



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA  
INSTITUTO DE QUÍMICA



NÁDILA MARIA CORRÊA DA CUNHA ESTEVES ALVES

**ESTUDO DA CONVERSÃO DE CO<sub>2</sub> A DIMETILCARBONATO E  
DIETILCARBONATO UTILIZANDO CATALISADORES DE CeO<sub>2</sub>-  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E SUPRESSORES QUÍMICOS DE ÁGUA**

RIO DE JANEIRO

2018

Nádila Maria Corrêa da Cunha Esteves Alves

**ESTUDO DA CONVERSÃO DE CO<sub>2</sub> A DIMETILCARBONATO E  
DIETILCARBONATO UTILIZANDO CATALISADORES DE CeO<sub>2</sub>-  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E SUPRESSORES QUÍMICOS DE ÁGUA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao  
Instituto de Química da Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do grau para conclusão do  
curso Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup>. Dra Jussara Lopes de Miranda

Rio de Janeiro, RJ  
2018

NÁDILA MARIA CORRÊA DA CUNHA ESTEVES ALVES

**ESTUDO DA CONVERSÃO DE CO<sub>2</sub> A DIMETILCARBONATO E  
DIETILCARBONATO UTILIZANDO CATALISADORES DE CeO<sub>2</sub>-  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E SUPRESSORES QUÍMICOS DE ÁGUA**

Projeto de conclusão de curso apresentado ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau para conclusão do curso de Química com Atribuições Tecnológicas.

Data de Aprovação: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Banca examinadora:

---

Jussara Lopes de Miranda – Prof.<sup>a</sup>. Dra. – DQI/IQ- UFRJ (Orientadora)

---

Luiza Cristina de Moura – Prof.<sup>a</sup>. Dra. – DQI/IQ- UFRJ

---

Heitor Breno Pereira Ferreira - Prof. Dr. – DQA/IQ- IFRJ

*Dedico este trabalho aos meus pais,  
minhas avós e meu marido.  
Eles que sempre estiveram comigo,  
nos melhores e piores momentos,  
Me incentivando, dando forças quando  
eu já não tinha. E principalmente, me amando.*

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus, pois sem Ele absolutamente nada seria possível.

Aos meus pais, Nadia e Edson, que sempre acreditaram em mim, me deram amor e apoio, não há palavras que descrevam o agradecimento que tenho. Vocês são os melhores pais que uma pessoa poderia ter.

A minhas avós, Maria (in memoriam) e Nadir, por todo o carinho, paciência, por fazer os dias mais leves e divertidos, por nunca me deixar desistir e sempre acreditar que amanhã será melhor que hoje.

Ao meu marido, Carlos, que sempre acreditou no meu melhor, até quando eu mesma duvidei, que mesmo na distância me apoiava incondicionalmente. Por seu amor, paciência e por compartilhar fracassos e vitórias.

Ao meu avô Esio, que me ensinou desde pequena a fazer o que era certo.

Ao meu melhor amigo e irmão Alex Monteiro, que sempre esteve ao meu lado dando forças, que me deu suporte nos piores momentos da faculdade e da vida. Juntos, superamos e vencemos as dificuldades que a faculdade apresentou.

À professora Jussara Lopes de Miranda, pela orientação, discussões, paciência e por este projeto; por todo o seu incentivo e pela constante insistência na minha evolução profissional.

A Thaís Schöntag, por todos os conhecimentos passados, a paciência e boa vontade para contribuir com o desenvolvimento, tanto meu quanto deste projeto.

Ao professor Cláudio Mota, por gentilmente ceder o laboratório para os primeiros ensaios e análises.

A todos os professores do Instituto de Química que contribuíram para a minha formação.

Aos meus amigos do LACQUA, Elisângela de Souza, Tatiana Abreu, Dantiele Werneck e Fernanda Martins pela amizade, apoio, e todos os momentos vividos.

Aos colegas do LARHCO, Jair, Alan, Alex, Léo e Bianca, pelo apoio, boa vontade e auxílio do manuseio de equipamentos. O auxílio de vocês foi fundamental.

À técnica Aline Machado pelas análises de espectroscopia na região do infravermelho. E ao Laboratório de Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio (LabTech) pelas análises de DRX.

A meus amigos e amigas do IQ-UFRJ, Priscila Nogueira, Taissa de Souza, Leina Behenck, Fábio Júnior, Guilherme Barbosa, Kelly Cristina, Michelle André, e todos outros por sua amizade, carinho e por tornar mais leve a graduação.

Aos meus eternos professores, Marcelo Bóia, Márcio Chitelli, Ronaldo Leão, Caio César Eusébio, Júlio Coutinho, Roberto Leonan Guilherme e Simone, que sempre acreditaram em mim, e nunca me permitiram desistir de um sonho.

Aos meus amigos Aléxia Nascimento, Tatiana Lopes, Bruno de Moura e tantos outros que fazem minha vida mais leve e alegre.

Ao Programa de Recursos Humanos - 01 - Programa Químico de Petróleo e Biocombustíveis.

## RESUMO

Alves, Nádila Maria Corrêa da Cunha Esteves. ESTUDO DA CONVERSÃO DE CO<sub>2</sub> A DIMETILCARBONATO E DIETILCARBONATO UTILIZANDO CATALISADORES DE CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E SUPRESSORES QUÍMICOS DE ÁGUA. Orientadora: Jussara Lopes de Miranda. Projeto Final de curso. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018

