

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

**CONVERSÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO EM CARBONATO ORGÂNICO
CÍCLICO UTILIZANDO CATALISADORES ZEOLÍTICOS IMPREGNADOS COM
HALETOS METÁLICOS**

LUCAS MOREIRA GRISOLIA

Rio de Janeiro

2021

LUCAS MOREIRA GRISOLIA

**CONVERSÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO EM CARBONATO ORGÂNICO
CÍCLICO UTILIZANDO CATALISADORES ZEOLÍTICOS IMPREGNADOS COM
HALETOS METÁLICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de bacharel em
Engenharia Química

Orientadores:

Prof. D.Sc. Claudio José de Araújo Mota

Prof. Dr. Ana Maria Rocco

Rio de Janeiro

2021

Conversão de dióxido de carbono em carbonato orgânico cíclico utilizando catalisadores zeolíticos impregnados com haletos metálicos

Lucas Moreira Grisolia

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química

Orientado por:

Prof. D.Sc. Claudio José de Araújo Mota

Prof. Dr. Ana Maria Rocco

Aprovado por:

Prof. Dr. Mônica Antunes Pereira da Silva

Prof. Dr. Cristiane Henriques

Rio de Janeiro

2021

Dedico este trabalho em
memória das minhas avós.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Salvador Vicente Grisolia e Laura Regina Silveira Moreira Grisolia por serem meu porto seguro durante os momentos de dificuldade, por sempre apoiarem e incentivarem meus estudos. Eu só cheguei aqui graças a vocês.

Agradeço aos meus amigos da faculdade por estarem ao meu lado em cada batalha durante a graduação e por dividirem os momentos de alegria e de tristeza também.

Agradeço a todos da equipe do Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise. É uma lista enorme de nomes de pessoas que se tornaram meus amigos e que me ajudaram durante todo esse processo e que hoje eu guardo todos no meu coração. Obrigado Paulo, Kleber, Dayanne, Adolfo, Débora, Carol, Arthur, Lucas e muitos outros.

Agradeço aos meus orientadores Leonardo Peçanha Ozorio e Renata Jorge da Silva por estarem comigo todos os dias, por dividirem comigo tantos momentos bons durante mais de 2 anos de projeto. Hoje me tornei no profissional que sou graças a vocês. Obrigado por terem confiado e acreditado em mim desde o começo e obrigado por terem me ensinado tanto.

Agradeço ao meu orientador Prof. D.Sc. Claudio José de Araújo Mota por ter me dado a oportunidade de ser um aluno de iniciação científica, por ter confiado em mim e por todo o suporte e orientação essenciais para a conclusão deste trabalho. Agradeço também a minha orientadora Prof. Dr. Ana Maria Rocco por toda orientação durante o projeto.

Agradeço à Universidade Federal do Rio de Janeiro e a todos os professores pelo ensino público gratuito e de qualidade. Que a luta em defesa das universidades públicas continue.

RESUMO

GRISOLIA, L. M. **Conversão de dióxido de carbono em carbonato orgânico cíclico utilizando catalisadores zeolíticos impregnados com haletos metálicos.**

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

Neste trabalho foram utilizadas a zeólita Y e a zeólita Beta modificadas por impregnação úmida em diferentes quantidades (7,8 mmol e 15,9 mmol por 10 gramas de zeólita) com haletos metálicos (NaI, KI e ZnI₂) na reação de conversão de epóxido em carbonato orgânico cíclico através da ciclo adição de dióxido de carbono. Os catalisadores foram testados em reações duplicatas a 100 °C, 50 bar de pressão de CO₂, 12 horas de reação, usando 0,5 gramas de catalisador e óxido de estireno como reagente. Todos os catalisadores foram caracterizados por DRX, termogravimetria e fisissorção de nitrogênio. O iodeto de potássio apresentou a melhor atividade na sua concentração de 15,9 mmol, tanto na zeólita Y como na zeólita Beta, apresentando conversão de 93 e 97% e seletividade ao carbonato de estireno de 98 e 99%, respectivamente. Os testes reacionais evidenciaram a vantagem de se utilizar um sistema heterogêneo ao invés de sistemas homogêneos devido à ação da zeólita como solvente sólido e facilitador do mecanismo reacional. Foram realizados testes de reuso nos melhores catalisadores de cada grupo de zeólita, testando o método de mistura física como procedimento de tratamento dos catalisadores. O catalisador de zeólita Y apresentou bom desempenho durante dois ciclos consecutivos, enquanto o catalisador de zeólita Beta apenas apresentou bom desempenho durante um ciclo. O método de compensação mássica por mistura física foi capaz de recuperar totalmente a atividade do catalisador usado.

Palavras-chave: Carbonato de estireno, óxido de estireno, dióxido de carbono, zeólitas, haletos metálicos.

ABSTRACT

GRISOLIA, L. M. **Conversão de dióxido de carbono em carbonato orgânico cíclico utilizando catalisadores zeolíticos impregnados com haletos metálicos.**

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

In this work zeolite Y and zeolite Beta were used, modified by wet impregnation in different amounts (7.8 mmol and 15.9 mmol per 10 grams of zeolite) with metal halides (NaI, KI and ZnI₂) in the reaction of conversion of epoxide to cyclic organic carbonate through the addition of carbon dioxide. The catalysts were tested in duplicate reactions at 100 °C, 50 bar CO₂ pressure, 12 hours of reaction, using 0.5 grams of catalyst and styrene oxide as reagent. All catalysts were characterized by XRD, thermogravimetry and nitrogen fission. Potassium iodide showed the best activity at its concentration of 15.9 mmol, both in zeolite Y and zeolite Beta, showing conversion of 93 and 97% and selectivity to styrene carbonate of 98 and 99%, respectively. The reaction tests showed the advantage of using a heterogeneous system over homogeneous systems due to the action of zeolite as a solid solvent and facilitator of the reaction mechanism. Reuse tests were carried out on the best catalysts of each zeolite group, testing the physical mixture method as a catalyst treatment procedure. The Y zeolite catalyst performed well during two consecutive cycles, while the Beta zeolite catalyst only performed well during one cycle. The physical mixing treatment method was able to fully recover the activity of the used catalyst.

Keywords: Styrene carbonate, styrene oxide, carbon dioxide, zeolites, metal halides.

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 1 | Representação da reação entre epóxidos e dióxido de carbono para formar carbonatos orgânicos cíclicos..... | 2 |
| Figura 2 | Emissão global de dióxido de carbono por tipo de combustíveis entre 1971 e 2018..... | 5 |
| Figura 3 | Concentração atmosférica de CO ₂ em partes por milhão medidas no Observatório de Mauna Loa..... | 6 |
| Figura 4 | Anomalias na temperatura da superfície terrestre registradas em outubro de 2020 em comparação com o período entre 1951 e 1980..... | 7 |
| Figura 5 | Cenário planejado pela IRENA na geração de energia, parcelado entre as diferentes tecnologias de produção para 2017 e para a previsão de 2050..... | 9 |
| Figura 6 | Concentração atmosférica de CO ₂ observada em Mauna Loa entre 1958 e 2008 (linha preta pontilhada) e previsões considerando diferentes cenários socioeconômicos utilizando o modelo de ciclo do carbono ISAM..... | 10 |
| Figura 7 | Possíveis aplicações para CO ₂ na síntese de compostos químicos..... | 15 |
| Figura 8 | Estruturas gerais dos carbonatos orgânicos..... | 16 |
| Figura 9 | Diagrama processual de produção de DMC a partir de EC e metanol..... | 20 |
| Figura 10 | Diagrama do percurso do CO ₂ nas tecnologias de CCUS..... | 21 |
| Figura 11 | Diagrama processual simplificado da produção de DMC por carbonilação oxidativa do metanol..... | 23 |
| Figura 12 | Fluxograma processual da produção de EC a partir de óxido de etileno..... | 25 |
| Figura 13 | Mecanismo simplificado da cicloadição de CO ₂ a epóxido de estireno catalisada pelo iodeto de potássio..... | 27 |

| | | |
|-----------|---|----|
| Figura 14 | Estrutura da zeólita Y..... | 30 |
| Figura 15 | Representação artística de processo catalítico em zeólita Y..... | 31 |
| Figura 16 | Estrutura da zeólita Beta..... | 32 |
| Figura 17 | Asap 2020 Micromeritics..... | 36 |
| Figura 18 | TGA – 50 da Shimadzu..... | 38 |
| Figura 19 | Reator PARR® 25ml..... | 40 |
| Figura 20 | Análise de DRX das zeólitas Y..... | 44 |
| Figura 21 | Elucidação do KI na estrutura do catalisador KI(15,9)/NaY..... | 45 |
| Figura 22 | Análise de DRX dos catalisadores Beta..... | 46 |
| Figura 23 | DrTGA versus temperatura dos catalisadores KI(7,8)/NaY e NaI(7,8)/NaY em comparação com a zeólita precursora NaY..... | 47 |
| Figura 24 | DrTGA versus temperatura dos catalisadores KI(15,9)/NaY, NaI(15,9)/NaY e ZnI ₂ (15,9)/NaY em comparação com a zeólita precursora NaY..... | 48 |
| Figura 25 | DrTGA versus temperatura dos catalisadores KI(15,9)/NH ₄ -BEA-25 e NaI(15,9)/NH ₄ -BEA-25 em comparação com a zeólita precursora NH ₄ -BEA-25..... | 50 |
| Figura 26 | Resultados percentuais de conversão e seletividade dos catalisadores do grupo de zeólita Y..... | 52 |
| Figura 27 | Mecanismo simplificado da formação do dioxano pela dimerização do óxido de estireno..... | 53 |
| Figura 28 | Mecanismo simplificado da formação do estireno glicol pela reação entre óxido de estireno e água..... | 54 |
| Figura 29 | Resultados percentuais de conversão e seletividade dos catalisadores do grupo de zeólita Beta em comparação com os melhores catalisadores o grupo de zeólita Y..... | 57 |

Figura 30 Resultados percentuais de conversão e seletividade no teste de reúso do catalisador KI(15,9)/NaY.....61

Figura 31 Resultados percentuais de conversão e seletividade no teste de reúso do catalisador KI(15,9)/NH4-BEA-25.....62

ÍNDICE DE TABELAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Tabela 1 | Propriedades físicas do dióxido de carbono..... | 4 |
| Tabela 2 | Propriedades físicas de alguns carbonatos orgânicos..... | 17 |
| Tabela 3 | Propriedades de EC e PC..... | 18 |
| Tabela 4 | Materiais e reagentes utilizados..... | 34 |
| Tabela 5 | Catalisadores preparados..... | 35 |
| Tabela 6 | Área superficial dos catalisadores de zeólita Y..... | 42 |
| Tabela 7 | Área superficial dos catalisadores de zeólita Beta..... | 43 |
| Tabela 8 | Perdas percentuais por faixa de temperatura e total dos catalisadores de zeólita Y..... | 48 |
| Tabela 9 | Perdas percentuais por faixa de temperatura e total dos catalisadores de zeólita Beta..... | 50 |
| Tabela 10 | Resultados percentuais de conversão e seletividade dos testes catalíticos dos catalisadores de zeólita Y..... | 52 |
| Tabela 11 | Resultados percentuais de conversão e seletividade dos testes catalíticos dos catalisadores de zeólita Beta..... | 57 |
| Tabela 12 | Resultados percentuais de conversão e seletividade dos testes catalíticos de reuso do catalisador KI(15,9)/NaY..... | 61 |
| Tabela 13 | Resultados percentuais de conversão e seletividade dos testes catalíticos de reuso do catalisador KI(15,9)/NH4-BEA-25..... | 62 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

| | |
|-----------------------|---|
| ATG | Análise Termogravimétrica |
| CCS | Captura e Sequestro de Carbono |
| CCU | Captura e Utilização de Carbono |
| CCUS | Carbon Capture, Utilization and Storage |
| CE | Carbonato de Estireno |
| CG-EM | Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. |
| CO₂ | Dióxido de Carbono |
| DEC | Dietil carbonato |
| DMC | Dimetil carbonato |
| DPC | Difenil carbonato |
| DRX | Difração de Raios-X |
| EC | Carbonato de etileno |
| EG | Etileno glicol |
| EO | Óxido de etileno |
| GISS | Instituto Goddard para estudos espaciais |
| Gt | Milhões de toneladas |
| IPCC | Painel Intergovernamental sobre mudança climática |
| IRENA | Agência internacional de energias renováveis |
| IZA | Associação Internacional de Zeólitas |
| KI | Iodeto de potássio |
| Mt | Mega toneladas |
| N₂ | Nitrogênio |
| NaI | Iodeto de sódio |
| OE | Óxido de Estireno |

| | |
|------------------------|------------------------------------|
| PC | Carbonato de propileno |
| PSA | Pressure swing adsorption |
| SAR | Razão silício alumínio |
| SBU s | Unidades secundárias de construção |
| ZnI₂ | Iodeto de zinco |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 3 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL..... | 3 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 3 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 3.1 | DIÓXIDO DE CARBONO..... | 4 |
| 3.2 | MATRIZ ENERGÉTICA RENOVÁVEL..... | 8 |
| 3.2.1 | Captura e Sequestro de Carbono (CCS)..... | 10 |
| 3.2.2 | Captura e Utilização de Carbono (CCU)..... | 12 |
| 3.3 | CARBONATOS ORGÂNICOS..... | 15 |
| 3.3.1 | Carbonatos Orgânicos Cíclicos..... | 17 |
| 3.4 | PRODUÇÃO DE CARBONATOS ORGÂNICOS..... | 22 |
| 3.4.1 | Catálise Homogênea..... | 23 |
| 3.4.2 | Catálise Heterogênea..... | 26 |
| 3.4.2.1 | <i>Zeólitas</i> | 28 |
| 3.4.2.2 | <i>Zeólita Y</i> | 30 |
| 3.4.2.3 | <i>Zeólita Beta</i> | 31 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 34 |
| 4.1 | MATERIAIS..... | 34 |
| 4.2 | PREPARO DOS CATALISADORES..... | 34 |
| 4.3 | CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES..... | 35 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.3.1 | Fisissorção de nitrogênio (N ₂) | 35 |
| 4.3.2 | Difração de Raios-X (DRX)..... | 36 |
| 4.3.3 | Análise Termogravimétrica (ATG)..... | 37 |
| 4.4 | TESTES CATALÍTICOS..... | 38 |
| 4.5 | CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS..... | 40 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 42 |
| 5.1 | CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES..... | 42 |
| 5.1.1 | Fisissorção de nitrogênio (N ₂) | 42 |
| 5.1.2 | Difração de Raios-X (DRX)..... | 43 |
| 5.1.3 | Análise Termogravimétrica (ATG)..... | 46 |
| 5.2 | TESTES CATALÍTICOS..... | 51 |
| 6 | CONCLUSÃO..... | 64 |
| 7 | PERSPECTIVAS FUTURAS..... | 66 |
| 8 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 67 |

1 INTRODUÇÃO

A predominância na utilização de combustíveis fósseis nos meios de transportes, processos industriais e obtenção de energia é a principal razão para o aumento da emissão de dióxido de carbono (CO₂). Em 1970, a emissão de CO₂ foi de 27 milhões de toneladas (Gt) e em 2017 esse valor passou a ser de 53,5 Gt (POELHEKKE, 2019). Conseqüentemente, a concentração desse gás na atmosfera tem aumentado ao longo do tempo, atingindo a marca de 411,28 ppm em outubro de 2020 (NOAA/ESRL, 2020).

Parte da radiação solar que atinge o planeta penetra a atmosfera e fica retida ao invés de ser emitida de volta. Isto ocorre, pois, certos componentes da atmosfera terrestre absorvem radiação em determinados comprimentos de onda, impedindo que a energia seja emitida de volta ao espaço, no que se conhece como Efeito Estufa. Este é o caso do CO₂; a sua acumulação ocasiona o aumento da energia solar retida, conseqüentemente influenciando na temperatura média terrestre, ocasionando o aquecimento global. Este último está em um nível mais alarmante, propiciando desastres naturais como o derretimento de geleiras, aumento dos níveis dos oceanos e incêndios florestais (LEE et al., 2013).

Portanto, diversas estratégias estão sendo estudadas para diminuir as emissões de CO₂, utilizando fontes de energias renováveis como solar, eólica, hídrica, entre outras, ou para mitigar a concentração do dióxido de carbono na atmosfera, capturando-o e transformando-o em produtos de maior valor agregado ou mesmo destinando-o a fontes de estocagem sustentável. Dentro deste contexto, estão situadas as tecnologias de Captura, Utilização e Sequestro de Carbono (*Carbon Capture, Utilization and Storage, CCUS*).

Uma das vertentes na estratégia de mitigação do CO₂ é a sua transformação em carbonatos orgânicos, os quais têm ampla aplicação, podendo-se citar a utilização como solventes na composição de baterias líquidas de íon-Lítio, monômeros de polimerização, solventes na indústria de extração de metais, material de partida para fármacos, dentre outros (SHAIKH et al., 1996).

Dentre as diversas rotas para produção de carbonatos está a reação do dióxido de carbono com epóxidos a fim de se obter carbonatos orgânicos cíclicos (Figura 1).

Entretanto, essa reação não ocorre eficientemente sem que haja o emprego de um catalisador, bem como temperatura e pressão de CO₂ adequadas.

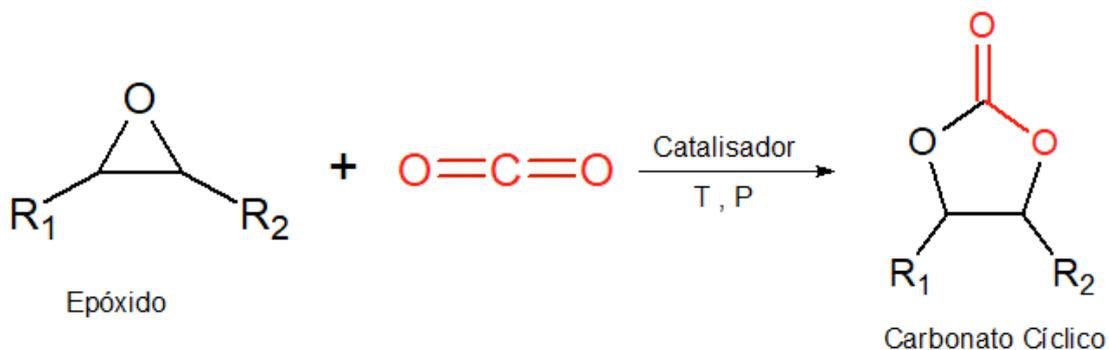


Figura 1: Representação da reação entre epóxidos e dióxido de carbono para formar carbonatos orgânicos cíclicos.

Zeólitas impregnadas com haletos metálicos apresentaram boa atividade na transformação de dióxido de carbono a carbonatos orgânicos, sendo, uma ótima opção de catálise heterogênea para este processo (SHAIKH et al., 1996; COMERFORD et al., 2015).

Este trabalho tem como foco estudar a reação de dióxido de carbono com epóxidos, em especial o óxido de estireno, na presença de zeólitas impregnadas com halogenetos metálicos como catalisadores, visando aprofundar um pouco mais o conhecimento sobre este novo sistema catalítico de formação de carbonatos orgânicos cíclicos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar carbonato de estireno (CE) a partir do dióxido de carbono e do óxido de estireno (OE), utilizando zeólitas Y e Beta impregnadas com diferentes concentrações de iodeto de sódio, iodeto de potássio e iodeto de zinco.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Impregnar zeólitas NaY com iodeto de sódio e iodeto e potássio em concentrações de 7,8 mmol e 15,9 mmol e com iodeto de zinco em concentração de 15,9 mmol por 10 gramas de zeólita.
- ✓ Impregnar zeólita Beta trocada com cátions amônio de razão silício alumínio (SAR) 25 com iodeto de sódio e iodeto de potássio em concentração de 15,9 mmol por 10 gramas de zeólita.
- ✓ Caracterizar os catalisadores preparados, sobretudo quanto às propriedades texturais, cristalinidade e estabilidade térmica.
- ✓ Realizar testes para avaliar o desempenho catalítico dos catalisadores preparados na reação do CO₂ com óxido de estireno, visando obter os valores de conversão e seletividade a produtos.
- ✓ Realizar testes de reuso com os catalisadores que apresentarem melhor atividade, visando obter resultados sobre o desempenho dos catalisadores após ciclos consecutivos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DIÓXIDO DE CARBONO

O dióxido de carbono é um composto formado majoritariamente em processos de combustão, fermentação, produção de amônia, produção de hidrogênio a partir de matéria orgânica (PIERANTOZZI, 2003). Pela teoria da repulsão dos elétrons da camada de valência, o CO₂ tem geometria molecular plana e linear. Algumas das suas propriedades físicas são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades físicas do dióxido de carbono (TOPHAM et al., 2014)

| Propriedade Física | Valor |
|--|---|
| Densidade do gás (0 °C, 1 bar) | 1,977 kg/m ³ |
| Cp molar a 25 °C | 37,13 J mol ⁻¹ K ⁻¹ |
| Entalpia de formação (ΔH_f°) | -393,51 kJ/mol |
| Energia livre de formação (ΔG_f°) | -394,2 kJ/mol |
| Temperatura crítica | 31,04 °C |
| Pressão crítica | 73,83 bar |

A emissão de dióxido de carbono a partir de fontes antropogênicas não está apenas relacionada a processos industriais, podendo-se relacionar também com o consumo de energia elétrica (ZOUNDI, 2017). Portanto, é de se esperar, com esses dois fatores principais, que as emissões de CO₂ tenham atingido valores alarmantes ao longo dos anos. A emissão global de CO₂ em 2018 foi de 11.415,06 megatoneladas (Mt) por combustão de óleo, 14.765,93 Mt por combustão de carvão, 7.104,36 Mt por combustão de gás natural e 227,89 Mt por combustão de outros combustíveis (IEA, 2020). A Figura 2 mostra as emissões de CO₂ por combustão de diferentes materiais ao longo dos anos. É possível notar a predominância de uma matriz energética baseada na utilização de combustíveis fósseis.

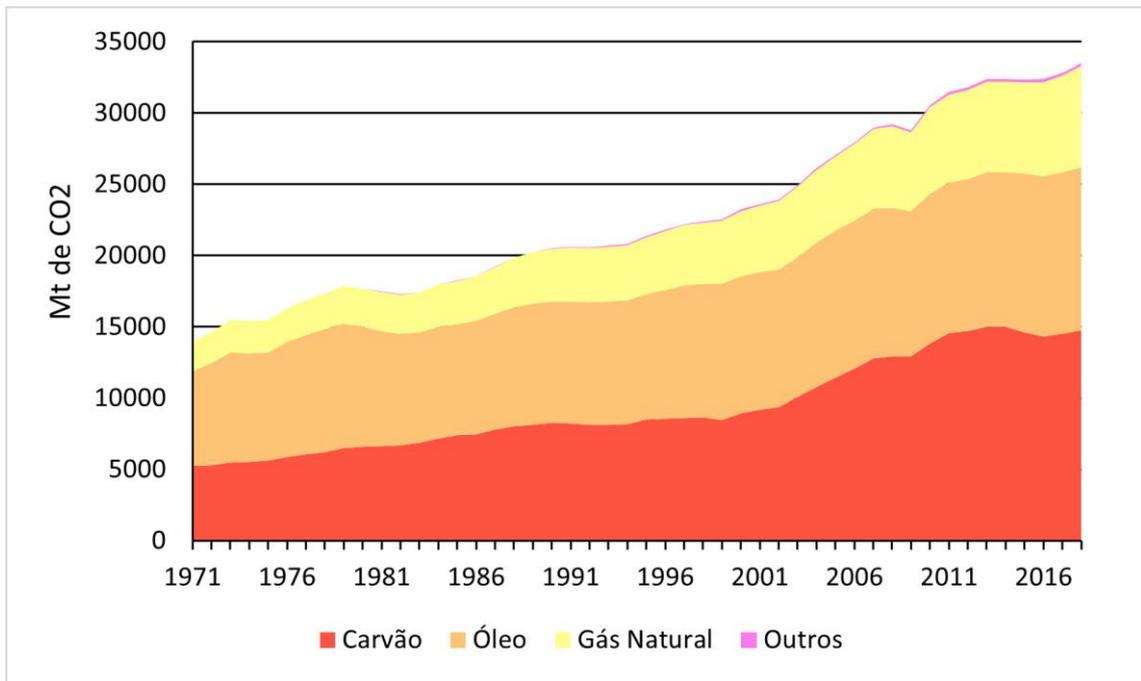


Figura 2: Emissão global de dióxido de carbono por tipo de combustíveis entre 1971 e 2018
(Adaptada de IEA, 2020).

