ppm na era pré-industrial para uma média global de 400,83 ppm registrada esse ano como mostra o gráfico de tendência da Figura 3.1, onde a linha vermelha representa os valores médios mensais da concentração de CO₂ e a linha preta representa estes valores após correção para a média do ciclo sazonal (NOAA, 2015).

A crescente demanda de energia, o aumento populacional e o uso desenfreado de combustíveis fósseis têm um impacto negativo na atmosfera, pois as emissões antropogênicas de CO₂ são consideradas uma das principais contribuintes ao aquecimento global, visto que o CO₂ é tido como o principal gás de efeito estufa (Herzog *et al.*, 2012).

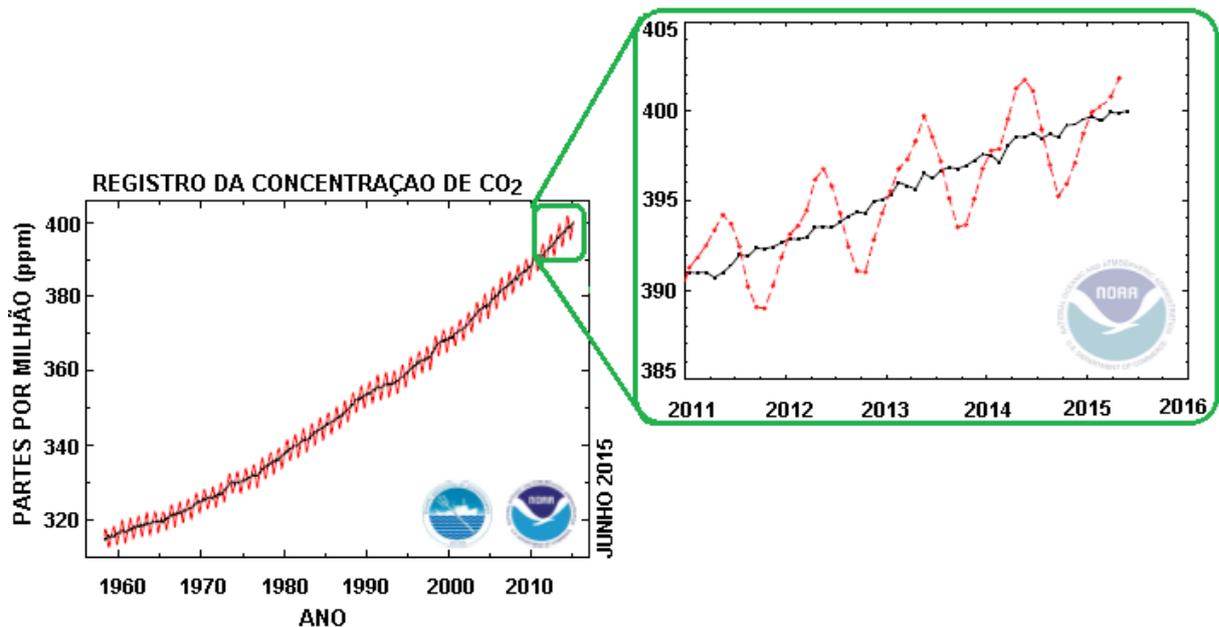


Figura 3.1. Concentração de CO₂ atmosférico.

Fonte: Adaptação de NOAA, 2015

Como consequência da crescente concentração de CO₂ na atmosfera, se observa um aumento de 0,8 °C na temperatura média na superfície da Terra no período de 1880 até o presente (Hansen *et al.*, 2008; Hoegh-Guldberg e Bruno, 2010; IPCC, 2011; NOAA, 2015). A Figura 3.2 apresenta um gráfico que mostra a variação da temperatura nas últimas décadas.

O aumento da temperatura global tem sido acompanhado por várias mudanças meteorológicas e climáticas. Muitos lugares têm sofrido alterações nas precipitações, resultando em mais inundações e secas. Ondas de calor e frio também estão se tornando mais frequentes. Além disso, os oceanos estão aquecendo e se acidificando, enquanto que as calotas de gelo estão derretendo e elevando o nível do mar (EPA, 2014).

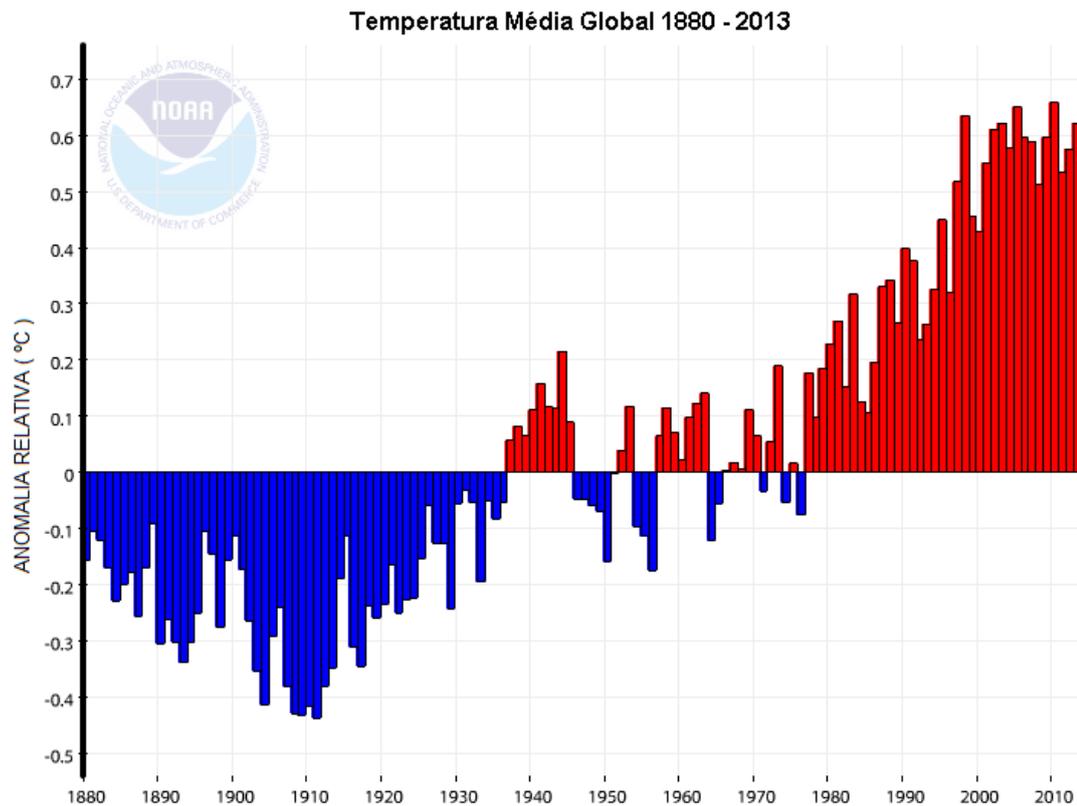


Figura 3.2. Variação da temperatura nas últimas décadas.

Fonte: Adaptação de NOAA, 2015.

Existem algumas alternativas que podem contribuir para a mitigação destas mudanças climáticas, como por exemplo, a redução das emissões dos GEE produzidos durante a geração de energia. Outras formas também relevantes são a eficiência energética, fontes renováveis de energia, mudança para combustíveis que emitam menor quantidade de CO_2 , aprimoramento dos biocombustíveis e biodiesel, redução das emissões dos outros GEE além do CO_2 e a captura, transformação e armazenamento de CO_2 (IPCC, 2005; IPCC, 2011).

A captura seguida de transformação ou armazenamento de CO_2 são algumas das tecnologias mais consolidadas atualmente para mitigação dos impactos ambientais. Elas consistem na captura do CO_2 emitido para que posteriormente possa-se destinar este CO_2 para três possibilidades viáveis: a utilização deste gás para uso direto (EOR), alguma transformação química e o armazenamento geológico ou oceânico (IPCC, 2005).

Diversos estudos têm apresentado diferentes maneiras de armazenamento do CO₂. Algumas das alternativas são: armazenamento em rochas porosas, campos de petróleo em estágio final de exploração ou já extintos e o armazenamento em aquíferos. Essas tecnologias vêm sendo estudadas, apesar de se conhecer alguns problemas associados, como o aumento do pH em águas profundas decorrente do CO₂ dissolvido e a alteração da fauna e flora marinha. Além disso, o CO₂ capturado também é muito utilizado na recuperação avançada de petróleo (EOR) (IPCC, 2011).

Comparada a outras tecnologias de mitigação, como por exemplo, a utilização de fontes renováveis de energia; a captura seguida de transformação ou armazenamento de CO₂ possui grande importância, já que permite a continuação do uso de combustíveis fósseis (petróleo, gás e carvão), os quais, a grande parte dos cenários ainda os projeta como fonte de energia primária, pelo menos até o meio deste século (IPCC, 2011).

A finalidade da captura de CO₂ é produzir um fluxo concentrado de CO₂ com alta pressão que possa ser facilmente transportado ao lugar de armazenamento ou utilizado em inúmeros processos industriais e comerciais, tais como transformações químicas, agente expensor de espumas, gaseificação de bebidas, produção de gelo seco entre outros (Wappel *et al.*, 2010). Um dos problemas da transformação química do CO₂ está relacionado à sua baixa reatividade. Para se obter altas taxas de conversão, se faz necessário a ativação dele ou a reação com moléculas de alta reatividade (Herzog *et al.*, 2012).

Acredita-se que apenas com a captura do CO₂ emitidos por grandes fontes pontuais, tais como centrais de energia que utilizam combustíveis fósseis, plantas de processamento de combustíveis, cimenteiras e outras grandes plantas industriais, seja suficiente para um início eficaz da mitigação dos impactos ambientais (Arshad, 2009).

Sendo assim, a investigação de métodos mais eficientes para captura de carbono em gases de exaustão é de interesse científico e mundial, visto que, ainda é o método mais viável de mitigação. A utilização do CO₂ como fonte de carbono

tem em vista à diminuição do efeito estufa (IPCC, 2011) e corrobora com os Princípios da Química Verde. A necessidade de captura, transformação e armazenamento deste carbono são cada vez mais iminentes (IPCC, 2005).

3.1. Captura de CO₂

O CO₂ pode ser capturado a partir dos gases formados em diversos setores industriais, mas principalmente nos processos de produção de energia em função da alta oferta. Neste meio existem três principais técnicas utilizadas, que são: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão (tecnologia *oxyfuel*), conforme representação na Figura 3.3 (IPCC, 2005; Olajire, 2010).

O processo de combustão de combustíveis fósseis resulta em uma corrente gasosa, a qual é tratada empregando tecnologias de controle de poluição para reduzir significativamente ou eliminar totalmente os óxidos nitrosos, óxidos de enxofre e cinzas (Global CCS Institute, 2011). A pressão de processo, concentração de CO₂ na corrente de gás e o tipo de combustível são fatores determinantes na escolha do sistema de captura (Olajire, 2010).

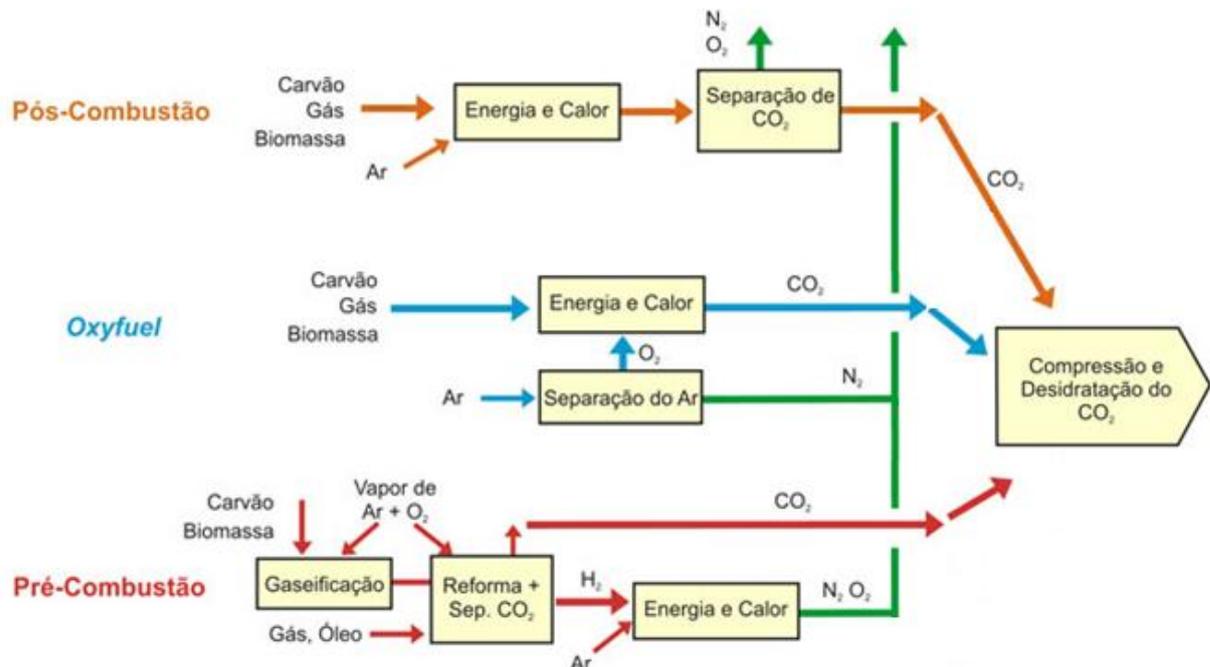


Figura 3.3. Tecnologias para captura de CO₂.

Fonte: Adaptação de IPCC, 2005.

A captura dos gases produzidos no processo de pós-combustão tem como alvo separar seletivamente o CO₂ da mistura de gás remanescente. Decorrente da baixa concentração de CO₂ nesta mistura (entre 5 a 15 %) e a baixa pressão (menor de 0,15 atm), um grande volume de gás tem de ser tratado. Isso resulta em equipamentos de grande porte e elevados custos, além também, de grande quantidade de energia para a regeneração dos solventes empregados (Global CCS Institute, 2011).

No processo de oxi-combustão (*oxyfuel*), o oxigênio utilizado para a combustão é praticamente puro em vez de ar, resultando assim, em um gás de combustão com elevada concentração de CO₂ (acima de 80 %) e H₂O. Se o combustível é queimado em oxigênio puro, a temperatura da chama é extremamente alta, mas o gás de combustão rico em CO₂ e/ou H₂O pode ser reciclado no incinerador para moderar esta temperatura. Por fim, a água é facilmente removida por condensação e o CO₂ pode ser purificado. A oxi-combustão se baseia principalmente em processos de separação física para produção de O₂ e a captura de CO₂ evitando assim a utilização de qualquer reagente e/ou solventes, que contribuem para custos operacionais. O maior gasto envolvido na técnica é a aquisição do gás oxigênio (Olajire, 2010).

A captura realizada nos gases produzidos no processo de pré-combustão envolve a reação de um combustível com oxigênio ou ar e/ou vapor resultando principalmente em um “gás combustível” composto de monóxido de carbono e hidrogênio. O monóxido de carbono é reagido com vapor d’água em um reator catalítico restando hidrogênio e CO₂. Nesta fase o CO₂ é separado, geralmente por um processo de absorção física ou química, resultando em um combustível rico em hidrogênio que pode ser usado em diversas aplicações (Arshad, 2009). A concentração e a pressão do CO₂ são maiores na pré-combustão quando comparados com a pós-combustão. Sendo assim, o equipamento de captura é menor e variados solventes podem ser regenerados com um menor consumo de energia.

Uma das tecnologias mais promissoras é a captura em processos de pós-combustão, pois pode ser aplicada tanto em usinas de combustíveis fósseis,

recentemente projetadas, como na grande maioria das já existentes sem alterar o processo (Figuroa *et al.*, 2008). Isto é bastante vantajoso para a redução dos GEE uma vez que estas usinas geram dois terços do total das emissões de CO₂ no setor de energia. Além disso, pode ser utilizada em outros setores, incluindo cimenteiras, refinarias de petróleo e petroquímica (Global CCS Institute, 2011).

Um estudo recente aborda a possibilidade de desenvolver sistemas de captura e transformação do CO₂ capturado em um produto de valor agregado, conforme ilustrado na Figura 3.4. O sistema descreve a conversão do CO₂ em carbonato de propileno em apenas uma etapa, pois utiliza como catalisador da reação o mesmo material que absorve o CO₂ da corrente gasosa (Aquino *et al.*, 2014). Esta é uma possibilidade interessante, pois transforma um processo de várias etapas, incluindo captura, transporte para posterior transformação, a uma única etapa podendo ser realizado todo na mesma planta.

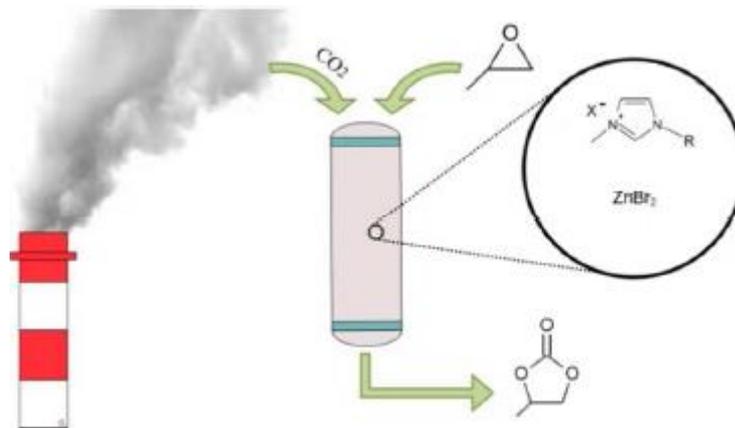


Figura 3.4. Transformação química do CO₂ acoplado em planta de captura.

Fonte: Adaptação de Aquino *et al.*, 2014.

Uma ampla gama de técnicas existe para a separação de CO₂ das correntes gasosas. A captura ainda é a etapa com maiores custos envolvidos, portanto, o esforço científico tem sido dirigido para encontrar técnicas mais eficientes para este processo, através do desenvolvimento de novos materiais, aprimoramento de técnicas ou mesmo acoplamento de etapas (Olajire, 2010; Aquino *et al.*, 2014).

3.2. Princípios da Química Verde

Química verde pode ser definida como a criação, o desenvolvimento e a aplicação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar a utilização ou a geração de substâncias prejudiciais à saúde humana e/ou ao meio ambiente (Poliakoff *et al.*, 2002). A maioria dos processos químicos possui algum potencial de causar impactos negativos, por isso é essencial que os riscos envolvidos sejam eliminados ou minimizados ao máximo.

Implementar a química verde em processos industriais, principalmente de grande porte, nem sempre é fácil, por isso, todo este conceito pode ser dividido em três grandes categorias: o uso de fontes renováveis ou recicladas de matéria-prima; o aumento da eficiência de energia, ou a utilização de menos energia para produzir a mesma ou maior quantidade de produto; e finalmente, evitar o uso de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas (Poliakoff *et al.*, 2002).

Poliakoff e colaboradores em 2002 criaram o que ficou famoso como os Princípios da Química Verde. Eles elaboraram uma lista de doze passos que devem ser pensados e refletidos antes de qualquer criação de processo químico ou manipulação de produtos químicos. A seguir, os princípios da química verde criado por Poliakoff *et al.*, em 2002.

“1. Prevenção: Evitar a produção do resíduo é melhor do que tratá-lo ou limpá-lo após sua geração.

2. Economia de átomos: Deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final.

3. Síntese de produtos menos perigosos: Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.

4. Desenho de produtos seguros: Os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos.

5. Solventes e auxiliares mais seguros: O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas.

6. Busca pela eficiência de energia: A utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes.

7. Uso de fontes renováveis de matéria-prima: Sempre que a técnica for economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não renováveis.

8. Evitar a formação de derivados: A derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque estas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.

9. Catálise: Dar preferência para uso de catalisadores (tão seletivos quanto possível) para acelerar a reação ao invés de gastar mais material.

10. Desenho para a degradação: Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente.

11. Análise em tempo real para a prevenção da poluição: Será necessário o desenvolvimento futuro de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas.

12. Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes: As substâncias, bem como a maneira pela qual uma substância é utilizada em um processo químico, devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.”

Os princípios da química verde parecem, em um primeiro momento, algo muito distante da realidade observada na maioria dos laboratórios e indústrias. Seguir um maior número de itens destes princípios é de grande importância, tendo em vista a enorme quantidade de resíduos industriais perigosos existentes. O ideal definitivamente seria conseguir executar todos os doze componentes da lista, porém, sabe-se das dificuldades envolvidas. O primeiro princípio listado resume de maneira simples e concisa, o caminho do sucesso: a prevenção é melhor que o remédio (Poliakoff *et al.*, 2002).

3.3. Líquidos Iônicos

Sempre é de interesse tecnológico a busca por novos materiais. Nas últimas décadas uma classe de solventes orgânicos, denominados líquidos iônicos, vem ganhando grande destaque no meio científico por substituírem com vantagens os tradicionais solventes orgânicos, sendo conhecidos assim como solventes verdes, além de possuírem grande potencial catalítico (Plechkova e Seddon, 2008).

Os Líquidos Iônicos (LIs) são sais orgânicos constituídos por um cátion orgânico e um ânion que pode ser orgânico ou inorgânico. São comumente líquidos a temperatura ambiente com baixo ponto de fusão e alto ponto de ebulição (Welton, 2004; Figueroa *et al.*, 2008; Anout *et al.*, 2009; Earle *et al.*, 2000; Tarik *et al.*, 2009). Possuem propriedades como baixa pressão de vapor, baixa volatilidade e inflamabilidade, grande estabilidade química e térmica, boa condutividade iônica e grande potencial para serem regenerados (reciclados) (Suarez *et al.*, 1998). A Tabela 3.1 apresenta dados consultados na literatura (Ionic Liquid Database, 2006; Huddleston *et al.*, 2001) de algumas propriedades dos líquidos iônicos comerciais das marcas Sigma Aldrich e Merck do Brasil de cátion imidazólio.

Tabela 3.1. Propriedades dos líquidos iônicos.