Este trabalho tem como objetivo avaliar a conversão de CO<sub>2</sub> a dimetilcarbonato e dietilcarbonato utilizando catalisador 30% em massa CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na presença dos supressores químicos de água trimetilfosfato (TMP) e 2,2-dimetóxiopropano (DMP), nos tempos reacionais de 3, 24 e 72 horas. Os produtos obtidos na fase líquida foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, enquanto o catalisador foi submetido a análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio e difração de raios x, antes e após os testes catalíticos, para averiguar como a estrutura cristalina do catalisador se comportou. Os teores de conversão a dimetilcarbonato em relação ao metanol foram de 0,22%, 0,36% ,0,57 % e 0,58%, nos tempos de 24 e 72 horas respectivamente. A conversão a dietilcarbonato em relação ao etanol nos mesmos tempos citados foram de 1,20%, 0,63%, 0,93% e 0,90%. O catalisador utilizado CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não apresentou alterações na sua estrutura analisada após os testes catalíticos com metanol e/ou etanol com o supressor 2,2-dimetóxiopropano. No entanto, constatou-se que o uso do supressor trimetilfosfato acarretou a formação de contaminantes oriundos, provavelmente, da sua reação com os metais do reator, com a formação de fosfato de níquel. Deste modo, o catalisador CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quando utilizado com o supressor 2,2-dimetóxiopropano pode ser regenerado e empregado em outras reações de conversão. Contudo, é necessário investigar melhores condições reacionais para um aumento no teor de conversão.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução das emissões de CO <sub>2</sub> no Brasil.....	14
Figura 2: Algumas áreas industriais com aplicação do CO <sub>2</sub> .....	15
Figura 3: Projeção econômica do mercado de CO <sub>2</sub> nos EUA até 2025. ....	17
Figura 4: Esquema de injeção de CO <sub>2</sub> em poços de petróleo.....	18
Figura 5: Aplicações dos carbonatos orgânicos na indústria.....	19
Figura 6: Esquema da industrial utilizada .....	20
Figura 7: Esquema carbonilação oxidativa.....	20
Figura 8: Esquema via ureia .....	20
Figura 9: Esquema da empresa Asahi Kasei Chemical .....	21
Figura 10: Esquema via síntese direta do álcool e CO <sub>2</sub> .....	21
Figura 11: Esquema da síntese do metanol. ....	22
Figura 12: Esquema com os usos mais comuns do Etanol.....	23
Figura 13: Gráfico com os maiores países produtores de etanol (1° EUA; 2° Brasil).....	24
Figura 14: Rota catalítica do dimetilbutilestano.....	25
Figura 15: Estrutura cristalina cúbica das faces centradas do CeO <sub>2</sub> .....	28
Figura 16: Estrutura da $\gamma$ -alumina .....	29
Figura 17: Reação do óxido de butileno com a água.....	30
Figura 18: Termograma CeO <sub>2</sub> 30% em massa- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	35
Figura 19: Difrátograma para o catalisador CeO <sub>2</sub> – 30% em massa- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	36
Figura 20: Espectros na região do infravermelho médio do catalisador CeO <sub>2</sub> 30% .....	37
Figura 21: Espectro de infravermelho médio do catalisador CeO <sub>2</sub> -30% em massa-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> antes e após os testes catalíticos MetOH 01, MetOH 03, Testes 01, 02, 03 e 04, com e sem o supressor 2,2-dimetóxiopropano. ....	41
Figura 22: Difrátograma do catalisador CeO <sub>2</sub> -30% em massa-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> antes e após os testes catalíticos MetOH 01, 03, Testes 01, 02, 03 e 04, com e sem o supressor 2,2-dimetóxiopropano .....	43
Figura 23: Espectros de infravermelho médio do catalisador CeO <sub>2</sub> -30% em massa-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> antes e após o teste catalítico MetOH 04, com o supressor trimetilfosfato. ....	45
Figura 24: Difrátogramas do catalisador CeO <sub>2</sub> -30% em massa-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> antes e após o teste catalítico MetOH 04, com o supressor trimetilfosfato .....	46
Figura 25: Espectros de infravermelho médio do catalisador CeO <sub>2</sub> -30% em massa-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> antes e após o teste catalítico EtOH 04, com o supressor trimetilfosfato.....	49

Figura 26: Difractogramas do catalisador CeO <sub>2</sub> -30% em massa-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> antes e após o teste catalítico EtOH 04 e EtOH 05, com o supressor trimetilfosfato .....	51
Figura 27: Espectros de infravermelho médio do catalisador CeO <sub>2</sub> -30% em massa-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> antes e após o teste catalítico EtOH 06 e 08, Testes 05, 06, 07 e 08, com e sem o supressor 2,2-dimetóxiopropano .....	53
Figura 28: Difractograma, do catalisador CeO <sub>2</sub> -30% em massa-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> antes e após o teste catalítico EtOH 06 e 08, Testes 05, 06, 07 e 08, com e sem o supressor 2,2-dimetóxiopropano .....	54
Figura 29: Cromatograma do teste 05 .....	55
Figura 30: Espectro de massas do dietilcarbonato (DEC).....	56
Figura 31: Curva analítica para a quantificação de dimetilcarbonato (DMC) presente na fase líquida resultante da reação de conversão de CO <sub>2</sub> .....	57
Figura 32: Curva analítica para a quantificação de dietilcarbonato (DEC) presente na fase líquida resultante da reação de conversão de CO <sub>2</sub> .....	60
Figura 33: Espectro de massas do possível intermediário, etil metil carbonato.....	65
Figura 34: Espectro de massas do possível intermediário, 1,1-dietóxi-etano. ....	66
Figura 35: Espectro de massas do 2-etóxi-2-metóxiopropano formado na fase líquida do teste catalítico 05.....	67
Figura 36: Comparação dos cromatogramas dos padrões utilizados para a curva analítica de dimetilcarbonato (DMC). ....	68
Figura 37: Comparação dos cromatogramas dos padrões utilizados para a curva analítica de dietilcarbonato (DEC).....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Produtos químicos obtidos a partir do CO <sub>2</sub> .....	16
Tabela 2: Catalisadores, condições reacionais e conversão de dimetilcarbonato (DMC) calculados em relação ao metanol .....	26
Tabela 3: Catalisadores, condições reacionais e conversão de dietilcarbonato (DEC) calculados em relação ao número de mmols de catalisador. ....	27
Tabela 4: Reagentes utilizados neste trabalho. ....	32
Tabela 5: Dados do termograma. ....	35
Tabela 6: Atribuições aos números de onda (cm <sup>-1</sup> ) do espectro na região do infravermelho médio do catalisador CeO <sub>2</sub> 30% em massa- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	37
Tabela 7: Testes catalíticos realizados com metanol como reagente. ....	38
Tabela 8: Testes catalíticos realizados com etanol como reagente. ....	39
Tabela 9: Exemplificação da atribuição aos números de onda (cm <sup>-1</sup> ) do espectro de infravermelho médio do catalisador CeO <sub>2</sub> -30% em massa-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após os testes catalíticos MetOH 01, MetOH 03, Testes 01, 02, 03 e 04, com e sem o supressor 2,2-dimetóxiopropano	42
Tabela 10: Atribuição aos números de onda (cm <sup>-1</sup> ) do espectro de infravermelho médio do catalisador CeO <sub>2</sub> -30% em massa-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> antes e após o teste MetOH 04, com o supressor trimetilfosfato .....	45
Tabela 11: Atribuição número de onda (cm <sup>-1</sup> ) dos espectros de infravermelho médio do catalisador CeO <sub>2</sub> -30% em massa-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> antes e após o teste catalítico EtOH 04, com o supressor trimetilfosfato .....	50
Tabela 12: Atribuição número de onda (cm <sup>-1</sup> ) do espectro de infravermelho médio do catalisador CeO <sub>2</sub> -30% em massa-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após o teste catalítico EtOH 06 e 08, Testes 05, 06, 07 e 08, com e sem o supressor 2,2-dimetóxiopropano .....	53
Tabela 13: Testes catalíticos realizados, conversão em relação ao metanol. ....	58
Tabela 14: Testes catalíticos realizados, conversão dada em relação ao catalisador. ....	61
Tabela 15: Valores para a construção da curva analítica para a quantificação de dimetilcarbonato (DMC) presente na fase líquida resultante da reação de conversão de CO <sub>2</sub>	68
Tabela 16: Valores para a construção da curva analítica para a quantificação de dietilcarbonato (DEC) presente na fase líquida resultante da reação de conversão de CO <sub>2</sub> ....	69