Como consequência, o acúmulo desse gás na atmosfera é evidenciado pela taxa positiva de variação anual da concentração de CO₂. Entre 1990 e 1999, a concentração de dióxido de carbono na atmosfera variou entre 0,9 e 2,8 ppm por ano (VALLERO, 2015). Tal comportamento ainda persiste nos dias de hoje, tendo a última década registrado uma taxa média de aumento na concentração de CO₂ de 2,4 ppm por ano (NOAA/ESRL, 2020). A Figura 3 mostra a concentração de CO₂ na atmosfera a partir de 1960. Pode-se verificar o crescente aumento ao longo dos anos.

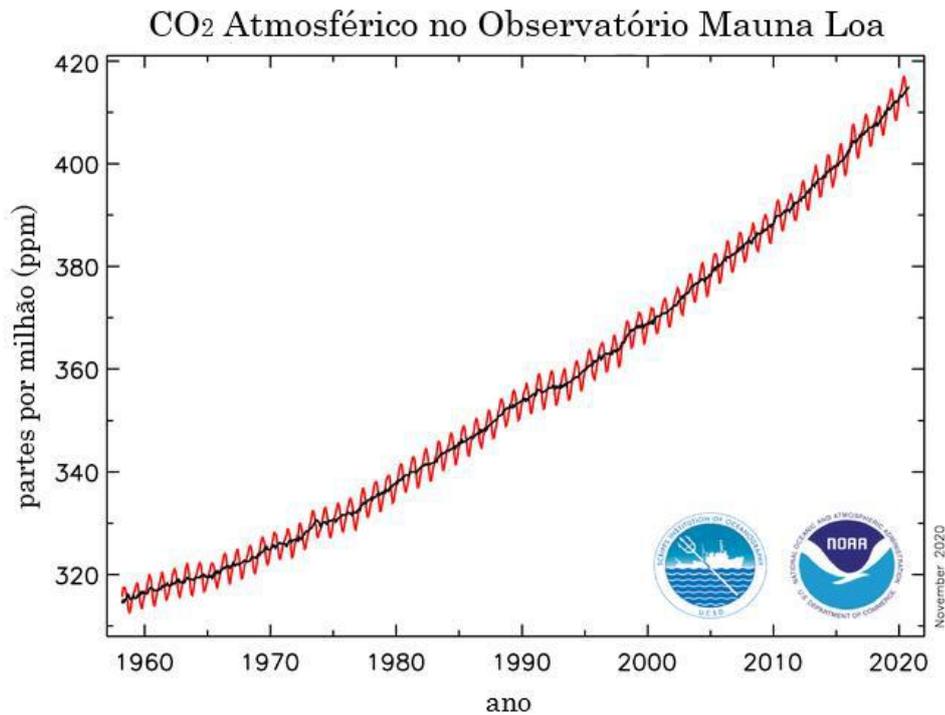


Figura 3: Concentração atmosférica de CO₂ em partes por milhão medidas no Observatório de Mauna Loa (NOAA/ESRL, 2020).

O dióxido de carbono juntamente com o metano, óxido nitroso, vapor d'água e ozônio compõem o grupo dos principais gases do efeito estufa. Apesar do vapor d'água desempenhar a maior parte desse efeito, o aumento das emissões desses outros gases tem intensificado o aquecimento do planeta (DUNNE et al., 2013). Parte da radiação solar visível, de comprimento de onda curto, é absorvida pela superfície da Terra e, posteriormente, essa mesma energia é emitida, porém em comprimentos de onda maiores, na região do infravermelho. Essa radiação emitida pela Terra pode ser absorvida pelos gases do efeito estufa, com especial destaque para o vapor d'água e o dióxido de carbono. As bandas de absorção do dióxido de carbono estão centradas em 15; 4,3; 2,7 e 2 micrómetros (WEI et al., 2018) e a absorção dessa energia causa mudanças na estrutura térmica da atmosfera o que leva ao aumento da temperatura no planeta (ARESTA, 2010). A capacidade de absorver energia infravermelha é consequência da energia de transição de vibração e torção dessas moléculas, o que está diretamente relacionado com as suas simetrias (WEI et al., 2018).

Pela Figura 4, desenvolvida pelo Instituto Goddard para estudos espaciais (GISS, sigla em inglês), é possível identificar as anomalias registradas na temperatura

da superfície terrestre em outubro de 2020 em comparação com a temperatura média do período entre 1951 e 1980.

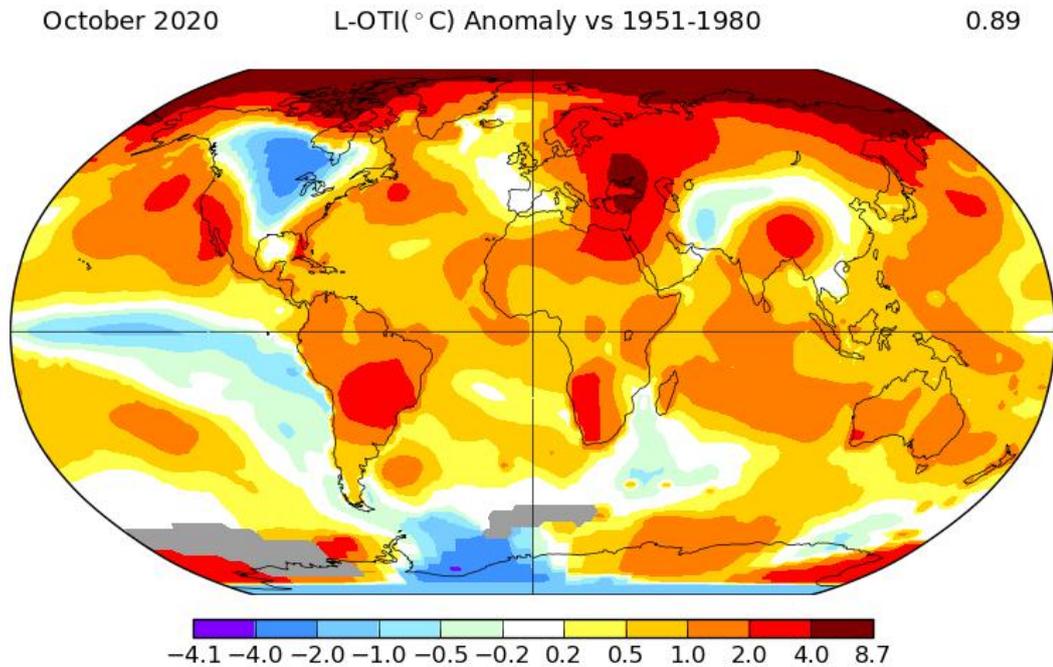


Figura 4: Anomalias na temperatura da superfície terrestre registradas em outubro de 2020 em comparação com o período entre 1951 e 1980 (GISTEMP Team, 2020; LENSSEN et al., 2019).

De fato, não se pode deixar de considerar que este é um processo essencial para a vida na Terra. Entretanto, o aumento demasiado da temperatura do planeta influencia diretamente no aumento do risco para ocorrência a desastres naturais e na elevação da temperatura terrestre e dos níveis dos oceanos, representando um problema emergencial principalmente para áreas costeiras (ARESTA, 2010).

Portanto, tendo em conta tais questões, é crucial que seja repensada a forma em que a atual matriz energética é sustentada, sendo necessário um reconhecimento rápido de que a obtenção de energia exclusivamente através de combustíveis fósseis não é mais viável, e que é preciso fechar o ciclo do carbono, seja procurando novas formas de energia sustentável ou seja inovando nas possibilidades de mitigação do CO₂.

3.2 MATRIZ ENERGÉTICA RENOVÁVEL

As fontes renováveis têm se tornado cada vez mais importantes como forma de suprir a demanda energética. Qualquer forma de energia que utilize fontes naturais para sua produção pode ser considerada energia renovável (BAGHERIAN et al., 2020). Dentre as mais utilizadas podemos citar a energia eólica, energia hídrica, energia geotérmica e energia solar, seja por painéis fotovoltaicos ou coletores térmicos.

Outro combustível indispensável que deve ser considerado é o hidrogênio. Apesar de 95% de sua produção atual ser oriunda de combustíveis fósseis, muitas tecnologias renováveis para produção de hidrogênio estão sendo desenvolvidas, podendo-se citar eletrólise, termólise, fotólise da água, reforma do bio-metano, processamento termoquímico de diferentes biomassas entre outros (MARTINEZ-BURGOS et al., 2020).

O processo de transição para uma matriz energética mais sustentável é algo que está a decorrer de forma lenta, porém gradual. Pelo cenário planejado pela agência internacional de energias renováveis (IRENA, sigla em inglês), em 2050, a previsão da parcela de energia gerada não renovável cairá para 45,3%, representando um aumento de 29,8% da parcela de energia renovável gerada no período de 2017 até 2050. Através da Figura 5 é possível analisar as parcelas de energia gerada para diferentes tecnologias, em comparação entre 2017, e a previsão para 2050.

Para este cenário, o Brasil tem grande potencial de desenvolver sua matriz energética de forma sustentável, utilizando-se do fato que sua posição geográfica garante uma recepção de alta quantidade de insolação para painéis fotovoltaicos e que se dispõe de numerosas áreas costeiras para a implementação de fazendas eólicas. Sem deixar de referir que a produção de energia através de fontes hídricas já é amplamente utilizada. Em 2018, a porcentagem de eletricidade renovável gerada no Brasil por hidrelétricas, energia eólica e energia solar foram, respectivamente, 88,1%, 11,0% e 0,9% (IRENA, 2020). Ou seja, é possível, cada vez mais, diversificar a produção de energia renovável e assim potencializá-la.

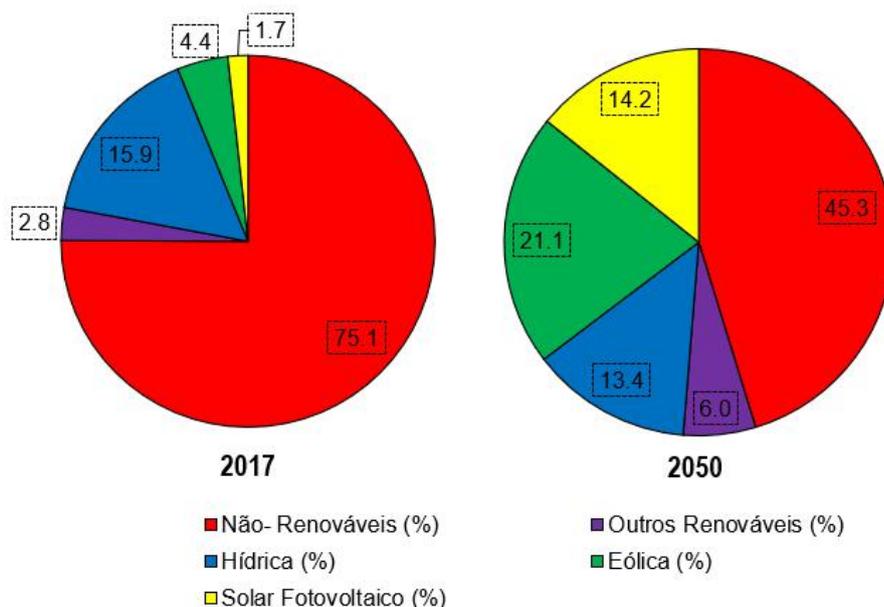


Figura 5: Cenário planejado pela IRENA na geração de energia, parcelado entre as diferentes tecnologias de produção para 2017 e para a previsão de 2050, (Adaptada de IRENA, 2020).

Apesar das previsões sobre a produção de energia renovável serem promissoras, é de se esperar que a implementação efetiva de todas essas tecnologias e a transição entre combustíveis fósseis e uma matriz energética sustentável seja demorada. O Painel Intergovernamental sobre mudança climática (IPCC, sigla em inglês) desenvolveu diversos cenários socioeconômicos considerando diferentes taxas de crescimento populacional, de crescimento do mercado e vários aspectos socioculturais para determinar possíveis previsões sobre a concentração de CO₂ nos próximos anos, as quais podem ser analisadas na Figura 6.

Na melhor das simulações, ainda é esperado o aumento da quantidade de dióxido de carbono na atmosfera, o que se leva a crer que a implementação de tecnologias renováveis na produção de energia, sozinha, não será uma solução eficaz para reverter as alterações climáticas atuais.

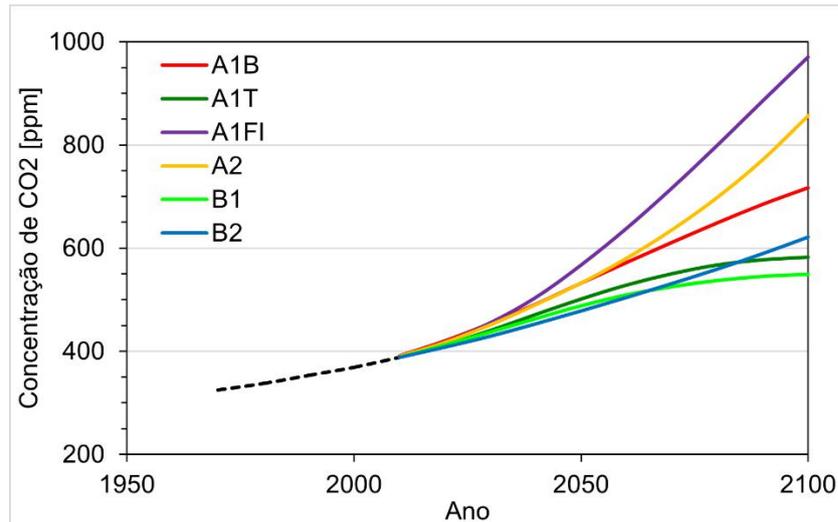


Figura 6: Concentração atmosférica de CO₂ observada em Mauna Loa entre 1958 e 2008 (linha preta pontilhada) e previsões considerando diferentes cenários socioeconômicos utilizando o modelo de ciclo do carbono ISAM (Adaptada de IPCC, 2020)

Por isso, no campo da pesquisa científica está em desenvolvimento uma nova área de interesse para dar alternativas na diminuição da concentração de CO₂. Assim, surge o tema principal em que este trabalho está inserido: a captura, utilização e sequestro do carbono (CCUS, siga em inglês). Tecnologia esta que se concentra em desenvolver formas de captura do carbono para sua posterior distribuição visando a utilização e/ou armazenamento final (TAPIA et al., 2018), dividindo-se em duas subáreas, sendo Captura e Sequestro de Carbono (CCS) e Captura e Utilização de Carbono (CCU).

3.2.1 Captura e Sequestro de Carbono (CCS)

Um dos principais desafios para a implementação da CCS é o desenvolvimento das tecnologias de captura de carbono, podendo-se citar 4 situações como os principais. A primeira é a pós combustão, onde é adicionado um estágio final para remoção da maior parte do CO₂ dos gases de combustão, antes que seja lançado na atmosfera. Comercialmente, soluções com aminas são as mais utilizadas na purificação úmida, que ocorre em cerca de 50 °C e depois regenera-se o solvente a 120 °C (GIBBINS et al., 2008).

A segunda situação é denominada pré-combustão. Essa tecnologia refere-se à captura de carbono a partir da gaseificação do combustível orgânico, em geral carvão ou gás natural, utilizando vapor d'água e oxigênio para produzir uma corrente de gás de síntese, rica em monóxido de carbono e hidrogênio. Esta corrente é, posteriormente, levada a um segundo reator para que ocorra a reação de deslocamento (shift), convertendo o CO em CO₂ (GIBBINS et al., 2008), como mostrado na Equação 1. A separação desse dióxido de carbono pode ser realizada utilizando adsorção química com aminas, por exemplo MDEA, ou utilizando processos de adsorção física como Rectisol (RØKKE et al., 2009), ou mesmo utilizando adsorção a pressão variada (PSA, sigla em inglês).



Outra tecnologia de obtenção de correntes gasosas com altas concentrações de dióxido de carbono é a oxí-combustão, onde se utiliza uma corrente de oxigênio de pureza maior que 95% e uma reciclagem de 60% de gás de combustão, promovendo uma menor emissão de compostos NO_x e SO_x e o uso de menores temperaturas nas chamas de combustão (WALL et al., 2009). Essa corrente rica em CO₂ sai do processo pronta para purificação e/ou compressão.

Uma última alternativa que tem se tornado muito atrativa ultimamente é a combustão de *looping* químico, onde ar e combustível são mantidos separados e um óxido metálico sólido atua como transportador de oxigênio para a combustão, sendo que ocorre um processo de redução do óxido metálico pelo contato com o combustível e posteriormente esse sólido é levado para um segundo reator para ser oxidado pelo ar. Isso garante que o CO₂ gerado pela combustão não seja diluído por outros componentes do ar, como o N₂, evitando altos custos de separação (SHAHRESTANI et al., 2014).

Após a captura, é suposto que esse CO₂ seja destinado para formas de estocagem eficientes, onde pode-se mencionar a estocagem subterrânea, em reservatórios de óleo ou gás, em aquíferos salinos profundos, em formação de camadas de carvão, a estocagem em oceanos ou a mineralização em carbonatos (CUÉLLAR-FRANCA et al., 2015).

As principais preocupações em relação ao armazenamento de CO₂ são os possíveis vazamentos e as consequências que quantidades por volta de 700 a 900 Gt podem trazer se liberadas diretamente na atmosfera. A taxa de vazamento anual reportada varia entre 0,00001% e 1%, dependendo da formação geológica analisada (CUÉLLAR-FRANCA et al., 2015).

Porém, todas as tecnologias de captura mencionadas anteriormente envolvem aumento nos custos devido aos processos de separação e compressão, além de significarem um alto custo de investimento, causando um aumento no preço da eletricidade, por exemplo, gerada pela combustão (TAPIA et al., 2018). Portanto, de forma a fornecer um olhar mais positivo ao papel do CO₂, surge a área de Captura e Utilização de Carbono (CCU), que tenta colocar o dióxido de carbono como material de partida para produção de diversos outros produtos de maior valor agregado, sendo então imprescindível a integração das duas tecnologias na área da CCUS.

3.2.2 Captura e Utilização de Carbono (CCU)

Para que a utilização de CO₂ contribua para a diminuição efetiva das emissões na atmosfera é preciso que se siga algumas regras. Por exemplo, o novo processo precisa atingir um total de emissões inferior em comparação ao processo que vai ser substituído; deve apresentar um consumo energético e material menor; deve operar em condições mais brandas e consideradas ecologicamente amigáveis, além de ser economicamente viável (ARESTA, 2010).

A utilização do CO₂ se divide principalmente em aplicações tecnológicas e em material de partida para síntese química. No uso direto pode ser citado, por exemplo, o uso do dióxido de carbono substituindo solventes orgânicos na extração de cafeína, extração de fragrâncias, produção de nano materiais, solvente em polimerização, substituindo retardadores de chamas em extintores (ARESTA, 2010).

As aplicações em reações químicas são muito amplas, podendo-se citar, por exemplo, o uso de um sistema catalítico na hidrogenação de CO₂ para produção de metanol e dimetil éter, sobre catalisadores de Cu.ZnO suportados em materiais ácidos como Al₂O₃ e Nb₂O₅, reagindo em reatores de fluxo contínuo (DA SILVA et al., 2016).

O dióxido de carbono também está presente na síntese de carbamatos, reportado intensamente na literatura pelo importante papel do CO₂ como bloco de construção para formulação de diversos compostos de estrutura complexa, como produtos naturais, fármacos, entre outros. Por isso e devido ao fato de que o CO₂ é um composto extremamente estável (pela Tabela 1 ΔG_f° -394,2 kJ/mol a 25 °C), diversos sistemas catalíticos vêm sendo estudados para síntese de carbamatos cíclicos de seis membros (1,3-oxazinan-2-onas) (ZHAO et al., 2019), também para sistemas reacionais de três componentes, envolvendo CO₂ e aminas reagindo com epóxidos, haloalcanos e álcoois propargílicos para formação de carbamatos acíclicos e cíclicos de cinco membros (ARSHADI et al., 2017; HOSSEINIAN et al., 2018; VESSALLY et al., 2018).

O CO₂ também pode ser utilizado para formar ácidos carboxílicos, pela carboxilação de alcinos terminais usando um sistema catalítico heterogêneo a base de cobre, sob condições brandas de operação, atingindo rendimentos de até 84% (SHI et al., 2020).

Outra aplicação de amplo interesse é a produção de carbonatos a partir de dióxido de carbono, podendo-se produzir tanto carbonatos cíclicos como acíclicos a partir de diversos compostos e sistemas catalíticos. Por exemplo a produção de Dimetil Carbonato (DMC), que antes era realizada por diversas rotas não ecologicamente amigáveis, por exemplo utilizando fosgênio, e que hoje tenta-se substituir por sistemas catalíticos para reação de metanol com CO₂, seja utilizando líquidos iônicos, que são considerados catalisadores verdes devido às suas propriedades químicas e baixa volatilidade, ou seja usando carbonatos alcalinos que apresentam ótima reatividade para esse processo, como o K₂CO₃ com seletividade ao carbonato superior a 80%. Pode-se ir além e mencionar o uso de óxidos metálicos como CeO₂, ZrO₂, Fe₂O₃ e catalisadores suportados, onde se utiliza materiais de alta área de superfície específica como suporte para se depositar componentes ativos para a reação, como componentes bimetálicos do tipo Cu-Ni ou Cu-Fe (ZHANG et al., 2020).

Ainda sobre a produção de Dimetil Carbonato, é válido mencionar que esta reação gera água como subproduto, que pode acabar revertendo o equilíbrio para os reagentes. Portanto, é também de interesse o desenvolvimento de supressores de água na reação de síntese desse carbonato, como exemplo, os ésteres metil tri-

haloacéticos, que funcionam como captadores de água, fornecendo mais metanol para a reação e deslocando ainda mais o equilíbrio para a produção do carbonato (MARCINIAK et al., 2017).

Em relação a produção de carbonatos cíclicos, existe uma gama enorme de pesquisa na literatura reportando diversas formas de produção. Por exemplo, a carbonatação direta de glicerol para formação de carbonato de glicerol, utilizando óxidos metálicos como ZnO, SnO₂, Fe₂O₃, entre outros, preparados através do método sol-gel, apresentando bons resultados de conversão e ainda representando, para a área do glicerol, uma boa forma de destinação do material (OZORIO et al., 2017). Outra forma de partida para produção de carbonatos orgânicos cíclicos é a reação de CO₂ e epóxidos. Nos próximos tópicos serão abordados diversos sistemas catalíticos e formas de produção de carbonatos orgânicos.

Por fim, ainda na área de reações químicas com CO₂, pode-se mencionar a conversão eletroquímica e/ou fotoquímica de dióxido de carbono em ácido fórmico, metanol, formaldeído, metano e outros produtos. Também o uso de CO₂ na fixação em polímeros como bloco C1 de construção de macromoléculas, por exemplo em resinas de ureia-formaldeído e resinas de melamina-formaldeído. E por último, as reações exotérmicas entre CO₂ e óxidos metálicos para formação de carbonatos inorgânicos (ALPER et al., 2017).

Em suma, é essencial frisar que o importante da utilização do dióxido de carbono em reações químicas não é a quantidade de CO₂ que será utilizada, pois afinal um composto que é formado pela adição de dióxido de carbono irá reformar o CO₂ em um curto período de tempo, a não ser que seja aplicado a polímeros, onde irá permanecer intacto por muito tempo (ARESTA, 2010). O principal objetivo da pesquisa em CCU é a introdução de novas tecnologias que diminuam o uso de matéria e energia para a formação desses compostos (ARESTA, 2010), se caracterizando, principalmente, no desenvolvimento de novos sistemas catalíticos cada vez mais eficientes e ecologicamente corretos.

Na Figura 7 é possível analisar o resumo de outras formas de utilização do dióxido de carbono em sínteses químicas.