Propriedade	Líquidos iônicos			
	[bmim][Cl]	[bmim][BF ₄]	[bmim][PF ₆]	[bmim][NTf ₂]
T fusão	67 °C	não informado	10 °C	não informado
T transição vítrea	- 69 °C	- 97 °C	- 80 °C	- 92 °C
densidade	1080 kg/m ³	1120 kg/m ³	1360 kg/m ³	1414 kg/m ³
viscosidade	40,890 Pa.s	0,154 Pa.s	0,450 Pa.s	0,599 Pa.s
Massa molar	174,67 g/mol	226,03 g/mol	284,18 g/mol	419,13 g/mol
Volume molar	não informado	1,90 x 10 ⁻⁴ m ³ /mol	2,05 x 10 ⁻⁴ m ³ /mol	não informado

Fonte: Ionic Liquid Database, 2006.

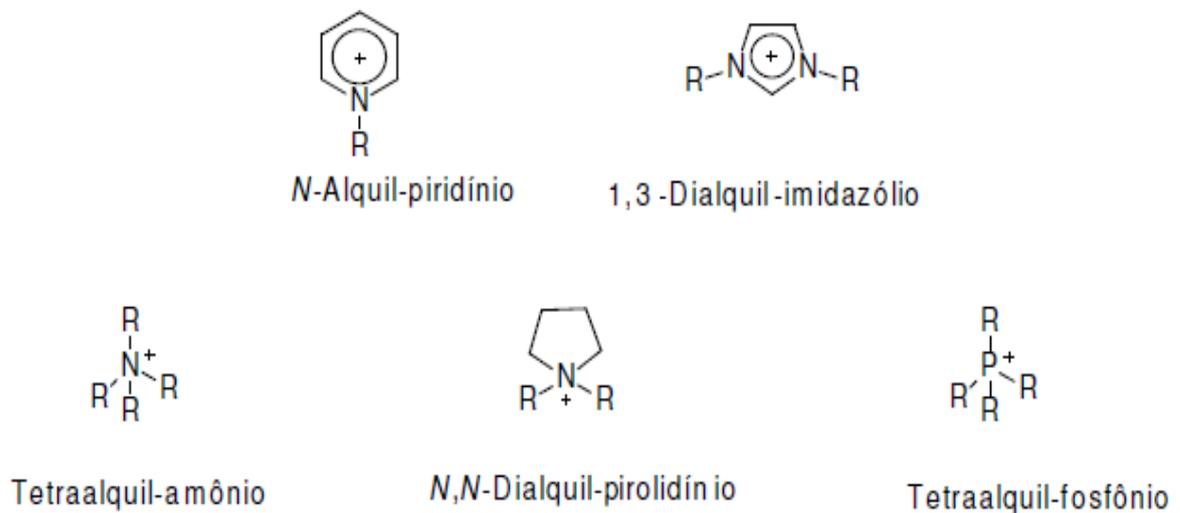
Estes materiais são promissores para diversas aplicações, pois com o estudo de sua estrutura e conhecimento das suas propriedades, é possível desenvolver combinações diferentes de cátions e ânions para conferir-lhes uma gama de características que se ajustem as condições de trabalho e a eventuais necessidades específicas de cada processo. Em função disso, os líquidos iônicos são popularmente chamados de “*solventes projetados*” (Blanchard *et al.*, 2001; Welton, 2004; Antony *et al.*, 2005).

Originalmente a maioria das aplicações dos LIs tanto na pesquisa quanto na indústria eram voltadas à química verde como substitutos de solventes orgânicos, estes vem encontrando um número crescente de aplicações em outras áreas, como: catálise, química orgânica e de polímeros, eletroquímica, química analítica, energia, nanotecnologia, biotecnologia, captura de CO₂, entre outros (Antony *et al.*, 2005; Vieira, 2009).

Historicamente, o primeiro líquido iônico foi sintetizado em 1914, o nitrato de etilamônio (ponto de fusão de 12 °C), formado pela adição de ácido nítrico concentrado a etilamina, porém este produto era muito instável em presença de ar ou água e isso foi uma limitação à sua utilização. Em 1982, foram preparados líquidos iônicos com base em cátions 1,3-dialquilimidazólio que eram estáveis na presença de água e ar em uma ampla faixa de temperatura, comumente referenciados como a “*segunda geração*” de líquidos iônicos (Wilkes *et al.*, 1982).

Seddon em 1997 descreve a utilização dos líquidos iônicos para síntese e processos catalíticos. Com este estudo se destacaram algumas propriedades que lhes permitem grandes vantagens, principalmente nos processos de extração (Blanchard *et al.*, 1999; Huddleston *et al.*, 2001).

Os líquidos iônicos mais comumente estudados são os sais baseados nos cátions imidazólio, piridínico, pirrolidínio, sais de amônio quaternário e tetraalquilfosfônio, como se pode observar na Figura 3.5 (Welton, 1999; Welton, 2004).



em geral R=Me, Et, ⁿPr, ⁿBu, ⁿOct, ⁿDec, ⁿDodec, MeOEt, Bz, etc.

Figura 3.5. Cátions mais empregados na síntese de líquidos iônicos.

Fonte: Adaptação de Welton, 2004.

Já os ânions amplamente utilizados na síntese de LIs, representados na Figura 3.6 são constituídos pela família dos halogênios, como cloretos ($[Cl]^-$), brometos ($[Br]^-$), iodetos ($[I]^-$); os ânions fluorados como tetrafluoroborato ($[BF_4]^-$), hexafluorofosfato ($[PF_6]^-$) e, ainda os, trifluoroacetato ($[CF_3CO_2]^-$), trifluorometilsulfonato ($[CF_3SO_3]^-$) e bis(trifluorometilsulfonil)imidato ($[NTf_2]^-$) (Welton, 1999; Welton, 2004; Muldoon *et al.*, 2007)

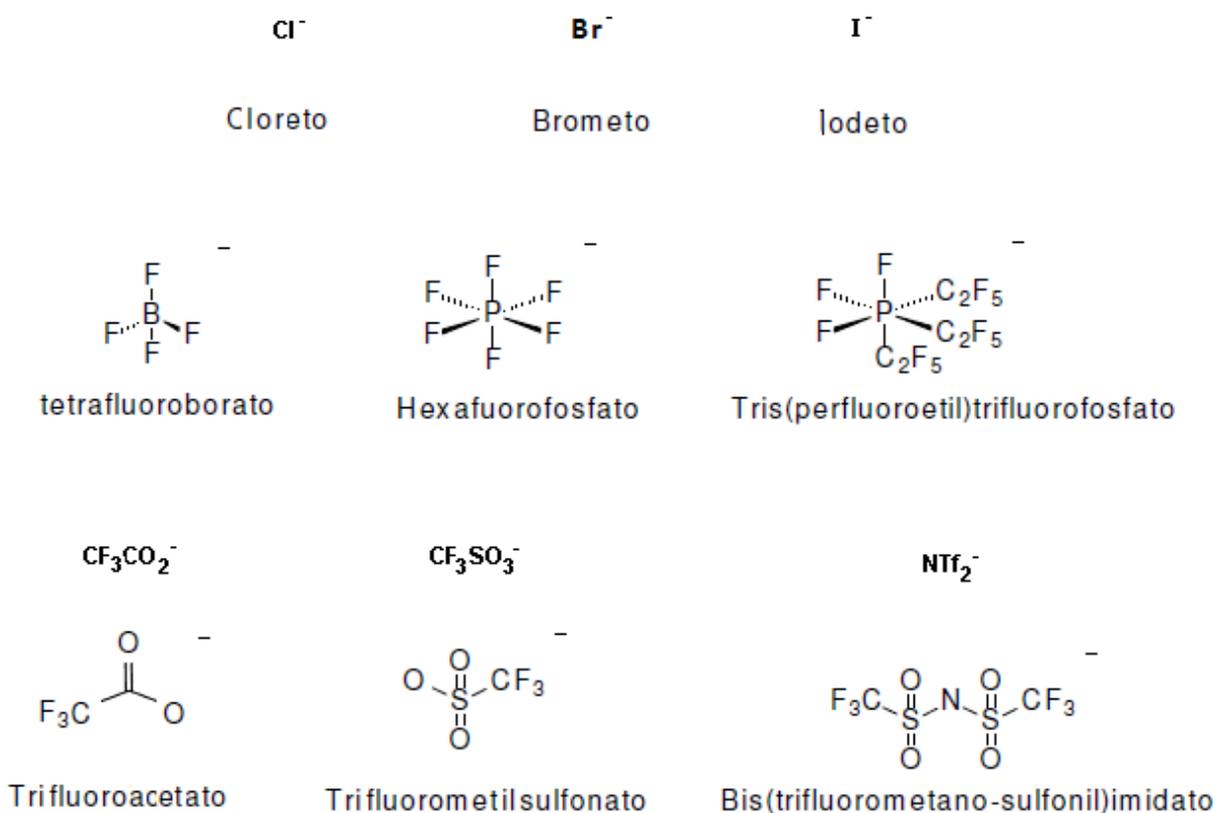


Figura 3.6. Ânions mais empregados na síntese de líquidos iônicos.

Fonte: Adaptação de Welton, 2004.

A síntese dos LIs pode ser de forma genérica simplificada em duas etapas. Na primeira há formação do cátion de interesse e na segunda, a troca do ânion necessário para formação do produto final. Em determinados casos, somente a primeira etapa é necessária, como na síntese do nitrato do etilamônio, mas na maioria das vezes, é mais comum realizar a síntese em duas etapas: primeiro a formação do cátion desejado via protonação com um ácido livre ou pela reação de quaternização de uma amina, muito comumente empregando um haloalcano; e depois proceder-se uma troca de ânion, que pode ser efetuada, tanto pela adição de um sal metálico contendo o ânion de interesse, ou pela adição de um ácido de Brønsted que contenha o ânion pretendido (Wasserscheid e Welton, 2008).

A quaternização de aminas com haloalcanos é conhecida há muitos anos, mas no que se refere ao desenvolvimento dos líquidos iônicos, tem despertado interesse em estudos para melhoria de técnicas reacionais. Em geral, as reações mais conhecidas utilizam cloroalcanos, bromoalcanos ou iodoalcanos, com ordem

de estabilidade, $[\text{Cl}]^- > [\text{Br}]^- > [\text{I}]^-$, como é esperado em reações de substituição nucleofílica (Solomons, 1996).

A princípio, as reações de quaternização são bastante simples: a amina é adicionada ao agente em excesso de alquilação desejado e a mistura permanece sob agitação, aquecimento, refluxo e sob atmosfera inerte. A temperatura e o tempo de reação dependem do agente de alquilação utilizado. Normalmente nestas reações é imprescindível aquecimento durante um dia para reação completa (Wilkes *et al.*, 1982; Einloft, 1993; Zhao *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2007).

Ao término da reação, se faz necessária a remoção do excesso de haloalcano. Como normalmente estes são compostos bastante voláteis, sua retirada é feita facilmente sob pressão reduzida (Wasserscheid e Welton, 2008).

Os procedimentos descritos até então, compreendem somente a primeira etapa para síntese do líquido iônico, ou seja, a formação do cátion. A reação de troca do ânion pode ser realizada de duas formas: reação direta do sal halogenado com um ácido de Lewis, e/ou, através da formação do líquido iônico via “metátese aniônica”, mais conhecida como reação de dupla-troca, pois ocorre entre dois sais halogenados (Wasserscheid e Welton, 2008).

A reação de um sal halogenado quaternário com um ácido de Lewis resulta na formação de mais de uma espécie de ânion, dependendo da relação de proporção dos reagentes. Um exemplo deste tipo de reação é a obtenção de líquidos iônicos com o ânion cloroaluminato a partir do cloreto de alumínio, que se procede em uma série de etapas em equilíbrio (Welton, 2004).

A obtenção do líquido iônico via metátese aniônica pode ser exemplificada pela preparação do $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$, a qual ocorre pela mistura do $[\text{bmim}][\text{Cl}]$ com NaBF_4 . O produto é extraído em diclorometano, depois é filtrado em coluna com alumina e seco sob atmosfera reduzida. Este tipo de reação pode ser executado desde o princípio em presença de solvente (diclorometano ou acetona), na forma de suspensão, pois os reagentes de partida não são solúveis no solvente e o

rendimento aproximado é de 70 %. O subproduto, NaCl neste caso, é insolúvel no solvente orgânico, sendo retirado por meio de uma filtração simples ao final da reação (Suarez *et al.*, 1998; Dullius, 2002; Aquino, 2010; Zhao *et al.*, 2004; Docherty, Dixon e Kulpa, 2007).

Neste tipo de reação é comum permanecer algum resquício de haleto (cloreto) no líquido iônico, devendo este então, ser lavado diversas vezes com água para purificação até que as águas de lavagens dêem teste negativo para cloreto utilizando nitrato de prata ou filtrado por diversas vezes. Mesmo com estes processos de purificação, ainda pode permanecer resquícios na ordem de ppm ou ppb que podem ser prejudiciais ou benéficos dependendo do foco de utilização do líquido iônico (Wasserscheid e Welton, 2008).

3.4. Transformação Química do CO₂

A utilização do dióxido de carbono capturado de fontes estacionárias poderia contribuir para fechar o ciclo global do CO₂. A necessidade de uma química mais verde e de processos mais limpos em conjunto com perspectivas de um desenvolvimento mais sustentável, fazem com que o dióxido de carbono se transforme em uma matéria prima reutilizável (Aresta e Dibenedetto, 2004; Tkatchenko *et al.*, 2006).

A aplicação do dióxido de carbono como matéria prima nas indústrias químicas tem grande valia quando se visa os benefícios ambientais envolvidos, porém, os processos industriais que utilizam CO₂ como material de partida são poucos devido à grande quantidade de energia necessária para sua transformação direta.

Assim, algumas das metodologias para transpor a transformação em produtos químicos úteis consistem em utilizar materiais de partida com alta energia, como hidrogênio, compostos insaturados, anéis com poucos carbonos e organometálicos; escolher alvos sintéticos oxidados de baixa energia, tais como carbonatos orgânicos ou fornecer alguma fonte de energia. Além disso, na maioria

das reações é necessário utilizar um sistema catalítico, que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático. O potencial da catálise homogênea para a transformação do CO₂ vem sendo discutida há bastante tempo. Um dos motivos seria o fato dos sistemas catalíticos homogêneos normalmente apresentarem melhores resultados frente aos heterogêneos (Sakakura, Choi e Yasuda, 2007).

Vários produtos químicos valiosos podem ser obtidos na síntese utilizando CO₂ como reagente de partida, como por exemplo, carbonatos orgânicos, carbamatos, uretanos, lactonas, policarbonatos, ureia, ácido acético, ácido fórmico, ácido salicílico, entre muitos outros, conforme ilustrado na Figura 3.7 (Arakawa *et al.*, 2001; Sakakura, Choi e Yasuda, 2007).

Nos últimos anos são descritos na literatura o uso de CO₂ supercrítico para síntese, na chamada química verde, sem o uso de solventes voláteis, bem como reações de hidrogenação, redução eletroquímica e fotoquímica do CO₂ (Arakawa *et al.*, 2001; Sakakura, Choi e Yasuda, 2007).

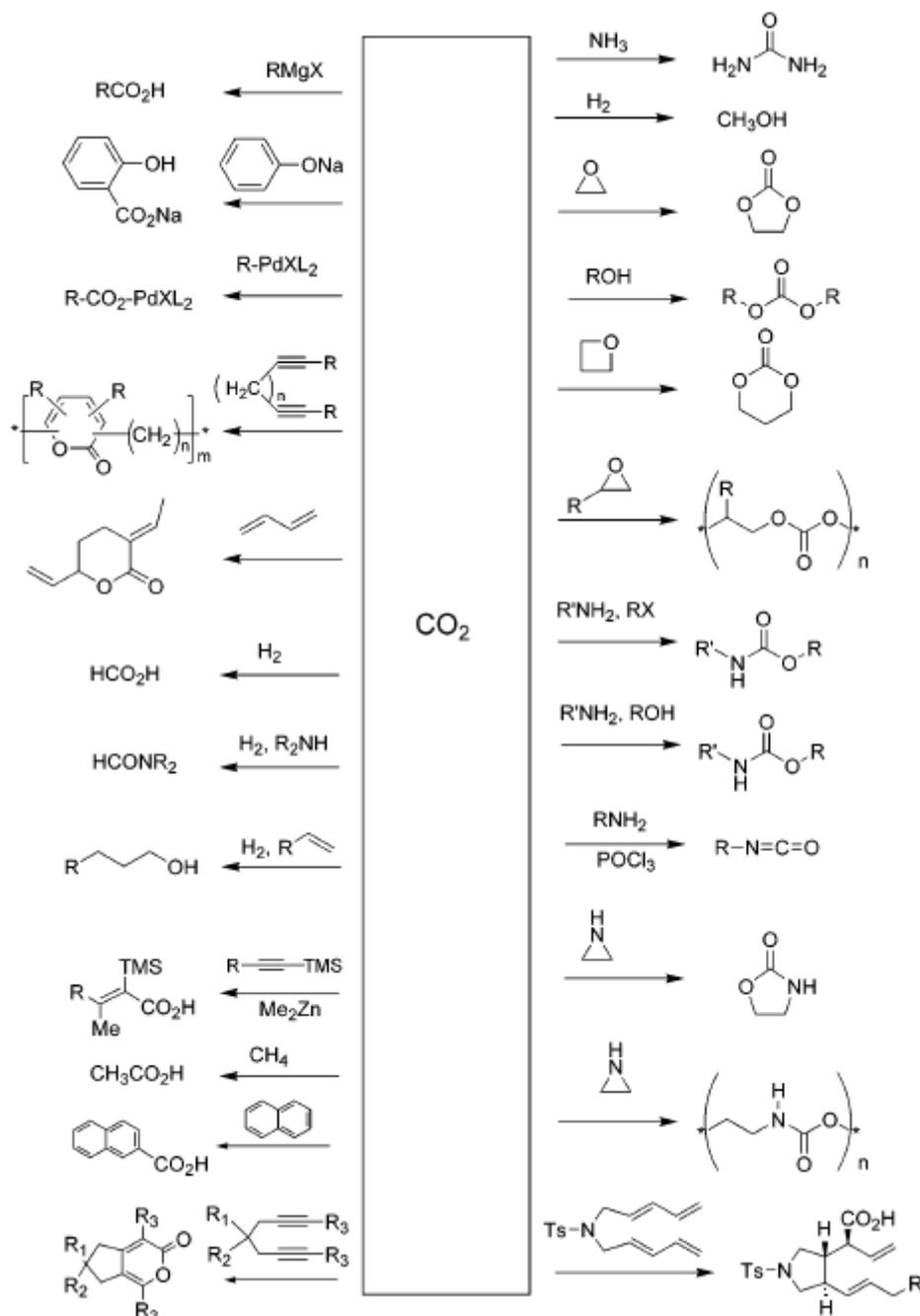


Figura 3.7. Esquema de sínteses a partir do CO_2 .

Fonte: Adaptação de Sakakura, Choi e Yasuda, 2007.

Unindo as possibilidades de utilização do CO_2 em rotas de síntese, como mostradas na Figura 3.7, com os inúmeros benefícios da utilização dos líquidos iônicos como solventes e/ou catalisadores em reações de síntese orgânica, na substituição dos solventes tóxicos normalmente empregados nas reações de Friedel-Crafts e de Diels-Alder, hidrogenações, polimerizações, entre outras, é uma

promissora alternativa tecnológica para mitigar os impactos ambientais e também seguir vários dos princípios da química verde (Bourbigou, Magna e Morvan, 2010).

3.5. Carbonatação

Uma rota bastante importante das várias possibilidades de transformações químicas do CO_2 é a carbonatação. Carbonatos orgânicos, também chamados de ésteres de ácido carbônico, formam um grupo de substâncias que contém uma carbonila rodeada por dois grupos alcóxi. Numa molécula, esses grupos podem ser iguais, diferentes ou formar estruturas cíclicas, conforme ilustrado na Figura 3.8 (Sakakura, Choi e Yasuda, 2007; North, Pasquale e Young, 2010).

Os principais carbonatos orgânicos relatados na literatura são os carbonatos alifáticos: carbonato de dimetila (DMC) e o carbonato de difenila (DPC); e os carbonatos cíclicos: carbonato de etileno (EC) e carbonato de propileno (PC). São todos compostos com propriedades interessantes, pois são apolares, com elevado ponto de ebulição, baixa toxicidade e biodegradáveis (North, Pasquale e Young, 2010).

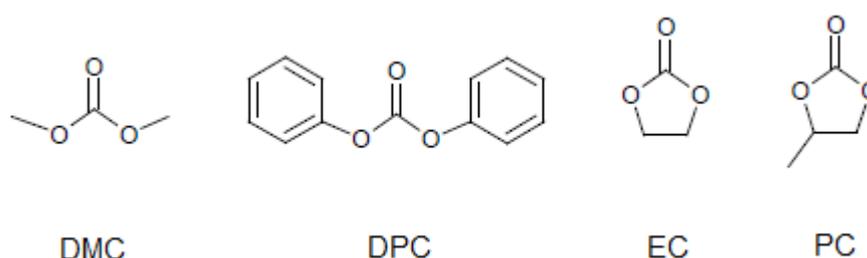


Figura 3.8. Alguns exemplos de carbonatos orgânicos.

Fonte: Adaptação de North, Pasquale e Young, 2010.

Carbonatos orgânicos vêm ganhando espaço em diversos segmentos industriais por substituírem, sem grandes alterações, os solventes orgânicos voláteis (SOV). Um exemplo disso são as indústrias farmacêuticas que investem bastante em trabalho com materiais, os mais inertes possíveis, para síntese de fármacos (Leitner, 2009).

Estudos anteriores já relatam o uso de líquidos iônicos na síntese de carbonatos a partir do metanol e CO₂, na qual os LIs atuam como catalisadores. Eta e colaboradores em 2011 afirmaram que a utilização dos LIs aumenta cerca de 12 % na conversão do metanol e atinge 90% de seletividade para o carbonato desejado. É importante destacar que variáveis como temperatura e pressão são fatores determinantes para o sucesso da reação (Ju *et al.* (A), 2007; Dong *et al.*, 2008).