## **LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

**DMC** – Dimetilcarbonato

**DEC** - Dietilcarbonato

**DMP** – 2,2-Dimetoxipropano

**DRX** - Difração de raios X

**ETOH** – Etanol

**METOH** – Metanol

**TGA** – Análise termogravimétrica

**TMP** – Trimetilfosfato

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	14
1.1 Panorama atual do CO <sub>2</sub> .....	14
1.2 Conversão de CO <sub>2</sub> .....	15
1.3 Conversão de CO <sub>2</sub> a Dimetilcarbonato e Dietilcarbonato.....	19
1.4 Obtenção e aplicação do metanol .....	21
1.5 Obtenção e aplicação do etanol e suas vantagens .....	22
1.6 Catalisadores para a obtenção de carbonatos a partir de CO <sub>2</sub> .....	24
1.7 Propriedades dos óxidos de cério e alumínio .....	28
1.8 Supressores químicos de água .....	29
2. OBJETIVOS.....	31
2.1 Objetivo Geral .....	31
2.2 Objetivos Específicos.....	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	32
3.1 Materiais .....	32
3.2 Métodos .....	32
3.2.1 Síntese dos catalisadores .....	32
3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho médio. ....	33
3.2.3 Difração de raios X .....	33
3.2.4 Análise termogravimétrica.....	33
3.2.5 Testes Catalíticos.....	33
3.2.6 Cromatografia em fase gasosa.....	34
3.2.7 Espectrometria de massas .....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
4.1 Caracterização do catalisador .....	35
4.2 Testes catalíticos .....	38
4.2.1 Testes catalíticos utilizando metanol como reagente.....	40
4.2.2 Testes catalíticos utilizando etanol como reagente.....	47
4.4 Análise de conversão de CO <sub>2</sub> a dimetilcarbonato e dietilcarbonato.....	57
4.4.1 Conversão de CO <sub>2</sub> a dimetilcarbonato .....	57
4.4.2 Conversão de CO <sub>2</sub> a dietilcarbonato .....	59

5. CONCLUSÃO.....	63
6. ANEXOS.....	65
7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	70

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Panorama atual do CO<sub>2</sub>

A concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera tem crescido a cada ano que passa, tendo alcançado atualmente 408 ppm no ano de 2018 ([CO<sub>2</sub>eq.]). E essa elevação acarreta um aumento da temperatura global, ocasionando mudanças climáticas e gerando impacto em todos os continentes e oceanos, tais como, derretimento de geleiras glaciais, mudança da distribuição geográfica, sazonalidade e padrão de migração de espécies de animais de água doce ou marinha. Também, podemos citar o aumento da mortalidade humana relacionada com o calor e uma diminuição da mesma relacionada com o frio em algumas regiões. (IPCC, 2014).

As emissões de dióxido carbono, assim como outros gases do efeito estufa (GEE), metano e óxido nitroso, é originário principalmente do setor energético com percentual superior a 30% (IPCC, 2014). No Brasil, o CO<sub>2</sub> equivalente, que engloba todos os GEE's, é oriundo principalmente de mudanças do uso das terras e florestas, seguido da agricultura e do setor energético, como pode-se observar na figura abaixo, (SEEG, 2017).

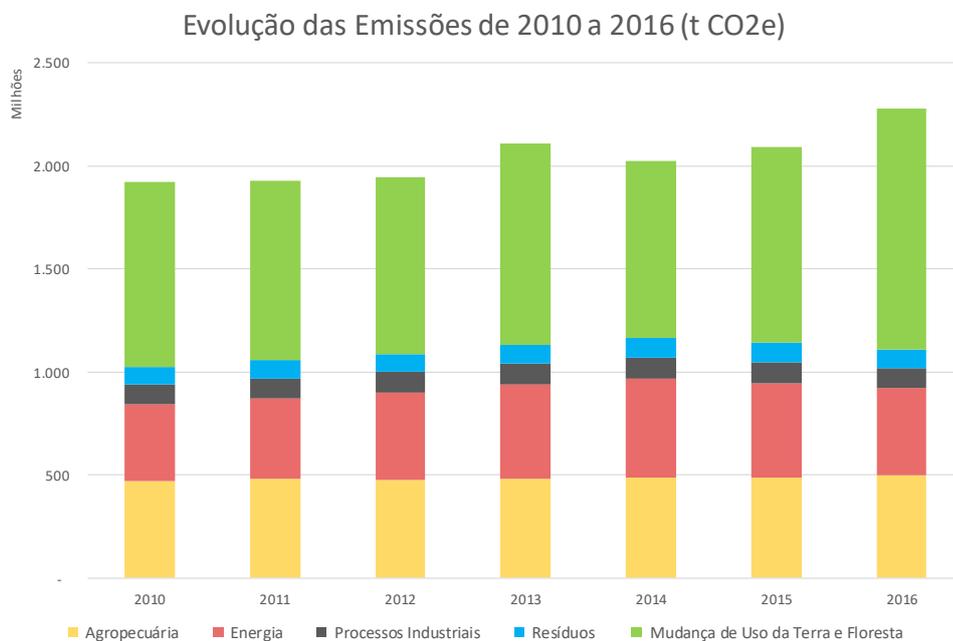


Figura 1: Evolução das emissões de CO<sub>2</sub> no Brasil

Fonte: SEEG, 2017

Com o intuito de diminuir a emissão dos GEE's no contexto do desenvolvimento sustentável, em 2015, foi aprovado pelos 195 países constituintes da UNFCCC (Convenção Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima), o Acordo de Paris. O compromisso ocorre no sentido de manter o aumento da temperatura média global em menos de 2°C acima dos níveis pré-industriais. (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2018).