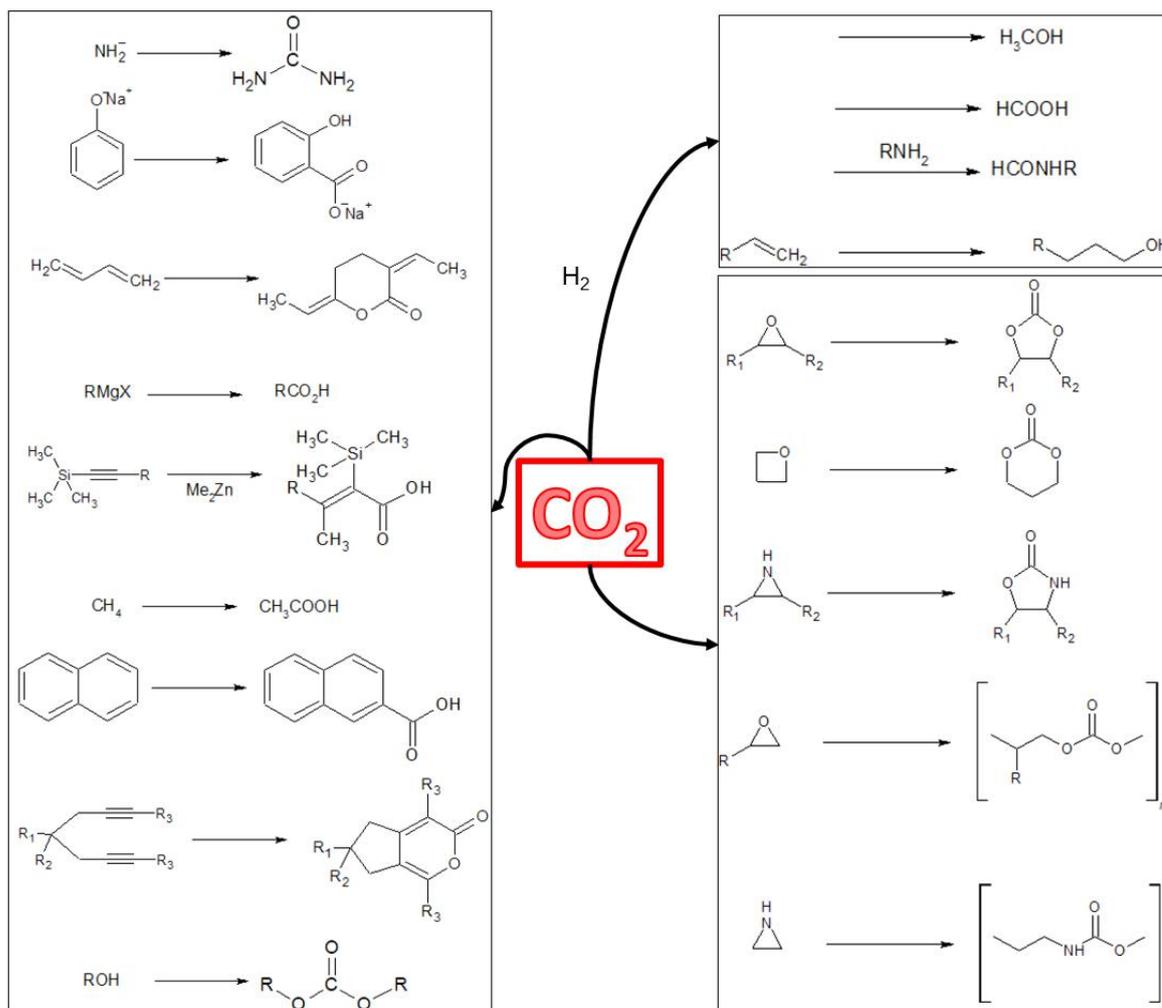


Figura 7: Possíveis aplicações para CO_2 na síntese de compostos químicos (Adaptado de ARESTA, 2010 e SAKAKURA et al., 2007).

3.3 CARBONATOS ORGÂNICOS

Os carbonatos orgânicos podem ser obtidos a partir da utilização do dióxido de carbono como material de síntese. Eles representam uma grande família de produtos com ampla importância industrial.

Carbonatos orgânicos também podem ser chamados de ésteres do ácido carbônico ou ésteres carbônicos, com prefixo *di* ou *bis* para diésteres simétricos ou listados com os seus radicais quando são assimétricos (DAMLE, 2000). Carbonatos orgânicos podem ser cíclicos ou acíclicos. A Figura 8 mostra algumas estruturas gerais.

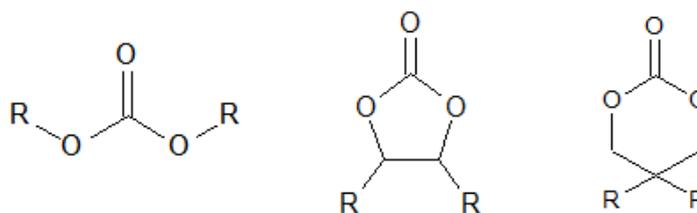


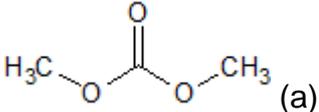
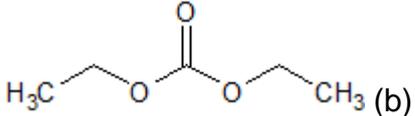
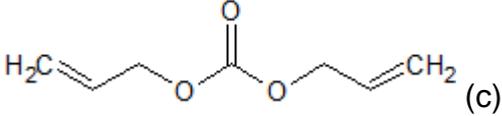
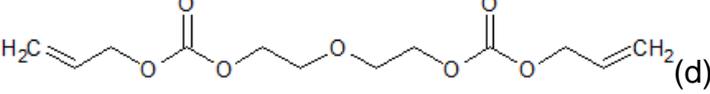
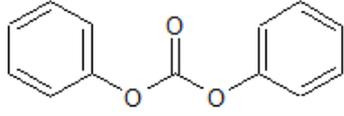
Figura 8: Estruturas gerais dos carbonatos orgânicos.

Os carbonatos dialquílicos mais importantes na indústria são incolores, líquidos e possuem um odor doce (DAMLE, 2000; BUYSCH, 2000). Já os carbonatos cíclicos alifáticos e os carbonatos diarílicos são incolores, compostos cristalinos com pontos de fusão relativamente baixos, enquanto os carbonatos cíclicos aromáticos possuem altos pontos de fusão, atingindo quase 400 °C (DAMLE, 2000; BUYSCH, 2000).

Ésteres carbônicos são solúveis em solventes orgânicos polares como álcoois, ésteres e cetonas. Porém, não são solúveis em água, com a exceção de carbonatos cíclicos de baixo peso molecular, como carbonato de etileno (EC) e o carbonato de propileno (PC) (DAMLE, 2000). Na Tabela 2 é possível verificar algumas propriedades físicas dos carbonatos de maior importância industrial.

Dentre os carbonatos orgânicos acíclicos de maior importância industrial pode-se citar o dimetil carbonato, bis(propeno-2-ol) carbonato, di(etileno glicol) bis(alil carbonato) e o difenil carbonato (BUYSCH, 2000), os quais têm grande aplicabilidade como solventes, materiais de partida de síntese, produção de fármacos, produção de ureia e uretanos, produção de poliésteres, poliamidas e policarbonatos, incluindo policarbonatos de bisfenol A, aditivos para combustíveis e reagentes para metilação e etilação (KREYE et al., 2015; MARCINIAK et al., 2017; SHAIKH et al., 1996; ZHANG et al., 2020).

Tabela 2: Propriedades físicas de alguns carbonatos orgânicos (Adaptado de BUYSCH, 2000).

| Carbonato | Ponto de fusão °C | Ponto de ebulição °C / p kPa |
|---|-------------------|------------------------------|
|  (a) | 4 | 90,2 / 101,3 |
|  (b) | -43 | 125,8 / 101,3 |
|  (c) | | 97 / 8,13 |
|  (d) | -4 | 160 / 0,27 |
|  (e) | 78,8 | 302 / 101,3 |

(a) DMC; (b) dietil carbonato (DEC); (c) bis(propene-2-yl) carbonato; (d) di(etileno glicol) bis(alil carbonato); (e) difenil carbonato.

A reação estudada nesse trabalho foca na produção de carbonatos orgânicos cíclicos; portanto, no próximo tópico será abordada de forma mais detalhada suas aplicações de interesse.

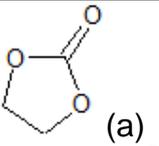
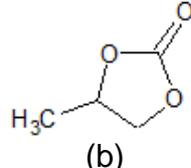
3.3.1 Carbonatos Orgânicos Cíclicos

Um das principais razões de se desenvolver pesquisa sobre a produção de carbonatos orgânicos cíclicos é que estes compostos apresentam diversas aplicações industriais. O mercado dos carbonatos cíclicos está em constante crescimento; por exemplo, o mercado do carbonato de etileno que tinha vendas globais de US \$ 272.99 milhões em 2018, mas a previsão para 2027 é atingir a marca de US \$ 550.26 milhões, segundo reportado pelo relatório da *Statistics Market Consulting Research* (STATISTICS, 2020).

Uma das principais aplicações dos carbonatos orgânicos cíclicos é como solventes em eletrólitos de baterias de íon lítio, principalmente considerando o EC e o

PC. Os critérios para a escolha de um solvente para ser empregado em uma bateria íon lítio envolvem a capacidade de dissolver quantidades grandes de sais; ou seja, ter uma alta constante dielétrica. Além disso, deve ser pouco viscoso para facilitar o transporte de íons, inerte aos componentes da bateria, possuir ponto de fusão baixo e ponto de ebulição alto e deve ser seguro, com alto ponto de fulgor. Outro requisito é ser atóxico e econômico (XU, 2004). Sendo assim, algumas dessas propriedades podem ser analisadas na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades de EC e PC (Adaptado de XU, 2004).

| Estrutura | M. Wt | Tm / °C | Tb / °C | η / cP | D 25°C | Momento de dipolo / debye | Tf / °C | d / gcm ⁻³ , 25°C |
|--|-------|---------|---------|-----------------|--------|---------------------------|---------|------------------------------|
|  (a) | 88 | 36,4 | 248 | 1,90 (40 °C) | 89,78 | 4,61 | 160 | 1,321 |
|  (b) | 102 | -48,8 | 242 | 2,53 (25 °C) | 64,92 | 4,81 | 132 | 1,200 |

(a) EC; (b) PC; (M Wt) Massa molecular; (Tm) temperatura de fusão; (Tb) Temperatura de ebulição; (η) viscosidade; (D) constante dielétrica; (Tf) Temperatura de flash; (d) densidade a 25 °C

Solventes próticos não são visados para essas baterias devido à natureza extremamente redutora do anodo (lítio metálico), pois favorece a redução desses prótons (XU, 2004). Logo, é preferível solventes apróticos como o EC e o PC, sem contar que esses carbonatos apresentam alta constante dielétrica, baixos valores de temperatura de fusão e altas temperaturas de ebulição e de fulgor. Pode-se, ainda, empregar misturas de solventes utilizando carbonatos acíclicos ou éteres para facilitar o transporte de íons lítio.

A primeira bateria recarregável de íon lítio comercializada usava uma mistura de EC e PC como solventes (XU, 2004) e desde então, esses compostos são de extrema importância para produção de baterias íon lítio, as quais estão presentes em celulares, *laptops*, *tablets* e que definitivamente são de grande interesse para resolver, por exemplo, problemas relacionados a estocagem de energia produzida por painéis fotovoltaicos.

A atuação dos carbonatos orgânicos cíclicos como solventes não se limita somente às baterias de íon lítio. Devido as suas excelentes propriedades citadas anteriormente, PC e EC são solventes muito visados tanto para utilização como meio reacional em sínteses orgânicas, como também em aplicações cosméticas como cossolventes e solubilizantes (SCHÄFFNER et al., 2010). Também é usado como cossolventes em produtos de limpeza devido a sua baixa toxicidade (SCHÄFFNER et al., 2010). Na indústria do processamento de petróleo, pode-se citar o processo FLUOR, que é utilizado para retirar CO₂ de gás natural, onde se emprega PC como absorvedor físico, o qual tem uma capacidade de absorver dióxido de carbono muito maior que a água e não absorve grandes quantidades de gás natural (SCHÄFFNER et al., 2010).

Ainda no contexto de carbonatos como solventes, pode-se citar o uso de PC como solvente em eletropolimerização, devido à sua capacidade de promover um meio de condução iônica e por ser inerte ao potencial oxidativo do monômero (IMISIDES et al., 1991; SCHÄFFNER et al., 2010). A polimerização de abertura de anel usando EC e PC também são possíveis, onde nessas reações os carbonatos são monômeros e solventes ao mesmo tempo (SCHÄFFNER et al., 2010). A polimerização do carbonato de etileno é conduzida, geralmente, a temperaturas acima dos 100 °C (SOGA et al., 1976). Outros carbonatos cíclicos, além do PC e do EC, também podem ser polimerizados para formar poli(éster carbonatos) (HORI et al., 1996) ou até polímeros derivados de carbonatos bifuncionais (ENDO et al., 2005).

Outra aplicação interessante é a capacidade de carbonatos orgânicos cíclicos poderem atuar na diminuição do tempo de cura de resinas epóxi (SHAIKH et al., 1996), além de poderem ser utilizados para melhorar algumas propriedades mecânicas dessas mesmas resinas (KE et al., 2018; ROKICKI et al., 1990), o que é de extrema importância para se obter materiais mais resistentes, por exemplo, na área de formulação de módulos fotovoltaicos.

Carbonatos orgânicos cíclicos também são amplamente utilizados como reagentes em sínteses químicas. Pode-se citar a alquilação de compostos que contenham fenóis, anilinas ou tiofenóis, catalisada por diferentes tipos de catalisadores como aminas terciárias, hidróxidos, fosfinas, haletos de fosfônio, metais alcalinos, dentre outros, ocorrendo numa faixa de 100 a 200 °C (CLEMENTS, 2003). De forma similar, em termos de condições operacionais e catalisadores, carbonatos

orgânicos também podem reagir com ácidos carboxílicos (CLEMENTS, 2003). Ambos EC e PC são amplamente empregados nessas reações, pois são considerados os carbonatos mais reativos da família para esse tipo de reação.

Pode-se citar, também, a reação de carbonatos orgânicos cíclicos com álcoois, como por exemplo a produção de DMC e etileno glicol (EG) pela reação de transesterificação de carbonato de etileno com metanol (KNIFFON, 1993), onde na Figura 9 é possível analisar o diagrama processual da produção e separação desses compostos.

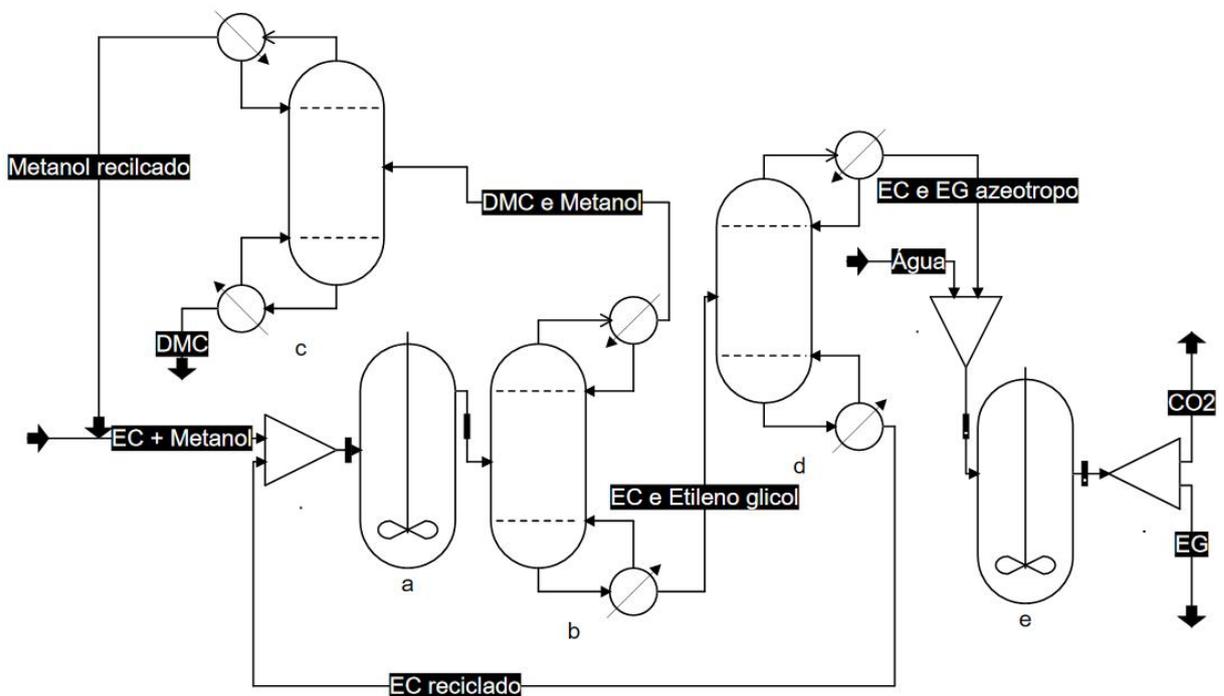


Figura 9: Diagrama processual de produção de DMC a partir de EC e metanol. (a) Reator de transesterificação, (b) (c) (d) Torre de destilação, (e) Reator de leito (Adaptado de CLEMENTS, 2003 ; KNIFFON, 1993 e DURANLEAU et al., 1987).

Aminas alifáticas podem reagir com carbonatos orgânicos cíclicos formando diversos produtos como hidroxialquil uretanos, oxazolidinonas, imidazolidinonas e carbamatos, como por exemplo a reação de PC com amônia para gerar hidroxipropil carbamato (CLEMENTS, 2003).

Na Figura 10 é possível analisar todo o processo do ciclo do CO₂ nas tecnologias de CCUS. É extremamente importante evidenciar as possibilidades de

utilização do dióxido de carbono, pois estas são as responsáveis por potencializar o interesse no desenvolvimento de novas formas de captura, estocagem e utilização do CO_2 . O processo descrito abaixo é essencial para a economia de materiais, de energia e de custos na produção de diversos bens, como visto anteriormente. Além disso, as tecnologias de CCUS dão uma possibilidade para que combustíveis fósseis ainda sejam usados, mas com uma destinação ecologicamente correta do CO_2 .

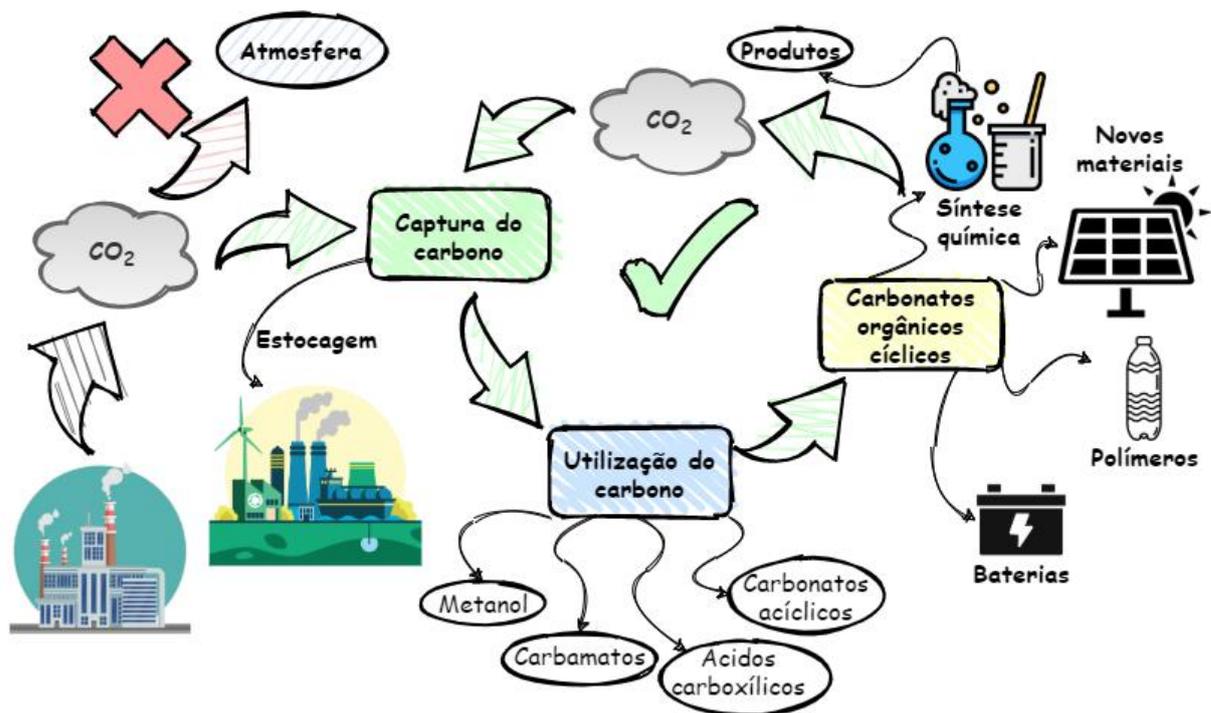


Figura 10: Diagrama do percurso do CO_2 nas tecnologias de CCUS.

A seguir, será abordada a problemática em relação à produção de carbonatos orgânicos e às possíveis maneiras de se implementar processos menos agressivos ao ambiente e com menos demanda energética.

3.4 PRODUÇÃO DE CARBONATOS ORGÂNICOS

As principais formas de produção de carbonatos orgânicos são por fosgenação, transformação de álcoois e fenóis por carbonilação oxidativa ou por reação com ureia e reação de dióxido de carbono com oxiranas, ou mais conhecidas como epóxidos (BUYSCH, 2000).

O método de produção por fosgenação foi um dos primeiros a ser utilizado por se tratar de um processo fácil, no qual geralmente se borbulha fosgênio em uma solução contendo o reagente, algumas vezes com auxílio de outros catalisadores básicos, gerando o carbonato de interesse e muitas vezes hidróxido de cloreto como subproduto. Pode-se utilizar álcoois, fenóis e carbonatos como reagentes (ROBERT, 1965; SCHÖN et al., 1991; KRIMM et al., 1984). Um exemplo importante é a produção de difenil carbonato (DPC) através da fosgenação de fenol (OOMS et al., 1999). Porém, esses processos estão fora de foco atualmente pois pretende-se banir a utilização do fosgênio por se tratar de um composto altamente tóxico.

Visando um processo mais sustentável e econômico, carbonatos como DMC e DPC podem ser produzidos por carbonilação oxidativa de álcoois e fenóis, utilizando elementos como cobre e paládio em sistemas catalíticos tanto homogêneos ou suportados em materiais como zeólitas e óxidos de alumínio (BUYSCH, 2000; RIVETTI et al., 1997). Também podem ser produzidos carbonatos cíclicos usando dímeros de cloreto de cobre (CIPRIANI et al., 1972). A Figura 11 mostra o diagrama processual simplificado da produção de DMC por carbonilação oxidativa do metanol.

Álcoois e fenóis também podem reagir com ureia para formar carbonatos orgânicos em processos que podem ser catalisados por sais, óxidos, hidróxidos e vários metais pesados, em especial o estanho (BUYSCH, 2000). Já existem patentes descrevendo a produção de DMC e de carbonatos cíclicos utilizando ureia e álcoois e patentes que descrevem a produção de DPC utilizando fenóis e derivados de ureia (DOYA et al., 1996 ; HEITZ et al., 1982 ; HWANG et al., 1997).

Outra forma de produção de carbonatos de grande interesse é a cicloadição de dióxido de carbono a epóxidos, podendo originar diversos carbonatos orgânicos cíclicos. Essa reação ocorre com o auxílio de catalisadores e esses sistemas podem ser homogêneos ou heterogêneos, os quais serão descritos na próxima seção.