Cabe salientar a importância de investimentos em estudos que visam o uso do CO₂ originário de processos de captura em aplicações para carbonatação na indústria química e o desenvolvimento de tecnologias que os tornem economicamente viáveis (IPCC, 2011).

3.6. Carbonato de Dimetila

O desenvolvimento de métodos que utilizam CO₂ para a síntese de diésteres de ácido carbônico é muito atraente em termos de química verde e transformação química de CO₂. Esse também pode ser um grande contribuinte para a substituição de fosgênio e de reagentes convencionais tóxicos, tais como iodeto de metileno, sulfato de metilo e monóxido de carbono (Yoshida *et al.*, 2006; Sakakura e Kohno, 2009).

O carbonato de dimetila (DMC) é um ponto chave na chamada química verde. É a menor molécula desta família e já a alguns anos vem despertando interesse científico por ser uma forma segura, não corrosiva e uma alternativa ambientalmente aceitável para processos de metilação e carbonilação (Sakakura *et al.*, 1999; Choi *et al.*, 2002; Kohno *et al.*, 2008).

Além disso, o DMC também é utilizado como solvente apolar, eletrólito de baterias de íon de lítio, aditivo de octanagem na gasolina e aditivo de combustível para diminuição da emissão de partículas (Tomishige *et al.*, 1999; Choi *et al.*, 2008; Dai *et al.*, 2009).

Há basicamente três formas comerciais de produção do DMC: a transesterificação, o processo pela reação do metanol com um fosgênio e outro processo baseado na carbonilação oxidativa (Tomishige *et al.*, 1999; Delledonne, Rivetti e Romano, 2001; Tkatchenko *et al.*, 2006; Ju *et al.* (A), 2007; Sakakura, Choi e Yasuda, 2007). Recentemente vem se estudando formas de síntese alternativas menos tóxicas e, assim, se descobriu outras duas rotas que parecem bastante promissoras, o método direto e o indireto (Choi *et al.*, 2008; Sakakura e Kohno, 2009; Eta *et al.*, 2011).

3.6.1. Transesterificação de carbonato cíclico

A transesterificação de um carbonato cíclico com metanol é estudada por diversos autores como uma possível rota de síntese do carbonato de dimetila (Ju *et al.* (A) (B), 2007; Sakakura, Choi e Yasuda, 2007). A reação ocorre a partir da mistura de um carbonato cíclico, como o carbonato de etileno (EC) ou carbonato de propileno (PC), com o metanol, conforme ilustrado na Figura 3.9. Esta síntese atinge rendimentos de 35 % com baixo gasto energético (35 bar e 140 °C), obtendo o carbonato de dimetila como produto e etilenoglicol como subproduto.

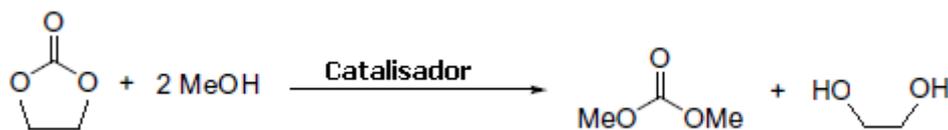


Figura 3.9. Reação de transesterificação de carbonato cíclico para formação do DMC.

Fonte: Adaptação de Ju *et al.* (A), 2007.

A desvantagem da síntese é que há formação do etilenoglicol que necessita ser retirado posteriormente. Além disso, a não utilização direta do CO₂ na reação pode ser considerado uma desvantagem frente às outras rotas de síntese que o utiliza. Quando se projeta o processo visando à mitigação dos impactos ambientais, o uso do CO₂ capturado para um fim comercial é bastante interessante (Sakakura, Choi e Yasuda, 2007).

Por esta rota, alguns importantes princípios da química verde são seguidos, como os itens 3 e 4 que visam a utilização de produtos mais seguros e os itens 5 e 6 que sugerem a não utilização de solvente e a eficiência de energia.

3.6.2. Transesterificação da ureia

Outra alternativa para a produção do carbonato de dimetila é a utilização da ureia como reagente de partida (Sakakura, Choi e Yasuda, 2007). Industrialmente a ureia é obtida a partir do CO₂. Isso pode ser uma grande vantagem ambiental se este CO₂ vier de fontes de captura, pois estaria indo de encontro ao princípio 7 da química verde que preza a utilização de matérias prima renováveis. Por esta rota, a ureia reage com metanol, formando o DMC e amônia como subproduto, conforme ilustrado na Figura 3.10.

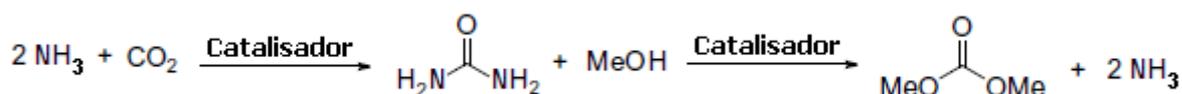


Figura 3.10. Reação de transesterificação da ureia para formação do DMC.

Fonte: Adaptação de Sakakura, Choi e Yasuda, 2007.

A amônia, mesmo sendo um subproduto da reação é facilmente separada por ser um gás e pode novamente ser utilizada para produção de ureia. Uma desvantagem desta rota de síntese é a cinética da formação do DMC que não é favorável, deslocando o equilíbrio para o lado dos reagentes (Sakakura, Choi e Yasuda, 2007).

3.6.3. Método fosgênio

A fosgenação do metanol foi um importante método de produção do DMC durante os anos 80. Há inúmeros problemas associados à utilização do fosgênio por ser um gás muito ácido, corrosivo, tóxico mesmo em pequenas quantidades e extremamente poluente (Sakakura, Choi e Yasuda, 2007). Estas inúmeras desvantagens entram em confronto direto com os princípios da química verde,

sendo este método então, o mais agressivo para a saúde do homem e para o meio ambiente.

A reação acontece quando misturado fosgênio ao metanol. A partir disso acontecem dois passos, primeiramente a etapa rápida de formação de um produto intermediário, o metilcloroformato. Posteriormente acontece a etapa lenta que é a constituição da molécula de DMC, conforme ilustra Figura 3.11. A reação não necessita de condições muito extremas, por este motivo foi utilizada por muitos anos (Delledonne, Rivetti e Romano, 2001).

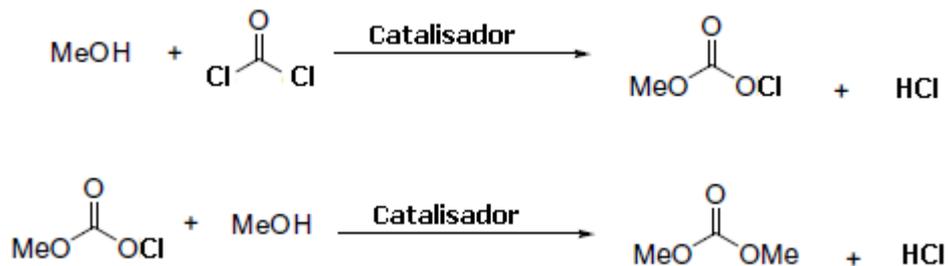


Figura 3.11. Reação fosgênica em duas etapas para formação do DMC.

Fonte: Adaptação de Sakakura e Kohno, 2009.

Na síntese existe a formação de ácido clorídrico que necessita ser retirado, neutralizado ou sequestrado em forma de sal (Sakakura, Choi e Yasuda, 2007), além disso, esta rota não utiliza o CO₂ como matéria prima.

3.6.4. Método oxidativo

Outro processo industrial foi estabelecido para produção do DMC com base na carbonilação oxidativa do metanol, como mostra Figura 3.12. Este sistema catalítico é altamente eficaz, pois é realizado alimentando ao mesmo tempo o metanol, o monóxido de carbono e o oxigênio. Este método parecia atraente pela formação de um subproduto ambientalmente correto, a água, além de utilizar condições de síntese razoavelmente amenas, 120 °C e 24 bar (Delledonne, Rivetti e Romano, 2001; Dong *et al.*, 2008).



Figura 3.12. Reação oxidativa para formação do DMC.

Fonte: Adaptação de Sakakura e Kohno, 2009.

A desvantagem deste processo ainda é a toxicidade e dificuldade de manuseio de seus reagentes de partida que são corrosivos e inflamáveis (Delledonne, Rivetti e Romano, 2001).

3.6.5. Método direto

O método mais simples para a formação do DMC é a reação direta do metanol com CO_2 (Tkatchenko *et al.*, 2006; Sakakura e Kohno, 2009), chamada de carbonilação oxidativa do metanol utilizando CO_2 , como ilustrada na Figura 3.13. Este método vai de encontro a vários dos princípios da química verde, tais como a não formação de resíduos, economia de átomos, não utilização de solvente, matéria prima renovável, evita produtos desnecessários, entre outros.



Figura 3.13. Reação direta para formação do DMC.

Fonte: Adaptação de Kohno *et al.*, 2008.

O principal problema deste processo é a termodinâmica desfavorável, pois com a formação da água na síntese há hidrólise do carbonato de dimetila deslocando o equilíbrio para o sentido dos reagentes e uma possível desativação do catalisador (Tkatchenko *et al.*, 2006; Sakakura e Kohno, 2009). A rota de síntese que parecia ser a mais promissora de todas utiliza condições extremas, tais como 2000 bar e 180 °C para conseguir atingir rendimentos de 88 %.

Estudos recentes buscam alternativas de catalisadores que transponham estes inconvenientes e ainda agentes desidratantes que sob alta temperatura e pressão consigam desempenhar sua função.

Choi *et al.*, em 2002 descrevem um sistema muito eficiente de reação direta do metanol com CO₂ utilizando uma bomba de circulação interna para que os gases presentes no reator passem por um reservatório contendo peneira molecular para que assim seja absorvida a água formada na síntese. O esquema do reator criado é ilustrado na Figura 3.14.

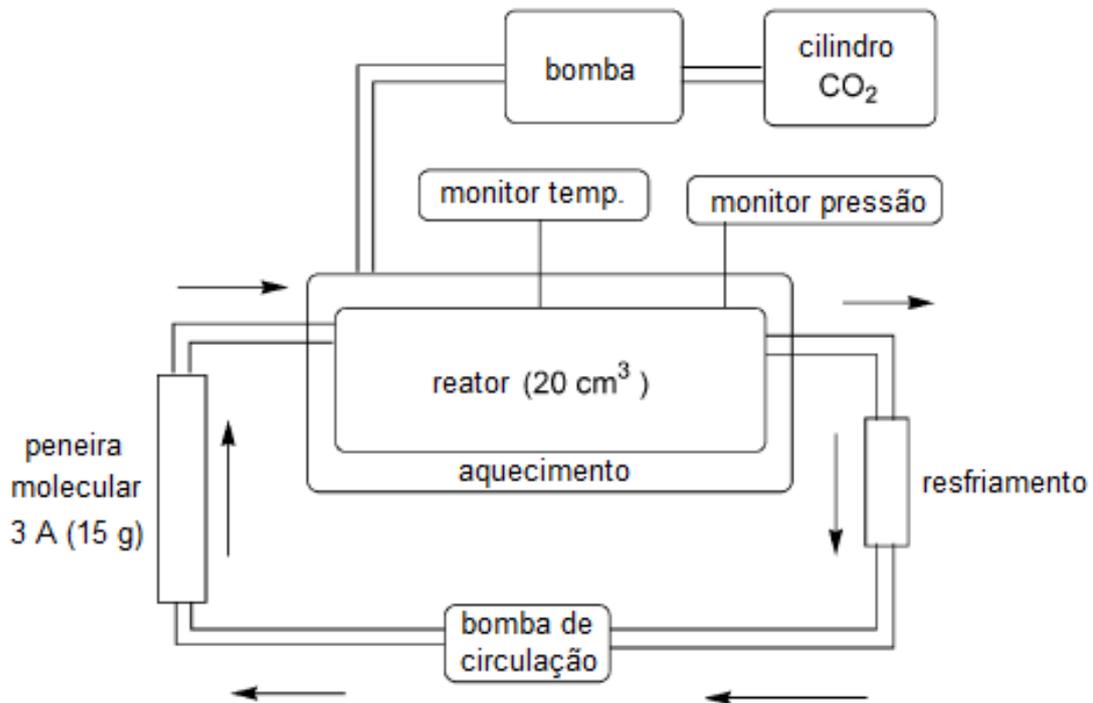


Figura 3.14. Esquema do reator de reciclo interno com peneira molecular.

Fonte: Adaptação de Choi *et al.*, 2002.

Especificamente este sistema opera com pressão de 300 bar e a temperatura de 180 °C. Os resultados da influência da peneira molecular de 3 Å de diâmetro em termos de rendimento nessas condições podem ser observados na Figura 3.15 (Choi *et al.*, 2002).

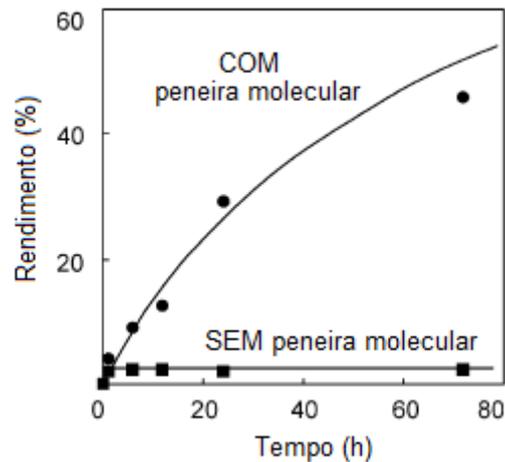


Figura 3.15. Influência da peneira molecular na síntese do DMC.

Fonte: Adaptação de Choi *et al.*, 2002.

Realmente a retirada da água do sistema catalítico favorece a formação do carbonato de dimetila tendo como dependente o tempo de reação (Choi *et al.*, 2002).

3.6.6. Método indireto

Uma alternativa para driblar o problema da termodinâmica do método direto da carbonilação oxidativa do metanol utilizando CO_2 , é a utilização de acetais como agentes de secagem. O agente de secagem mais relatado na literatura é o 2,2-dimetoxipropano (DMP) (Choi *et al.*, 2008; Sakakura e Kohno, 2009). A síntese acontece com a mistura do metanol com o DMP sob alta temperatura e pressão de CO_2 , como se pode ver na Figura 3.16.

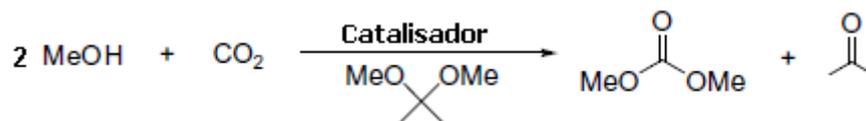


Figura 3.16. Reação indireta para formação do DMC.

Fonte: Adaptação de Kohno *et al.*, 2008.

Na Figura 3.17 se verifica como de fato há uma combinação de reações. Primeiramente o metanol se combina com o CO_2 formando o DMC e água e

posteriormente há uma desidratação pelo acetal formando assim a acetona como subproduto.

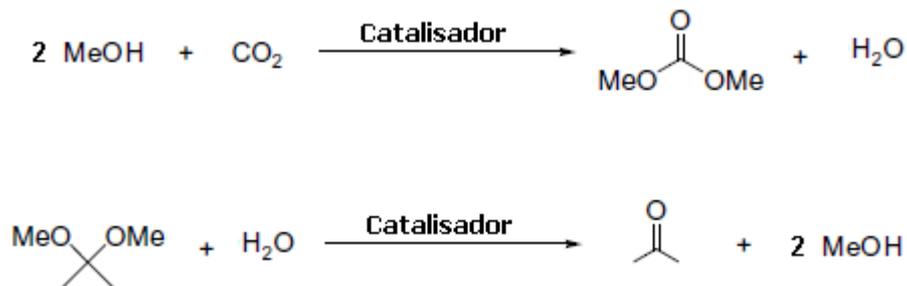


Figura 3.17. Reação indireta ilustrada em dois passos para formação do DMC.

Fonte: Adaptação de Sakakura e Kohno, 2009.

Acetais são facilmente regenerados a partir de cetonas. A proporção entre os reagentes é bastante discutida por diversos autores. Choi *et al.*, (2008) utilizam 100 mmol de metanol, 50 mmol de DMP e 2 mmol de catalisador durante 24 horas, a 180 °C e 300 bar de pressão; enquanto Sakakura *et al.*, (2000) utilizam 250 mmol de metanol, 10 mmol de DMP e 0,17 mmol de catalisador nas mesmas condições de tempo, temperatura e pressão.

A possibilidade de menores gastos energéticos, a ausência de solvente, a não formação de produtos tóxicos entre outros benefícios desta rota, corroboram com os princípios 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 9 da química verde, o que torna a mais promissora rota de síntese de todas (Choi *et al.*, 2008; Sakakura e Kohno, 2009).

3.7. Utilização de Líquidos Iônicos como Catalisadores

Nos últimos anos, foi demonstrado que alguns LIs podem ser catalisadores bastante ativos para a obtenção do carbonato de dimetila por diversas rotas de síntese (Ju *et al.* (A) e (B), 2007; Dong *et al.*, 2008; Eta *et al.*, 2011). Estes estudos reportaram a síntese do carbonato de dimetila a partir do CO₂ utilizando diversos líquidos iônicos de cátions imidazólios e piridínicos associados a uma variedade de ânions. Foi demonstrado que a atividade do líquido iônico depende da natureza do cátion e do ânion. A atividade corresponde na seguinte ordem para os cátions:

[bmim]⁺ > [bpy]⁺ ; e para os ânions: [BF₄]⁻ > [Cl]⁻ > [PF₆]⁻ (Peng e Deng, 2001; Dong *et al.*, 2008).

A influência do comprimento da cadeia alquílica do cátion foi estudada por Ju *et al.* (A) e (B) (2007) através de variações (C₂, C₄, C₆ e C₈) no comprimento da cadeia do 1-alkil-3-metilimidazólio. Os resultados demonstram que o aumento da cadeia alquílica no cátion possui algum efeito sobre o rendimento e seletividade em DMC visto que, tanto o rendimento quanto a seletividade diminuíram com o aumento da cadeia. Este fato pode ser atribuído à diminuição da hidrofiliabilidade, reatividade e solubilidade dos LIs no metanol conforme a cadeia alquílica é aumentada.

3.7.1. Influência da temperatura, pressão e tempo

A síntese do carbonato de dimetila tem diversos fatores determinantes para obtenção de resultados significativos de rendimento e seletividade. Eta *et al.* (2011) fizeram o estudo da influência da temperatura na síntese e concluíram que com o aumento da temperatura, o rendimento é favorecido, porém, a seletividade em DMC baixa significativamente. Os resultados do grupo são apresentados na Tabela 3.2 e as condições reacionais foram: 247 mmol de metanol, 80 bar de pressão de CO₂, 1 g de co-catalisador e 4 g de LI.

Tabela 3.2. Influência da temperatura na síntese do DMC.

Líquido iônico	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	Seletividade (%)
[bmim][MeO]	120	12,1	90
[bmim][MeO]	150	13,3	48

Fonte: Adaptação de Eta *et al.*, 2011.

Esta dependência da temperatura se deve ao fato cinético, ou seja, com a maior agitação das moléculas de CO₂ e metanol, maior a chance de formação de outros produtos (Eta *et al.*, 2011).

O estudo da influência da pressão e tempo para a síntese do carbonato de dimetila foi realizado por Choi *et al.*, (2002). Para isto, foi utilizado 100 mmol de metanol, 15 g de peneira molecular 3 Å para retirar a água e 180 °C. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 3.18.

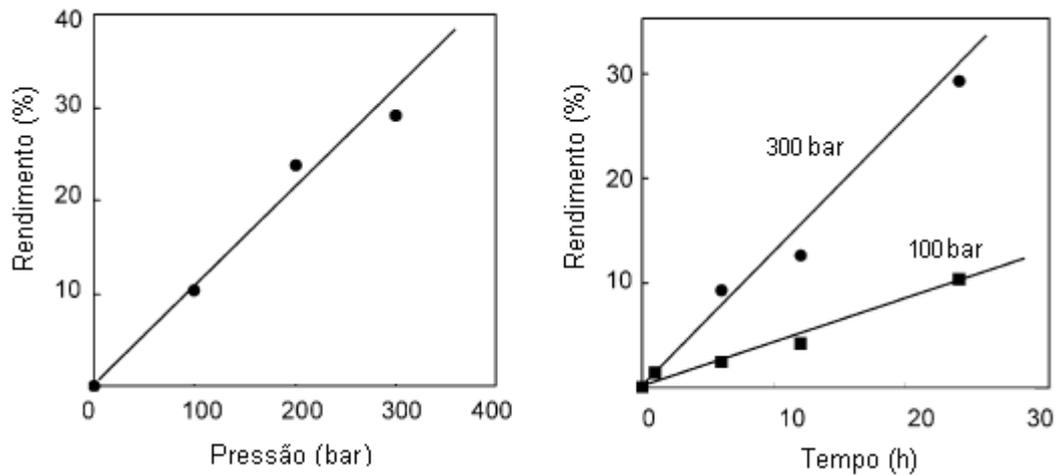


Figura 3.18. Influência da pressão e do tempo na síntese do DMC.

Fonte: Adaptação de Choi *et al.*, 2002.

O rendimento reacional é fortemente dependente da pressão de CO_2 como se observa no primeiro gráfico. Quanto maior a pressão de trabalho, maior o rendimento. Essa proporcionalidade se deve a fatores termodinâmicos e cinéticos, pois, com uma maior oferta molecular de CO_2 no meio, mais deslocado o equilíbrio no sentido dos produtos. Já a influência do tempo na síntese se deve a fatores cinéticos, quanto maior o tempo de reação, maior o rendimento (Choi *et al.*, 2002).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As sínteses dos líquidos iônicos e as reações de carbonatação foram realizadas no Laboratório de Organometálicos e Resinas (LOR) da Faculdade de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS).