Com a crescente preocupação ambiental, inúmeras formas de evitar a liberação de CO<sub>2</sub> têm sido estudadas. Atualmente, as tecnologias CCS (captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>) e o CCU (captura e uso do CO<sub>2</sub>) têm sido desenvolvidas como formas de capturar as emissões de CO<sub>2</sub> de fontes como usinas de energia e processos industriais, para evitar a liberação desse gás na atmosfera e encontrar um uso viável para esse gás. O destino final do CO<sub>2</sub> capturado é que define a diferença entre esses dois processos, no CCS o CO<sub>2</sub> capturado é transferido e armazenado em larga escala, enquanto no CCU o CO<sub>2</sub> captura é convertido, desenvolvendo métodos melhores e processos químicos mais eficientes para o uso ou conversão. (CUÉLLAR-FRANCA, 2015).

## 1.2 Conversão de CO<sub>2</sub>

A captura e utilização de carbono (CCU) é um processo eficiente para reduzir a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Este processo de utilização pode ser considerado como o uso direto do CO<sub>2</sub> como meio de reação ou transformar o CO<sub>2</sub> renovável em produtos químicos, materiais e também combustíveis (SHY, 2015). Na figura 2, pode-se observar alguns exemplos de áreas industriais onde esse gás atua.

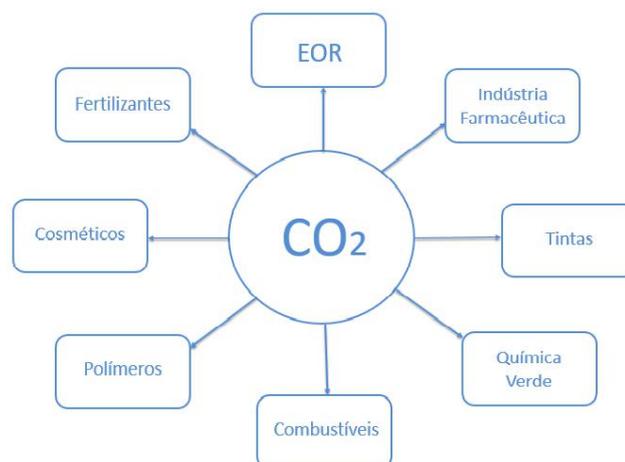
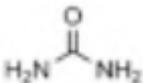
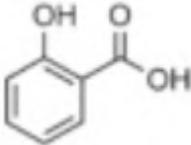
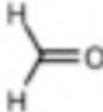
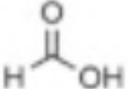
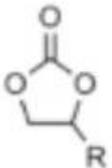
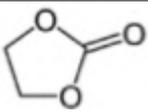
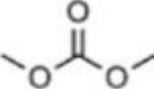
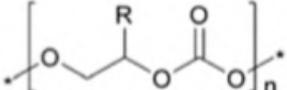


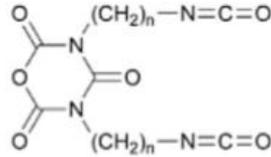
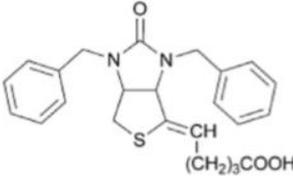
Figura 2: Algumas áreas industriais com aplicação do CO<sub>2</sub>

Fonte: Figura própria

Anualmente, a produção industrial de ureia, ácido salicílico, carbonatos cíclicos e policarbonatos consomem cerca de 130 Mt (milhões de toneladas) de CO<sub>2</sub>. A obtenção da ureia é o processo que consome a maior parte desse gás. Na tabela 1 pode-se observar alguns exemplos de produtos químicos obtidos a partir do CO<sub>2</sub> (ALPER et al, 2017).

Tabela 1: Produtos químicos obtidos a partir do CO<sub>2</sub>

Produto	Fórmula molecular	Produção anual (toneladas)	CO <sub>2</sub> utilizado anualmente como matéria prima (toneladas)
Ureia		150 milhões	112 milhões
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	100 milhões	2 milhões
Ác. Salicílico		70 mil	30 mil
Formaldeído		9.7 milhões	-
Ác. Fórmico		700 mil	-
Carbonatos Cíclicos		80 mil	40 mil
Carbonato de Etileno		-	-
Dimetilcarbonato		10 milhões	-
Copolímeros		-	-

Monômeros		-	-
Química Fina		-	-

Fonte: Adaptado de ALPER et al, 2017

A conversão de CO<sub>2</sub> em um produto de maior valor agregado ocorre em três fases, madura ou industrial, obtendo a ureia, o ácido acetil salicílico e metanol, por exemplo. Emergente ou piloto, com conversão a hidrocarbonetos. E pesquisa e desenvolvimento com a conversão a álcoois. (STYRING, 2011. e GONÇALVES et al, 2017).

A recuperação avançada de óleo também é um método de utilização do CO<sub>2</sub>, o mesmo é injetado nos poços de petróleo a fim de prolongar a vida produtiva de um campo. Os EUA são os maiores utilizadores desta técnica em âmbito mundial. Estima-se a próxima geração de injeção de CO<sub>2</sub>-EOR tenha potencial para produzir mais de 60 bilhões de barris de petróleo, com a injeção de volumes muito maiores de CO<sub>2</sub>, (DEPARTMENT OF ENERGY, 2017). Na figura 3, abaixo tem-se a projeção econômica do mercado de CO<sub>2</sub> nos EUA, até 2025.

**Mercado de dióxido de carbono por aplicação nos EUA, 2014-2025 (milhões de dólares)**

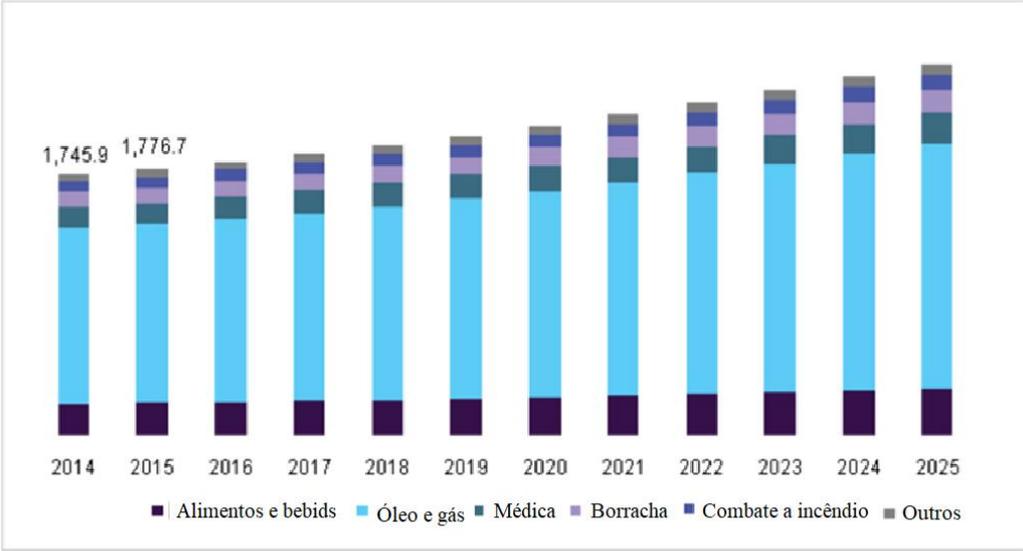


Figura 3: Projeção econômica do mercado de CO<sub>2</sub> nos EUA até 2025.