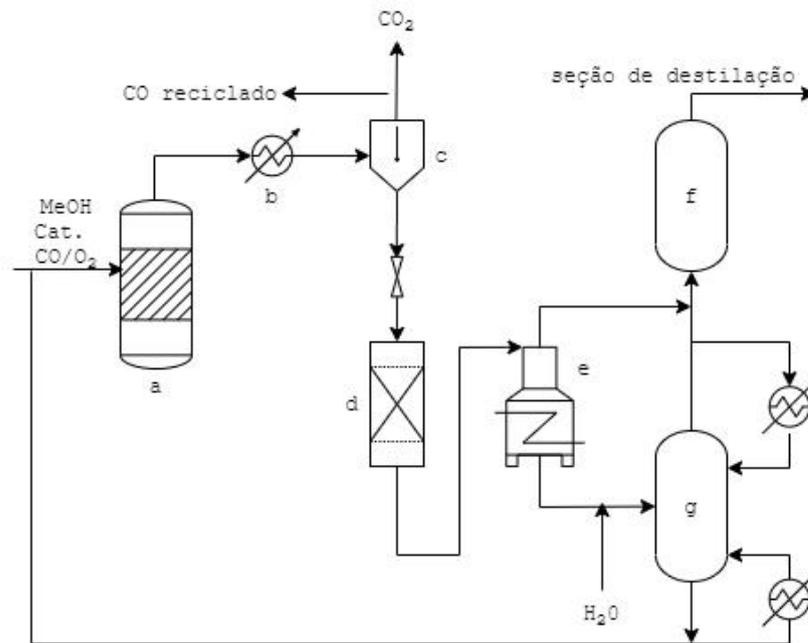


Figura 11: Diagrama processual simplificado da produção de DMC por carbonilação oxidativa do metanol. (a) Reator, (b) Trocador de calor, (c) Separador de gás, (d) Trocador iônico, (e) Evaporador, (f) Coluna com cama de óxido de alumínio, (g) Coluna de *stripping* (Adaptado de BUYSCH, 2000; RIVETTI et al., 1997).

3.4.1 Catálise Homogênea

A reação catalítica entre epóxidos e dióxido de carbono gera carbonatos orgânicos cíclicos com anel de cinco membros, conhecidos também como dioxolanonas. Essa reação já é bem conhecida na indústria, principalmente utilizando a catálise homogênea. Dentre os vários catalisadores que se pode usar estão os haletos metálicos, como por exemplo o brometo de lítio dissolvido em solventes apróticos para produção de EC e PC. Em geral, se utiliza quantidades entre 0,05 e 0,15 mol do catalisador por mol de epóxido, para se obter conversão do óxido de 97% e seletividade ao carbonato de 94%, com tempo de reação entre 5 e 7 horas e operando a 40 °C (NICOUD, 1968).

Pode-se empregar sais de fosfônio, amônio e antimônio, como, por exemplo, brometo de tetrafenil-antimônio, iodeto de metil-trifenil-fosfônio e brometo de tetra-etil-amônio, em quantidades entre 0,05 a 0,08 mol de catalisador por mol de epóxido, para a produção de EC e PC, em reações de, aproximadamente, 20 horas operando entre

90 e 170 °C, para obter conversão entre 55 e 96% e seletividade entre 50 e 90%, dependendo do catalisador (HARVEY et al., 1982). Vários outros trabalhos e patentes relatam o uso de outros haletos de fosfônio e amônio, além de complexos de metais pesados, ácidos de Lewis e compostos organometálicos (BUYSCH, 2000 ; MCMULLEN et al., 1982 ; CROSBY et al., 1961 ; LEWIN et al., 1982).

Muitos desses métodos já são aplicados em larga escala para produção de carbonatos orgânicos cíclicos, principalmente de etileno e propileno. Na Figura 12 é possível analisar o diagrama de processo de produção do carbonato de etileno via catálise homogênea pela cicloadição de CO₂ ao óxido de etileno. O processo usa brometos e iodetos de metais alcalinos como catalisadores homogêneos e utiliza o próprio carbonato de etileno com diluente para promover o maior contato entre os gases reagentes e o catalisador. A reação é conduzida continuamente de forma adiabática, operando com leve excesso de dióxido de carbono numa faixa de 2 a 200 bar e 110 a 200 °C. Os reagentes são alimentados em diferentes pontos do reator para evitar efeitos de concentração e diferenças de temperatura, além do reator operar em regime turbulento, para que haja contato homogêneo entre os reagentes. Cerca de 80 a 98% da mistura reacional é reciclada e o processo utiliza o calor sensível gerado pelo reator para prover energia nas etapas de destilação e purificação do produto (WAGNER et al., 1991).

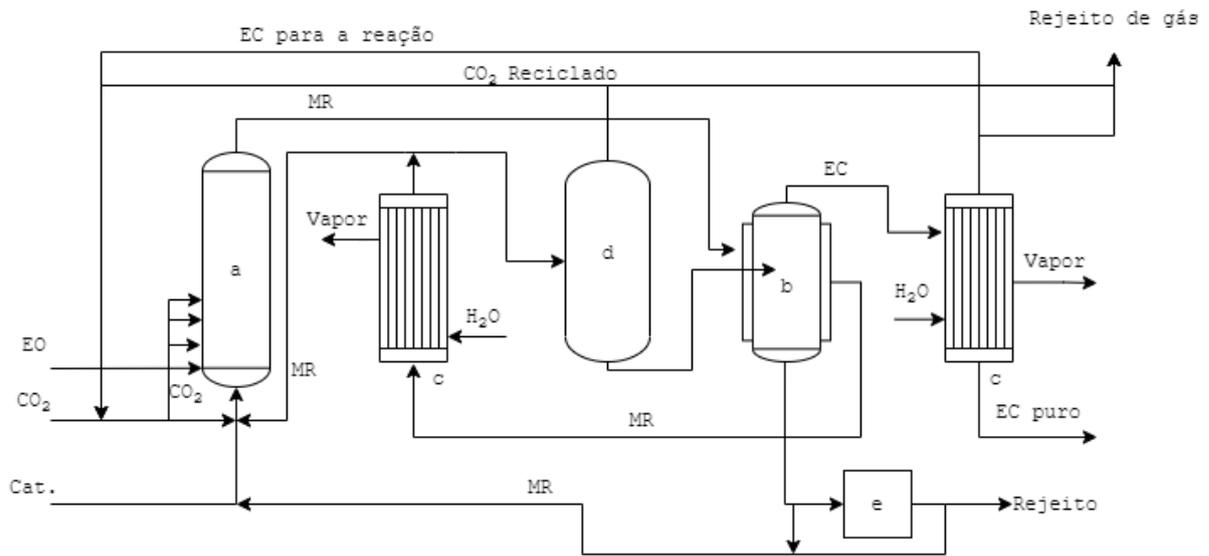


Figura 12: Fluxograma processual da produção de EC a partir de óxido de etileno (EO). (MR) - Mistura reacional; (a) – reator tubular; (b) - evaporador de alta velocidade com jaqueta de aquecimento; (c) - permutador de calor para geração de vapor; (d) - despressurizador; (e) – regeneração do catalisador (Adaptada de WAGNER et al., 1991).

A infraestrutura necessária para produzir carbonatos orgânicos cíclicos através de oxiranas é relativamente simples. Porém catalisadores especiais são necessários (PEPPEL, 1958) e dependendo da complexidade do sistema catalítico a etapa de purificação do produto será mais difícil de se realizar. Além disso, a reuso desses catalisadores homogêneos também é uma etapa adicional e agrega custos. Por isso, atualmente, há interesse em desenvolver sistemas catalíticos heterogêneos para esse processo, pois simplificaria as etapas de purificação do produto além de possibilitar o uso menores quantidades de catalisador, aproveitando a potencial área superficial dos suportes físicos.

3.4.2 Catálise Heterogênea

Existem diferentes classes de catalisadores heterogêneos sendo estudados para a reação de cicloadição de CO₂ a epóxidos. Dentre eles estão materiais baseados em sílica funcionalizada, com sítios básicos orgânicos e sítios ácidos metálicos ou grupos silanóis na estrutura. Pode-se citar, por exemplo, a SBA-15. Para essa reação também são utilizadas estruturas porosas metal-orgânicas, tais como MIL-101, UiO-66, MOF-892, entre outras, as quais atuam em conjunto com co-catalisadores de base de Lewis. Pode-se citar, ainda, os óxidos metálicos, pois estes possuem ambos os sítios ácidos e sítios básicos em sua estrutura e são facilmente sintetizados. Outros exemplos como materiais baseados em carbono com heteroátomos inseridos e suportes poliméricos orgânicos também estão em desenvolvimento (MARCINIAK et al., 2020).

A lógica por trás de cada catalisador é muito semelhante. Todos têm o objetivo de ativar a molécula do epóxido para facilitar a abertura do anel e posterior reação com o CO₂. Em alguns casos de catalisadores heterogêneos, como por exemplo os óxidos metálicos, o próprio material é capaz de promover a reação. Porém, em outras situações é necessário funcionalizar ou impregnar o material com algum composto que promova a reação.

Os haletos metálicos são um grupo de compostos muito especiais que atuam como catalisadores nessa reação. A maioria dos catalisadores comercializados atualmente para síntese de carbonatos cíclicos baseia-se em sais não metálicos e sais de amônio e fosfônio. Porém, o uso de haletos metálicos possibilita que a reação seja realizada em menores temperaturas, permitindo empregar uma maior razão molar de substrato por catalisador, o que diminui a pegada de carbono para este processo (COMERFORD et al., 2015). Além disso, metais como potássio, sódio, alumínio e cálcio, por exemplo, estão entre os mais abundantes e, portanto, são considerados ótimos metais para se desenvolver catalisadores (COMERFORD et al., 2015).

O haleto, especialmente brometo e iodeto, atuam como nucleófilos para abertura do anel do epóxido e ao mesmo tempo são bons grupos de saída para formação do carbonato (COMERFORD et al., 2015). Sabe-se, também, que os cátions

metálicos não são completamente coordenados dentro da estrutura de zeólitas, por exemplo. Isso faz com que o cátion possua acidez de Lewis, a qual pode coordenar com o átomo de oxigênio do epóxido, auxiliando no processo de abertura do anel (BUSCA, 2017). A eficiência do cátion como ácido de Lewis no mecanismo reacional irá depender da força da interação eletrostática no haleto metálico. A zeólita age como um solvente, estabilizando o sal dentro da cavidade e diminuindo a interação eletrostática, tornando os íons mais propícios a interagir com outros átomos. Dessa forma, se espera que, dentre os cátions metálicos alcalinos e alcalinos terrosos, a ordem de reatividade seja crescente dos primeiros períodos para os últimos, pois nesse sentido, os haletos metálicos estão ligados de maneira cada vez mais fraca, o que favorece para o cátion coordenar o oxigênio do epóxido e o iodeto realizar o ataque nucleofílico. A Figura 13 mostra um mecanismo simplificado da reação.

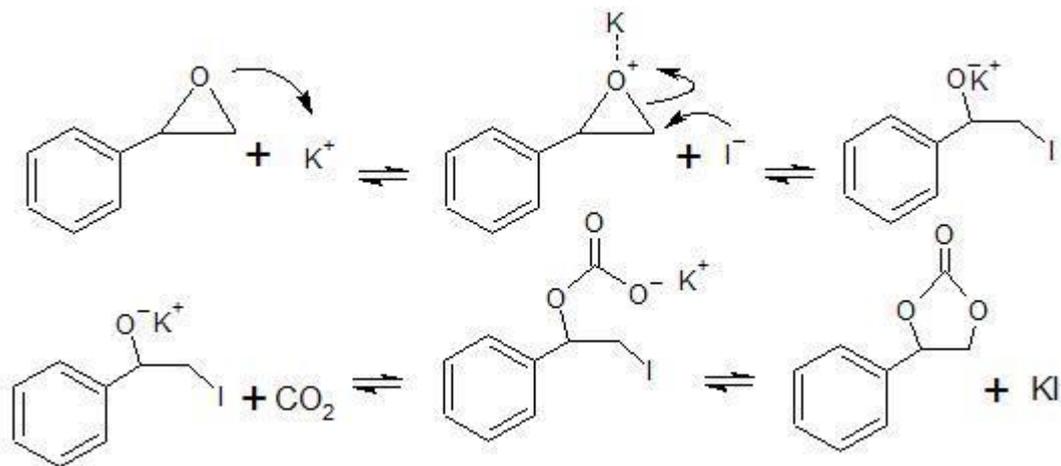


Figura 13: Mecanismo simplificado da cicloadição de CO_2 a epóxido de estireno catalisada pelo iodeto de potássio.

Seguindo este raciocínio, o presente trabalho propõe o uso de haletos metálicos, particularmente iodeto de sódio, potássio e zinco, impregnados em zeólitas, as quais são aluminossilicatos e se classificam como uma classe adicional de materiais para serem empregados na reação de cicloadição de CO_2 a epóxidos.

3.4.2.1 Zeólitas

Zeólitas são descritas como estruturas cristalinas de aluminossilicatos hidratados tridimensionais, construídas por tetraedros de SiO_4 e AlO_4^- unidos pelos átomos de oxigênio. Essas estruturas são comumente caracterizadas pela presença de canais, cavidades e gaiolas, os quais têm dimensão na faixa dos microporos, sendo denominadas como peneiras moleculares. Dentro dos poros estão contidas moléculas de água e cátions necessários para equilibrar a carga negativa da estrutura, sendo que esses cátions podem ser trocados e normalmente são metais alcalinos e alcalinos terrosos (BROACH et al., 2012 ; MAZUR et al., 2021 ; DYER, 2001).

Existem mais de 250 tipos diferentes de estruturas zeolíticas registradas no banco de dados da Associação Internacional de Zeólitas (IZA, siga em inglês) (IZA, 2021). A classificação das zeólitas é feita com base na tipologia das unidades secundárias de construção (SBU, siga em inglês) presentes na estrutura. Os anéis de n átomos que definem a face das SBUs poliédricas são chamados de janelas ou poros. As SBUs com todas as faces menores que anéis de 6 átomos são chamadas de gaiolas (*cages* em inglês). Já as SBUs com pelo menos uma face com um anel maior que 6 átomos são chamados cavidades. E os poros que estão estendidos infinitamente em uma direção e que são maiores que anéis de 6 átomos são chamados de canais, sendo que podem existir canais uni, bi e tridimensionais (BROACH et al., 2012 ; MAZUR et al., 2021 ; DYER, 2001).

Simplificadamente, a fórmula geral para as zeólitas pode ser dada pela expressão da Equação 2.



Onde as espécies externas cátion (M) e moléculas de água estão representadas entre as barras verticais e as espécies da estrutura representadas entre os colchetes, sendo x o número de átomos de alumínio na estrutura da unidade celular, n a carga do cátion, y o número de moléculas de água absorvidas na estrutura, t é o número total de átomos de Si e Al na estrutura tetraédrica da unidade celular e

IZA é o código do tipo da estrutura designado pela comissão de estrutura da IZA (BROACH et al., 2012).

A estrutura cristalina e aberta das zeólitas, com uma população de espécies externa fracamente ligada à estrutura, promove três propriedades principais: capacidade de troca seletiva dos cátions, hidratação e desidratação reversível e atividade catalítica, sobretudo em catálise ácida. Tais características são exploradas em diversas aplicações tecnológicas, como absorção de gases, tratamento de águas residuais, remediação de solos, produção de cimento, processamento de resíduos nucleares, dentre outros (GATTA et al., 2019).

Dentre os diversos tipos de zeólitas, a zeólita Y, denominada de FAU, tem sido utilizada impregnada com haletos metálicos na reação entre epóxidos e dióxido de carbono para formação de carbonatos (BARBOSA, 2019; OZORIO, 2018; OZORIO et al., 2021). Esses estudos preliminares focaram em testar zeólitas Y modificadas através de troca iônica, alterando o cátion de compensação. Realizada a troca iônica, foi feita a impregnação com haletos de iodeto, brometo e cloreto, testando cátions diversos como sódio, potássio, lítio, zinco e prata. Esses trabalhos apresentaram excelentes resultados de conversão e seletividade, atingindo cerca de 95% de conversão e 98% de seletividade ao carbonato de estireno nos melhores catalisadores. Por isso, seguindo essa linha de pesquisa, nesse trabalho foram realizados testes apenas impregnando a zeólita Y e a zeólita Beta, de código BEA, com haletos metálicos. Nesse sentido, pretende-se avaliar a eficácia do preparo mais simplificado desses catalisadores, além de estudar uma nova estrutura zeolítica com a zeólita Beta.

3.4.2.2 Zeólita Y

As zeólitas de código FAU são da família da faujasita, a qual pertencem a X e a Y. A diferença entre as duas está na razão Si/Al, a zeólita X possui uma razão entre 1 e 1,5 enquanto a zeólita Y possui uma razão superior a 2,5 (BRAGA & MORGON, 2007). A relação da quantidade de silício e alumínio na estrutura, a qual também pode ser representada pela razão de sílica e alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), é um fator importante pois está diretamente relacionada com a quantidade de sítios ácidos na estrutura e o número de cátions de compensação, influenciando na atividade catalítica da zeólita (SILAGHILL et al., 2014).

A unidade de construção da estrutura da zeólita Y é a sodalita. As sodalitas estão ligadas pelas faces de anéis hexagonais duplos. A estrutura da unidade celular da zeólita Y pode ser analisada na Figura 14. São 10 unidades sodalitas ligadas pelas faces hexagonais, que formam uma cavidade maior, conhecida como supercavidade, a qual tem diâmetro interno entre 1,18 e 1,24 nm, formando um sistema tridimensional de canais onde a estrutura é composta por um anel de 12 átomos de oxigênio. Além disso, a ligação entre a supercavidade e as faces de anéis de 6 átomos das sodalitas formam canais secundários de diâmetro de 0,22nm (BRAGA & MORGON, 2007).

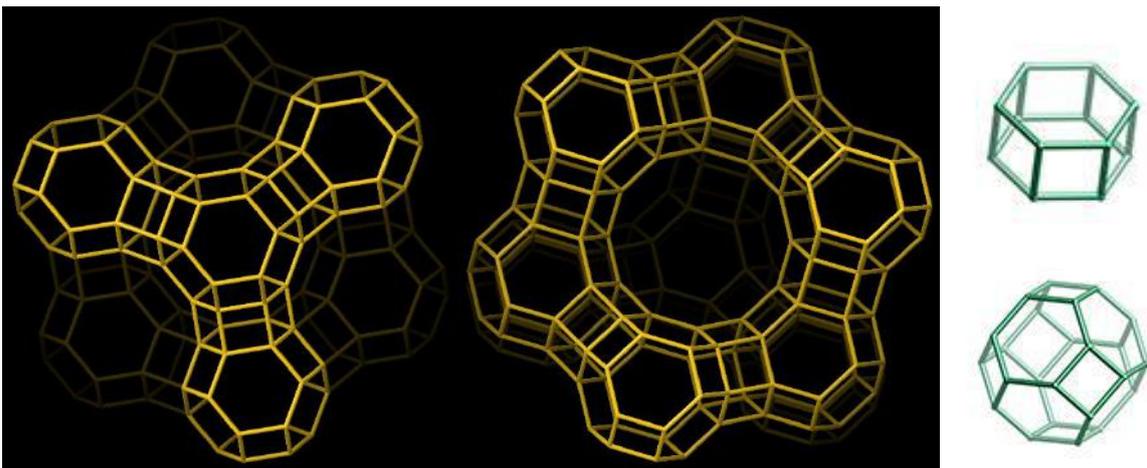


Figura 14: Estrutura da zeólita Y. Estrutura a esquerda com vista para os canais secundários entre a supercavidade e as faces hexagonais no centro. Estrutura ao centro com vista para a supercavidade formada pelo anel de 12 átomos de oxigênio. Estruturas a direita são as SBUs, sendo a sodalita a estrutura do canto inferior (IZA, 2021).

Zeólitas Y são bastante utilizadas em processos de separação (BRAGA & MORGON, 2007), além de processos de craqueamento e processamento de petróleo. Na Figura 15 está representada uma impressão artística de um processo catalítico ocorrendo dentro da zeólita Y.

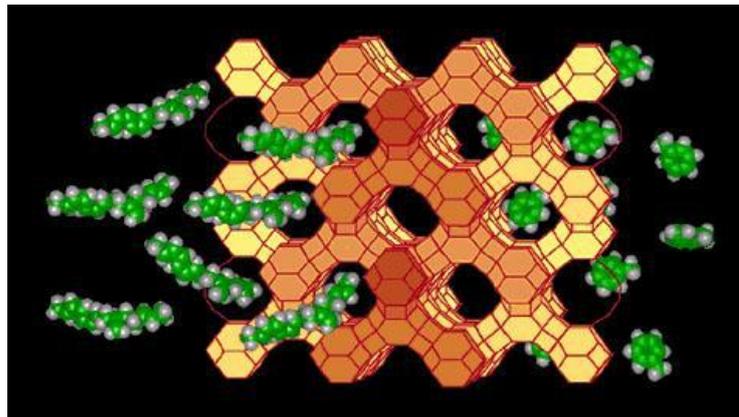


Figura 15: Representação artística de processo catalítico em zeólita Y (IZA, 2020).

3.4.2.3 Zeólita Beta

Uma das principais motivações para se trabalhar com a zeólita Beta é a sua razão Si/Al mais elevada. Originalmente, a patente desenvolvida pela *Mobil Oil Corporation* descrevia uma razão Si/Al entre 5 e 100 (WADLINGER et al., 1967). Atualmente, a zeólita Beta é mais conhecida por possuir razões Si/Al entre 10 e 30, sendo que grandes esforços têm sido feitos para se aumentar essa razão, pois sabe-se que essa propriedade controla características como o número de sítios ácidos e a hidrofobicidade e hidrofiliabilidade da estrutura (MINTOVA et al., 2006).

Uma redução substancial na razão Si/Al provocaria características similares à zeólita Y, por exemplo, em termos de acidez da estrutura e atividade catalítica. Já zeólitas Beta com razões Si/Al altas têm propriedades mais hidrofóbicas, com determinado desempenho catalítico, no qual se espera um comportamento mais diferente em relação a polaridade dos produtos e reagentes, assim influenciando na atividade catalítica de diversas reações (MINTOVA et al., 2006). Vários procedimentos de desaluminação já são estudados, utilizando alguns ácidos minerais, obtendo-se razões Si/Al em alguns casos superiores a 1000 (MINTOVA et al., 2006).

A zeólita Beta tem código BEA e as vezes pode ser representada também como *BEA, denotando que esta faz parte das zeólitas que possuem estrutura parcialmente desordenada. A zeólita Beta é de extrema importância devido às suas propriedades e sua estrutura única, que pode ser descrita como um sistema interligado de canais tridimensionais compostos por poros de anéis de 12 membros de tamanhos $0,66 \times 0,67$ nm nos eixos x e y e de tamanho $0,56 \times 0,56$ nm no eixo z (KAMIMURA et al., 2010). A estrutura é definida como parcialmente desordenada, pois é constituída pelo empilhamento de 3 politipos ordenados de estruturas diferentes (A, B e C) (IZA, 2021; HIGGINS et al., 1988). A Figura 16 mostra uma representação da estrutura da zeólita Beta.

O desornamento ocorre ao longo da face [001] (eixo z) devido a deslocamentos entre os 3 diferentes politipos. Nunca foi noticiado uma estrutura que possuísse apenas 1 dos politipos e a ordem do empilhamento na realidade é aleatória. Os politipos A, B e C têm em comum 3 canais de anéis de 12 membros, os quais se conectam mutuamente. Dois desses canais são ortogonais lineares e perpendiculares ao plano [001], ou seja, um segue a direção do eixo x e o outro segue a direção do eixo y , sendo que esses canais não são afetados pela sequência das camadas no empilhamento da estrutura. Já o terceiro canal é paralelo ao eixo z e não é linear, apresentando um caminho sinuoso dependendo da ordem das camadas no empilhamento (IZA, 2021; HIGGINS et al., 1988).

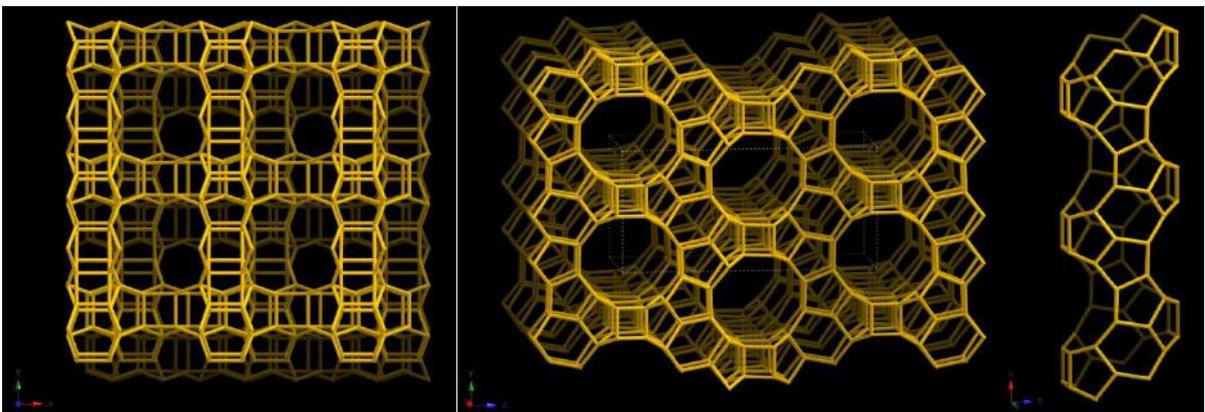


Figura 16: Estrutura da zeólita Beta. A esquerda: projeção da face [001]. No centro: vista ao longo da face [100]. A direita: Vista normal do canal linear de anel de 12 membros da face [100], eixo x (IZA, 2021).