4.1. Secagem de Material

Previamente à utilização de qualquer solvente para a síntese dos líquidos iônicos e também os reagentes para reação de obtenção do carbonato de dimetila, fez-se necessário uma destilação em refluxo destes, devido a impurezas nos reagentes comerciais, principalmente água. A utilização de qualquer material impuro pode modificar o rendimento das reações. Na Figura 4.1, um esquema do sistema de secagem de solvente.

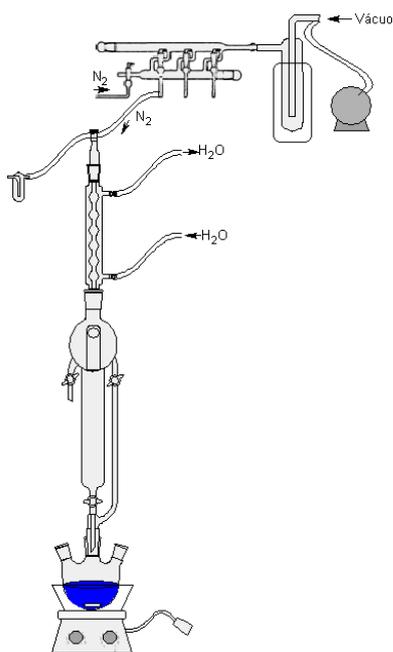


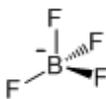
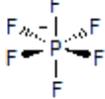
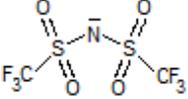
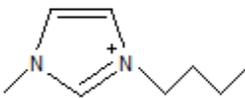
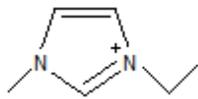
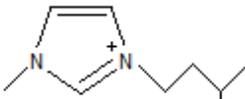
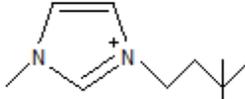
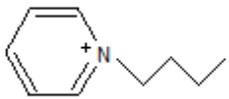
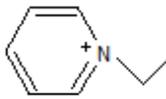
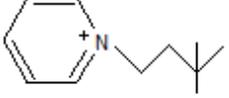
Figura 4.1. Sistema de secagem dos solventes.

Fonte: Aquino, 2010.

4.2. Síntese dos Líquidos Iônicos

Apresentam-se no Quadro 4.1 as estruturas dos LIs sintetizados, bem como as respectivas abreviaturas utilizadas.

Quadro 4.1. Abreviaturas dos LIs sintetizados.

Cátion X Ânion	Cl^-			
	[bmim][Cl]	[bmim][BF ₄]	[bmim][PF ₆]	[bmim][NTf ₂]
	—	[emim][BF ₄]	—	[emim][NTf ₂]
	—	—	—	[mbmim][NTf ₂]
	—	—	—	[dmbmim][NTf ₂]
	[bpy][Cl]	[bpy][BF ₄]	[bpy][PF ₆]	[bpy][NTf ₂]
	—	[epy][BF ₄]	—	[epy][NTf ₂]
	—	—	—	[dmbpy][NTf ₂]

4.2.1. Cátion imidazólio

A síntese dos líquidos iônicos imidazólios se iniciam com a preparação do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, onde acontece a formação do cátion $[bmim]^+$, via reação de um haloalcano com um grupo alquilimidazol, segundo procedimento descrito em literatura (Wilkes *et al.*, 1982; Einloft, 1993; Suarez *et al.*, 1998; Dullius, 2002; Aquino, 2010). A etapa seguinte é constituída pela troca do ânion, no caso, o íon cloreto $[Cl]^-$, pelos diferentes ânions: $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$ e $[NTf_2]^-$, conforme esquema ilustrado na Figura 4.2.

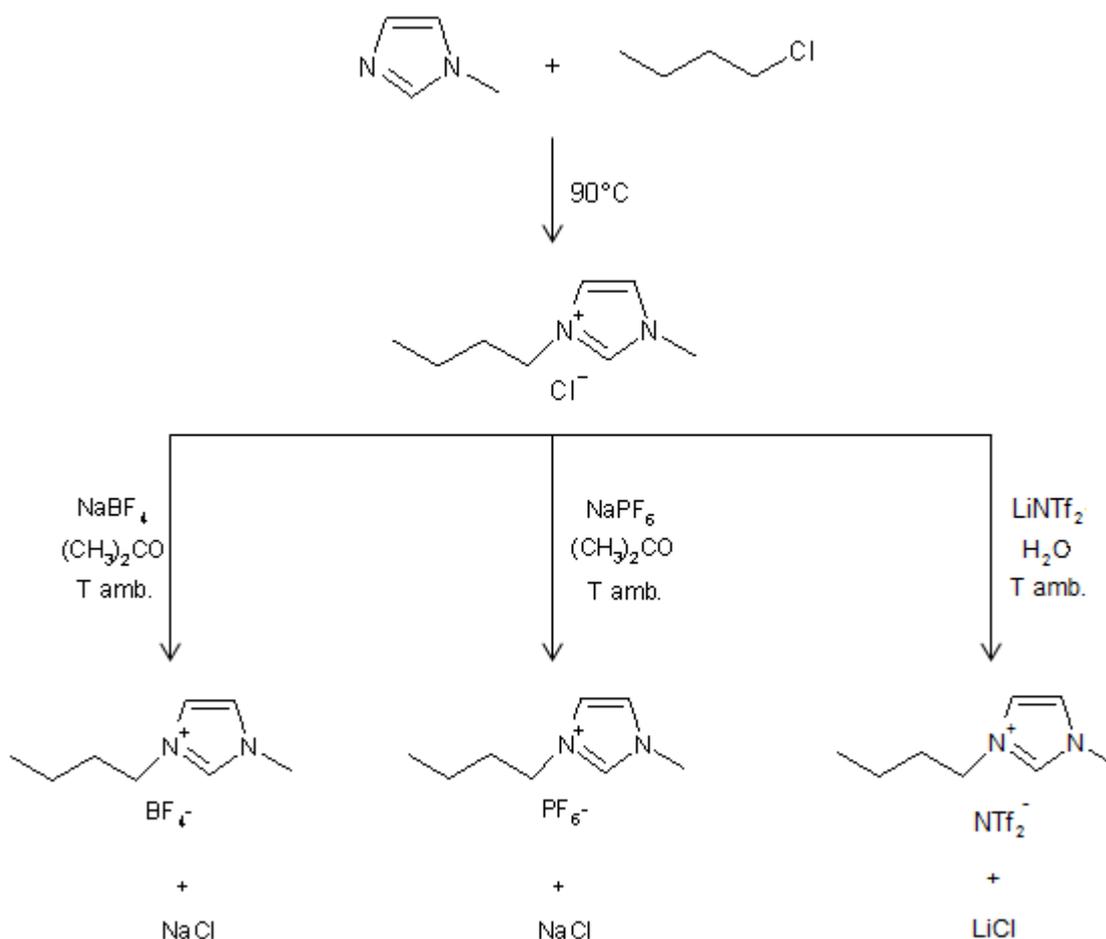


Figura 4.2. Esquema de reações para obtenção dos LIs imidazólios.

A síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ($[bmim][Cl]$) se deu em um reator de vidro, sob atmosfera de nitrogênio, onde foi adicionada uma mistura de clorobutano e 1-metilimidazol, permanecendo sob refluxo por 24 h, a temperatura de

90 °C com agitação magnética constante. Ao fim da reação, o excesso do clorobutano foi removido sob pressão reduzida.

O produto foi dissolvido em excesso de acetonitrila e então gotejado com auxílio de uma cânula metálica, sobre tolueno seco (razão volumétrica 2:5) para precipitar o sal [bmim][Cl]. A remoção do tolueno foi feita com seringa para retirada de impurezas dissolvidas e a secagem do sal foi realizada sob vácuo.

Os dados reacionais das sínteses descritas, assim como a aparência final dos produtos são apresentados no Quadro 4.2.

Tabela 4.1. Dados reacionais para síntese dos LIs imidazólios.

Síntese do LI MM (g.mol ⁻¹)	Reagentes de Partida MM (g.mol ⁻¹)		Razão Molar	Rendimento Reacional	Aparência do LI
[bmim][Cl] MM = 174,45	1-metilimidazol MM = 82,11	Clorobutano MM = 92,57	2:3	84 %	Sólido branco higroscópico
[bmim][BF ₄] MM = 225,79	[bmim][Cl] MM = 174,45	NaBF ₄ MM = 109,79	1:1	88 %	Líquido amarelado translúcido higroscópico
[bmim][PF ₆] MM = 283,95	[bmim][Cl] MM = 174,45	NaPF ₆ MM = 167,95	1:1	91 %	Líquido amarelado translúcido
[bmim][NTf ₂] MM = 419,13	[bmim][Cl] MM = 174,45	LiNTf ₂ MM = 287,09	1:1	92 %	Líquido amarelado translúcido

Para a síntese do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][BF₄]) e do hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][PF₆]), foram colocados em um balão Schlenk, sob atmosfera inerte, o respectivo sal de sódio (tetrafluoroborato de sódio – NaBF₄, ou hexafluorofosfato de sódio – NaPF₆) e o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][Cl]) usando acetona seca como solvente. A mistura permaneceu sob agitação durante 24 h à temperatura ambiente. É observada a formação de um precipitado branco (NaCl), sendo o sobrenadante o produto de interesse.

A mistura foi então filtrada em coluna de celite (aproximadamente 4 cm), sob atmosfera inerte e pressão reduzida, sendo arrastada por quantidade suficiente de diclorometano. O solvente é retirado sob pressão reduzida.

A síntese do Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][NTf₂]) foi realizada de modo particular, descrito por Quek, 2006. Foram colocados em um balão Schlenk, sob atmosfera inerte, uma solução em água do sal trifluorometanosulfonilimidato de lítio – LiNTf₂ e o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][Cl]).

O sistema reacional foi mantido sob agitação magnética durante 2 h a temperatura ambiente. Ao final se adiciona diclorometano para separação das fases (orgânica e aquosa) e uma quantidade de MgSO₄ como secante. A separação foi feita utilizando uma pêra de separação. A fase orgânica foi filtrada em coluna de celite (aproximadamente 4 cm), sob atmosfera inerte e pressão reduzida. O solvente foi retirado sob vácuo.

Todos os líquidos iônicos foram armazenados sob atmosfera inerte de nitrogênio.

4.2.2. Cátion piridínico

A síntese dos líquidos iônicos piridínicos inicia-se com a preparação do cloreto de N-butilpiridina, onde acontece a formação do cátion [bpy]⁺, via reação de um haloalcano com uma piridina, segundo procedimento descrito em literatura (Zhao *et al.*, 2004; Crosthwaite *et al.*, 2005; Docherty, Dixon e Kulpa, 2007; Wang *et al.*, 2007). A etapa seguinte é constituída pela troca do ânion de interesse, no caso, o íon cloreto [Cl]⁻, pelos diferentes ânions: [BF₄]⁻, [PF₆]⁻ e [NTf₂]⁻, conforme esquema ilustrado na Figura 4.3.

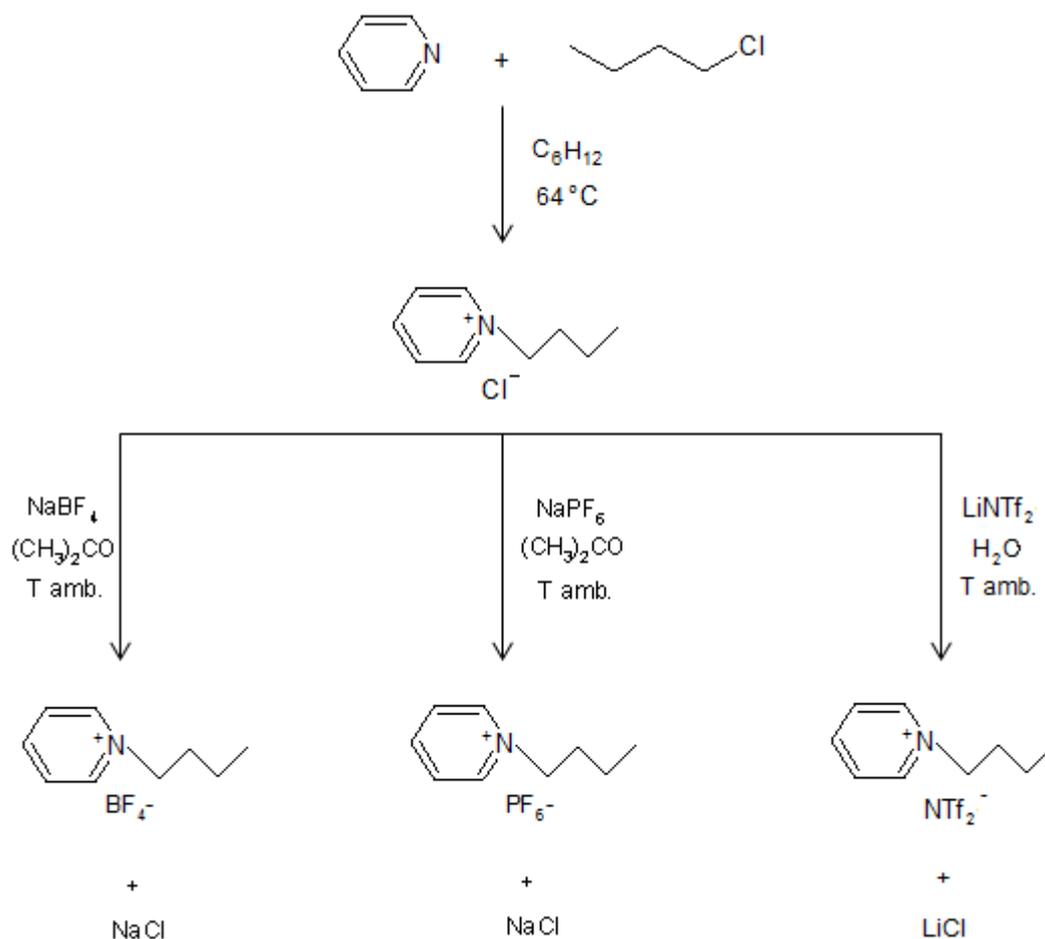


Figura 4.3. Esquema de reações para obtenção dos LIs piridínicos.

A síntese do cloreto de N-butilpiridina ([bpy][Cl]) se deu em um reator de vidro, sob atmosfera de nitrogênio, onde foi adicionada uma mistura de clorobutano e piridina em meio a ciclohexano como solvente. A mistura permanece sob refluxo por 24 h, a temperatura de 64°C com agitação magnética constante.

Ao fim da reação foi observado um precipitado branco no reator, que é o LI [bpy][Cl] de interesse, e solvente como sobrenadante. O clorobutano que não reagiu e do ciclohexano foram removidos sob pressão reduzida.

O precipitado resultante foi lavado cinco vezes com pequenas porções de acetato de etila, sendo a cada lavagem retirado o sobrenadante com auxílio de uma seringa para eliminar as impurezas. A secagem do sal foi realizada sob vácuo.

Os dados reacionais das sínteses descritas, assim como a aparência final dos produtos são apresentados no Quadro 4.3.

Tabela 4.2. Dados reacionais para síntese dos LIs piridínicos.

Síntese do LI MM (g.mol ⁻¹)	Reagentes de Partida MM (g.mol ⁻¹)		Razão Molar	Rendimento Reacional	Aparência do LI
[bpy][Cl] MM = 171,55	Piridina MM = 79,10	Clorobutano MM = 92,57	1:1	69 %	Sólido branco higroscópico
[bpy][BF ₄] MM = 222,40	[bpy][Cl] MM = 171,55	NaBF ₄ MM = 109,79	5:6	81 %	Líquido amarelado translúcido higroscópico
[bpy][PF ₆] MM = 280,40	[bpy][Cl] MM = 171,55	NaPF ₆ MM = 167,95	5:6	92 %	Sólido branco
[bpy][NTf ₂] MM = 415,70	[bpy][Cl] MM = 171,55	LiNTf ₂ MM = 287,09	1:1	94 %	Líquido amarelado translúcido

Para a reação de troca de ânion para formação do tetrafluoroborato de N-butilpiridina, foi colocado em um balão Schlenk, sob atmosfera inerte, o respectivo sal de sódio (tetrafluoroborato de sódio – NaBF₄) e o cloreto de N-butilpiridina ([bpy][Cl]) usando acetona seca como solvente. A mistura permaneceu sob agitação durante 24 h, à temperatura ambiente. Foi observada a formação de um precipitado branco (NaCl), sendo o sobrenadante o produto de interesse.

A mistura foi então filtrada em coluna de celite (aproximadamente 4 cm), sob atmosfera inerte e pressão reduzida, sendo arrastada por quantidade suficiente de diclorometano. O solvente é retirado sob vácuo.

Na reação de troca de ânion para formação do hexafluorofosfato de N-butilpiridina, foi colocado em um balão Schlenk, sob atmosfera inerte, o respectivo sal de sódio (hexafluorofosfato de sódio – NaPF₆) e o cloreto de N-butilpiridina ([bpy][Cl]) usando acetona seca como solvente. A mistura permaneceu sob agitação durante 24 h, à temperatura ambiente. Foi observada a formação de bastante precipitado branco, sendo este uma mistura do LI de interesse e o NaCl resultante da reação.

O precipitado foi lavado cinco vezes com pequenas porções de diclorometano e cinco vezes com pequenas porções de água MiliQ, sendo a cada lavagem retirado o sobrenadante com auxílio de uma seringa para eliminar as impurezas. A secagem do sal foi realizada sob vácuo.

A síntese do Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de N-butilpiridina ([bpy][NTf₂]) foi realizada em um balão Schlenk, sob atmosfera inerte. Foi adicionado uma solução em água do sal trifluorometanosulfonilimidato de lítio – LiNTf₂ e o cloreto de N-butilpiridina ([bpy][Cl]).

O sistema reacional foi mantido sob agitação magnética durante 2 h a temperatura ambiente. Ao final se adiciona diclorometano para separação das fases orgânica e aquosa e uma quantidade de MgSO₄ como secante. A separação foi feita utilizando uma pêra de separação.

A fase orgânica foi filtrada em coluna de celite (aproximadamente 4 cm), sob atmosfera inerte e pressão reduzida. O solvente foi retirado sob vácuo.

Todos os líquidos iônicos foram armazenados sob atmosfera inerte de nitrogênio.

4.2.3. Modificados

A síntese dos líquidos iônicos modificados segue o mesmo padrão já descrito acima, onde acontece primeiramente a formação do cátion via reação de um haloalcano com um grupo alquilimidazol ou uma piridina, segundo procedimento descrito em literatura (Wilkes *et al.*, 1982; Einloft, 1993; Suarez *et al.*, 1998; Dullius, 2002; Zhao *et al.*, 2004; Crosthwaite *et al.*, 2005; Docherty, Dixon e Kulpa, 2007; Wang *et al.*, 2007; Aquino, 2010).

Para a modificação do líquido iônico em relação à diminuição da cadeia de C₄ para C₂, o haloalcano utilizado não foi derivado do cloro, e sim do bromo, partiu-se então do bromoetano para a síntese seguindo a mesma metodologia.

A etapa seguinte continua sendo constituída pela troca do ânion de partida pelos diferentes ânions: $[\text{BF}_4]^-$ e $[\text{NTf}_2]^-$.

Os dados reacionais das sínteses descritas, assim como a aparência final dos produtos são apresentados no Quadro 4.4.

Tabela 4.3. Dados reacionais para síntese dos LIs modificados.

Síntese do LI MM (g.mol ⁻¹)	Reagentes de Partida MM (g.mol ⁻¹)		Razão Molar	Rendimento Reacional	Aparência do LI
[emim][BF ₄] MM = 197,85	[emim][Br] MM = 190,91	NaBF ₄ MM = 109,79	1:1	79 %	Líquido amarelado translúcido higroscópico
[emim][NTf ₂] MM = 392,08	[emim][Br] MM = 190,91	LiNTf ₂ MM = 287,09	1:1	66 %	Líquido amarelado translúcido
[mbmim][NTf ₂] MM = 433,13	[mbmim][Cl] MM = 248,10	LiNTf ₂ MM = 287,09	1:1	89 %	Líquido transparente
[dmbmim][NTf ₂] MM = 447,13	[dmbmim][Cl] MM = 202,45	LiNTf ₂ MM = 287,09	1:1	71 %	Sólido amarelado
[epy][BF ₄] MM = 194,89	[epy][Br] MM = 187,95	NaBF ₄ MM = 109,79	1:1	73 %	Líquido amarelado translúcido higroscópico
[epy][NTf ₂] MM = 389,13	[epy][Br] MM = 187,95	LiNTf ₂ MM = 287,09	1:1	62 %	Líquido amarelado translúcido
[dmbpy][NTf ₂] MM = 451,07	[dmbpy][Cl] MM = 199,49	LiNTf ₂ MM = 287,09	1:1	55 %	Líquido amarelado translúcido

Os líquidos iônicos modificados foram armazenados sob atmosfera inerte de nitrogênio.

4.3. Caracterização dos Líquidos Iônicos

4.3.1. Espectroscopia no infravermelho (IV)

Os líquidos iônicos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando um espectrofotômetro *Perkin-Elmer* modelo *Spectrum 100 FT-IR*, com o acessório de refletância atenuada total (ATR), para amostras líquidas e, em pastilha de KBr para as amostras sólidas.

As posições das bandas no espectro de infravermelho são apresentadas em número de onda, ν (cm^{-1}) e, as intensidades das bandas são expressas como transmitância (% T).

4.3.2. Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN- ^1H)

A caracterização por RMN foi realizada em um espectrofotômetro *Varian*, modelo *VNMRS-300 MHz*, na UFRGS, usando dimetilsulfóxido hexadeuterado (DMSO- d_6) como solvente. As amostras (~ 15 mg) foram solubilizadas em 1 mL de DMSO- d_6 em tubos de vidro de 5 mm de diâmetro.

4.3.3. Residual de cloretos (% Cl $^-$)

O teste residual de cloretos foi feito em LabQuest do tipo portátil de mão Vernier com sensor específico. As amostras de LIs hidrofílicos (~ 200 mg) foram dissolvidos em água e avolumados em balão volumétrico de 25 mL para então proceder a leitura direta. As amostras de LIs que não dissolvem em água, foram pesadas (~ 200 mg) e realizada uma extração do cloreto residual com 25 mL de água sob agitação durante 24 h. A fração orgânica foi descartada e a leitura feita somente na fração aquosa.