Fonte: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/carbon-dioxide-market>

A Petrobrás opera a prática de injeção de CO<sub>2</sub> nos poços maduros do Recôncavo Baiano, desde os anos 70. Os reservatórios da Bacia de Santos, no FPSO (plataforma de produção, armazenamento e transferência de petróleo) Cidade de Ilhabela, no campo de Sapinhoá já operaram com sistemas de reinjeção de CO<sub>2</sub>. Esse tipo de processo além de aumentar a produtividade dos poços devido à pressão de CO<sub>2</sub> ser suficiente para que jorre mais petróleo, a reinjeção de CO<sub>2</sub> tem um grande impacto ambiental, uma grande quantidade do gás deixaria de ser lançado na atmosfera. (PETROBRAS, 2016).

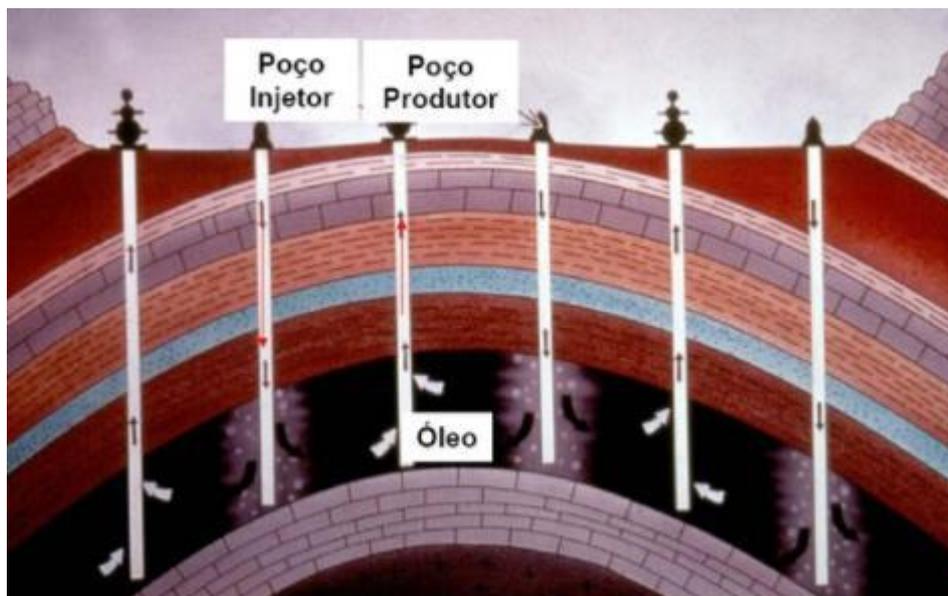


Figura 4: Esquema de injeção de CO<sub>2</sub> em poços de petróleo.

Fonte: Petrobrás

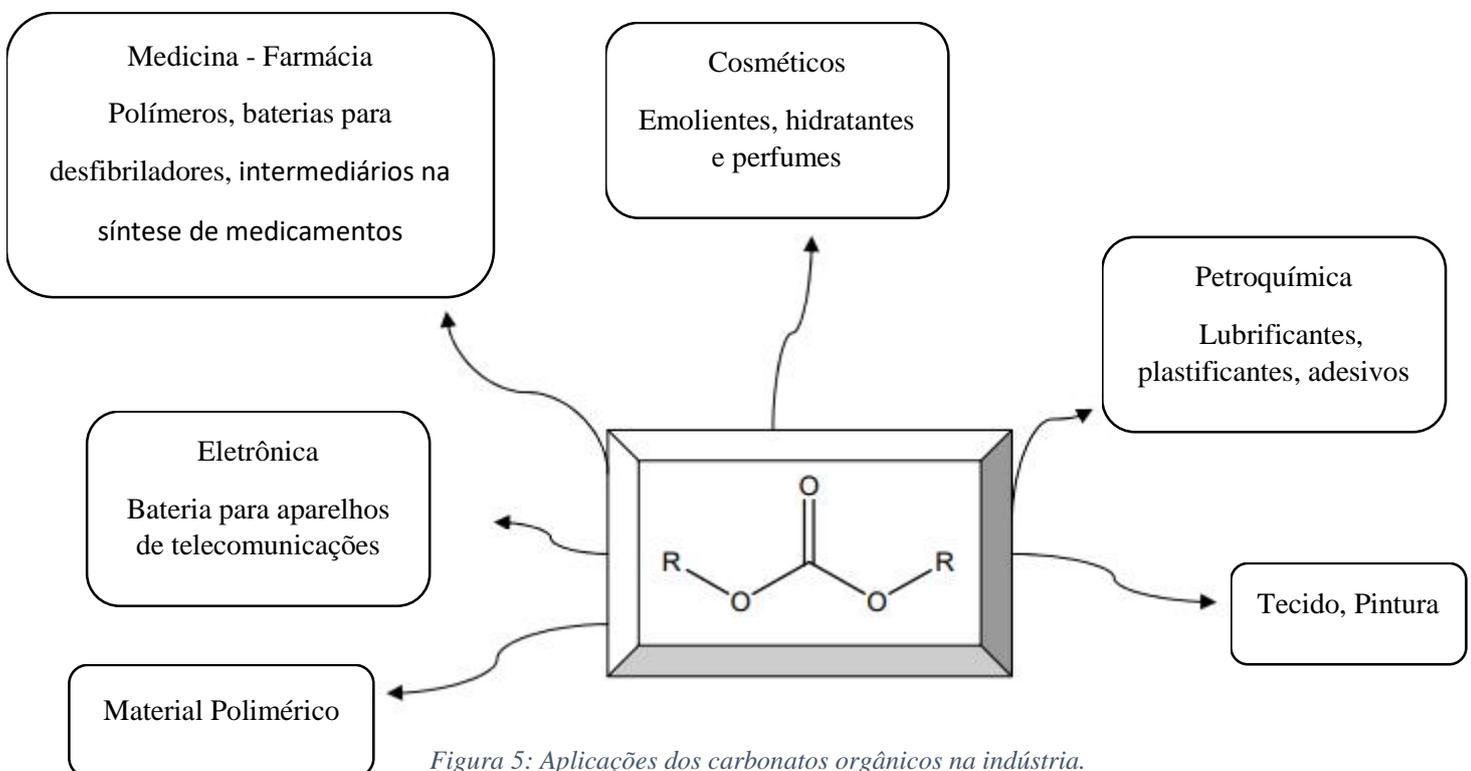
O dióxido de carbono também pode ser convertido a materiais avançados, tais como plásticos de alta qualidade (poliuretanos), que são produzidos pela Bayers Chempark em Leverkusen, Alemanha. A química fina também utiliza em essa gás como co-reagente a vários produtos químicos de interesse industrial, como carbamatos, uretanos, isocianatos, por exemplo. A produção de ácido acrílico a partir de etileno e CO<sub>2</sub> possui grande interesse pois são propostas alternativas aos altos preços do propeno na atual rota de oxidação (AMPELLI et al, 2015).