Dada essa estrutura tridimensional única e suas excelentes propriedades catalíticas, além da possibilidade de usar diferentes razões de Si/Al, a zeólita Beta é amplamente usada em processamento de petróleo e particularmente na produção de cumeno e etilbenzeno (ZHU et al., 2018; BELLUSSI et al., 1995; OGURA et al., 2007).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os materiais e reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 4.

Tabela 4: Materiais e reagentes utilizados.

| Material | Marca |
|-------------------------------------|---------------|
| Zeólita Y (FAU) | Procat |
| Zeólita Beta (BEA) S.A.R.= 25 | Zeolyst |
| Iodeto de potássio (KI) | Isofar |
| Iodeto de sódio (NaI) | Sigma Aldrich |
| Iodeto de zinco (ZnI ₂) | Sigma Aldrich |
| Óxido de estireno | Sigma Aldrich |
| CO ₂ (A.P. 99,99%) | Linde |

4.2 PREPARO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados utilizando Zeólita Y (código FAU) sódica (PROCAT, SAR = 5) e Zeólita Beta (código BEA) amoniacal (ZEOLYST, SAR = 25). O preparo foi feito por impregnação úmida e os valores em massa dos halogenetos metálicos utilizados e das respectivas Zeólitas estão apresentados na Tabela 5. Foram usadas duas concentrações mássicas diferentes, 7,8 mmol e 15,9 mmol de iodeto por 10 gramas de Zeólita. Essa proporção foi escolhida seguindo trabalhos anteriores publicados pelo grupo (OZORIO, 2018) e representa uma quantidade percentual relativa à quantidade de cátions de compensação por massa da zeólita, no caso os cátions de sódio e amônio.

Tabela 5: Catalisadores preparados.

| Halogeneto metálico | Massa sal (g) | Zeólita | Massa de Zeólita (g) | Código do catalisador |
|----------------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| KI | 1,29 | NaY | 10,05 | KI(7,8)/NaY |
| NaI | 1,18 | NaY | 9,99 | NaI(7,8)/NaY |
| KI | 5,30 | NaY | 20,01 | KI(15,9)/NaY |
| NaI | 4,76 | NaY | 19,99 | NaI(15,9)/NaY |
| ZnI ₂ | 5,01 | NaY | 20,02 | ZnI ₂ (15,9)/NaY |
| KI | 2,64 | NH ₄ -BEA-25 | 10,01 | KI(15,9)/ NH ₄ -BEA-25 |
| NaI | 2,40 | NH ₄ -BEA-25 | 10,00 | NaI(15,9)/ NH ₄ -BEA-25 |

A impregnação úmida foi feita em um becker de 1000 mL onde se adicionou 400 mL de água deionizada, a zeólita e o halogeneto metálico. Foi feita uma agitação por 24 horas com agitador magnético sobre uma placa aquecedora. A solução foi monitorada com termômetro para manter a temperatura a 60 °C. Terminada a mistura, o material foi rotaevaporado a 65 °C e depois seco em uma mufla a 150 °C por 20 horas com uma rampa de 10 °C por minuto.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.3.1 Fisissorção de nitrogênio (N₂)

A técnica de fisissorção de nitrogênio é utilizada para determinar parâmetros de materiais como área específica, volume de poros e tamanho de poros. Consiste em adsorver quantidades de nitrogênio gasoso sobre o material a diferentes pressões e a -196 °C. A partir da quantidade adsorvida e dos perfis de adsorção e dessorção, pode-se determinar a área específica e a classificação dos poros presentes na estrutura.

Zeólitas são materiais tipicamente microporosos e de grande área superficial, a qual pode variar dependendo do tipo de zeólita trabalhada e do tipo de tratamento que o catalisador sofreu. Nesse trabalho foi feita a análise de área superficial dos catalisadores pelo método BET, determinando valores em m^2/g . Foi utilizado o equipamento ASAP 2020 Micromeritics, mostrado na Figura 18.



Figura 17: Asap 2020 Micromeritics

4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de DRX tem muitas utilidades, principalmente na determinação do perfil cristalográfico da estrutura do material. Cada face do material apresenta um perfil único e gera uma resposta no equipamento. Ao final da análise obtemos uma série de dados que relacionam a intensidade de resposta por cada ângulo de incidência e isso pode ser visualizado como um gráfico. Materiais como zeólitas são predominantemente cristalinos; ou seja, tem sua estrutura tridimensional organizada e, portanto, é esperado que se obtenha os mesmos perfis cristalográficos para materiais do mesmo tipo de zeólita.

A análise de DRX capta a resposta gerada na interação de Raios-X com os átomos presentes na estrutura, fenômeno conhecido como difração. Vários raios incidem em diferentes faces do sólido de forma a caracterizar toda a estrutura

cristalina, gerando um padrão de resposta para aquele tipo de estrutura. Nesse trabalho os catalisadores foram caracterizados por DRX no Laboratório de Multiusuários do Instituto de Química da UFRJ, utilizando um modelo XRD 6000 da Rigaku Ultima IV. As análises tiveram como objetivo identificar se houve alteração na estrutura cristalina após o procedimento de preparo dos catalisadores.

4.3.3 Análise Termogravimétrica (ATG)

A técnica de ATG é de extrema importância para determinar a estabilidade térmica de materiais e para determinar as perdas de massa que ocorrem quando o material é submetido a altas temperaturas. Nesse tipo de análise, um pequeno suporte de platina é utilizada para medir uma determinada quantidade de amostra com alta precisão e registrar as variações de massa que ocorrem quando esse material é submetido a um aquecimento de até 900 °C. A balança é envolta por um forno e dentro passa uma corrente de N₂ para se evitar combustão e reações indesejadas.

Zeólitas são materiais conhecidos por sua grande estabilidade térmica e as perdas de massa que ocorrem nesse tipo de processo são majoritariamente relacionadas à saída de moléculas de água que antes estavam na estrutura interagindo com as cargas positivas presentes. O objetivo dessa caracterização foi determinar a estabilidade dos catalisadores frente às altas temperaturas, verificando, ainda, os processos de perda de massa. O comportamento dos materiais foi analisado até 900 °C e os dados foram tratados de modo a obter a derivada da análise termogravimétrica. A Figura 19 mostra o equipamento TGA-50 da Shimadzu que foi utilizado nas análises.



Figura 18: TGA – 50 da Shimadzu.

4.4 TESTES CATALÍTICOS

Todos os catalisadores foram testados seguindo a mesma condição reacional, que foi estabelecida e otimizada com base em outros trabalhos realizados pelo grupo do laboratório (OZORIO, 2018). O objetivo foi avaliar o desempenho dos diferentes catalisadores sob a mesma condição de temperatura, pressão de CO₂ e base de proporção de catalisador e reagente.

A temperatura e pressão foram fixadas em 100 °C e 50 bar de CO₂ respectivamente, seguindo trabalhos anteriores. A temperatura deve ser alta o suficiente para promover uma boa atividade catalítica, porém não pode assumir valores muito altos pois isso poderia influenciar a formação de muitos subprodutos indesejados. Já a pressão deve assumir um valor suficientemente alto para garantir uma boa seletividade aos carbonatos desejados. Já o tempo de reação foi fixado em 12 horas pois determinou-se que esse era um período adequado para se obter resultados percentuais de conversão e seletividade numa zona intermediária em uma escala de 0 a 100 e assim poder comparar os resultados entre os catalisadores.

Um parâmetro importante foi a quantidade de catalisador utilizado e a quantidade de epóxido como reagente. Foram fixados 0,5 gramas de catalisador e 5 ml de óxido de estireno. Essa proporção foi usada como base para calcular a

proporção de catalisador por reagente. Dessa forma, obteve-se uma razão molar de Óxido de estireno /Iodeto de aproximadamente 126 para os catalisadores de menor concentração de haleto metálico e de aproximadamente 69 para os catalisadores de maior concentração. Isso significa que para cada íon de iodeto no sistema havia 126 e 69 moléculas de reagente presente, respectivamente, para cada concentração dos catalisadores. Esse dado é de extrema importância para determinar a reatividade do sistema e para evidenciar a vantagem de se usar um catalisador heterogêneo em detrimento de sistemas homogêneos, pois a relação de catalisador por substrato é bem menor.

O óxido de estireno foi escolhido como reagente pois é um composto fácil manuseio, já que se encontra em estado líquido em temperatura ambiente e seu produto, o carbonato de estireno, também não apresenta dificuldades em ser manuseado.

Antes da reação, os catalisadores foram tratados durante 4 horas a 200 °C para os catalisadores de zeólita Y e 150 °C para os catalisadores de zeólita Beta, de forma a eliminar toda a água presente. O material é pesado em excesso de acordo com a porcentagem de água que é perdida segundo as análises de termogravimetria.

Todas as reações foram realizadas em reator PARR® de 25 ml (Figura 20). Após a reação o material foi filtrado a vácuo e uma alíquota de 10 µl foi injetada para análise em cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM).



Figura 19: Reator PARR® 25ml.

Por fim, os catalisadores com os melhores resultados foram avaliados em testes de reuso, nas mesmas condições reacionais e proporções de catalisador e substrato, apenas variando o volume reacional de acordo com a quantidade de catalisador recuperado do teste anterior. Esses testes tinham por objetivo avaliar o desempenho dos catalisadores após ciclos consecutivos. Caso a atividade do catalisador reduzisse para um valor inferior a 60% de conversão, uma quantidade de KI equivalente a concentração inicial de haleto no catalisador seria adicionada por mistura física, de forma a recuperar a atividade.

4.5 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas é comumente usada para analisar misturas de compostos voláteis. Uma alíquota é injetada e aquecida de forma a volatilizar os componentes. Os compostos passam por uma coluna e são separados através da diferença de mobilidade e afinidade com a fase

estacionária da coluna. Posteriormente, ao entrarem no espectrômetro de massas, as moléculas são quebradas em íons e separadas por um campo eletromagnético em um quadrupolo, de forma a identificar cada espécie e o íon molecular.

O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás 7890 Agilent acoplado a um espectrômetro 5975 Network Agilent. Foi utilizada uma coluna capilar HP-5MS de fase estacionária apolar. Como gás de arraste foi usado Hélio.

A conversão e seletividade aos produtos foram calculadas com base na integração de área dos picos. Todos os picos foram integrados e atribuído uma área total. A conversão foi definida como a diferença percentual entre o total e a área integrada do reagente e a seletividade foi definida como a razão do percentual correspondente a área do produto sobre o percentual da conversão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1 Fisissorção de nitrogênio (N₂)

A determinação da área superficial dos catalisadores é de extrema importância para elucidar a atividade, pois quanto maior área de contato disponível na superfície, em tese, mais eficiente será o catalisador. Apesar das zeólitas serem materiais de alta área superficial, era esperado que após o processo de impregnação úmida ocorresse uma diminuição na área disponível, justamente por causa da alocação dos sais na superfície. Portanto, era necessário avaliar se a impregnação dos haletos metálicos comprometeria esse parâmetro.

Tabelas 6 e 7 estão listados os valores de área BET (m²/g) da análise de fisissorção de nitrogênio. No primeiro grupo de catalisadores de zeólita Y, o material precursor apresentou um valor de área superficial alto e condizente com a literatura e os materiais que foram submetidos à impregnação úmida tiveram uma redução desse parâmetro proporcional à quantidade de haleto metálico utilizado.

Tabela 6: Área superficial dos catalisadores de zeólita Y.

| Catalisadores | Área superficial BET (m²/g) |
|-----------------------------|---|
| NaY | 650 |
| KI(7,8)/NaY | 325 |
| NaI(7,8)/NaY | 392 |
| KI(15,9)/NaY | 244 |
| NaI(15,9)/NaY | 124 |
| ZnI ₂ (15,9)/NaY | 293 |

O catalisador NaI(15,9)/NaY apresentou uma redução maior da área em comparação aos outros catalisadores de mesma concentração de haleto metálico. Esse comportamento é controverso ao se considerar que pelo menor tamanho do cátion de sódio, a redução de área seria menor, assim como aconteceu nos catalisadores com concentração menor. Porém, pode-se considerar que o iodeto de sódio, por ser menor que o iodeto de potássio, tem a capacidade de difundir nos canais com menor diâmetro dentro da estrutura da zeólita e impregnar mais regiões, sendo um possível efeito observado apenas em casos com maior concentração de sal impregnado para esse tipo de zeólita.

Tabela 7: Área superficial dos catalisadores de zeólita Beta.

| Catalisadores | Área superficial BET (m²/g) |
|-----------------------------------|---|
| NH ₄ -BEA-25 | 476 |
| KI(15,9)/NH ₄ -BEA-25 | 324 |
| NaI(15,9)/NH ₄ -BEA-25 | 350 |

A zeólita Beta precursora também apresentou área superficial alta, porém levemente menor que a da zeólita Y. Após a impregnação, os catalisadores apresentaram redução desse parâmetro, porém sem comprometer a viabilidade dos materiais.

5.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

O objetivo principal da análise de DRX era determinar se houve alteração na estrutura cristalina dos catalisadores após a impregnação úmida. Manter a estrutura inalterada é de extrema importância para garantir melhor entendimento sobre a atividade dentro dos catalisadores.

Foram feitas análises da zeólita precursora e dos catalisadores derivados do processo de impregnação. A resposta cristalográfica foi comparada entre os materiais

para se determinar se houve alguma alteração no perfil. A Figura 20 mostra as análises de DRX do grupo de zeólitas Y.

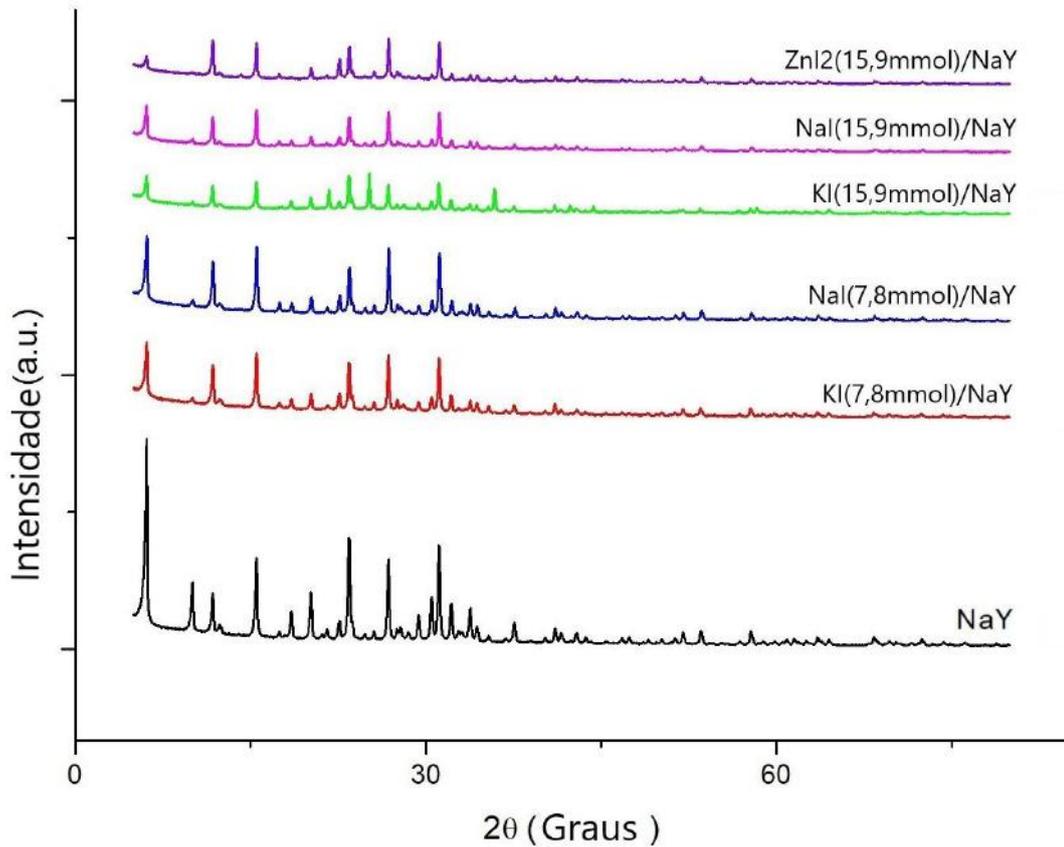


Figura 20: Análise de DRX das zeólitas Y.

Os resultados mostram que o perfil cristalográfico se manteve, ocorrendo apenas uma redução da intensidade devido à impregnação, sendo que à medida que a quantidade de material impregnado aumenta, maior é a redução da intensidade dos picos. Tal redução se deve à presença de átomos pesados, como o iodo, e não compromete a atividade dos catalisadores uma vez que a estrutura aparentemente foi mantida e não se tornou um material amorfo.

A única resposta que apresentou um resultado fora do padrão foi o catalisador KI(15,9)/NaY, o qual teve dois picos a mais além do perfil padrão da zeólita Y. A princípio esses dois picos poderiam representar alguma contaminação ou alteração na estrutura cristalina do material. Porém foi investigado a possibilidade de formação de aglomerados de iodeto de potássio no processo de impregnação. Para verificar

essa possibilidade foi realizada a análise de DRX do próprio KI. A Figura 21 mostra a análise de DRX do KI junto com o catalisador KI(15,9)/NaY e a zeólita precursora NaY.

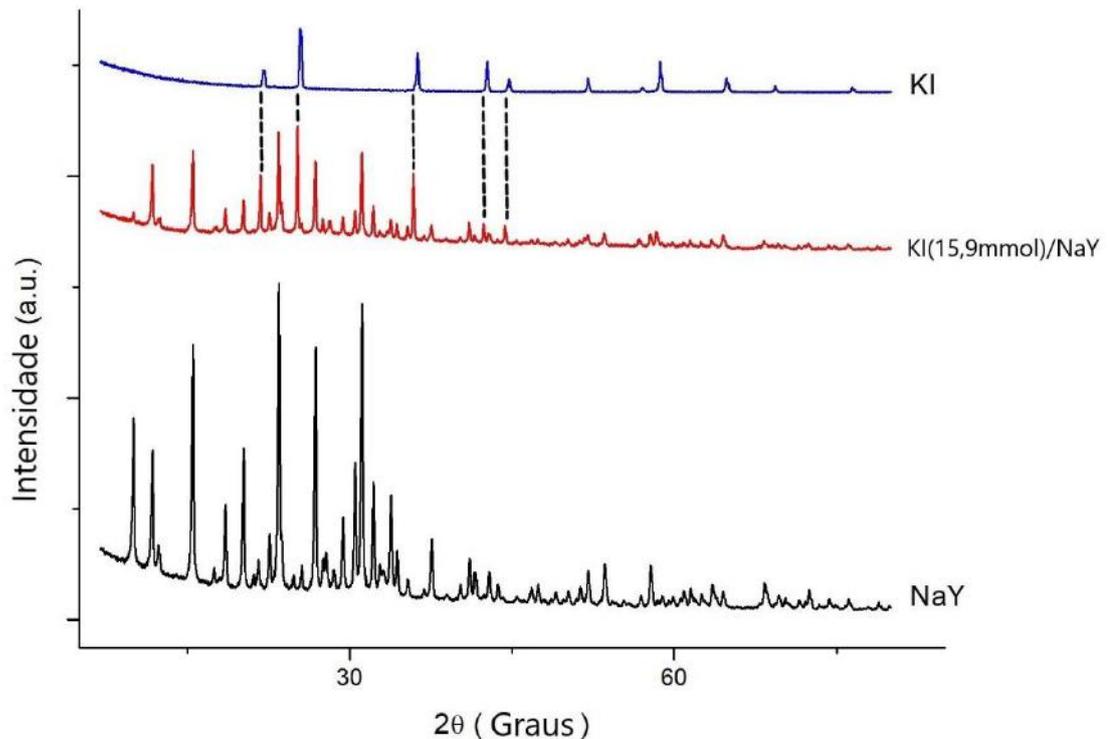


Figura 21: Elucidação do KI na estrutura do catalisador KI(15,9)/NaY.

Após análise dos resultados, verificou-se que os novos picos estavam relacionados com a presença do iodeto de potássio, provavelmente formando aglomerados externos ao poro. Tal condição não representa nenhum comprometimento na atividade proposta do catalisador, já que a estrutura se manteve presente.

Na Figura 22 estão os resultados das análises de DRX do grupo de catalisadores de zeólita beta. O padrão de resposta é diferente do grupo de zeólitas Y, pois se trata de uma estrutura diferente. Como a estrutura da zeólita beta é considerada parcialmente desordenada devido à presença do empilhamento de 3 diferentes politipos, é de se esperar que a resposta na análise de DRX será menos acentuada em comparação à zeólita Y. Após a impregnação o grupo de catalisadores beta não apresentou nenhum tipo de alteração quanto à estrutura cristalina, apenas

leve redução da intensidade devido à impregnação, consistente com a presença de átomos de iodo na estrutura porosa.

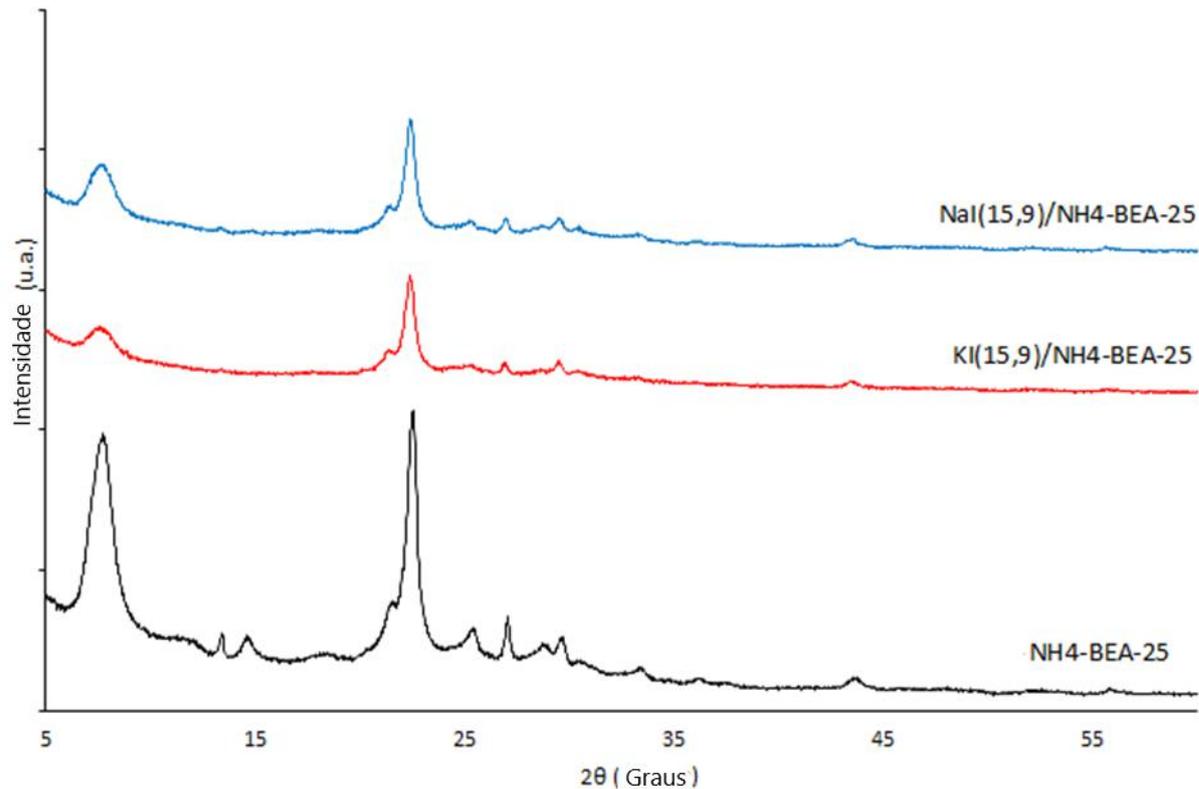


Figura 22: Análise de DRX dos catalisadores Beta.