4.4. Síntese do Carbonato de Dimetila

A síntese do carbonato de dimetila (DMC) foi feita através da carbonilação oxidativa do metanol com CO_2 por método indireto, utilizando o 2,2-dimetoxipropano como agente secante e diferentes líquidos iônicos como catalisadores.

A reação foi realizada em um reator de aço inoxidável de 120 cm^3 equipado com agitação magnética, conforme Figura 4.4. Para uma típica reação é usado 250 mmol de metanol, 25 mmol de 2,2-dimetoxipropano e 2 mmol de líquido iônico. A síntese foi realizada sem nenhum adicional de solvente. O reator foi pressurizado com CO_2 (até 40 bar) e posteriormente aquecido até a temperatura de trabalho.

Após tempo de reação, o reator foi resfriado e o gás remanescente removido lentamente.

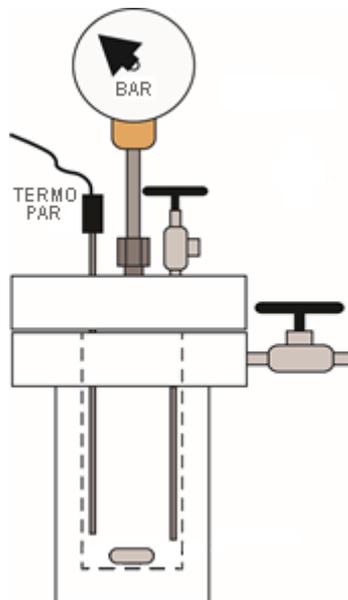


Figura 4.4. Esquema do reator utilizado para as reações de carbonatação.

A separação do catalisador e dos produtos de reação foi realizada por meio de uma destilação sob pressão reduzida.

A pressão de trabalho de 40 bar para as reações de carbonatação foi escolhida em função do processo de pré-combustão na captura de CO₂. A pré-combustão trabalha nesta faixa de pressão, então a possibilidade de unir a captura com a conversão de CO₂ em uma única etapa é testada.

4.5. Reciclos do Líquido Iônico

Para a realização dos reciclos da carbonilação oxidativa do metanol, foi escolhido o líquido iônico [bmim][BF₄] como catalisador em função do seu melhor desempenho frente aos outros LIs. Foi testado até o quinto reciclo do LIs.

A recuperação do catalisador foi feita por meio de uma separação do líquido iônico; dos produtos de reação, metanol e agente secante que não reagiram por meio de uma destilação sob pressão reduzida.

O metanol (250 mmol) e o agente secante, 2,2-dimetoxipropano (25 mmol) foram repostos e o reator foi pressurizado com CO₂ (até 40 bar) e posteriormente aquecido até a temperatura de trabalho (175 °C). Após tempo de reação, o reator foi resfriado e o gás remanescente removido lentamente.

4.6. Caracterização do Carbonato de Dimetila

4.4.1 Cromatografia Gasosa (CG)

A mistura líquida resultante da destilação sob pressão reduzida para separação do líquido iônico foi analisada, para fins de avaliação da conversão de metanol e seletividade em DMC, utilizando um cromatógrafo de fase gasosa 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 mm), utilizando álcool amílico como padrão interno e éter dietílico como solvente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo será apresentada a caracterização dos líquidos iônicos sintetizados, bem como a avaliação destes como catalisadores na síntese do carbonato de dimetila. A escolha dos líquidos iônicos de cátions imidazólios e piridínicos para este trabalho, assim como a escolha dos respectivos ânions $[\text{Cl}]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ e $[\text{NTf}_2]^-$ foram em função de estes serem os LIs mais comumente reportados em literatura.

5.1. Caracterização dos Líquidos Iônicos Imidazólios

Incluem nesse grupo, os seguintes líquidos iônicos: $[\text{bmim}][\text{Cl}]$, $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$, $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ e $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$.

5.1.1. Espectroscopia no infravermelho

Os espectros dos líquidos iônicos imidazólios são apresentados na Figura 5.1. Logo abaixo são descritas as atribuições para cada um dos LIs (Silverstein, Bassler e Morrill, 1979; Socrates, 1994; Suarez *et al.*, 1998; Dullius, 2002).

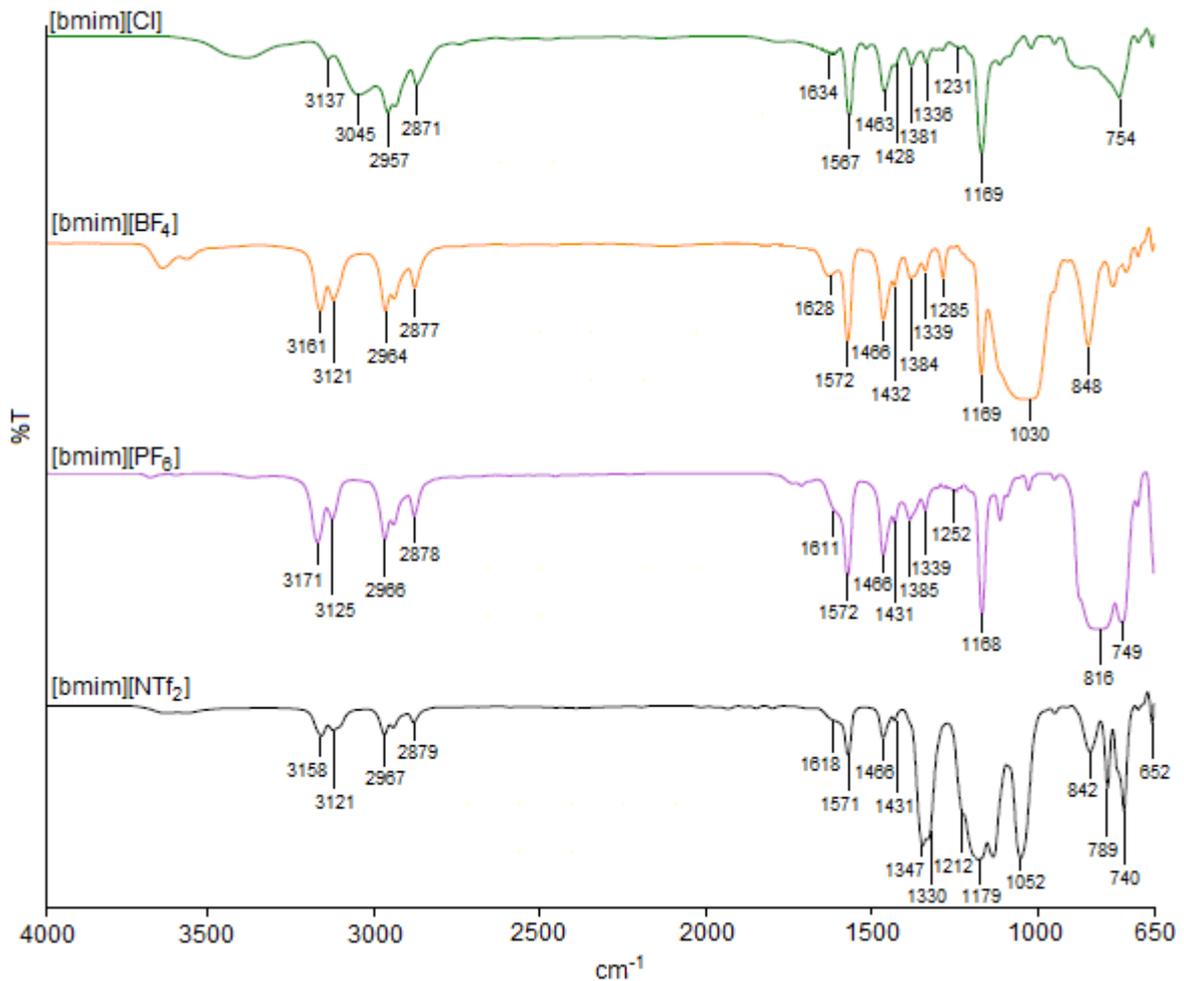


Figura 5.1. Espectros no infravermelho dos LIs imidazólios.

[bmim][Cl] - FTIR ν (cm^{-1}): 3137-3045 (C-H aromática), 2957 (C-H de CH₂), 2871 (C-H de CH₃), 1634 (C=N aromática), 1567-1463 (C=C aromática), 1231 (C-N aromática), 1169 (C-N alifática), 754 (Cl).

[bmim][BF₄] - FTIR ν (cm^{-1}): 3164-3121 (C-H aromática), 2964 (C-H de CH₂), 2877 (C-H de CH₃), 1628 (C=N aromática), 1575-1466 (C=C aromática), 1285 (C-N aromática), 1169 (C-N alifática), 1030-843 (B-F).

[bmim][PF₆]- FTIR ν (cm^{-1}): 3170-3125 (C-H aromática), 2966 (C-H de CH₂), 2878 (C-H de CH₃), 1611 (C=N aromática), 1572-1466 (C=C aromática), 1252 (C-N aromática), 1168 (C-N alifática), 816-749 (P-F).

[bmim][Tf₂N] - FTIR ν (cm⁻¹): 3158-3121 (C-H aromática), 2967 (C-H de CH₂), 2879 (C-H de CH₃), 1618 (C=N aromática), 1571-1466 (C=C aromática), 1212 (C-N aromática), 1179 (C-N alifática), 1052 (S=O), 842 (N-S), 789 (C-S), 740-652 (C-F).

Em todos os espectros é possível observar pequenas bandas na região de 3500 a 3600 cm⁻¹, características do grupo hidroxila, que são atribuídas a um teor residual de água (umidade) nas amostras. Também se nota que há uma pequena banda em torno de 753 cm⁻¹, residual do íon cloreto, que pode ser atribuída ao residual de síntese, o cloreto de sódio.

5.1.2. ¹H-RMN

Em relação às análises realizadas por Ressonância Magnética Nuclear de Próton para detalhamento da estrutura do líquido iônico, principalmente, no que se refere à cadeia carbônica, têm-se os espectros ilustrados na Figura 5.2.

A partir destes dados foi possível identificar a estrutura do cátion dos compostos sintetizados, na qual a cadeia carbônica é composta por um heterocíclico aromático (grupo imidazol) e, em cada heteroátomo de nitrogênio do anel, há presença de um grupo alquila: uma metila e uma butila.

As atribuições relativas aos hidrogênios bem como os valores da constante de acoplamento spin-spin (J) para cada composto são apresentadas logo abaixo da Figura 5.2 (Silverstein, Bassler e Morrill, 1979; Socrates, 1994; Suarez *et al.*, 1998; Dullius, 2002).

Cabe salientar que esta análise mostra somente a configuração do cátion dos LIs, visto que nos ânions não há presença de átomos de hidrogênio, entretanto, é possível visualizar na Figura 5.2, que ocorre um pequeno deslocamento em cada espectro, que pode ser devido a influência das diferentes estruturas aniônicas.

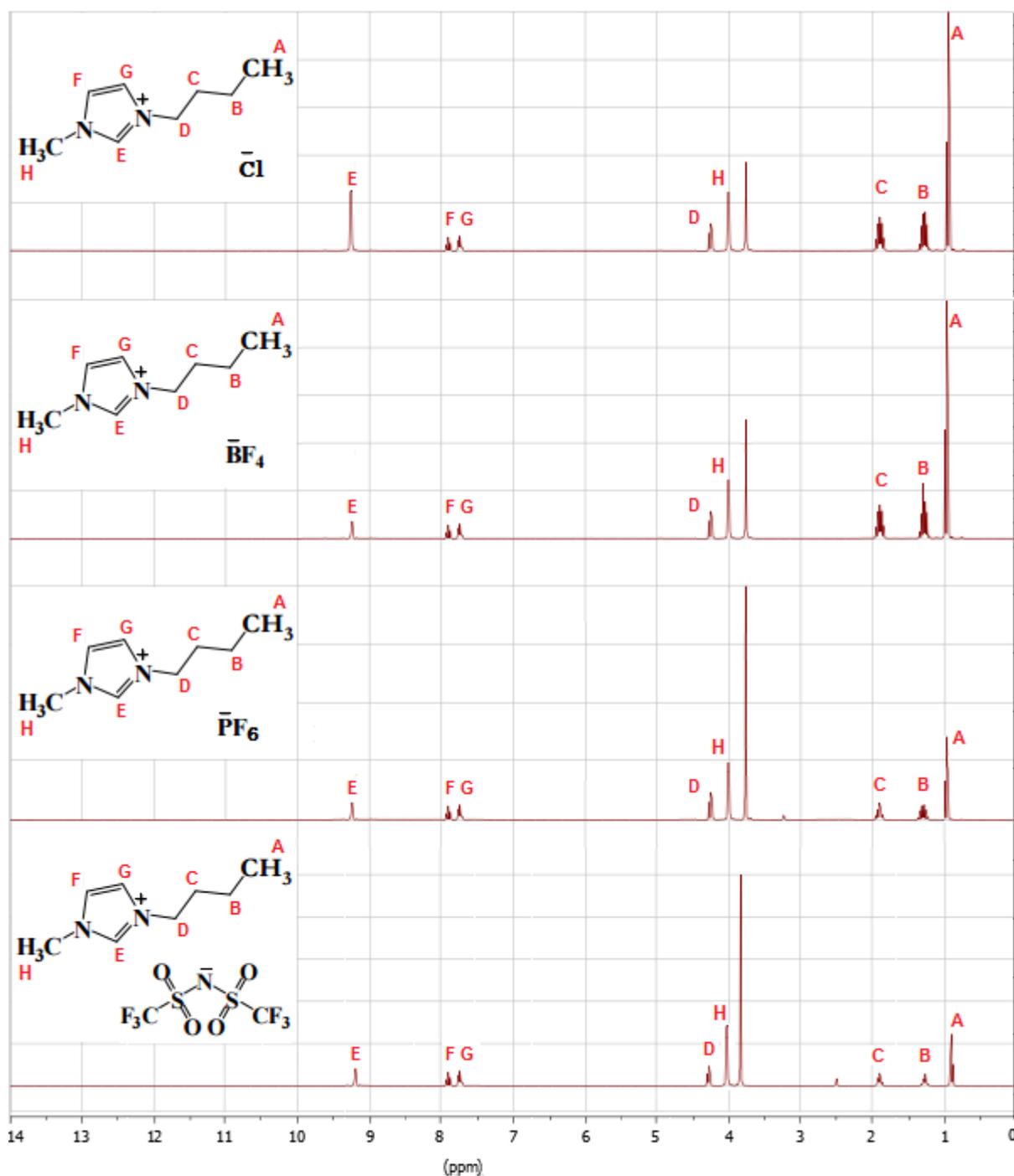


Figura 5.2. $^1\text{H-RMN}$ dos LIs imidazólios.

[bmim][Cl] - $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 9,31 [s, 1H]; 7,86 [d, 1H, $J = 1,8$ Hz]; 7,80 [d, 1H, $J = 1,6$ Hz]; 4,25 [t, 2H, $J = 7,2$ Hz]; 3,94 [s, 3H]; 1,91 - 1,76 [m, 2H, $J = 14,9; 7,5$ Hz]; 1,33 [dt, 2H, $J = 14,7; 7,3$ Hz]; 0,97 [t, 3H, $J = 7,3$ Hz].

[bmim][BF₄] - ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 9,17 [s, 1H]; 7,85 [d, 1H, J = 1,7 Hz]; 7,79 [d, 1H, J = 1,6 Hz]; 4,26 [t, 2H, J = 7,2 Hz]; 3,94 [s, 3H]; 1,95 - 1,76 [m, 2H, J = 14,9; 7,5 Hz]; 1,36 [dt, 2H, J = 14,6; 7,3 Hz]; 1,00 [t, 3H, J = 7,3 Hz].

[bmim][PF₆]- ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 9,06 [s, 1H]; 7,73 [d, 1H, J = 1,6 Hz]; 7,66 [d, 1H, J = 1,6 Hz]; 4,14 [t, 2H, J = 7,2 Hz]; 3,86 [s, 3H]; 1,83 - 1,67 [m, 2H, J = 14,8; 7,4 Hz]; 1,25 [dt, 2H, J = 14,8; 7,3 Hz]; 0,89 [t, 3H, J = 7,3 Hz].

[bmim][Tf₂N] - ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 9,11 [s, 1H]; 7,78 [d, 1H, J = 1,7 Hz]; 7,86 [d, 1H, J = 1,6 Hz]; 4,22 [t, 2H, J = 7,2 Hz]; 3,91 [s, 3H]; 1,87 - 1,68 [m, 2H, J = 14,9; 7,4 Hz]; 1,29 [dt, 2H, J = 14,7; 7,3 Hz]; 0,90 [t, 3H, J = 7,3 Hz].

A primeira atribuição, singlete relativo ao H (E) da cadeia carbônica, se refere ao hidrogênio que se encontra entre os heteroátomos do grupo imidazol, não apresentando hidrogênios vizinhos. Tanto H (F) quanto H (G) aparecem em forma de duplete e pertencem ao anel aromático do grupo imidazol, a eles são atribuídos valores da constante de acoplamento, pois se encontram um vizinho a outro. Ao H (D) é atribuído um triplete, pois este é o primeiro grupo metileno da butila, apresentando dois hidrogênios vizinhos. O H (H) refere-se a um singlete atribuído a metila ligada ao nitrogênio do grupo imidazol, sem nenhum vizinho hidrogênio. Em H (C), segundo metileno da butila, aparece um multiplete, com uma faixa de sinal, pois possui quatro hidrogênios vizinhos, que não estão em simetria. Ao H (B) é atribuído um duplo-triplete, por apresentar cinco hidrogênios vizinhos. E, por último, em H (A), o triplete refere-se à metila da extremidade da cadeia carbônica, que apresenta dois hidrogênios vizinhos.

5.1.3. Residual de cloretos

Na Tabela 5.1 podemos verificar a quantidade de cloreto residual em cada um dos líquidos iônicos imidazólios sintetizados.

Tabela 5.1. Contaminação dos LIs imidazólios por cloreto residual.

Líquido iônico	% Cl ⁻ residual
[bmim][Cl]	-
[bmim][BF ₄]	0,36
[bmim][PF ₆]	0,24
[bmim][NTf ₂]	0,06

A leitura não foi realizada no líquido iônico [bmim][Cl] em função do cloreto pertencer a estrutura, não sendo um contaminante. É possível verificar que a contaminação é bem baixa no [bmim][NTf₂], isso se deve ao fato dele ser imiscível em água, sendo assim, é possível fazer lavagens de purificação com água para solubilização do cloreto residual.

5.2. Caracterização dos Líquidos Iônicos Piridínicos

Incluem nesse grupo, os seguintes líquidos iônicos: [bpy][Cl], [bpy][BF₄], [bpy][PF₆] e [bpy][NTf₂].

5.2.1. Espectroscopia no infravermelho

Os espectros dos líquidos iônicos piridínicos são apresentados na Figura 5.3. Logo abaixo são descritas as atribuições para cada um dos LIs (Silverstein, Bassler e Morrill, 1979; Socrates, 1994; Suarez *et al.*, 1998).

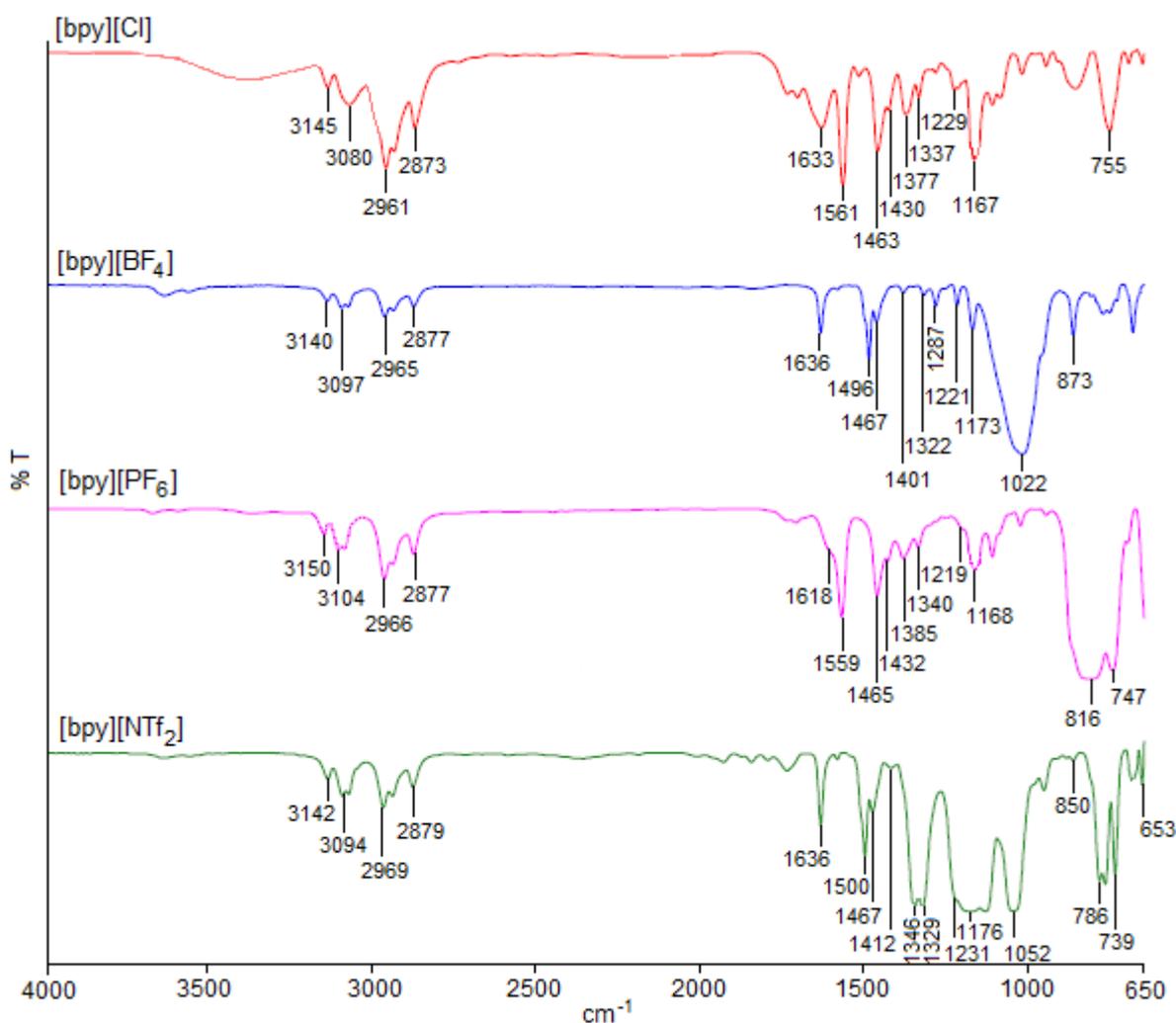


Figura 5.3. Espectros no infravermelho dos LIs piridínicos.