O CO<sub>2</sub> é usado diretamente em várias indústrias alimentícias como agente carbonatante, conservante, gás de embalagem, solvente para a extração de aromas e no processo de descafeinação. A indústria farmacêutica também utiliza esse gás como intermediário na síntese de drogas e estimulante respiratório, por exemplo. A indústria petrolífera também utiliza o CO<sub>2</sub> de forma direta, na recuperação avançada de petróleo (EOR) ou na recuperação de

metano de carvão (ECBM) (CUÉLLAR-FRANCA et al, 2015). O CO<sub>2</sub> pode ser convertido também em produtos químicos e combustíveis, na carbonatação mineral e no cultivo de microalgas para biocombustíveis (SHY et al, 2015).

### 1.3 Conversão de CO<sub>2</sub> a Dimetilcarbonato e Dietilcarbonato

A conversão de CO<sub>2</sub> a carbonatos orgânicos, possui grande interesse comercial, pois os mesmos apresentam diversos campos de aplicação em diferentes setores (RIZZOTI, 2010), como se pode observar na figura abaixo:



Fonte: Adaptado RIZZOTI, 2010

O carbonato orgânico que possui a síntese mais conhecida é o dimetilcarbonato (DMC). A rota que era mais utilizada era a sua obtenção a partir do metanol e o fosgênio (COCl<sub>2</sub>), que é um gás altamente tóxico e formando-se como subproduto o ácido clorídrico, que é altamente corrosivo (MARCINIAK, 2015).

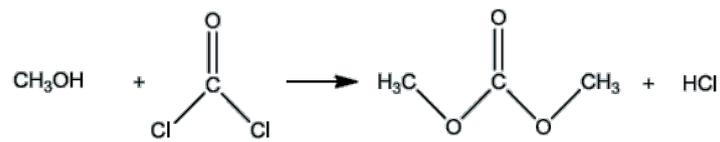


Figura 6: Esquema da industrial utilizada

Outra rota empregada é a carbonilação oxidativa, que requer o uso do oxigênio e monóxido de carbono como reagentes de partida.

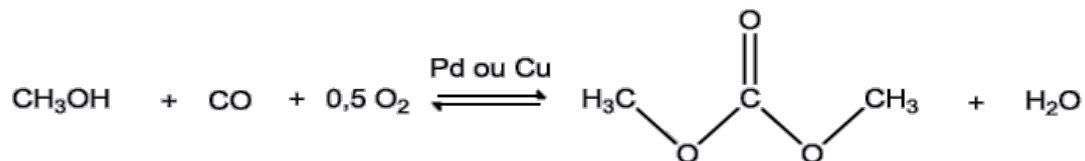


Figura 7: Esquema carbonilação oxidativa

Em outra rota, a ureia pode ser utilizada como reagente de partida para a obtenção de DMC. Contudo, o equilíbrio é desfavorável para a formação dos produtos. A rota preferencial para a sua obtenção encontra-se na figura 8, abaixo. (MARCIKIANK, 2015).

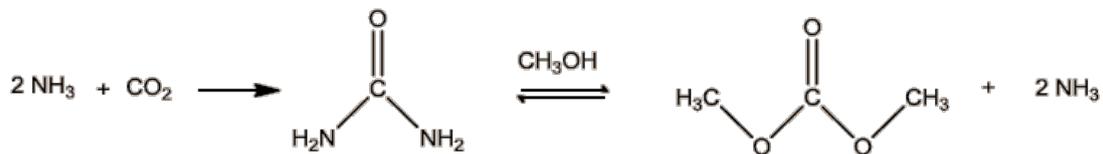


Figura 8: Esquema via ureia

Outra síntese indireta partindo do  $\text{CO}_2$  é a alquilação de carbonatos inorgânicos com halogenetos de metila. Esta reação emprega condições agressivas, além de pode formar sais halogenados e halometanos como subprodutos.

A empresa *Asahi Kasei Chemical*, em Taiwan, produz desde 2002, policarbonatos a partir do  $\text{CO}_2$ , com a rota que se apresenta na figura 9. (2014, apud SCHÖNTAG, OMAE, 2006).