5.1.3 Análise Termogravimétrica (ATG)

As análises termogravimétricas foram realizadas com amostras de aproximadamente 10 mg submetidas à uma rampa de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C. O equipamento fornece a curva de temperatura ao longo do tempo e curva do peso da amostra ao longo do tempo. Após a análise, foi realizado o tratamento dos dados a fim de suavizar os ruídos de leitura do equipamento e obter a derivada da perda de massa ao longo da análise. A partir da derivada dos dados é possível observar de forma mais clara o começo e o fim de um evento de perda de massa. Integrando a área do gráfico pode-se verificar a quantidade de massa perdida. Os

dados foram plotados em função da temperatura e pela integração foi definida a perda percentual em cada evento.

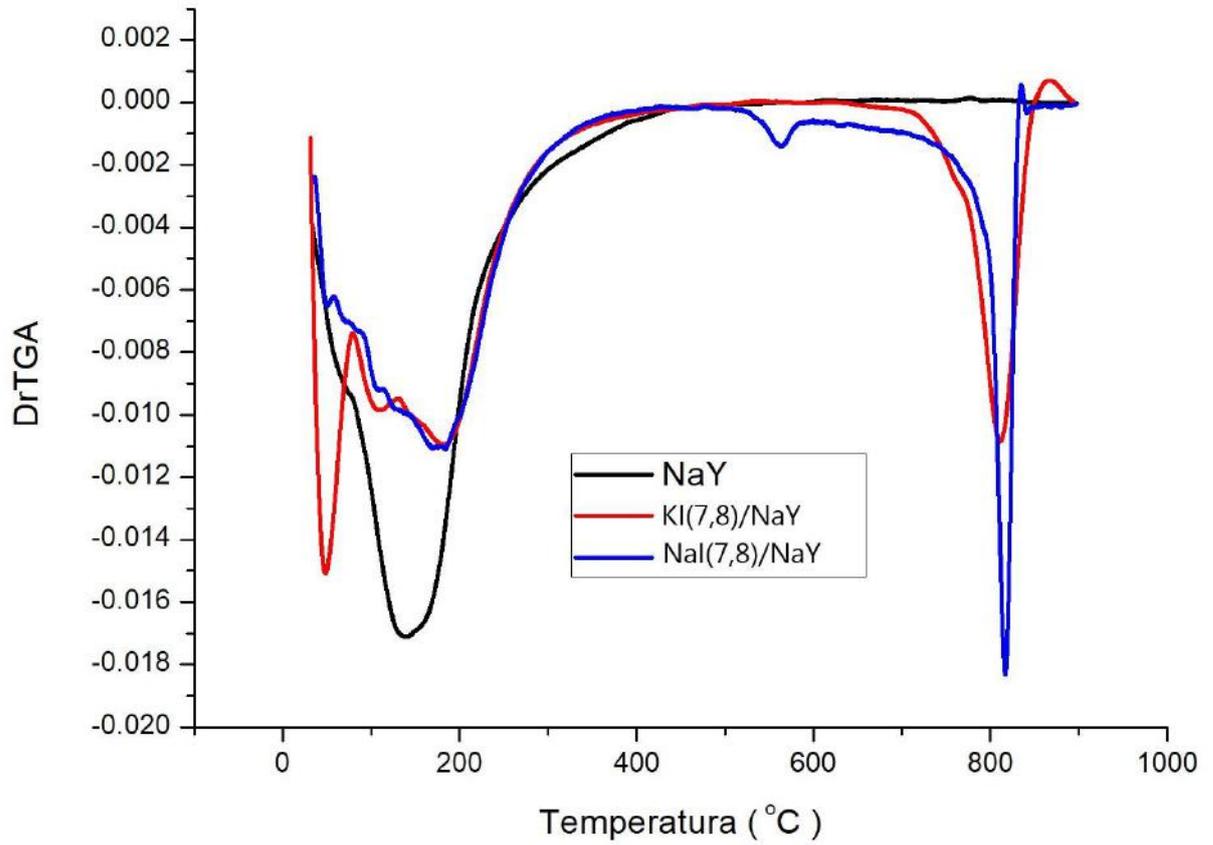


Figura 23: DWTGA versus temperatura dos catalisadores KI(7,8)/NaY e NaI(7,8)/NaY em comparação com a zeólita precursora NaY.

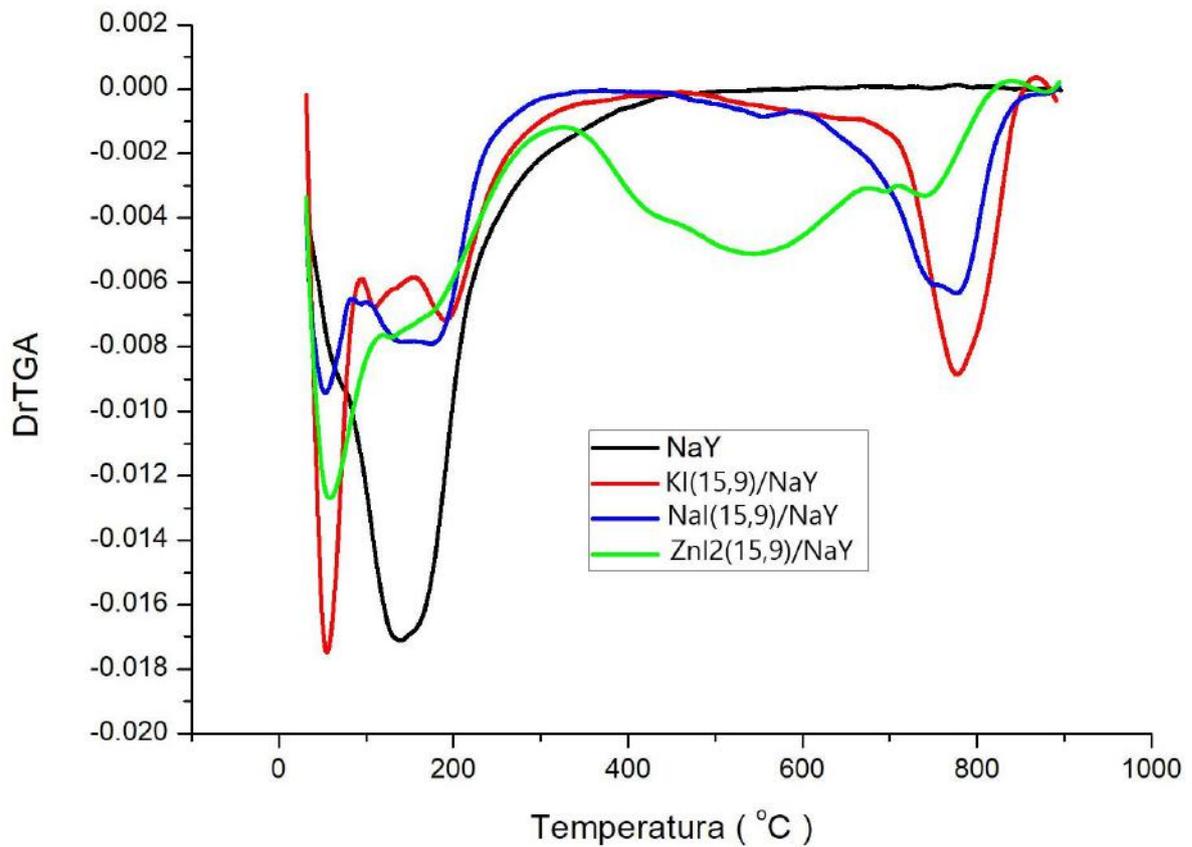


Figura 24: DrTGA versus temperatura dos catalisadores KI(15,9)/NaY, NaI(15,9)/NaY e ZnI₂(15,9)/NaY em comparação com a zeólita precursora NaY.

Tabela 8: Perdas percentuais por faixa de temperatura e total dos catalisadores de zeólita Y.

| Catalisadores | Faixas de perda de massa | | | Perda percentual total |
|-----------------------------|--------------------------|-----------------|----------|------------------------|
| | < 200 °C | 400 °C a 750 °C | 650 °C < | |
| NaY | 22% | - | - | 22% |
| KI(7,8)/NaY | 18% | - | 5% | 23% |
| NaI(7,8)/NaY | 18% | - | 5% | 23% |
| KI(15,9)/NaY | 16% | - | 8% | 24% |
| NaI(15,9)/NaY | 15% | - | 8% | 23% |
| ZnI ₂ (15,9)/NaY | 15% | 15% | - | 30% |

As Figuras 23 e 24 mostram os dados da derivada da análise de ATG plotados versus a temperatura de análise dos catalisadores de zeólita Y, juntamente com o material precursor. A Tabela 8 mostra os dados percentuais de cada evento de perda de massa. A zeólita Y pura apresenta apenas uma perda de massa inicial referente à água presente dentro de sua estrutura. Essa perda acontece até cerca de 200 °C, já que parte das moléculas de água está interagindo com a estrutura zeolítica tornando mais difícil sua remoção.

As zeólitas impregnadas apresentam, também, uma perda inicial de água na mesma faixa de temperatura. Porém, levemente menor em termos percentuais se comparado com o material precursor. À medida que mais haleto está impregnado na estrutura, menor foi a perda de água. Isso acontece pois o haleto metálico está também interagindo com a estrutura ocupando espaços que originalmente estavam ocupados por moléculas de água.

Os catalisadores apresentaram perdas de massa adicionais em comparação com a zeólita pura. Essas perdas de massa ocorreram em faixas de temperatura mais altas, acima de 650 °C para os catalisadores impregnados com iodeto de sódio e iodeto de potássio e entre 400 °C e 750 °C para o catalisador impregnado com iodeto de zinco. Essas perdas de massa possivelmente estão relacionadas com a decomposição do iodeto, sendo liberado como iodo ou HI.

Para essas análises de ATG, o mais importante a se observar é que os catalisadores não apresentaram decomposições térmicas significativas na faixa de temperatura proposta para a reação, apresentando apenas perda de água. A perda percentual total de todos os catalisadores não apresentou variações grandes. Esses pontos mostram que o processo de impregnação da zeólita Y não afetou sua estabilidade térmica.

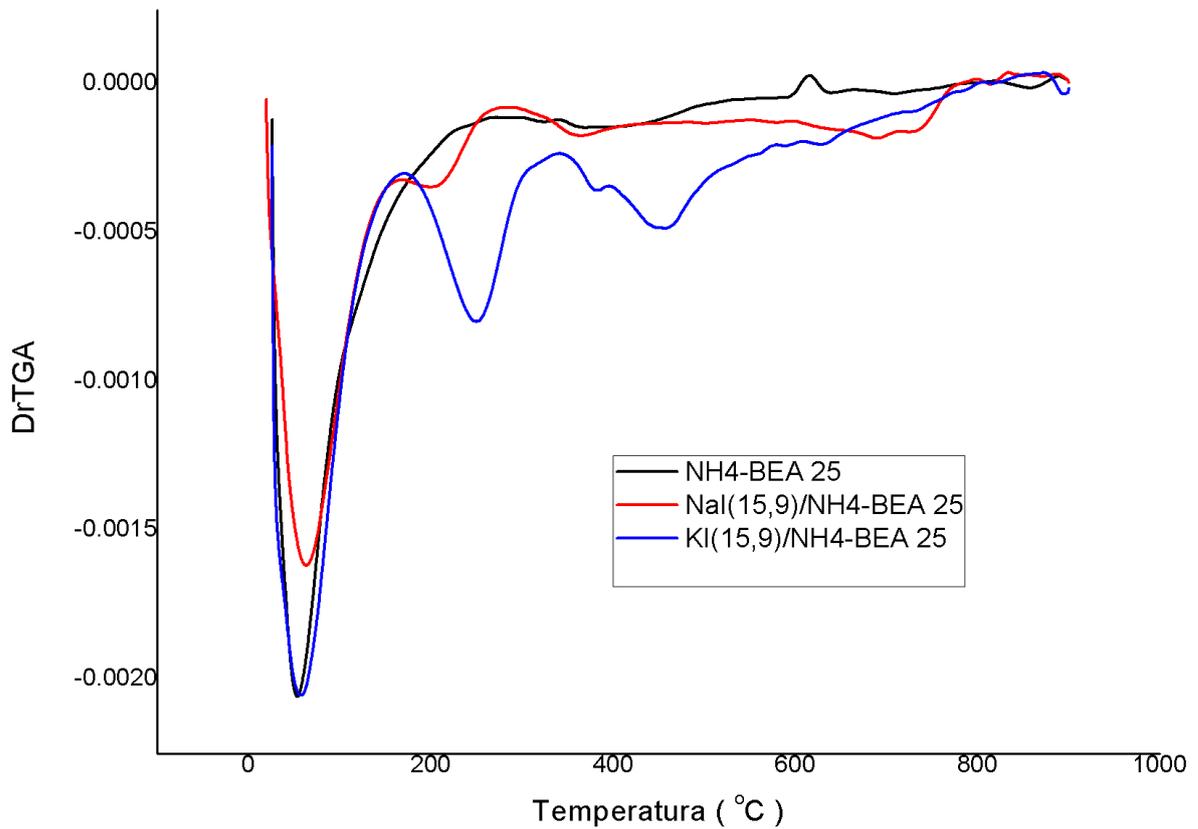


Figura 25: DrTGA versus temperatura dos catalisadores KI(15,9)/NH₄-BEA-25 e NaI(15,9)/NH₄-BEA-25 em comparação com a zeólita precursora NH₄-BEA-25.

Tabela 9: Perdas percentuais por faixa de temperatura e total dos catalisadores de zeólita Beta.

| Catalisadores | Faixas de perda de massa | | | | Perda percentual total |
|-----------------------------------|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------|
| | < 150 °C | 150 °C a 300 °C | 300 °C a 750 °C | 200 °C a 700 °C | |
| NH ₄ -BEA-25 | 12% | - | - | 4% | 16% |
| NaI(15,9)/NH ₄ -BEA-25 | 11,5% | 3% | 6% | - | 20,5% |
| KI(15,9)/NH ₄ -BEA-25 | 10% | 5% | 7% | - | 22% |

Em relação aos catalisadores de zeólita beta, as perdas de massa foram similares ao grupo de zeólita Y, com o diferencial de que nesse novo grupo ocorre uma perda intermediária devido à decomposição do cátion amônio da estrutura da

zeólita Beta. A zeólita precursora apresentou uma perda inicial de 12% em relação à saída de água até aproximadamente 150 °C e posteriormente apresentou uma perda de 4% referente à saída do grupo amoniacal em uma faixa de temperatura mais larga, começando o evento por volta de 200 °C e observando perdas até aproximadamente 700 °C.

Para os catalisadores impregnados de zeólita Beta impregnadas, esse perfil de perdas de massa não se alterou muito, apenas apresentando uma perda adicional na faixa de 150 °C a 300 °C. Nesse caso, após a saída da água, deve-se considerar a saída do grupo amoniacal, o qual a princípio foi inalterado no processo de impregnação, e a saída do iodeto em forma de iodo, totalizando dois eventos de perda de massa. Novamente, essas perdas de massa ocorrem a temperaturas mais elevadas do que a temperatura de reação proposta, o que não compromete o desempenho dos catalisadores.

5.2 TESTES CATALÍTICOS

Por fim foram realizados os testes catalíticos para se determinar a eficiência dos catalisadores elaborados na reação de formação do carbonato de estireno. Para começar os testes foi utilizada a zeólita Y pura, sem impregnação de haletos metálicos. O objetivo desse teste era determinar o comportamento da zeólita pura no meio reacional estabelecido. Após esse teste inicial, todos os catalisadores do grupo de zeólita Y foram testados, em duplicata, com resultados congruentes. Os resultados percentuais de conversão e seletividade podem ser analisados na Tabela 10 e na Figura 26.

Tabela 10: Resultados percentuais de conversão e seletividade dos testes catalíticos dos catalisadores de zeólita Y.

| Catalisador | OE/I ⁻ | Conversão (%) | Seletividade (%) | | | | | |
|-----------------------------|-------------------|---------------|------------------|----|----|----|----|------|
| | | | CE | EG | DI | ES | DP | N.I. |
| NaY | - | 56 | - | - | 88 | - | 3 | 9 |
| KI(7,8)/NaY | 126 | 9 | 59 | 17 | 12 | 12 | - | - |
| NaI(7,8)/NaY | 126 | 10 | 40 | 25 | 25 | 10 | - | - |
| KI(15,9)/NaY | 69 | 93 | 98 | 1 | - | 1 | - | - |
| NaI(15,9)/NaY | 69 | 12 | 79 | 4 | - | 17 | - | - |
| ZnI ₂ (15,9)/NaY | 69 | 23 | 30 | 8 | 51 | 8 | 3 | - |

OE/I⁻ - Razão entre óxido de estireno e iodeto; CE – Carbonato de Estireno; EG – Estireno glicol; DI – 2,5-difenil-1,4-dioxano (dímero); ES – Estireno; DP – Difenilpropanona; N.I. – Não identificados

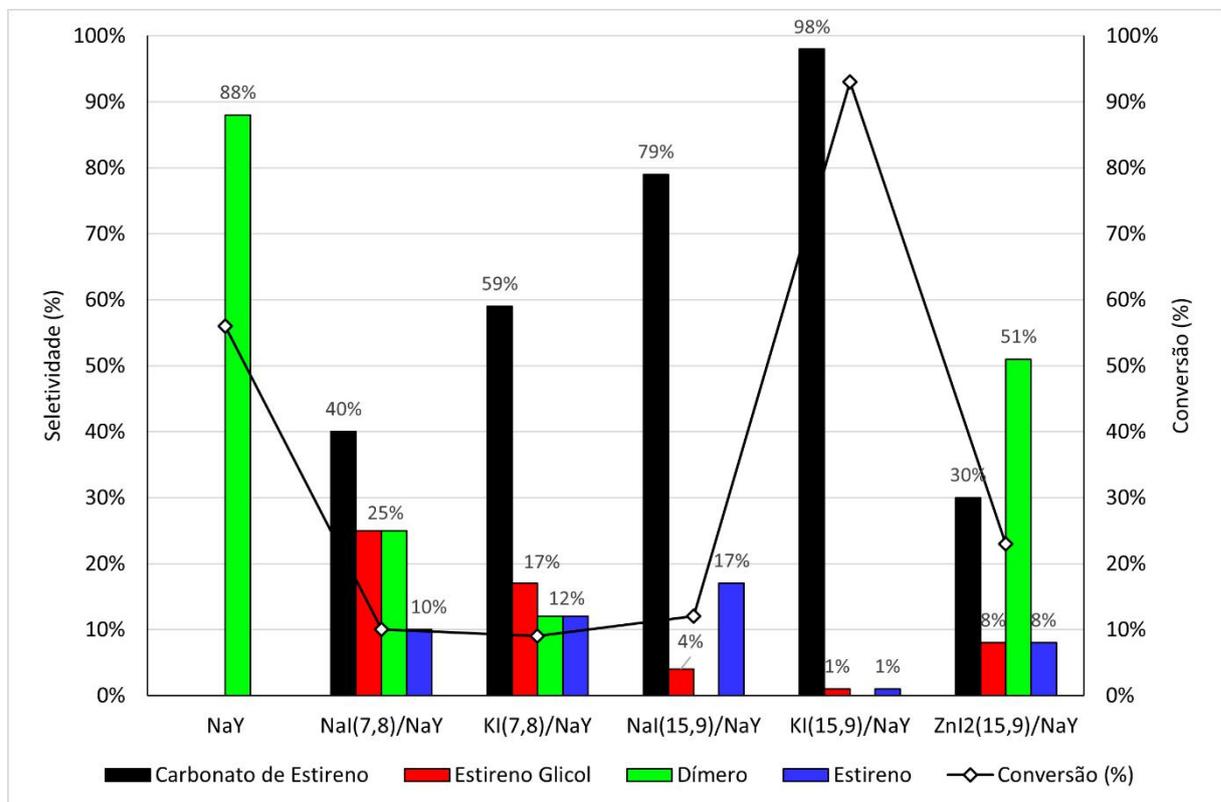


Figura 26: Resultados percentuais de conversão e seletividade dos catalisadores do grupo de zeólita Y.

O primeiro dado que aparece na tabela é a relação entre óxido de estireno e iodeto presente no meio reacional. Esses valores foram calculados de acordo com a quantidade de reagente e catalisador usados na reação. Esse dado é de extrema importância para se ter uma noção de quão reativo é o meio.

Começando pelo resultado da reação utilizando a zeólita Y pura temos uma conversão de 56% produzindo, majoritariamente, o produto 2,5-difenil-1,4-dioxano, segundo as análises do espectro de massa. Esse produto possivelmente está relacionado com a interação entre duas moléculas de óxido de estireno que dimerizam dentro da estrutura zeolítica, formando o dioxano.

Esse tipo de reação pode se caracterizar como um ataque nucleofílico de um epóxido em outra molécula de epóxido com o oxigênio protonado e posterior ciclização, formando um dímero (CABRERA et al., 1995; CHASSAING et al., 2018). Teoricamente esse tipo de reação para a molécula de OE seria termicamente impossível, pois o anel de 3 átomos do óxido está muito tensionado para que ocorra a abertura para a dimerização. Porém, dentro da estrutura da zeólita, as interações que ocorrem podem facilitar esse mecanismo e pela energia térmica fornecida na reação, o processo de dimerização talvez seja permitido nesse caso em específico. Na Figura 27 está representado um mecanismo simplificado para a formação do dímero.

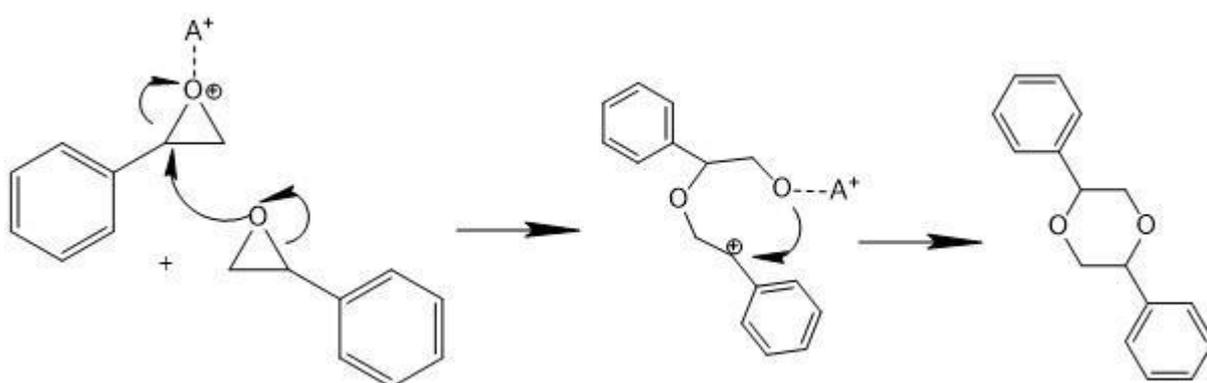


Figura 27: Mecanismo simplificado da formação do dioxano pela dimerização do óxido de estireno.

A reação utilizando a zeólita pura não forma carbonato de estireno e produz outros subprodutos de maior peso molecular além do dioxano. Porém a identificação de todos esses compostos foge do escopo do trabalho e, portanto, foram todos

contabilizados juntos, totalizando 9% de seletividade a esses produtos. Os dados evidenciam, porém, que a presença do iodeto impregnado parece ser essencial para a formação do carbonato de estireno.

Os primeiros catalisadores de zeólita Y impregnada testados foram os com concentração de 7,8mmol de iodeto por 10 gramas de zeólita. Ambos apresentaram formação de carbonato de estireno, sendo o produto com a maior formação tanto para o caso com o iodeto de sódio como o iodeto de potássio. Os dois catalisadores apresentaram formação de subprodutos, como o dioxano, estireno glicol e estireno, sendo que na reação com a zeólita impregnada com iodeto de potássio, a seletividade ao carbonato foi maior e a formação de subprodutos conseqüentemente foi menor.

O estireno glicol era um produto esperado nesse tipo de reação devido à interação com a água presente em pequena quantidade na estrutura da zeólita como no meio reacional. Na Figura 28 está representado um mecanismo simples para a formação do estireno glicol pela reação do óxido de estireno com água. O estireno também é formado como subproduto nessas reações, podendo ser proveniente da eliminação do oxigênio pela degradação da molécula de óxido de estireno.