[bpy][Cl] - FTIR ν (cm^{-1}): 3145-3080 (C-H aromática), 2961 (C-H de CH₂), 2873 (C-H de CH₃), 1633 (C=N aromática), 1561-1463 (C=C aromática), 1229 (C-N aromática), 1167 (C-N alifática), 755 (Cl).

[bpy][BF₄] - FTIR ν (cm^{-1}): 3140-3097 (C-H aromática), 2965 (C-H de CH₂), 2877 (C-H de CH₃), 1636 (C=N aromática), 1496-1467 (C=C aromática), 1221 (C-N aromática), 1173 (C-N alifática), 1022-873 (B-F).

[bpy][PF₆] - FTIR ν (cm^{-1}): 3150-3104 (C-H aromática), 2966 (C-H de CH₂), 2877 (C-H de CH₃), 1618 (C=N aromática), 1559-1465 (C=C aromática), 1219 (C-N aromática), 1168 (C-N alifática), 816-747 (P-F).

[bpy][Tf₂N] - FTIR ν (cm⁻¹): 3142-3094 (C-H aromática), 2969 (C-H de CH₂), 2879 (C-H de CH₃), 1636 (C=N aromática), 1500-1467 (C=C aromática), 1231 (C-N aromática), 1176 (C-N alifática), 1052 (S=O), 850 (N-S), 786 (C-S), 739-653 (C-F).

É possível observar nos espectros pequenas bandas na região de 3500 a 3600 cm⁻¹, características do grupo hidroxila, que são atribuídas a um teor residual de água (umidade) nas amostras. Esta banda é maior conforme a hidrofiliçidade do líquido iônico. Novamente se nota a pequena banda em torno de 753 cm⁻¹, residual do íon cloreto, que pode ser atribuída ao residual de síntese, o cloreto de sódio.

5.2.2. ¹H-RMN

Em relação às análises realizadas por Ressonância Magnética Nuclear de Próton para detalhamento da estrutura do líquido iônico, principalmente, no que se refere à cadeia carbônica, têm-se os espectros ilustrados na Figura 5.4.

A partir destes dados foi possível identificar a estrutura do cátion do composto sintetizado, na qual a cadeia carbônica é composta por um heterocíclico aromático (grupo piridina) e a presença de um grupo alquila (butila) ligado ao heteroátomo nitrogênio. Cabe lembrar que esta análise mostra somente a configuração do cátion dos LIs, visto que não há presença de átomos de hidrogênio nos ânions.

As atribuições relativas aos hidrogênios bem como os valores da constante de acoplamento spin-spin (J) para cada composto são apresentadas logo abaixo da Figura 5.4 (Silverstein, Bassler e Morrill, 1979; Socrates, 1994; Suarez *et al.*, 1998).

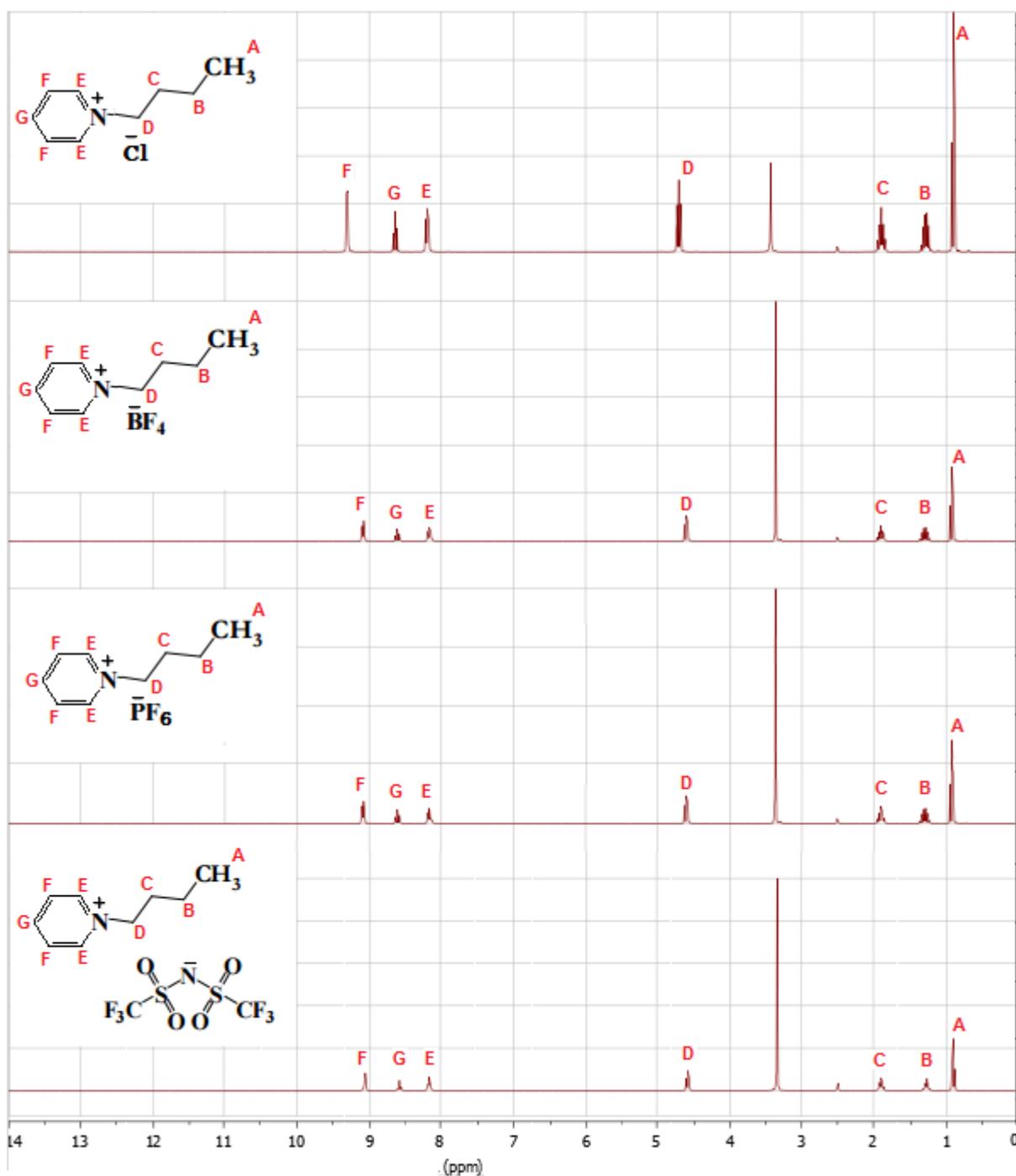


Figura 5.4. ¹H-RMN dos Lis piridínicos.

[bpy][Cl] - ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 9,36-9,26 [m, 2H]; 8,64 [t, 1H, J = 7,8 Hz]; 8,25 [t, 2H]; 4,71 [t, 2H, J = 7,4 Hz]; 1,90 [m, 2H, J = 9,3 Hz]; 1,38 [dt, 2H]; 0,90 [t, 3H, J = 7,4 Hz].

[bpy][BF₄] - ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 9,13-9,04 [m, 2H]; 8,61 [t, 1H, J = 7,9 Hz]; 8,17 [t, 2H]; 4,60 [t, 2H, J = 7,4 Hz]; 1,99 [m, 2H, J = 9,3 Hz]; 1,39 [dt, 2H]; 0,92 [t, 3H, J = 7,3 Hz].

[bpy][PF₆] - ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 9,13-9,04 [m, 2H]; 8,61 [t, 1H, J = 7,8 Hz]; 8,22 [t, 2H]; 4,60 [t, 2H, J = 7,4 Hz]; 1,91 [m, 2H, J = 9,2 Hz]; 1,39 [dt, 2H]; 0,92 [t, 3H, J = 7,4 Hz].

[bpy][Tf₂N] - ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 9,11-9,04 [m, 2H]; 8,59 [t, 1H, J = 7,8 Hz]; 8,15 [t, 2H]; 4,59 [t, 2H, J = 7,4 Hz]; 1,89 [m, 2H, J = 9,2 Hz]; 1,35 [dt, 2H]; 0,91 [t, 3H, J = 7,4 Hz].

Iniciando com o multiplete relativo ao H (F) que se refere aos hidrogênios que se encontram nos metilenos do anel aromático, não vizinhos do heteroátomo. Este sinal representa dois metilenos, pois, estes possuem o mesmo ambiente químico, apresentando cada um deles, dois hidrogênios vizinhos, totalizando quatro vizinhos hidrogênios. Em H (G), metileno adjacente ao heteroátomo, aparece na forma de triplete, pois apresenta dois hidrogênios vizinhos. Já o H (E) aparece também na forma de triplete e pertence aos dois metilenos vizinhos ao heteroátomo do anel piridínico, estes dois metilenos aparecem num mesmo sinal, pois apresentam o mesmo ambiente químico, tendo cada um somente um vizinho hidrogênio, totalizando dois vizinhos hidrogênios. Ao H (D) é atribuído um triplete, pois este é o primeiro grupo metileno da butila, apresentando dois hidrogênios vizinhos. Em H (C), segundo metileno da butila, aparece um multiplete, com quatro hidrogênios vizinhos. Ao H (B) é atribuído um duplo-triplete, por apresentar cinco hidrogênios vizinhos. E, por último, em H (A), o triplete refere-se à metila da extremidade da cadeia carbônica, que apresenta dois hidrogênios vizinhos.

5.2.3. Residual de cloretos

Na Tabela 5.2 podemos verificar a quantidade de cloreto residual em cada um dos líquidos iônicos piridínicos sintetizados.

Tabela 5.2. Contaminação dos LIs piridínicos por cloreto residual.

Líquido iônico	% Cl ⁻ residual
[bpy][Cl]	-
[bpy][BF ₄]	0,44
[bpy][PF ₆]	0,05
[bpy][NTf ₂]	0,10

A leitura não foi realizada no líquido iônico [bpy][Cl] em função do cloreto pertencer a estrutura, não sendo um contaminante. Nota-se que a contaminação é bem baixa no [bpy][PF₆] decorrente dele ser um sólido não hidrofílico, facilitando bastante a lavagem de purificação. O residual de cloretos é baixo no [bpy][NTf₂], devido ao fato dele ser imiscível em água, possibilitando a solubilização do cloreto residual.

5.3. Caracterização dos Líquidos Iônicos Modificados

Incluem nesse grupo, os seguintes líquidos iônicos: [emim][BF₄], [emim][NTf₂], [mbmim][NTf₂], [dmbmim][NTf₂], [epy][BF₄], [epy][NTf₂] e [dmbpy][NTf₂].

5.3.1. Espectroscopia no infravermelho

Os espectros dos líquidos iônicos modificados são apresentados na Figura 5.5. Logo abaixo são descritas as atribuições para cada um dos LIs (Silverstein, Bassler e Morrill, 1979; Socrates, 1994; Suarez *et al.*, 1998).

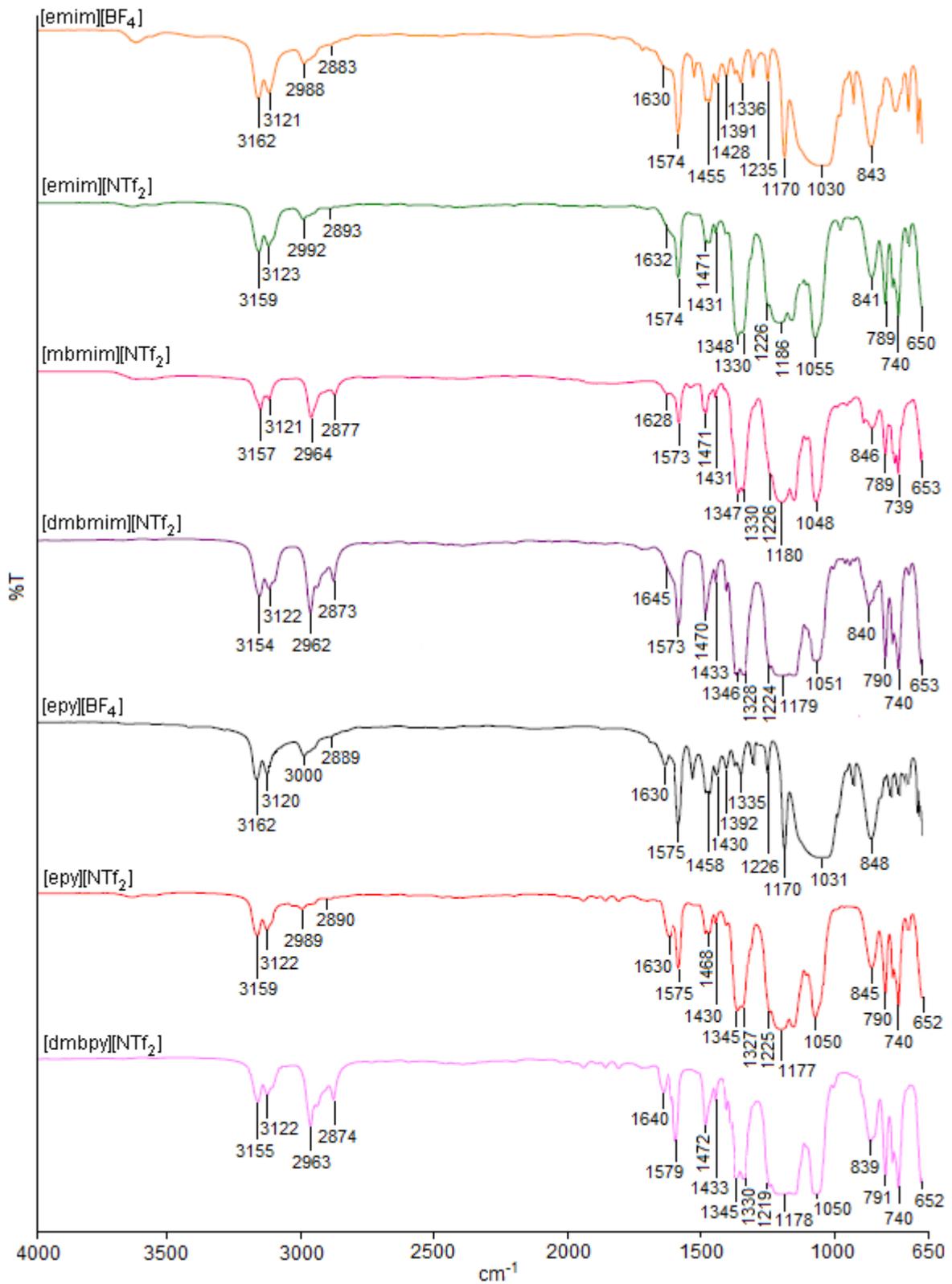


Figura 5.5. Espectros no infravermelho dos LIs modificados.

[emim][BF₄]- FTIR ν (cm⁻¹): 3162-3121 (C-H aromática), 2988 (C-H de CH₂), 2883 (C-H de CH₃), 1630 (C=N aromática), 1575-1455 (C=C aromática), 1235 (C-N aromática), 1170 (C-N alifática), 1030-843 (B-F).

[emim][Tf₂N] - FTIR ν (cm⁻¹): 3159-3123 (C-H aromática), 2992 (C-H de CH₂), 2893 (C-H de CH₃), 1632 (C=N aromática), 1574-1471 (C=C aromática), 1226 (C-N aromática), 1186 (C-N alifática), 1055 (S=O), 841 (N-S), 789 (C-S), 740-650 (C-F).

[mbmim][Tf₂N] - FTIR ν (cm⁻¹): 3157-3121 (C-H aromática), 2964 (C-H de CH₂), 2877 (C-H de CH₃), 1628 (C=N aromática), 1573-1471 (C=C aromática), 1226 (C-N aromática), 1180 (C-N alifática), 1048 (S=O), 846 (N-S), 789 (C-S), 739-653 (C-F).

[dmbmim][Tf₂N] - FTIR ν (cm⁻¹): 3154-3122 (C-H aromática), 2962 (C-H de CH₂), 2873 (C-H de CH₃), 1645 (C=N aromática), 1573-1470 (C=C aromática), 1224 (C-N aromática), 1179 (C-N alifática), 1051 (S=O), 840 (N-S), 790 (C-S), 740-653 (C-F).

[epy][BF₄] - FTIR ν (cm⁻¹): 3162-3120 (C-H aromática), 3000 (C-H de CH₂), 2889 (C-H de CH₃), 1630 (C=N aromática), 1575-1458 (C=C aromática), 1226 (C-N aromática), 1170 (C-N alifática), 1031-848 (B-F).

[epy][Tf₂N] - FTIR ν (cm⁻¹): 3159-3122 (C-H aromática), 2989 (C-H de CH₂), 2890 (C-H de CH₃), 1630 (C=N aromática), 1575-1468 (C=C aromática), 1225 (C-N aromática), 1177 (C-N alifática), 1050 (S=O), 845 (N-S), 790 (C-S), 740-652 (C-F).

[dmbpy][Tf₂N] - FTIR ν (cm⁻¹): 3155-3122 (C-H aromática), 2963 (C-H de CH₂), 2874 (C-H de CH₃), 1640 (C=N aromática), 1579-1472 (C=C aromática), 1219 (C-N aromática), 1178 (C-N alifática), 1050 (S=O), 839 (N-S), 791 (C-S), 740-652 (C-F).

É possível observar claramente no espectro do [emim][BF₄] banda na região de 3500 a 3600 cm⁻¹, característica do grupo hidroxila, que são atribuídas a um teor residual de água (umidade) na amostra em função deste ânion ter bastante afinidade com a água.

5.3.2. ¹H-RMN

As análises por Ressonância Magnética Nuclear de Próton foram realizadas para detalhamento da estrutura do líquido iônico, principalmente, no que se refere à cadeia carbônica do cátion, visto que é a única parte dos LIs que contem hidrogênio. Os espectros estão ilustrados na Figura 5.6 e logo abaixo dela, as atribuições relativas, bem como os valores da constante de acoplamento spin-spin (J).

A partir destes dados foi possível identificar a estrutura dos diferentes cátions modificados dos líquidos iônicos. Temos por resultados, o detalhamento listado abaixo:

[emim][BF₄] e [emim][NTf₂]: cadeia carbônica composta por um heterocíclico aromático (grupo imidazol) e, em cada heteroátomo de nitrogênio do anel, há a presença de um grupo alquila: uma metila e uma etila.

[mbmim][NTf₂]: cadeia carbônica composta por um heterocíclico aromático (grupo imidazol) e, em cada heteroátomo de nitrogênio do anel, há a presença de um grupo alquila: uma metila e uma isopentila.

[dmbmim][NTf₂]: cadeia carbônica composta por um heterocíclico aromático (grupo imidazol) e, em cada heteroátomo de nitrogênio do anel, há a presença de um grupo alquila: uma metila e uma neohexila.

[epy][BF₄] e [epy][NTf₂]: cadeia carbônica composta por um heterocíclico aromático (grupo piridina) e a presença de um grupo alquila (etila) ligado ao heteroátomo nitrogênio.

[dmbpy][NTf₂]: cadeia carbônica composta por um heterocíclico aromático (grupo piridina) e a presença de um grupo alquila (neohexila) ligado ao heteroátomo nitrogênio.

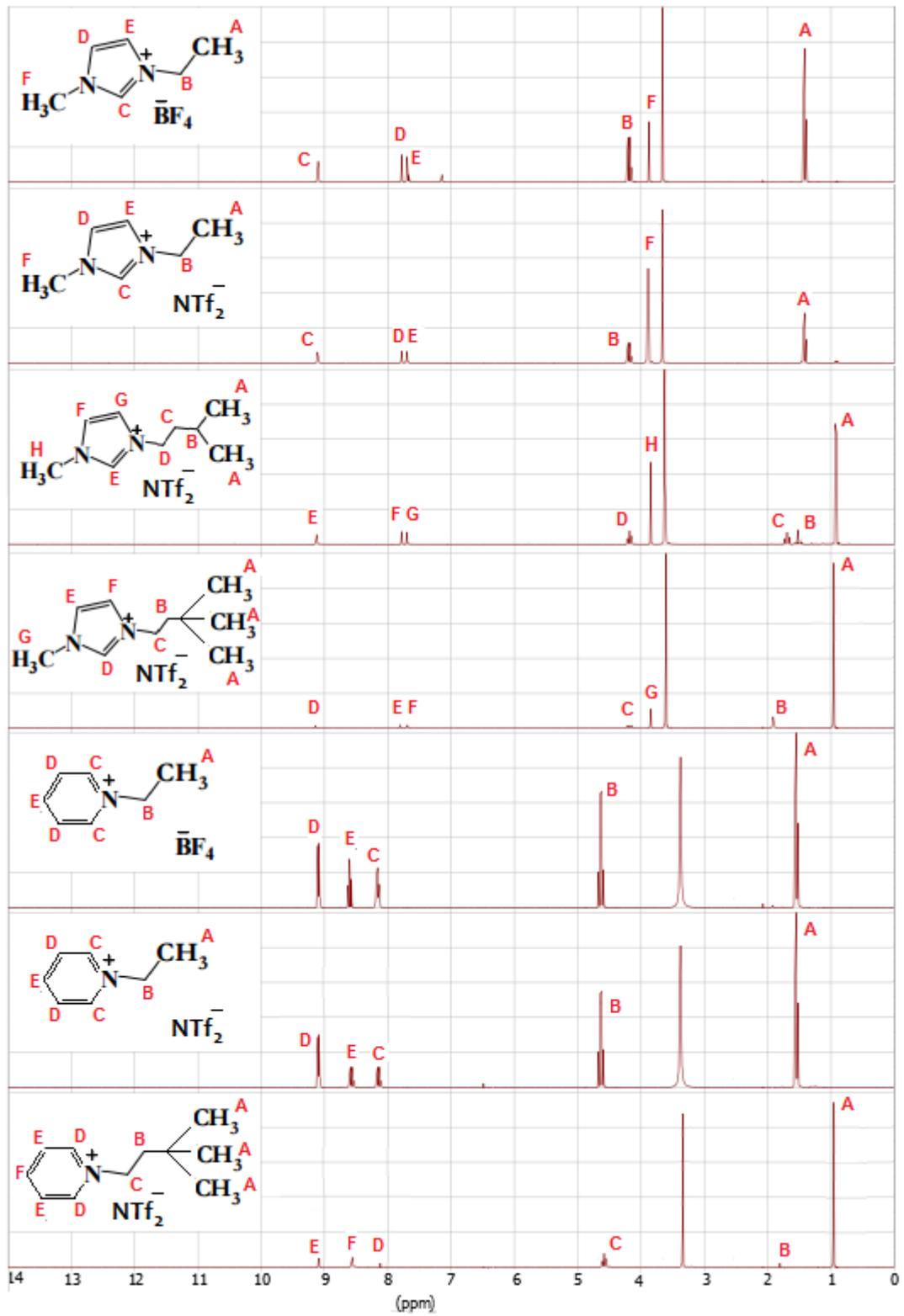


Figura 5.6. ^1H -RMN dos LIs modificados.