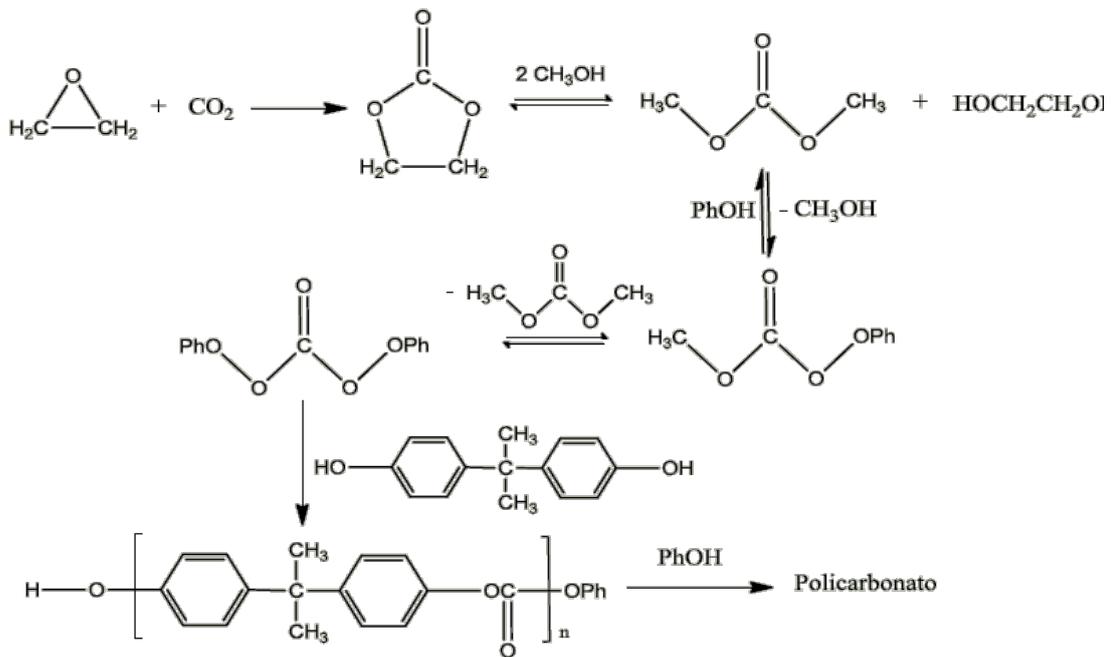


Figura 9: Esquema da empresa Asahi Kasei Chemical

A síntese de DMC via síntese direta entre metanol e  $\text{CO}_2$  tem sido amplamente estudada, pois essa rota é considerada ambientalmente benigna. Entretanto, possui desvantagens com relação à estabilidade termodinâmica do gás em questão, além da desativação do catalisador pela água oriunda do processo. (2013, apud FERREIRA, 2010, KELLER).

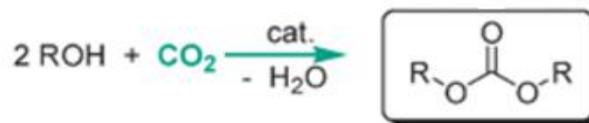
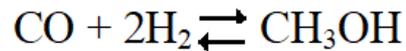


Figura 10: Esquema via síntese direta do álcool e  $\text{CO}_2$

#### 1.4 Obtenção e aplicação do metanol

O metanol é um importante solvente industrial, suas aplicações são as mais variadas, desde extração de produtos animais e vegetais, na indústria plástica, até a farmacológica, no preparo de hormônios, vitaminas e colesterol, passando pelas sínteses orgânicas de diversos intermediários, tais como formaldeído e cloreto de metila, por exemplo (AQUINO, 2008)

Industrialmente, o processo de obtenção metanol é por reação do hidrogênio com monóxido de carbono e hidrogênio, na presença do catalisador a base de Cu-Zn-Cr, com altas temperaturas e pressão (FORTES et al, 2016). Como podemos observar na equação da figura abaixo.



*Figura 11: Esquema da síntese do metanol.*

O CO<sub>2</sub> também pode ser acrescentado à reação de obtenção tradicional do metanol. Atualmente há indústrias que adicionam 10% do referido gás à reação da figura 11 (RIBEIRO, 2017).

A síntese de metanol a partir de CO<sub>2</sub> capturado, é uma realidade, países como Islândia e Japão, possuem diferentes fábricas que combinam CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> renovável. Na Islândia a planta piloto possui capacidade de produção de 5 Mt metanol/ano. Enquanto no Japão, a empresa Mitsui Chemicals Inc., em 2008, construiu uma planta piloto para sintetizar metanol a partir de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, com capacidade de cerca de 100 t metanol/ano. A instalação utiliza o CO<sub>2</sub> emitido pelas fábricas e o H<sub>2</sub> oriundo da fotólise da água. O objetivo do metanol produzido é sintetizar olefinas e aromáticos (FORTES et al, 2016)

O Brasil não é autossuficiente em metanol, pois praticamente toda a quantidade utilizada em território nacional é oriundo de exportação. Portanto, é economicamente interessante a produção de metanol a partir da recuperação do dióxido de carbono, além de haver uma contribuição ambiental, ocorre a reação entre o CO<sub>2</sub> e o CH<sub>4</sub>, originando CO e H<sub>2</sub>. Posteriormente, o processo tradicional é aplicado. (BRAGA, 2016).

### 1.5 Obtenção e aplicação do etanol e suas vantagens

O etanol pode ser produzido de diversas matérias-primas, como cana-de-açúcar, milho e até beterraba. O etanol ou álcool etílico produzido nas usinas, por exemplo, a partir de cana-de-açúcar, é de forma simplificada uma fermentação do melaço ou garapa, seguida de uma destilação. No Brasil, o etanol é produzido a partir da cana. O etanol é utilizado de diversas maneiras, desde sua forma pura (álcool anidro), sendo muito utilizado nas indústrias como

matéria primas de tintas, solventes, aerossóis, assim como, combustível misturado à gasolina. Ele também é utilizado como produto de partida para várias sínteses orgânicas, como por exemplo, oxidação gerando acetaldeído e depois ácido acético; desidratação para formar éter; entre outros, como observa-se na figura 10. (GUEVARA, 2016).