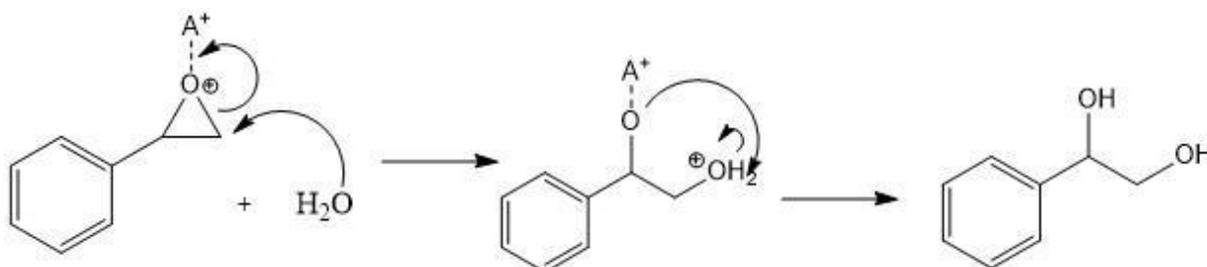


Figura 28: Mecanismo simplificado da formação do estireno glicol pela reação entre óxido de estireno e água.

Esses dois primeiros catalisadores apresentaram uma boa seletividade ao carbonato, porém com valores de conversão muito baixos. Tal fato pode se explicar devido ao grande número de reações concorrentes e a alta razão de OE/I⁻ para esse meio reacional, possibilitando a formação de subprodutos. Além disso, uma zeólita impregnada irá interagir de forma diferente com os reagentes e, portanto, não terá o mesmo potencial para transformar o óxido de estireno em dioxano.

Posteriormente foram testadas as zeólitas impregnadas com a concentração de 15,9 mmol por 10 gramas nas mesmas condições reacionais. Nos catalisadores impregnados com iodeto de potássio e iodeto de sódio a seletividade ao carbonato aumentou consideravelmente, mantendo o padrão de maior seletividade ao carbonato para o iodeto de potássio. Esse comportamento mostrou que a ação do cátion também influencia no mecanismo e na formação do carbonato, não sendo apenas dependente da concentração de iodeto no meio. Ao retornar a Figura 13, no mecanismo simplificado de formação do carbonato de estireno pela cicloadição do CO₂ ao epóxido de estireno, temos que o cátion é responsável por coordenar o oxigênio do epóxido, facilitando o ataque ao anel e posterior abertura. Como já discutido anteriormente, os cátions atuam como ácido de Lewis e sua acidez vai depender das interações eletrostáticas que ocorrem entre o haleto metálico e a estrutura da zeólita. Sendo assim, o potássio tem mais facilidade em coordenar o oxigênio do epóxido, já que sua interação com o iodeto é mais fraca do que o sódio e dessa forma o cátion está mais livre para interagir com o reagente.

Além da influência do cátion, podemos notar que o aumento da concentração de iodeto no meio levou à uma maior seletividade ao carbonato, se tornando a principal reação a ocorrer no processo. Nos dois primeiros catalisadores do grupo de concentração 15,9 mmol por 10 gramas, obteve-se 79% e 98% de seletividade ao produto desejado, formando pouquíssimos subprodutos. Esse dado é de extrema importância para a validação do esquema reacional proposto, indicando que o iodeto tem um papel fundamental na abertura do anel do epóxido para a posterior adição do dióxido de carbono.

Era esperado que a conversão também aumentasse nos dois catalisadores impregnados com iodeto de sódio e potássio. Porém, isso só aconteceu no caso do catalisador KI(15,9)/NaY, o qual apresentou uma conversão de 93%. Em contrapartida, o catalisador NaI(15,9)/NaY apresentou apenas 12% de conversão. Esse resultado possivelmente está relacionado ao baixo desempenho desse catalisador no teste de área superficial, apresentando um valor de 124 m²/g enquanto a zeólita precursora apresentou 650 m²/g de área BET. Algum erro experimental durante o processo de impregnação desse catalisador pode ter causado um impedimento estérico na estrutura da zeólita, comprometendo o bom funcionamento do catalisador na reação.

Além desses dois últimos catalisadores analisados, foi testada a zeólita impregnada com iodeto de zinco. O objetivo desse catalisador era avaliar o comportamento de um cátion divalente, já que o processo de impregnação foi realizado visando obter a mesma concentração de iodeto. Após os testes, observou-se que esse catalisador apresentou a pior seletividade ao carbonato em comparação com todo o grupo de zeólitas Y impregnadas. Apesar de ter obtido uma conversão de 23%, a ação do cátion divalente não favoreceu a formação do carbonato de estireno e influenciou mais na produção do dioxano e outros subprodutos.

Em comparação com trabalhos anteriores (BARBOSA, 2019; OZORIO, 2018; OZORIO et al., 2021), todos esses resultados do grupo da zeólita Y evidenciaram que o método de impregnação úmida foi tão eficiente quanto o método de troca iônica em relação a eficiência dos catalisadores na reação. Logo, é possível obter bons catalisadores utilizando um método de preparação mais simples e menos dispendioso.

Após os resultados do grupo de zeólita Y, decidiu-se por selecionar os dois melhores haletos metálicos e a melhor concentração de sal impregnado na zeólita, para prosseguir com os testes em outra estrutura zeolítica, agora a zeólita Beta. Com tamanhos de poros e canais, composição e estrutura tridimensional diferente, a interação da zeólita com os reagentes tende a mudar e por esse motivo a zeólita Beta foi escolhida para se avaliar uma possível melhora na conversão e seletividade ao carbonato de estireno. Na Tabela 11 e na Figura 29 é possível analisar os dados percentuais de conversão e seletividade dos catalisadores de zeólita Beta.

Tabela 11: Resultados percentuais de conversão e seletividade dos testes catalíticos dos catalisadores de zeólita Beta.

| Catalisador | OE/I ⁻ | Conversão (%) | Seletividade (%) | | |
|-----------------------------------|-------------------|---------------|------------------|----|----|
| | | | CE | EG | DI |
| NH ₄ -BEA-25 | - | 0 | - | - | - |
| NaI(15,9)/NH ₄ -BEA-25 | 69 | 56 | 53 | 9 | 37 |
| KI(15,9)/NH ₄ -BEA-25 | 69 | 97 | 99 | 1 | 0 |

OE/I⁻ - Razão entre óxido de estireno e iodeto; CE – Carbonato de Estireno; EG – Estireno glicol; DI – 2,5-difenil-1,4-dioxano (dímero)

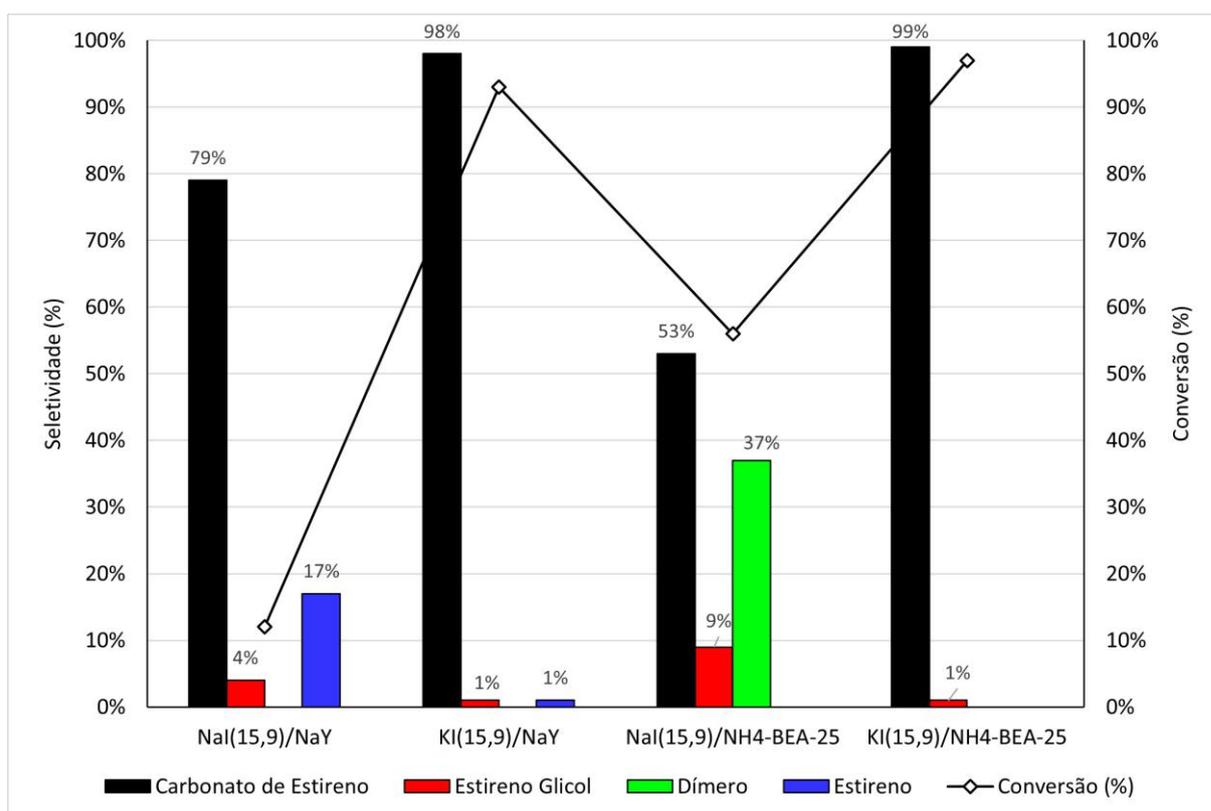


Figura 29: Resultados percentuais de conversão e seletividade dos catalisadores do grupo de zeólita Beta em comparação com os melhores catalisadores o grupo de zeólita Y.

Ao começar pelo teste de reação utilizando a zeólita Beta pura, obteve-se que essa zeólita reage violentamente quando entra em contato com o óxido de estireno,

impossibilitando a conclusão do procedimento reacional. Essa característica foi notada durante o procedimento de preparo da reação. Ao retirar o catalisador do pré-tratamento térmico e colocar dentro do reator junto com o óxido de estireno, os dois componentes se degradavam espontaneamente, liberando um gás esbranquiçado. Após esse processo de degradação, o material sólido recuperado era bem menor em quantidade em relação a quantidade de catalisador inicial. Vários testes foram realizados para se eliminar a possibilidade de algum dos componentes estar com temperatura elevada ou do reator estar contaminado e, por fim, constatou-se que a zeólita pura não era adequada para a reação proposta. Por isso, nos dados ela é apresentada com conversão de 0%.

Esse resultado preliminar do grupo Beta não foi satisfatório, porém os testes foram prosseguidos. Os catalisadores impregnados, ao contrário, geraram resultados bons. Em termos de conversão, obteve-se valores percentuais maiores que o grupo de zeólita Y. Já em termos de seletividade, o catalisador de zeólita Beta impregnado com iodeto de potássio apresentou uma leve melhora em relação ao seu semelhante de zeólita Y, alcançando 99% de seletividade ao carbonato de estireno, restando apenas 1% de seletividade ao estireno glicol.

Já o catalisador de zeólita Beta impregnado com iodeto de sódio, apesar de ter apresentado uma boa melhora na conversão, obteve um resultado de seletividade pior, contrariando a expectativa de que uma estrutura zeolítica com um valor de razão silício alumínio mais elevada geraria seletividades menos voltadas a formação de produtos provenientes da interação com água. Já que com um SAR mais elevado temos materiais mais hidrofóbicos, era esperado que a seletividade ao estireno glicol diminuísse, porém o resultado gerado indica que o tipo de haleto metálico tem um papel muito mais relevante. Provavelmente a seletividade dependa mais da forma como o haleto metálico interage com a água dentro da estrutura da zeólita, visto que na zeólita Y impregnada com NaI, um material que pela teoria do SAR é menos hidrofóbico, gerou uma seletividade menor ao estireno glicol do que o catalisador NaI(15,9)/NH₄-BEA-25.

Além dos dados retirados sobre as seletividades dos catalisadores, outra discussão importante a se fazer é em relação à utilização da catálise heterogênea nesse processo. Para ser feita a comparação foi realizado o mesmo procedimento reacional utilizando apenas iodeto de potássio de forma homogênea em quantidades

equivalentes a um catalisador de concentração de 15,9mmol para 10 gramas; ou seja, foi calculado quanto de KI estava presente em 0,5 grama de catalisador, massa referente a quantidade usada nos testes reacionais. Após a reação obteve-se uma conversão de 40% e seletividade de 100% ao carbonato de estireno.

Isso significa que, para uma mesma razão molar de epóxido/iodeto na reação e mesma condição reacional, o procedimento utilizando catalisadores heterogêneos foi capaz de obter 97% de conversão com praticamente a mesma seletividade do processo homogêneo que converteu apenas 40%. Essa constatação demonstra que a zeólita tem papel fundamental na estabilização do haleto metálico dentro da cavidade, agindo como um solvente, facilitando a ação dos íons ao coordenar a molécula do epóxido e ao realizar o ataque nucleofílico. A estrutura tridimensional do catalisador também influencia no mecanismo da reação. Entretanto, a principal vantagem do uso das zeólitas está na etapa de diminuir a barreira energética do ataque do haleto ao abrir o anel do epóxido e, dessa forma, melhorando muito a conversão da reação.

Porém, o uso de sistemas heterogêneos também levanta questões sobre sua viabilidade. Um fator crucial é a possibilidade de reutilizar os catalisadores em ciclos consecutivos e manter os valores de conversão e de seletividade. É sabido que um grande problema de catalisadores heterogêneos é a lixiviação do composto responsável pela catálise e a perda de atividade, necessitando uma regeneração. Portanto, foram realizados testes de reuso nos melhores catalisadores de cada grupo de zeólitas, no caso a zeólita Y impregnada com iodeto de potássio e a zeólita Beta impregnada com o mesmo.

Os testes de reuso foram padronizados para 3 ciclos, onde uma quantidade inicial de catalisador foi utilizada no primeiro ciclo com uma proporção de reagente respeitando a razão de OE/I⁻ estabelecida inicialmente, e nos ciclos seguintes foi utilizado a quantidade de catalisador recuperado do ciclo anterior e uma proporção de óxido de estireno respeitando novamente a razão de substrato e iodeto. Foi definido também que se o ciclo obtivesse uma seletividade ao carbonato de estireno abaixo de 60%, o catalisador em questão passaria por um tratamento de compensação mássica.

O método de tratamento dos catalisadores também foi estabelecido, porém antes dos testes era preciso validá-lo. O tratamento desse tipo de catalisador pode ocorrer de forma muito simples ao adicionar mais haleto metálico. O que vai diferenciar

o tratamento será a maneira em que esse sal será repostado. Diversas maneiras são possíveis, como realizar uma nova impregnação parcial, adicionar o haleto direto ao meio reacional de reuso ou realizar mistura física do catalisador usado com uma quantidade de sal. As zeólitas são famosas por atuarem como solventes sólidos, portanto uma mistura física entre catalisador usado e uma quantidade de haleto metálico funcionaria como uma reposição simplificada, sem necessidade de solventes.

Para avaliar se esse procedimento geraria bons resultados foi realizado um experimento antes dos testes de reuso. Foi separada uma quantidade de zeólita pura Y e uma pequena quantidade de iodeto de potássio, as duas massas totalizando juntas 0,5 gramas e medidas de acordo com a proporção de haleto metálico que haveria na mesma quantidade de 0,5 grama do catalisador KI(15,9)/NaY. A mistura física dessas duas quantidades foi realizada em um becker e o material foi testado em uma reação, seguindo as mesmas condições reacionais. Para esse teste foi obtido 82% de conversão do óxido de estireno, formando carbonato de estireno com 24,5% de seletividade e o restante de subprodutos similares ao teste com a zeólita pura Y.

A princípio, esse resultado de seletividade ao carbonato não foi muito satisfatório, porém evidencia a importância de realizar o procedimento de impregnação das zeólitas para gerar bons resultados. Além disso, avaliou-se que mesmo somente com a mistura física, havia uma introdução do haleto à zeólita, já que a mistura foi capaz de gerar resultados de seletividade melhores do que o teste com a zeólita pura. Nesse sentido, é possível usar o método de mistura física como uma forma simples de tratamento dos catalisadores no teste de reuso. O mesmo teste de tratamento foi realizado com a zeólita beta, seguindo os mesmos procedimentos. Porém, ao realizar a reação, obteve-se o mesmo problema da reação com a zeólita beta pura, o material entrou em um processo de degradação. Mesmo assim, o método de mistura física foi utilizado também no teste de reuso da zeólita Beta.

O primeiro grupo a ser testado no experimento de reuso foi o catalisador de zeólita Y. Os dados percentuais podem ser analisados na Tabela 12 e na Figura 30. Posteriormente o catalisador da zeólita Beta também foi testado e os dados percentuais podem ser consultados na Tabela 13 e na Figura 31.

Tabela 12: Resultados percentuais de conversão e seletividade dos testes catalíticos de reúso do catalisador KI(15,9)/NaY.

| Ciclo | OE/I ⁻ | Conversão (%) | Seletividade (%) | | |
|-------------------|-------------------|---------------|------------------|----|----|
| | | | CE | EG | DI |
| KI(15,9)/NaY (1ª) | 69 | 90 | 88 | 3 | 9 |
| KI(15,9)/NaY (2ª) | 69 | 72 | 85 | 3 | 12 |
| KI(15,9)/NaY (3ª) | 69 | 32 | 19 | 21 | 60 |

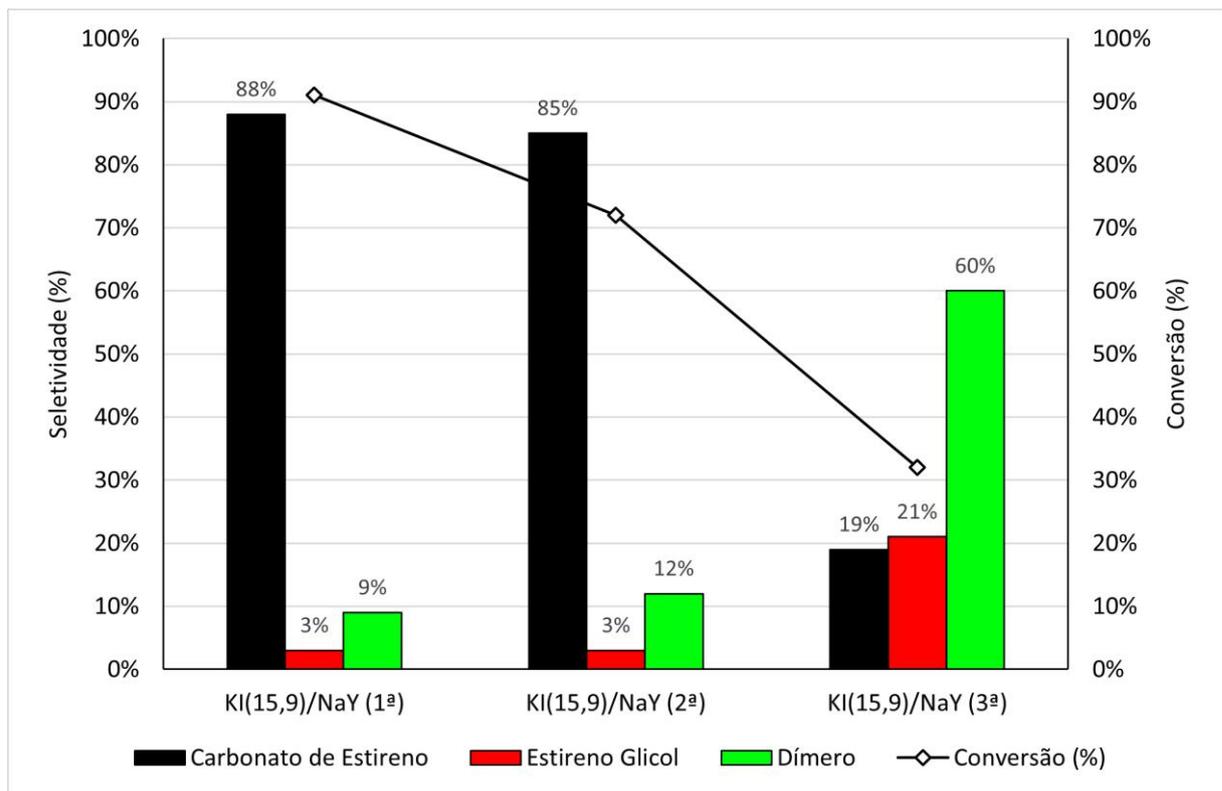


Figura 30: Resultados percentuais de conversão e seletividade no teste de reúso do catalisador KI(15,9)/NaY.

Tabela 13: Resultados percentuais de conversão e seletividade dos testes catalíticos de reúso do catalisador KI(15,9)/NH₄-BEA-25.

| Ciclo | OE/I ⁻ | Conversão (%) | Seletividade (%) | | |
|--|-------------------|---------------|------------------|----|----|
| | | | CE | EG | DI |
| KI(15,9)/NH ₄ -BEA-25 (1 ^a) | 69 | 97 | 96 | 2 | 2 |
| KI(15,9)/NH ₄ -BEA-25 (2 ^a) | 69 | 10 | 45 | 26 | 29 |
| KI(15,9)/NH ₄ -BEA-25 (3 ^a) | 69 | 97 | 98 | 2 | - |

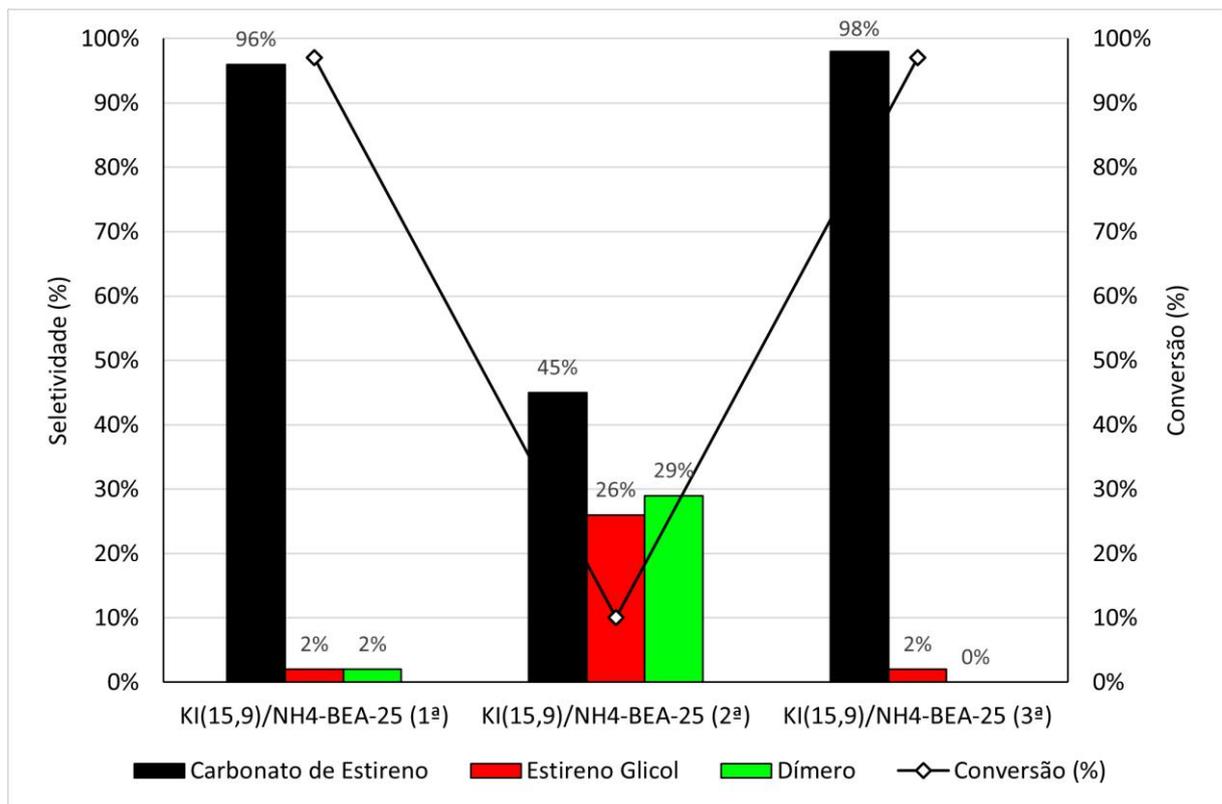


Figura 31: Resultados percentuais de conversão e seletividade no teste de reúso do catalisador KI(15,9)/NH₄-BEA-25.