[emim][BF₄]- ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 9,10 [s, 1H]; 7,78 [d, 1H, J = 1,8 Hz]; 7,73 [d, 1H, J = 1,6 Hz]; 4,19 [m, 2H, J = 7,3 Hz]; 3,85 [s, 3H]; 1,42 [t, 3H, J = 7,3 Hz].

[emim][Tf₂N] - ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 9,15 [s, 1H]; 7,78 [d, 1H, J = 1,8 Hz]; 7,70 [d, 1H, J = 1,6 Hz]; 4,19 [m, 2H, J = 7,3 Hz]; 3,85 [s, 3H]; 1,35 [t, 3H, J = 7,3 Hz].

A primeira atribuição, singlete relativo ao H (C) da cadeia carbônica, refere-se ao hidrogênio que se encontra entre os heteroátomos do grupo imidazol, não apresentando hidrogênios vizinhos. Tanto H (D) quanto H (E) aparecem em forma de duplete e pertencem ao anel aromático do grupo imidazol, a eles são atribuídos valores da constante de acoplamento, pois se encontram um vizinho a outro. Ao H (B) é atribuído um multiplete, pois este é o primeiro grupo metileno da etila, apresentando três hidrogênios vizinhos. O H (F) refere-se a um singlete atribuído a metila ligada ao nitrogênio do grupo imidazol, sem nenhum vizinho hidrogênio. Finalmente, o H (A), se refere à metila da extremidade da cadeia carbônica, que apresenta dois hidrogênios vizinhos aparecendo na forma de triplete.

[mbmim][Tf₂N] - ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 9,13 [s, 1H]; 7,79 [d, 1H, J = 1,7 Hz]; 7,70 [d, 1H, J = 1,8 Hz]; 4,24 [t, 2H]; 3,85 [s, 3H]; 1,69 [m, 2H, J = 7,2 Hz]; 1,51 [m, 1H, J = 13,4; 6,5 Hz]; 0,92 [d, 6H].

As atribuições iniciam com um singlete relativo ao H (E) da cadeia carbônica, que se refere ao hidrogênio que se encontra entre os heteroátomos do grupo imidazol, não apresentando hidrogênios vizinhos. Tanto H (F) quanto H (G) aparecem em forma de duplete e pertencem ao anel aromático do grupo imidazol, a eles são atribuídos valores da constante de acoplamento, pois se encontram um vizinho a outro. Ao H (D) é atribuído um triplete, pois este é o primeiro grupo metileno da isopentila, apresentando dois hidrogênios vizinhos. O H (H) refere-se a um singlete atribuído a metila ligada ao nitrogênio do grupo imidazol, sem nenhum vizinho hidrogênio. Em H (C), segundo metileno da isopentila, aparece um multiplete, pois possui quatro hidrogênios vizinhos. O H (B) também é um multiplete,

por apresentar oito hidrogênios vizinhos. E, por último, em H (A), o duplete refere-se às metilas da extremidade da cadeia carbônica, que apresentam apenas um hidrogênio vizinho e aparecem no mesmo sinal por pertencerem ao mesmo ambiente químico.

[dmbmim][Tf₂N] - ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 9,15 [s, 1H]; 7,80 [d, 1H, J = 1,8 Hz]; 7,69 [d, 1H, J = 1,8 Hz]; 4,24 [t, 2H]; 3,84 [s, 3H]; 1,92 [t, 2H]; 1,01 [s, 9H].

Começando as atribuições pelo singlete relativo ao H (D) da cadeia carbônica que se refere ao hidrogênio que se encontra entre os heteroátomos do grupo imidazol, não apresentando hidrogênios vizinhos. Tanto H (E) quanto H (F) aparecem em forma de duplete e pertencem ao anel aromático do grupo imidazol, a eles são atribuídos valores da constante de acoplamento, pois se encontram um vizinho a outro. Ao H (C) é atribuído um triplete, pois este é o primeiro grupo metileno da neohexila, apresentando dois hidrogênios vizinhos. O H (G) refere-se a um singlete atribuído a metila ligada ao nitrogênio do grupo imidazol, sem nenhum vizinho hidrogênio. Em H (B), segundo metileno da neohexila, aparece um triplete com dois hidrogênios vizinhos. E, por último, em H (A), o singlete refere-se às metilas da extremidade da cadeia carbônica, que não apresentam hidrogênios vizinhos e aparecem no mesmo sinal por pertencerem ao mesmo ambiente químico.

[epy][BF₄] - ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 9,14-9,05 [m, 2H]; 8,60 [t, 1H, J = 7,8 Hz]; 8,22 [t, 2H]; 4,63 [m, 2H, J = 7,3]; 1,55 [t, 6H, J = 7,3 Hz].

[epy][Tf₂N] - ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 9,15-9,04 [m, 2H]; 8,63 [t, 1H, J = 7,8 Hz]; 8,30 [t, 2H]; 4,60 [m, 2H, J = 7,3]; 1,51 [t, 6H, J = 7,3 Hz].

Iniciando com o multiplete relativo ao H (D) que se refere aos hidrogênios que se encontram nos metilenos do anel aromático, não vizinhos do heteroátomo. Este sinal representa dois metilenos, pois, estes possuem o mesmo ambiente químico, apresentando cada um deles, dois hidrogênios vizinhos, totalizando quatro vizinhos hidrogênios. Em H (E), metileno do lado oposto ao heteroátomo, aparece na forma de triplete, pois apresenta dois hidrogênios vizinhos. Já o H (C) aparece também na

forma de triplete e pertence aos dois metilenos vizinhos ao heteroátomo do anel piridínico, estes dois metilenos também aparecem num mesmo sinal por apresentarem o mesmo ambiente químico, tendo cada um somente um vizinho hidrogênio, totalizando dois vizinhos hidrogênios. Ao H (B) é atribuído um multiplete, pois este é o primeiro grupo metileno da etila, apresentando três hidrogênios vizinhos. E para finalizar, no H (A), o triplete refere-se à metila da extremidade da cadeia carbônica, que apresenta dois hidrogênios vizinhos.

[dmbpy][Tf₂N] - ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 9,10-9,05 [m, 2H]; 8,62 [t, 1H, J = 7,8 Hz]; 8,12 [t, 2H]; 4,65 [t, 2H, J = 7,4 Hz]; 1,83 [t, 2H]; 0,97 [s, 9H].

Dando início com o multiplete relativo ao H (E) que se refere aos hidrogênios que se encontram nos metilenos do anel aromático, não vizinhos do heteroátomo. Este sinal representa dois metilenos, pois, estes possuem o mesmo ambiente químico, apresentando cada um deles, dois hidrogênios vizinhos, totalizando quatro vizinhos hidrogênios. Em H (F), metileno adjacente ao heteroátomo, um triplete, pois apresenta dois hidrogênios vizinhos. Já o H (D) aparece também na forma de triplete e pertence aos dois metilenos vizinhos ao heteroátomo do anel piridínico, estes dois metilenos aparecem num mesmo sinal, pois apresentam o mesmo ambiente químico, tendo cada um somente um vizinho hidrogênio, totalizando dois vizinhos hidrogênios. Ao H (C) é atribuído um triplete, pois este é o primeiro grupo metileno da neohexila, apresentando dois hidrogênios vizinhos. Em H (B), segundo metileno da neohexila, aparece um triplete, com dois hidrogênios vizinhos. Ao H (A) o singlete refere-se às metilas da extremidade da cadeia carbônica, que não apresentam hidrogênios vizinhos e por pertencerem ao mesmo ambiente químico, é atribuído um único sinal.

5.3.3. Residual de cloretos

Na Tabela 5.3 podemos verificar a quantidade de cloreto residual em cada um dos líquidos iônicos modificados sintetizados.

Tabela 5.3. Contaminação dos LIs modificados por cloreto residual.

Líquido iônico	% Cl ⁻ residual
[emim][BF ₄]	ND
[emim][NTf ₂]	ND
[mbmim][NTf ₂]	< LD
[dmbmim][NTf ₂]	0,04
[epy][BF ₄]	ND
[epy][NTf ₂]	ND
[dmbpy][NTf ₂]	0,09

O residual de cloretos não foi detectado nos líquidos iônicos de cátions [emim]⁺ e [epy]⁺ em função de o haloalcano de partida não ser derivado do cloro e sim do bromo, não originando então, o cloreto residual. No [mbmim][NTf₂] o resultado foi abaixo do limite de detecção, que no aparelho este limite é de 0,02 %. Tanto o [dmbmim][NTf₂] quanto o [dmbpy][NTf₂] apresentaram resultados bem baixos de contaminação, em função novamente de não serem miscíveis em água, facilitando assim, a etapa de purificação.

5.4. Transformação Química do CO₂ em Carbonato de Dimetila

As carbonilação oxidativa do metanol pelo método indireto utilizando líquidos iônicos como catalisadores foi testada em condições de temperatura, tempo e pressão de CO₂ controlados.

A conversão de metanol, assim como a seletividade em carbonato de dimetila foi avaliada através da cromatografia gasosa. Um cromatograma típico desta síntese é apresentado na Figura 5.7.

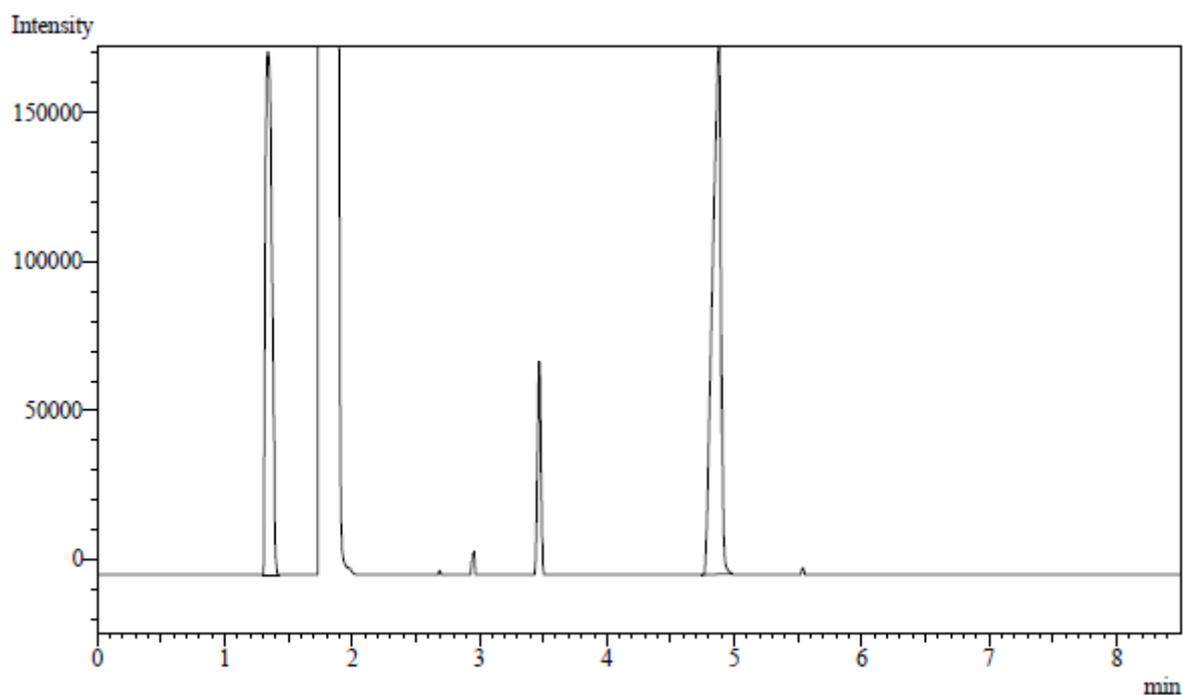


Figura 5.7. Cromatograma típico da síntese do carbonato de dimetila.

Os tempos de retenção observados correspondem ao metanol em 1,34 min, ao éter etílico (solvente utilizado como eluente) em 1,75 min, ao carbonato de dimetila em 2,95 min, o DMP (agente secante) sai em 3,40 min e, por último o pico do álcool amílico (padrão interno) em 4,75 min.

5.4.1. Efeito do tempo e temperatura de reação

A investigação iniciou com a otimização dos parâmetros de tempo e temperatura para a reação de formação do DMC pela carbonilação oxidativa do metanol com CO_2 pelo método indireto, os resultados são apresentados na Tabela 5.4.

O estudo da variação do tempo de reação para os LIs foi realizado usando o cátion imidazólio com o ânion cloreto (entradas 1, 3 - 4) e com o ânion tetrafluoroborato (entradas 5, 7 - 8). O aumento do tempo de 12 h para 24 h aumenta significativamente a conversão de metanol e a seletividade para DMC. Esta tendência foi demonstrada nos estudos de Choi *et al.*, (2002) que afirmam que o aumento de conversão de metanol é crescente em tempos até 24 h de reação. Já

quando se eleva este tempo para 48 h, notou-se um leve decréscimo destes parâmetros. Isto demonstra que nestas condições de pressão (40 bar) e temperatura (175 °C) há um tempo ideal de reação em torno de 24 h. A formação de DMC é lenta, porém com o aumento do tempo para 48 h, há tempo para formação de outras espécies, diminuindo assim a seletividade para DMC.

Tabela 5.4. Efeito da temperatura e do tempo na síntese do DMC utilizando LIs como catalisadores.

Reação	Líquido Iônico	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conversão de metanol (%)	Seletividade de DMC (%)
1	[bmim][Cl]	175	12	1,39	24,58
2	[bmim][Cl]	140	24	3,74	58,39
3	[bmim][Cl]	175	24	7,46	53,02
4	[bmim][Cl]	175	48	6,35	39,42
5	[bmim][BF ₄]	175	12	3,15	52,56
6	[bmim][BF ₄]	140	24	4,31	81,54
7	[bmim][BF ₄]	175	24	7,43	81,31
8	[bmim][BF ₄]	175	48	6,03	68,47

Condições reacionais: metanol 250 mmol, 2,2-dimetoxipropano 25 mmol, catalisador 2 mmol, pressão inicial de CO₂ 40 bar.

A influência da variação de temperatura na formação de DMC também foi avaliada. Para isso também foram utilizados os LIs [bmim][Cl] (entrada 2 - 3) e [bmim]BF₄ (entradas 6 - 7). O aumento da temperatura de reação de 140 °C para 175 °C aumentou consideravelmente a conversão de metanol com leve perda da seletividade de DMC para ambos os LIs. Para o [bmim][Cl] o aumento passou de 3,74 % para 7,46 % e para o [bmim][BF₄] de 4,31 % para 7,43 % de conversão de metanol. Esta tendência foi confirmada também por Eta *et al.* (2011) em seus estudos, que com o aumento da temperatura se elevou a conversão de produtos com a contrapartida da diminuição da seletividade.

A alta temperatura de reação é uma das vantagens dos líquidos iônicos já que eles são estáveis termicamente até temperaturas bem elevadas. Isto constata que quanto maior a temperatura reacional, maior a energia cinética fornecida para as moléculas, sendo assim, mais combinações possíveis são capazes de produzir,

aumentando o rendimento reacional, porém diminuindo a seletividade em produto desejado.

Sendo assim, determinou-se uma condição ideal para a reação de carbonilação oxidativa de metanol pelo método indireto a 40 bar de pressão inicial que é uma reação de 24 h e temperatura de 175 °C. Todos os demais ensaios foram realizados nessas condições.

5.4.2. Comparação entre líquidos iônicos

O efeito catalítico de diversos líquidos iônicos imidazólios e piridínicos para a síntese do carbonato de dimetila por carbonilação oxidativa do metanol pelo método indireto são apresentados na Tabela 5.5. A reação é termodinamicamente desfavorável, sendo assim, na ausência de catalisador (entrada 9) não se detecta conversão significativa de metanol.

Comparando os ânions dos líquidos iônicos tanto no cátion [bmim]⁺ (entradas 3, 7, 10 - 11) quanto no [bpy]⁺ (16 - 19) observa-se que não houve significativa influência na conversão de metanol, apenas diferenciando na seletividade para DMC com a troca de ânion. A seletividade para DMC é crescente na ordem [NTf₂]⁻ < [PF₆]⁻ < [Cl]⁻ < [BF₄]⁻, seguindo esta mesma ordem para ambos os cátions. Este resultado condiz com a pesquisa de Peng e Deng (2001), que com exceção do ânion [NTf₂]⁻ que eles não testaram, a ordem de eficiência dos ânions foi exatamente a mesma.

O ânion mais nucleofílico, cloreto, não se mostra o mais promissor, alcançando 53,02 % para o [bmim][Cl] e 53,44 % para o [bpy][Cl] de seletividade para DMC quando comparado com o tetrafluoroborato no [bmim][BF₄] que alcança 81,31 % e 60,72 % para o [bpy][BF₄]. Isto provavelmente devido a maior acidez do cloreto em relação aos demais ânions. De resto, a eficiência pode estar relacionada com a solubilidade dos LIs, pois os ânions [Cl]⁻ e [BF₄]⁻ são hidrofílicos e os outros, [PF₆]⁻ e [NTf₂]⁻ são hidrofóbicos, influenciando talvez na dissolução da água formada durante a reação, impedindo assim a hidrólise do DMC.

O tamanho do ânion também pode estar influenciando, pois, com exceção do cloreto devido sua acidez, a seletividade diminui com o aumento do volume do ânion, indicando um possível impedimento estérico.

Testes somente com os LIs como catalisadores, sem a presença do agente secante 2,2-dimetoxipropano, foram feitos e não foi detectado conversão do metanol.

Tabela 5.5. Comparação entre LIs para a síntese do DMC.

Reação	Líquido Iônico	Conversão de metanol (%)	Seletividade de DMC (%)
9	-	traços	-
10	[bmim][PF ₆]	7,19	46,99
11	[bmim][NTf ₂]	6,89	39,30
12	[emim][BF ₄]	9,22	83,30
13	[emim][NTf ₂]	8,98	43,01
14	[mbmim][NTf ₂]	6,81	35,13
15	[dmbmim][NTf ₂]	6,65	33,63
16	[bpy][Cl]	7,73	53,44
17	[bpy][BF ₄]	7,52	60,72
18	[bpy][PF ₆]	7,57	41,40
19	[bpy][NTf ₂]	7,43	34,54
20	[epy][BF ₄]	7,65	63,72
21	[epy][NTf ₂]	9,35	38,49
22	[dmbpy][NTf ₂]	6,78	28,81

Condições reacionais: metanol 250 mmol, 2,2-dimetoxipropano 25 mmol, catalisador 2 mmol, pressão inicial de CO₂ 40 bar, T = 175 °C, t = 12 h.

Outro ponto que merece destaque é que os LIs de ânion tetrafluoroborato são os mais difíceis de purificar, permanecendo com os maiores índices de cloreto residual. É possível que este cloreto residual esteja diminuindo levemente a atividade catalítica do [bmim][BF₄] e do [bpy][BF₄], visto que, como demonstrado, o ânion cloreto é menos eficiente que o ânion tetrafluoroborato.

Os líquidos iônicos são materiais que podem ser empregados para captura de CO₂. Normalmente os LIs com ânions mais fluoretados possuem a característica de melhor absorverem CO₂ em sua estrutura (Antony *et al.*, 2005; Aquino, 2010; Aquino *et al.*, 2014) em contrapartida, são menos nucleófilos. Isso comprova a relação da nucleofilicidade para esta catálise, os ânions nucleofílicos possuem maior capacidade de seletividade para DMC.

Foi estudada também a comparação entre os cátions imidazólios (entradas 1 - 15) e piridínicos (entradas 16 - 22). Em relação à conversão de metanol, estes dois diferentes cátions não apresentam grandes diferenças, sendo a média da conversão do cátion imidazólio de 7,57 % frente a 7,71 % do cátion piridínico. Já em relação a seletividade de DMC, percebemos que o cátion imidazólio é mais promissor, alcançando resultado de 83,30 % para o [emim][BF₄] e 81,31 % para o [bmim][BF₄].

Em média, o cátion imidazólio se mostra 12 % mais seletivo que o cátion piridínico. Este melhor resultado possivelmente está relacionado com sua maior basicidade, pois o anel imidazólio possui duas aminas em sua estrutura, uma participando da estabilidade do anel por ressonância e deixando o par de elétrons da outra amina livre elevando assim a sua basicidade e conseqüentemente reatividade com o CO₂ para a formação do DMC.

O tamanho da cadeia lateral do cátion dos LIs, tanto para o imidazólio (entradas 7, 11 - 13) quanto para o piridínico (entradas 17, 19 - 21) foram estudados modificando a cadeia carbônica de C₄ para C₂. Se percebe que com a diminuição da cadeia, houve melhora de cerca de 27 % na conversão de metanol e 5 % na seletividade para DMC no cátion imidazólio e de 14 % a conversão de metanol e 8 % na seletividade para DMC no cátion piridínico. Este resultado possivelmente está relacionado com a hidrofiliçidade do cátion que diminui conforme a cadeia aumenta e também com a reatividade e solubilidade dos LIs em metanol que também diminuem com o aumento da cadeia carbônica do cátion. Ju *et al.* (A) e (B) (2007) em seus estudos de modificação do tamanho da cadeia lateral do cátion também encontraram esta mesma relação de melhora de propriedades com a diminuição da cadeia lateral.

O efeito da adição de ramificação na cadeia alquila dos cátions imidazólio (entrada 14 e 15) e piridínico (entrada 22) também foi avaliada. Para este estudo utilizou-se o ânion $[\text{NTf}_2]^-$ e aumentou-se em uma ramificação metila [mbmim] e duas ramificações metilas [dmbmim] e [dmbpy] nos cátions. Todos os resultados foram inferiores aos alcançados sem a adição das ramificações. Ainda se nota a gradual perda da atividade catalítica conforme se adiciona a ramificação, para o caso do cátion imidazólio, o [bmim][NTf₂] (entrada 11) atinge 6,89 % de conversão de metanol e 39,30 % de seletividade para DMC, enquanto a adição de uma ramificação, diminui para 6,81 % e 35,13 % e duas ramificações 6,65 % e 33,63 % de conversão de metanol e seletividade para DMC respectivamente. Isso representa uma perda de seletividade de até 15 % quando se adiciona duas ramificações no cátion imidazólio e uma perda de 18 % para o cátion piridínico.

A adição da ramificação da cadeia alquila lateral, normalmente aumenta a solubilidade de CO₂, pois aumenta o volume livre para aprisionamento do gás, o que poderia resultar em uma atividade catalítica mais elevada. Isso não foi observado experimentalmente, pois tanto a conversão quanto a seletividade diminuíram com a adição das ramificações, provavelmente a obstrução estérica causada pela ramificação na cadeia lateral alquila interferiu na interação do substrato com o catalisador dificultando a reação.

De uma forma geral esses resultados de conversão de metanol e seletividade para DMC corroboram com os estudos de Choi *et al.*, (2002), onde este grupo demonstrou uma linha de tendência de resultados esperados a baixas pressões, assim como a escolhida para este trabalho. Baseado nisso, já era de se esperar resultados de conversão de metanol inferiores a 10 %.

5.5. Reciclos

O reciclo do líquido iônico [bmim][BF₄] como catalisador na carbonilação oxidativa do metanol pelo método indireto também foi investigado. Os produtos de reação, assim como o metanol que não reagiu foram separados do LI por meio de uma destilação a pressão reduzida após a reação para recuperação do catalisador.

As reações ocorreram na condição ideal de 175 °C, 24 h e 40 bar de pressão inicial de CO₂, sem a reposição do catalisador durante os testes. Os resultados dos ciclos podem ser observados na Figura 5.8.

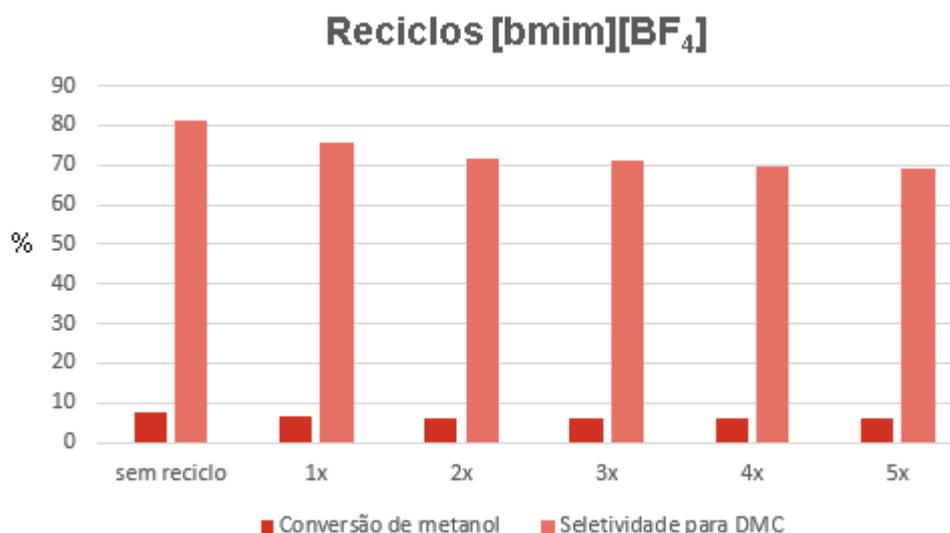


Figura 5.8. Reciclos do [bmim][BF₄] na síntese do DMC.

Este sistema catalítico mantém a conversão do metanol praticamente constante por pelo menos cinco vezes com ligeira perda da seletividade para o DMC. Entre o líquido iônico não reciclado e o primeiro reciclo, há uma perda de seletividade para DMC de 7 %. Já entre o primeiro reciclo e o quinto, a perda de seletividade para DMC é de 8,5 %.

Este decaimento da atividade possivelmente é decorrente da sutil perda de massa de catalisador entre o manuseio e transferência dos produtos entre uma reação e outra, visto que, a massa de LI perdida não era repostada. O espectro de FTIR do [bmim][BF₄] após os cinco ciclos não apresenta qualquer alteração, indicando que não há degradação do catalisador.

6. CONCLUSÕES

Através da caracterização por espectroscopia no IV e pelo ^1H -RMN comprovou-se que as estruturas químicas dos produtos propostos foram realmente formadas. A análise de residual de cloretos constatou o alto grau de pureza dos líquidos iônicos sintetizados.

Os líquidos iônicos foram avaliados como catalisadores na reação de transformação química do CO_2 em carbonatos de dimetila através da carbonilação oxidativa do metanol. Os resultados demonstraram que estes materiais podem ser utilizados como catalisadores, mas que é fundamental a utilização de um agente secante para transpor a barreira termodinâmica da reação.

Provou-se também que existe uma condição ideal de temperatura e tempo para a carbonatação. Estas condições são de $175\text{ }^\circ\text{C}$ e 24 h para uma pressão pré-estabelecida de 40 bar.

A comparação entre os cátions imidazólio e piridínico em todos os testes se confirmou uma melhor seletividade para o cátion de anel imidazólio, assim como na comparação entre os diferentes ânions estudados, o tetrafluoroborato sempre se mostrou mais seletivo para DMC, chegando a conclusão da seguinte ordem de seletividade: $[\text{BF}_4]^- > [\text{Cl}]^- > [\text{PF}_6]^- > [\text{NTf}_2]^-$.

A diminuição da cadeia lateral do cátion aumenta ligeiramente a atividade catalítica do líquido iônico tanto em conversão de CO_2 quanto em seletividade de DMC, porém, o reagente de partida para a síntese destes LIs possui um custo mais elevado, não justificando o seu uso para incrementos de conversão de metanol e seletividade de DMC não significativos.

O impedimento estérico causado pela adição de ramificações no cátion dos líquidos iônicos diminui significativamente a atividade do catalisador. Esta diminuição é observada conforme se aumenta o número de ramificações.

Em relação ao custo e benefício, o líquido iônico mais promissor como catalisador nesta reação e nas condições testadas foi o [bmim][BF₄], atingindo 7,43 % de conversão de metanol e 81,31 % de seletividade para DMC.

Com relação aos ciclos do líquido iônico como catalisador para esta síntese, não foi observado significativa mudança na conversão de metanol até o quinto ciclo. Entre o líquido iônico não reciclado e o primeiro ciclo, há uma perda de seletividade para DMC de 7 %, e finalmente, entre o primeiro ciclo e o quinto, a perda de seletividade para DMC é de 8,5 %.

Com base nos resultados alcançados, comprova-se que os líquidos iônicos podem ser utilizados como catalisadores na transformação química do CO₂ em carbonatos de dimetila através da carbonilação oxidativa do metanol, pois sem a adição deles, a reação não acontece. As conversões de metanol não alcançaram resultados altos em função da pressão de trabalho (40 bar) que foi escolhida devido o modelo proposto de acoplar a conversão de CO₂ em um produto com valor agregado ao sistema de captura de CO₂ em processos de pré-combustão.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Testar outros líquidos iônicos em busca de melhores resultados.

Estudar a proporção ideal de catalisador e agente secante em relação aos reagentes.

Testar o uso de co-catalisadores metálicos, nas reações de carbonatação visando aumentar a porcentagem de conversão de metanol e seletividade em DMC.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANOUT, M.; CARAVANIER, M. C.; DRIDI, Y.; JACQUEMIN, J.; HARDACRE, C.; LEMORDANT, D. Liquids Densities Heat Capacities, Refractive Index and Excess Quantities for {Protic Ionic Liquids + Water} Binary Sistem. **Journal Chemistry Thermodynamics**, v. 41, p. 799-808, 2009.

ANTHONY, J. L.; ANDERSON, J. L.; MAGINN, E. J.; BRENNECKE, J. F. Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids. **Journal Physical Chemistry B**, v. 109, p. 6366-6374, 2005.

AQUINO, Aline Scaramuzza. **Estudos de Solubilidade de CO₂ em Líquidos Iônicos Formados pelo Cátion Dialquilimidazólium e Diferentes Ânions**. Porto Alegre. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PUCRS, Brasil.

AQUINO, A. S.; BERNARD, F. L.; VIEIRA, M. O.; BORGES, J. V.; ROJAS, M. F.; VECCHIA, F. D.; LIGABUE, R. A.; SEFERIN, M.; EINLOFT, S. 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.

ARAKAWA, H.; ARESTA, M.; ARMOR, J. N.; BARTEAU, M. A.; BECKMAN, E. J.; BELL, A. T.; BERCAW, J. E.; CREUTZ, C.; DINJUS, E.; DIXON, D. A.; DOMEN, K.; DUBOIS, D. L.; ECKERT, J.; FUJITA, E.; GIBSON, D. H.; GODDARD, W. A.; GOODMAN, D. W.; KELLER, J.; KUBAS, J.; KUNG, H. H.; LYONS, J. E.; MANZER, L. E.; MARKS, T. J.; MOROKUMA, K.; NICHOLAS, K. M.; PERIANA, R.; QUE, L.; ROSTRUP-NIELSON, J.; SACHTLER, W. M. H.; SCHMIDT, L. D.; SEN, A.;

SOMORJAI, G. A.; STAIR, P. C.; STULTS, B. R.; TUMAS, W. Catalysis Research of Relevance to Carbon Management: Progress, Challenges and Opportunities. **Chemical Reviews of American Chemistry Society**, v. 101, p. 953-996, 2001.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A. The contribution of the utilization option to reducing the CO₂ atmospheric loading: research needed to overcome existing barriers for a full exploitation of the potential of the CO₂ use. **Catalysis Today**, v. 98, p. 455-462, 2004.

ARSHAD, M. **CO₂ Capture Using Ionic Liquids**. Copenhagen. 2009. 148 p. Tese (Master of Science in Chemical Engineering). Technical University of Denmark, Dinamarca.

BLANCHARD, L. A.; GU, Z.; BRENNECKE, J. F. High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/CO₂ Systems. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 2437-2444, 2001.

BLANCHARD, L. A.; HANCU, D.; BECKMAN, E. J.; BRENNECKE, J. F. Green Processing using Ionic Liquids and CO₂. **Nature**, v. 399, n. 6731, p. 28-29, 1999.

BOURBIGOU, H. O.; MAGNA, L.; MORVAN, D. Ionic Liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 373, p. 1-56, 2010.

CHOI, J.; HE, L.; YASUDA, H.; SAKAKURA, T. Selective and high yield synthesis of dimethyl carbonate directly from carbon and methanol. **Green Chemistry**, v. 4, p. 230-234, 2002.

CHOI, J.; KOHNO, K.; OHSHIMA, Y.; YASUDA, H.; SAKAKURA, T. Tin- or titanium-catalyzed dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol: Large promotion by a small amount of triflate salts. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 1630-1633, 2008.

CROSTHWAITE, J. M.; MULDOON, M. J.; DIXON, J. K.; ANDERSON, J. L.; BRENNECKE, J. F. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. **Journal Chemistry Thermodynamics**, v. 37, p. 559-568, 2005.

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

DELLEDONNE, D.; RIVETTI, F.; ROMANO, U. Developments in the production and application of dimethylcarbonate. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, p. 241-251, 2001.

DOCHERTY, K. M.; DIXON, J. K.; KULPA, C. F. Biodegradability of imidazolium and pyridinium ionic liquids by an activated sludge microbial community. **Biodegradation**, v. 18, p. 481-493, 2007.

DONG, W. S.; ZHOU, X.; XIM, C.; LIU, C.; LIU, Z. Ionic liquid as an efficient promoting medium for synthesis of dimethyl carbonate by oxidative carbonylation of methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, p. 100-105, 2008.

DULLIUS, J. **Reações de Oxidação de alcoóis e olefinas promovidas por complexos de metais de transição imobilizados em líquidos iônicos fluorados.** Porto Alegre. 2002. 95 p. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

EARLE, M. J, SEDDON, K. R. Ionic Liquids. Green Solvents for the Future. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, p. 1391-1398, 2000.

EINLOFT, S. **Estudo de Processos de Dimerização de propeno catalisados por complexos de níquel em meio bifásico.** Porto Alegre. 1993. 128p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

EPA – United States Environmental Protection Agency, 2014, disponível em: <http://www.epa.gov/climatechange/basics/>, acessado em 24/02/2014.

ETA, V.; ARVELA, P. M.; SALMINEN, E.; SALMI, T.; MURZIN, D. Y.; MIKKOLA, J. P. The effect of alkoxide ionic liquids on the synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and metanol over ZrO₂ – MgO. **Catalysis Letters**, v. 141, p. 1254-1261, 2011.

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

GLOBAL CARBON CAPTURE AND STORAGE INSTITUTE. Report. The global status of CCS: 2011.

HANSEN, J.; SATO, M.; KHARECHA, P.; BEERLING, D.; BERNER, R.; MASSON-DELMOTTE, V.; PAGANI, M.; RAYMO, M.; ROYER, D. L.; ZACHOS, J. C. Target Atmospheric CO₂: Where Should Humanity Aim? **The Open Atmospheric Science Journal**, v. 2, p. 217-231, 2008.

HERZOG, H.; SZULCZEWSKI, M.; MACMINN, C.; JUANES, R. Lifetime of Carbon Capture and Storage as Climate-change Mitigation Technology. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 109, p. 5185-5189, 2012.

HOEGH-GULDBERG, O., BRUNO, J. F. The Impact of Climate Change on the World's Marine Ecosystems. **Science**, v. 328, p. 1523-1528, 2010.

HUDDLESTON, J. G.; VISSER, A. E; REICHERT, M.; WILLAUER, H. D; BROKER, G. A; ROGERS, R. D. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. **Green Chemistry**, v. 3, p. 156-164, 2001.

IEA – International Energy Agency. Special Report. CO₂ Emissions form Fuel Combustion, 2011.

Ionic Liquid Database: Property Data of Pure Ionic Liquids, 2006. Disponível em: <<http://ilthermo.boulder.nist.gov/>>. Acesso em: 13/01/2015. Ionic Liquids Database (ILThermo). National Institute of Standards and Technology (NIST).

IPCC – INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Special Report. Carbon Dioxide Capture and Storage, 2005.

IPCC – INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Special Report. Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation, 2011.

JU, H. Y.; MANJU, M. D.; KIM, K. H.; PARK, S. W.; PARK, D. W. (A) Chemical fixation of carbon dioxide to dimethyl carbonate from propylene carbonate and methanol using ionic liquid catalysts. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 917-919, 2007.

JU, H. Y.; MANJU, M. D.; KIM, K. H.; PARK, S. W.; PARK, D. W.; CHOE, Y.; PARK, S. W. (B) Performance of ionic liquid as catalysts in the synthesis of dimethyl carbonate from ethylene carbonate and methanol. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 90, p. 3-9, 2007.

KOHNO, K.; CHOI, J.; OHSHIMA, Y.; YILI, A.; YASUDA, Y.; SAKAKURA, T. Reaction of dibutyltin oxide with methanol under CO₂ pressure relevant to catalytic dimethyl carbonate synthesis. **Journal of Organic metallic Chemistry**, v. 693, p. 1389-1392, 2008.

LEITNER, W. Green Solvents – Progress in science and applications. **Green Chemistry**, v. 11, p. 603, 2009.

MULDOON, M. J. AKI, S. N. V. K. ; ANDERSON, J. L. DIXON, J. K. BRENNECKE, J. F. Improving Carbon Dioxide Solubility in Ionic Liquids. **Journal Physical Chemistry B**, v. 111, p. 9001-9009, 2007.

NOAA – National Organic & Atmospheric Administration. Trend in Atmospheric Carbon Dioxide – Mauna Loa. 2015, disponível em: http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/mlo.html#mlo_full, acessado em 22/06/2015.

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

OLAJIRE, A. A. CO₂ Capture and Separation Technologies for end-of-pipe Applications – A review. **Journal of Energy**, v. 35, p. 2610–2628, 2010.

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

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

POLIAKOFF, M.; FITZPATRICK, J. M.; FARREN, T. R.; ANASTAS, P. T. Green Chemistry: Science and Politics of Change. **Green Chemistry**, v. 297, p. 807-810, 2002.

QUEK, S.K.; LYAPKALO, I.M.; HUYNH, H.V. Synthesis and properties of N,N-dialkylimidazolium bis(nonafluorobutane-1-sulfonyl) imides: a new subfamily of ionic liquids. **Tetrahedron**, v. 62, p. 3137-3145, 2006.

ROGELJ, J.; MEINSHAUSEN, M.; KNUTTI, R. Global warming under old and new scenarios using IPCC climate sensitivity range estimates. **Nature Climate Change**, v. 2, p. 248-253, 2012.

SAKAKURA, T.; CHOI, J.; SAITO, Y.; MASUDA, T.; SAKO, T.; ORIYAMA, T. Metal-Catalyzed Dimethyl Carbonate Synthesis from Carbon Dioxide and Acetals. **Journal of Organic Chemistry**, v. 64, p. 4506-4508, 1999.

SAKAKURA, T.; CHOI, J.; SAITO, Y.; SAKO, T. Synthesis of dimethyl carbonate from dioxide: catalysis and mechanism. **Polyedron**, v. 19, p. 573-576, 2000.

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

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

SEDDON, K.R. Ionic Liquids for Clean Technology. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 68, n. 4, p. 351-356, 1997.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Tradução Ricardo Bicca de Alencastro. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S. A., 1979. 387 p.

SOCRATES, G.; Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 1994. 249 p.

SOLOMONS, T. W. G. Química Orgânica. Tradução Horacio Macedo. Rio de Janeiro: LCT Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1996. 777 p.

SUAREZ, P. A. Z.; EINLOFT, S. M. O.; DULLIUS, J. E. L.; SOUZA, R. F.; DUPONT, J. Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1- n-butyl-3-methylimidazolium cation. **Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie biologique**, v. 95, n. 7, p. 1626-1639, 1998.

TARIK, M.; FORTE, P. A.; GOMES, M. F.; LOPES, J. N.; REBELO, L. P. Densities and Refractive indices of Imidazolium and Phosponium Based Ionic Liquids: Effect

of Temperature, Alkyl Chain Length and anion. **Journal Chemistry Thermodynamics**, v. 41, p. 790-798, 2009.

TKATCHENKO, D. B.; CHAMBREY, S.; KEISKI, R.; LIGABUE, R.; PLASSERAUD, L.; RICHARD, P.; TURUNEN, H. Direct synthesis of dimethyl carbonate with supercritical carbon dioxide: Characterization of a key organotin oxide intermediate. **Catalysis Today**, v. 115, p. 80-87, 2006.

TOMISHIGE, K.; SAKAIHORI, T.; IKEDA, Y.; FUJIMOTO, K. A novel method of direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide catalyzed by zirconia. **Catalysis Letters**, v. 58, p. 225-229, 1999.

VIEIRA, M. **Líquidos Iônicos para a Preparação de Híbridos de Sílica e Suas Aplicações na Formação de Compósitos Poliméricos**. Porto Alegre. 2009. 90 p. Tese (Mestre em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

WAPPEL, D.; GRONAL, G.; KALB, R.; DRAXLER, J. Ionic liquids for Post-Combustion CO₂ Absorption. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, p. 486-494, 2010.

WANG, J.; ZHAO, D.; ZHOU, E.; DONG, Z. Desulfurization of gasoline by extraction with N-alkyl-pyridinium-based ionic liquids. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 35, n. 3, p. 293- 296, 2007.

WASSERSCHEID, P.; WELTON, T.; *Ionic Liquids in Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH Verlags GmbH & Co, 2008. 368 p.

WELTON, T. Room Temperature Ionic Liquids – Solvents for Synthesis and Catalysis. **Chem. Rev**, v. 99, p. 2071-2083, 1999.

WELTON, T. Ionic liquids in catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, p. 2459-2477, 2004.

WILKES, J. S.; LEVISKY, J. A.; WILSON, R. A.; HUSSEY, C. L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: A new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis. **Inorganic Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 1263- 1264, 1982.

YOSHIDA, Y.; ARAI, Y; KADO, S.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Direct synthesis of organic carbonates from the reaction of CO₂ with methanol and ethanol over CeO₂ catalysts. **Catalysis Today**, v. 115, p. 95-101, 2006.

ZHAO, D.; FEI, Z.; GELDBACH, T. J.; SCOPELLITI, R.; DYSON, P. J. Nitrile-Functionalized Pyridinium Ionic Liquids: Synthesis, Characterization, and Their Application in Carbon-Carbon Coupling Reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 15876-15882, 2004.