Os testes de reúso mostraram que o catalisador de zeólita Y é muito mais eficiente para ser reutilizado do que o catalisador de zeólita Beta. O catalisador KI(15,9)/NaY apresentou uma perda de 18% de conversão em comparação ao

primeiro ciclo e o segundo ciclo, mantendo o perfil de seletividade praticamente constante. A partir do terceiro ciclo a conversão e a seletividade não apresentaram resultados satisfatórios, indicando que seria necessário um processo de tratamento por compensação mássica no catalisador de zeólita Y antes do terceiro ciclo. Pelos resultados apresentados, a partir do terceiro ciclo a zeólita apresenta um processo de lixiviação parcial ou quase total, gerando resultados de seletividade piores do que catalisador KI(7,8)/NaY e uma conversão maior devido a grande ocorrência das reações paralelas, principalmente da formação do dímero.

Já o catalisador de zeólita Beta apresentou uma grande perda de atividade ao realizar o segundo ciclo. Isso demonstrou que a zeólita Beta talvez esteja mais suscetível a um processo de lixiviação, já que a conversão caiu de 97% para 10% e a seletividade ao carbonato de estireno também decresceu de 96% para 45%. A seletividade ao carbonato de estireno ainda permaneceu predominante apesar da queda de atividade, o que leva a crer que ocorreu lixiviação parcial do haleto presente, deixando o meio com uma concentração baixa de sal e as reações paralelas comprometeram o bom desempenho do catalisador em termos de conversão.

Como havia sido definido anteriormente, caso o ciclo atingisse uma seletividade abaixo de 60%, seria realizado o processo de tratamento por mistura física. Após realizado o procedimento, o catalisador tratado de zeólita Beta foi testado no terceiro ciclo e apresentou resultados praticamente idênticos ao primeiro ciclo, mostrando que o processo de tratamento foi muito eficiente. Apesar do procedimento de compensação mássica não tenha sido realizado no catalisador de zeólita Y, para se manter a conversão e seletividade constante, seria recomendado que o processo de mistura física fosse realizado sempre após o segundo ciclo. Dessa forma, é possível projetar de forma viável o uso do catalisador de zeólita Y em processos industriais com baterias de dois reatores acompanhados de uma unidade de tratamento de catalisadores. Já o catalisador de zeólita Beta foi capaz de manter o bom resultado por apenas 1 ciclo, o que compromete a viabilidade para um processo industrial em larga escala.

6 CONCLUSÃO

Através do estudo da formação do carbonato de estireno pela cicloadição de CO₂ ao epóxido de estireno, foi possível avaliar o uso de catalisadores heterogêneos compostos por zeólitas impregnadas com haletos metálicos. Dentre os sais testados, o iodeto de potássio foi o composto que apresentou melhor seletividade ao carbonato, sendo sua melhor concentração a de 15,9mmol por 10 gramas de zeólita. Os outros sais testados também apresentaram boa atividade na formação do carbonato de estireno, porém foram comprometidos por reações paralelas que ocorreram durante o processo, formando compostos como o estireno glicol e o 2,5-difenil-1,4-dioxano.

Em comparação com trabalhos anteriores, o método de impregnação úmida foi tão eficaz quanto o método de troca iônica para o preparo dos catalisadores, resultando em materiais com excelente atividade e seletividade ao carbonato de estireno. Dessa forma, é possível preparar catalisadores desse tipo de maneira mais simples.

Na comparação entre os tipos de zeólitas testadas, tanto a zeólita Y como a zeólita Beta apresentaram bons resultados de seletividade e conversão. As duas estruturas diferem em composição e formato da estrutura tridimensional, sendo que o maior valor de SAR na zeólita Beta indicava que haveria menor formação de subprodutos como o estireno glicol, porém os experimentos mostraram que na verdade a formação dos subprodutos foi até maior como no caso do catalisador NaI(15,9)/NH₄-BEA-25, indicando que esse fator esteja mais condicionado a forma que o haleto metálico interage com a estrutura da zeólita.

Em relação às vantagens do uso de catálise heterogênea, o mesmo experimento foi realizado utilizando catálise homogênea utilizando a mesma relação de reagente e catalisador e em ambos os casos se obteve seletividades muito próximas a 100%, sendo que no cenário heterogêneo obteve-se 97% de conversão enquanto o método homogêneo obteve-se apenas 40%. A zeólita apresentou papel fundamental ao estabilizar o haleto metálico dentro da cavidade, permitindo que o cátion metálico e o iodeto estivessem mais propícios a interagirem com a molécula de epóxido e realizar a abertura do anel. Com isso é possível concluir que o uso de catalisadores heterogêneos permite obter conversões altíssimas utilizando bem

menos catalisador por reagente em comparação com os processos homogêneos já estabelecidos. Isso permite uma melhoria para os processos, permitindo produzir mais e economizando matéria.

Nos testes de reúso, os melhores catalisadores de cada tipo de zeólita foram testados e o que apresentou comportamento mais viável foi o catalisador KI(15,9)/NaY, o qual manteve sua seletividade após 2 ciclos consecutivos e apresentou apenas uma leve queda de conversão. Nesse cenário seria possível operar em um processo com baterias de dois reatores acoplados com unidades de tratamento dos catalisadores em seguida. O tratamento para reutilização desses catalisadores pode ser efetuado por um simples processo de mistura física, onde o catalisador desgastado é misturado fisicamente com uma nova quantidade de haleto que se pretende repor. O catalisador KI(15,9)/NH₄-BEA-25 não conseguiu manter os resultados de conversão e seletividade no segundo ciclo, não sendo um bom candidato para aplicação em um processo industrial.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

- ✓ Realizar testes de FRX para determinar a concentração exata de haleto metálico presente nas zeólitas após o processo de impregnação, de forma a identificar possíveis falhas e pensar em melhorias para o preparo dos catalisadores.
- ✓ Avaliar o uso de outros materiais de alta área superficial como suporte para catalisadores heterogêneos.
- ✓ Realizar testes reacionais utilizando outros epóxidos como os óxidos de etileno e óxido de propileno para formação de carbonato de etileno e carbonato de propileno.
- ✓ Realizar testes de ICP para determinar a quantidade haleto lixiviado nos testes de reuso a fim de determinar melhor a quantidade de sal necessária para o tratamento dos catalisadores.
- ✓ Avaliar possíveis rotas que utilizem dióxido de carbono para produção dos epóxidos, a fim de maximizar a captura e uso de carbono para produção dos carbonatos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALPER, E., & ORHAN, O. Y. **CO₂ utilization: Developments in conversion processes.** *Petroleum*, v. 3(1), p. 109–126, 2017.

ARESTA, M. **Carbon Dioxide: Utilization Options to Reduce its Accumulation in the Atmosphere.** *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, p. 1–13, 2010.

ARSHADI, S., VESSALLY, E., HOSSEINIAN, A., SOLEIMANI-AMIRI, S., & EDJLALI, L. **Three-component coupling of CO₂, propargyl alcohols, and amines: An environmentally benign access to cyclic and acyclic carbamates (A Review).** *Journal of CO₂ Utilization*, v. 21(July), p. 108–118, 2017.

BAGHERIAN, M. A., & MEHRANZAMIR, K. **A comprehensive review on renewable energy integration for combined heat and power production.** *Energy Conversion and Management*, v. 224, p. 113454, 2020.

BARBOSA, P. A. S. **Utilização de catalisador zeolítico para produção de carbonatos orgânicos cíclicos a partir de dióxido de carbono**, 2019. Dissertação de mestrado pela Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BELLUSSI, G., PAZZUCONI, G., PEREGO, C., GIROTTI, G., & TERZONI, G. **Liquid-phase alkylation of benzene with light olefins catalyzed by β zeolites.** *Journal of Catalysis*, 1995.

BRAGA, A. A. C., & MORGON, N. H. **Descrições estruturais cristalinas de zeólitos.** *Quimica Nova*, 30(1), 178–188, 2007.

BROACH, R.W., JAN, D.-Y., LESCH, D.A., KULPRATHIPANIA, S., ROLAND, E. and KLEINSCHMIT, P. **Zeolites.** In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Ed.), 2012.

BUSCA, G. **Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 254, p. 3–16, 2017.

BUYSCH, H.-J. **Carbonic Esters.** In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.

CABRERA, A., PEÓN, J., VELASCO, L., MIRANDA, R., SALMÓN, A., SALMÓN, M. **Clay-mediated cyclooligomerization of olefin oxides: a one-pot route to crown ethers.** *Journal of Molecular Catalysts A: Chemical*, v. 104, p. L5-L7, 1995.

CIPRIANI, G., PERROTTI, E., **A process for the carboxylation of glycols.** Snam Progetti S.p.A., UK1382313, 1972.

CHASSAING, S., BÉNÉTEAU, V., & Pale, P. **Green catalysts based on zeolites for heterocycle synthesis.** *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 10, p. 35–39, 2018.

CLEMENTS, J. H. **Reactive applications of cyclic alkylene carbonates.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 42(4), p. 663–674, 2003.

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

CROSBY, G. W., FOREST, R., MILLIKAN, A. F. **Preparation of cyclic alkylene carbonates in the presence of organic phosphonium compounds.** Crystal Lake, Ill., assignors to The Pure Oil Company, Chicago, Ill., a corporation of Ohio. US2994705, 1961.

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

DA SILVA, R. J., PIMENTEL, A. F., MONTEIRO, R. S., & MOTA, C. J. A. **Synthesis of methanol and dimethyl ether from the CO2 hydrogenation over Cu-ZnO supported on Al₂O₃ and Nb₂O₅.** *Journal of CO2 Utilization*, v. 15, p. 83–88, 2016.

DAMLE, S.B. **Carbonic and Carbonochloridic Esters.** In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000.

DOYA, M., KIMIZUKA, K., KANBARA, Y. **Process for the production of dialkyl carbonate.** Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., US005489702A, 1996.

DUNNE, J. A., JACKSON, S. C., & HARTE, J. **Greenhouse Effect.** *Encyclopedia of Biodiversity: Second Edition*, v. 4, p. 18–32, 2013.

DURANLEAU, R. G., NIEH, E. C. Y., KNIFTON, J. F. **Process for production of ethylene glycol and dimethyl carbonate.** Texaco Inc., US4691041, 1987.

DYER, A. **Zeolites.** *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, p. 9859-9863, 2001.

ENDO, T., KAKIMOTO, K., OCHIAI, B., & NAGAI, D. **Synthesis and Chemical Recycling of a Polycarbonate Obtained by Anionic Ring-Opening Polymerization of a Bifunctional Cyclic Carbonate**, p. 8177–8182, 2005.

GATTA, D. G., LOTTI, P. **Chapter 1 - Systematics, crystal structures, and occurrences of zeolites**, In **Micro and Nano Technologies, Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials**, Elsevier, p. 1-25, 2019

GIBBINS, J., & CHALMERS, H. **Carbon capture and storage**. *Energy Policy*, v. 36(12), p. 4317–4322, 2008.

GISTEMP Team, **2020: GISS Surface Temperature Analysis (GISTEMP), version 4**. NASA Goddard Institute for Space Studies. Disponível em data.giss.nasa.gov/gistemp/. Acessado em novembro de 2020.

HARVEY, R. J., SACHS, H. M. **Processo aperfeiçoado para preparar carbonato de alquileno**. The Halcon SD Group; Inc., BR8206977A, 1982.

HEITZ, W., BALL, P. **Process for the preparation of carbonic acid esters**. Bayer Aktiengesellschaft, US4327035, 1982.

HIGGINS, J. B., LAPIERRE, R. B., SCHLENKER, J. L., ROHRMAN, A. C., WOOD, J. D., KERR, G. T., ROHRBAUGH, W. J. **The framework topology of zeolite beta**. Butterworth Publishers, *Zeolites*, v. 8, p. 446-452, 1988.

HORI, Y., GONDA, Y., & TAKAHASHI, Y. **Ring-Opening Copolymerization of (R)- β -Butyrolactone with Cyclic Carbonates: New Biodegradable Poly(ester carbonate)s**. *Macromolecules*, v. 29, p. 804–806, 1996.

HOSSEINIAN, A., AHMADI, S., MOHAMMADI, R., MONFARED, A., & RAHMANI, Z. **Three-component reaction of amines, epoxides, and carbon dioxide: A straightforward route to organic carbamates**. *Journal of CO2 Utilization*, v. 27(June), p. 381–389, 2018.

HWANG, K-Y., CHEN, Y. Z., CHU, C. C., LIAO, H. T. **Process for preparing carbonate compounds**. Chang Chun Plastics Co. Ltd., US005591883A, 1997

IEA, **World CO2 emissions from fuel combustion by fuel, 1971-2018**, IEA, Paris. Disponível em <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/world-co2-emissions-from-fuel-combustion-by-fuel-1971-2018>. Acessado em novembro de 2020.

IMISIDES, M. D., JOHN, R., RILEY, P. J., & WALLACE, G. G. **The use of electropolymerization to produce new sensing surfaces: A review emphasizing electrode position of heteroaromatic compounds.** *Electroanalysis*, v. 3(9), p. 879–889, 1991.

IPCC, **Intergovernmental Panel on Climate Change.** Disponível em <https://www.ipcc.ch/>. Acessado em novembro de 2020.

IRENA, **Global Renewables Outlook: Energy transformation 2050** (Edition: 2020), International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2020. Disponível em: <https://www.irena.org/>. Acessado em novembro de 2020.

IRENA, **Renewable Capacity Statistics 2020**, The International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2020. Disponível em: <https://www.irena.org/>. Acessado em novembro de 2020.

IRENA, **Renewable Energy Statistics 2020**, The International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2020. Disponível em: <https://www.irena.org/>. Acessado em novembro de 2020.

IZA, **International Zeolite Association.** Disponível em <http://www.iza-online.org/>. Acessado em novembro de 2020.

KAMIMURA, Y., CHAIKITTISILP, W., ITABASHI, K., SHIMOJIMA, A., & OKUBO, T. **Critical factors in the seed-assisted synthesis of zeolite beta and “green beta” from OSDA-free Na⁺-aluminosilicate gels.** *Chemistry - An Asian Journal*, v. 5(10), p. 2182–2191, 2010.

KE, J., LI, X., JIANG, S., WANG, J., KANG, M., & LI, Q. **Critical transition of epoxy resin from brittleness to toughness by incorporating CO₂-sourced cyclic carbonate.** *Journal of CO₂ Utilization*, v. 26(December 2017), p. 302–313, 2018.

KNIFFON, J. **Process for Cogeneration of Ethylene Glycol and Dimethyl Carbonate.** U.S. Patent 5,214,182, 1993.

KREYE, O., OVER, L. C., NITSCHKE, T., LANGE, R. Z., & MEIER, M. A. R. **Organic carbonates: sustainable and environmentally-friendly ethylation, allylation, and benzylation reagents.** *Tetrahedron*, v. 71(2), p. 293–300, 2015.

KRIMM, H., BUYSCH, H.-J. **Cyclic carbonic acid derivatives.** Bayer Aktiengesellschaft, US4440937, 1984.

LEE, Z. H., SETHUPATHI, S., LEE, K. T., BHATIA, S., & MOHAMED, A. R. **An overview on global warming in Southeast Asia: CO₂ emission status, efforts done, and barriers.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 28, p. 71–81, 2013.

LENSEN, N., SCHMIDT, G., HANSEN, J., Menne, M., PERSIN, A., RUEDY, R., and ZYSS, D., **Improvements in the GISTEMP uncertainty model.** *J. Geophys. Res. Atmos.*, v. 124, no. 12, p. 6307-6326, 2019.

LEWIN, J. H., RINZ, J. E., PAPANIZOS, C., HERRINGTON, D. R. **Catalytic synthesis of cyclic carbonates.** The Standard Oil Company, EP82303186.9, 1982.

MARCINIAK, A. A., & MOTA, C. J. A. **Methyl Trihaloacetic Esters as Efficient and Sustainable Water Suppressors in the Synthesis of Dimethyl Carbonate from CO₂.** *ChemistrySelect*, v. 2, p. 1808-18011, 2017.

MARCINIAK, A. A., LAMB, K. J., OZORIO, L. P., MOTA, C. J. A., & NORTH, M. **Heterogeneous catalysts for cyclic carbonate synthesis from carbon dioxide and epoxides.** *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 26, p. 100365, 2020.

MARTINEZ-BURGOS, W.J., DE SOUZA CANDEO, E., PEDRONI MEDEIROS, A.B. et al. **Hydrogen: Current advances and patented technologies of its renewable production.** *Journal of Cleaner Production*, available on-line, 2020.

MAZUR, M., PŘECH, J. & ČEJKA, J. **Zeolites and Other Micro- and Mesoporous Molecular Sieves.** In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc (Ed.), 2021.

MCMULLEN, C. H., NELSON, J. R., REAM, B. C., SIMS JR., J. A. **Alkylene carbonate process.** Union Carbide Corporation, New York, N. Y. US4314945, 1982.

MINTOVA, S., VALTCHEV, V., ONFROY, T., MARICHAL, C., KNÖZINGER, H., & BEIN, T. **Variation of the Si/Al ratio in nanosized zeolite Beta crystals.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 90 (1–3 SPEC. ISS.), p. 237–245, 2006.

NICOUD, G. **Nouvelle méthode de préparation des carbonates d'alcène.** *Éthylène Plastique*, FR1538576, 1968.

NOAA/ESRL. **Trends in atmospheric carbon dioxide, national oceanic and atmospheric administration, earth system research laboratory**, 2020. Disponível em: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>. Acessado em: novembro de 2020.

OGURA, M., OKUBO, T., & ELANGO VAN, S. P. **Hydrocarbon reformer trap by use of transition metal oxide-incorporated beta zeolites**. *Catalysis Letters*, v. 118(1–2), p. 72–78, 2007.

OOMS, P., BUYSCH, H-J., KÜHLING, S., ZABY, G. **Process for the continuous production of aryl carbonates**. Bayer Aktiengesellschaft, US005900501A, 1999.

OZORIO, L. P. **Produção de carbonatos orgânicos cíclicos a partir de dióxido de carbono**, 2018. Tese de doutorado pela Universidade Federal do Rio de Janeiro.

OZORIO, L. P., & MOTA, C. J. A. **Direct Carbonation of Glycerol with CO₂ Catalyzed by Metal Oxides**. *ChemPhysChem*, 2017.

OZORIO, L. P., HENRIQUE, F. J. S., COMERFORD, J. W., NORTH, M., & MOTA, C. J. A. **Zeolite-mediated production of cyclic organic carbonates: reaction of CO₂ with styrene oxide on zeolite Y impregnated with metal halides**. *Reaction Chemistry and Engineering*, 6(4), 672–678, 2021.

PEPPEL, W. J. **Preparation and properties of the alkylene carbonates**. *Industrial and engineering chemistry*, vol. 50, no. 5, 1958.

PIERANTOZZI, R. **Carbon Dioxide**. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2003.

POELHEKKE, S. **How expensive should CO₂ be? Fuel for the political debate on optimal climate policy**. *Heliyon*, v. 5(11), p. e02936, 2019.

RIVETTI, F., DELLEDONNE, D. **Method for removing acidic and salt impurities from an aqueous condensed phase containing dimethylcarbonate**. *Enichem Synthesis S.p.A.*, US005685957A, 1997.

ROBERT, J. **Aromatic Carbonates**. Prochaska, Interlaken, Mass., assignor to General Electric Company, a corporation of New York, US3221025, 1965.

ROKICKI, G., & WOJCIECHOWSKI, C. **Epoxy resin modified by aliphatic cyclic carbonates**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 41(3–4), p. 647–659, 1990.

RØKKE, N. A., & LANGØRGEN, Ø. **Enabling pre-combustion plants-the DECARBit project.** Energy Procedia, v. 1(1), p. 1435–1442, 2009.

SAKAKURA, T., CHOI, J., & YASUDA, H. **Transformation of Carbon Dioxide.** Chem. Rev., v. 107, p. 2365-2387, 2007.

SCHÄFFNER, B., SCHÄFFNER, F., VEREVKIN, S. P., & BÖRNER, A. **Organic carbonates as solvents in synthesis and catalysis.** Chemical Reviews, v. 110(8), p. 4554–4581, 2010.

SHAHRESTANI, M. M., & RAHIMI, A. **Evolution, fields of research, and future of chemical-looping combustion (CLC) process: A review.** Environmental Engineering Research, v. 19(4), p. 299–308, 2014.

SILAGHIL, M. C., CHIZALLET, C., & RAYBAUD, P. **Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 191, p. 82–96, 2014.

SHAIKH, A. A. G., & SIVARAM, S. **Organic carbonates.** Chemical Reviews, v. 96(3), p. 951–976, 1996.

SHI, G., XU, W., WANG, J., YUAN, Y., & CHAEMCHUEN, S. **A Cu-based MOF for the effective carboxylation of terminal alkynes with CO₂ under mild conditions.** Journal of CO₂ Utilization, v. 39(May), p. 101177, 2020.

SCHÖN, N., BUYSCH, H-J., **Process for the production of cyclic carbonic acid esters.** Bayer Aktiengesellschaft, US5023346, 1991.

STATISTICS, Statistics MRC. **Ethylene Carbonate - Global Market Outlook (2018-2027).** Março de 2020. Disponível em <https://www.strategymrc.com/report/ethylene-carbonate-market/request-sample>. Acessado em dezembro de 2020.

SOGA, K.; HOSADA, S.; TAZUKE, Y.; IKEDA, S. **New type of polymerization of ethylene.** Polym. Sci. B: Polym Lett. Ed., v. 14, p. 161, 1976.

TAPIA, J. F. D., LEE, J. Y., OOI, R. E. H., FOO, D. C. Y., & TAN, R. R. **A review of optimization and decision-making models for the planning of CO₂ capture, utilization and storage (CCUS) systems.** Sustainable Production and Consumption, v. 13(November), p. 1–15, 2018.

TOPHAM, S., BAZZANELLA, A., SCHIEBAHN, S., LUHR, S., ZHAO, L., OTTO, A. and STOLTEN, D. **Carbon Dioxide**. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2014.

VALLERO, D.A. **Air Pollution**. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc. 2015.

VESSALLY, E., MOHAMMADI, R., HOSSEINIAN, A., & EDJLALI, L. **Three component coupling of amines, alkyl halides and carbon dioxide: An environmentally benign access to carbamate esters (urethanes)**. Journal of CO₂ Utilization, v. 24(December 2017), p. 361–368, 2018.

XU, K. **Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries**. Chemical Reviews, v. 104(10), p. 4303–4417, 2004.

ZHANG, M., XU, Y., WILLIAMS, B. L., XIAO, M., WANG, S., HAN, D., ... MENG, Y. **Catalytic materials for direct synthesis of dimethyl carbonate (DMC) from CO₂**. Journal of Cleaner Production, v. 279, p. 123344, 2020.

ZHAO, X., YANG, S., EBRAHIMIASL, S., ARSHADI, S., & HOSSEINIAN, A. **Synthesis of six-membered cyclic carbamates employing CO₂ as building block: A review**. Journal of CO₂ Utilization, v. 33(April), p. 37–45, 2019.

ZHU, J., LIU, Z., SUKENAGA, S., ANDO, M., SHIBATA, H., OKUBO, T., & WAKIHARA, T. **Ultrafast synthesis of *BEA zeolite without the aid of aging pretreatment**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 268(November 2017), p. 1–8, 2018.

ZOUNDI, Z. **CO₂ emissions, renewable energy and the Environmental Kuznets Curve, a panel cointegration approach**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 72, p. 1067–1075, 2017.

WADLINGER, R.L., KERR, G.T., ROSINSKI, E.J. **Catalytic composition of a crystalline zeolite**. US Patent 3308069, 1967.

WAGNER, P., BUYSCH, H-J., KLAUSENER, A., MAIS, F-J., MENDONZA-FROHN, C. **Process for the preparation of ethylene glycol carbonate**. Bayer Aktiengesellschaft, US5350862, 1994.

WALL, T., LIU, Y., SPERO, C., ELLIOTT, L., KHARE, S., RATHNAM, R., ... YU, J. **An overview on oxyfuel coal combustion-State of the art research and technology development.** Chemical Engineering Research and Design, v. 87(8), p. 1003–1016, 2009.

WEI, P. S., HSIEH, Y. C., CHIU, H. H., YEN, D. L., LEE, C., TSAI, Y. C., & TING, T. C. **Absorption coefficient of carbon dioxide across atmospheric troposphere layer.** Heliyon, v. 4(10), p. e00785, 2018.