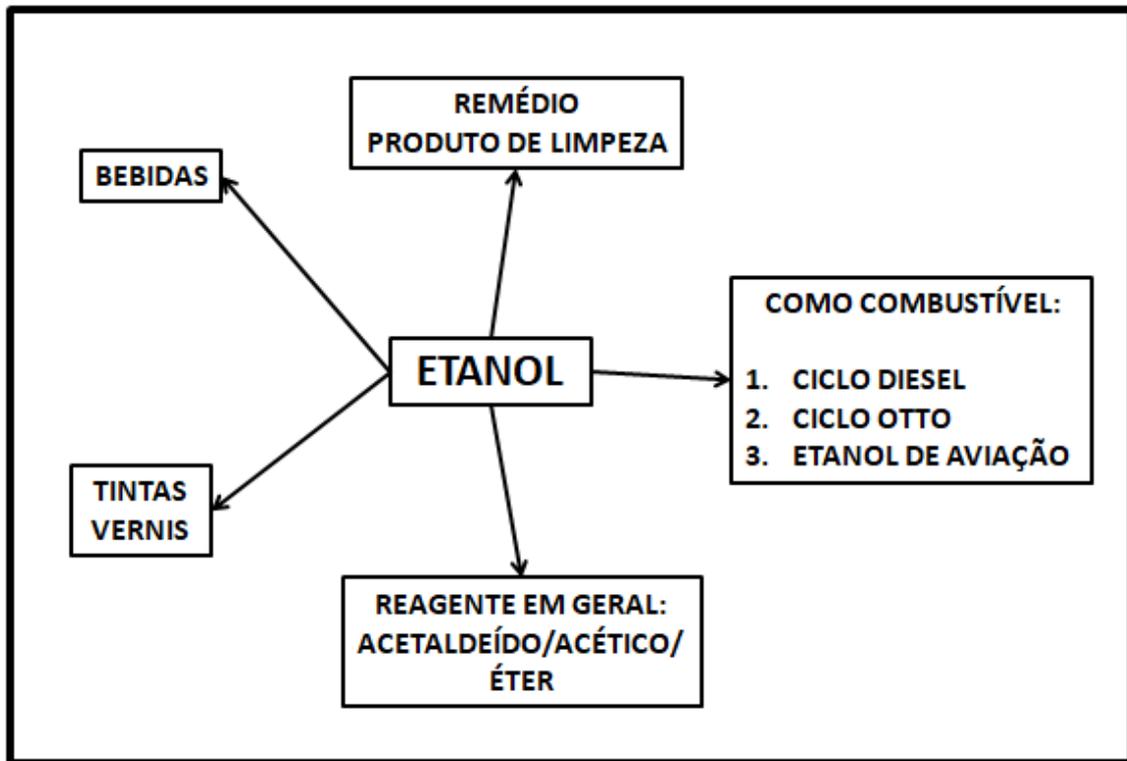


Figura 12: Esquema com os usos mais comuns do Etanol.

Fonte: Adaptado de GUEVARA,2016

O etanol hidratado é utilizado na produção de bebidas, alimentos, cosméticos, produtos de limpeza, remédios, e como combustível de veículos. Esse tipo de álcool é o etanol comum vendido nos postos de gasolina. Outro uso relativamente recente ocorrido em 2005, foi o lançamento, no Brasil, da primeira aeronave movida a etanol hidratado: a Ipanema EMB 202A, da Embraer (um Monomotor de pequeno porte), utilizado na agricultura para pulverização de lavouras. (JUNIOR, 2016)

O Brasil é o pioneiro no uso do etanol, sendo atualmente o segundo produtor mundial perdendo somente para os Estados Unidos (figura 13). Porém o preço do etanol supera o metanol importado. No entanto, apesar de ser um combustível renovável, a sua produção não é considerada totalmente ecológica, pois mesmo com, 25% menos emissão de poluentes, há ainda a necessidade de grandes áreas para plantação vegetal. (GOLDEMBERG, 2017).

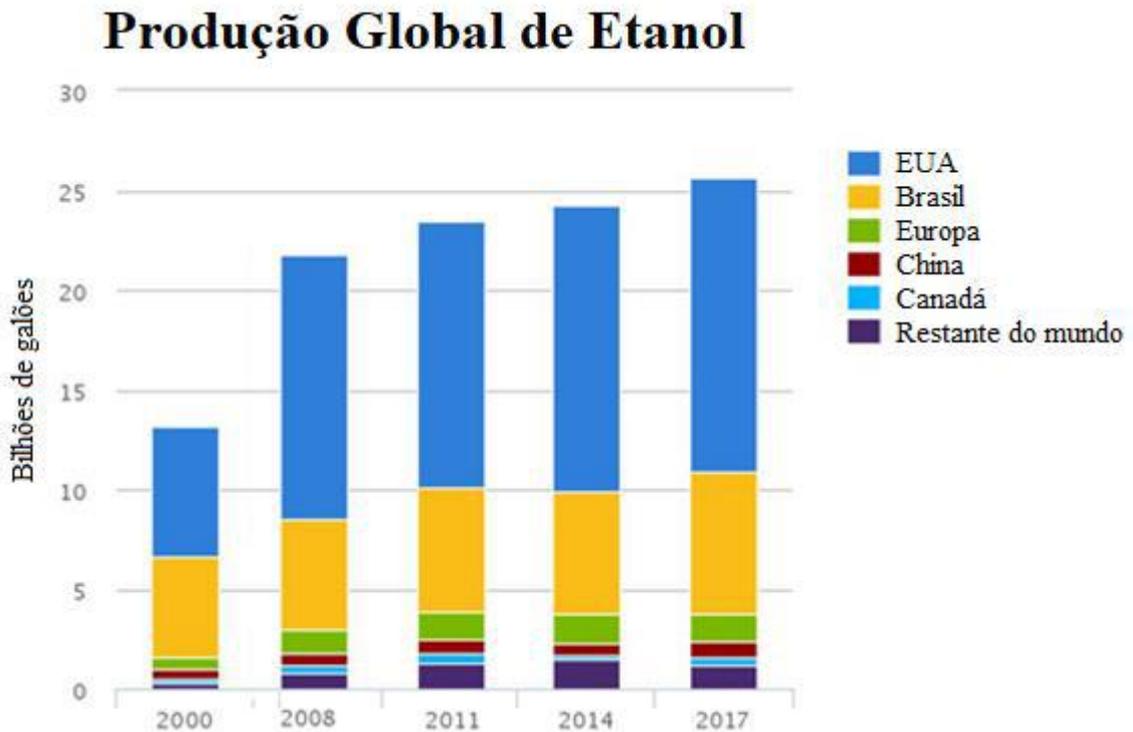


Figura 13: Gráfico com os maiores países produtores de etanol (1º EUA; 2º Brasil).

Fonte: Adaptado de RFA (LICHT, 2018)

### 1.6 Catalisadores para a obtenção de carbonatos a partir de CO<sub>2</sub>

KIZLINK e PASTUCHA (1995) descobriram que alcóxidos a base de estanho (Sn (IV)) e titânio (Ti (IV)) foram eficazes para a síntese de DMC, utilizando acetatos de metais como suporte. As reações foram conduzidas em autoclave e gelo seco como fonte de CO<sub>2</sub>.

Os catalisadores geralmente utilizados para a conversão de CO<sub>2</sub> são à base de estanho, como os alcóxidos e óxidos, sendo o dimetóxido de dibutilestanho (IV) (Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub>) que apresenta destaque. Na figura 14, pode-se observar a rota mais provável de obtenção do DMC com o catalisador Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub>, que se apresenta sob a forma de um dímero, ocorrendo a inserção do CO<sub>2</sub> na ligação Sn-OCH<sub>3</sub> para formar o intermediário Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)(OCO<sub>2</sub>Me). (MARCINIAK, 2013).

Após esta inserção, ocorre o ataque nucleofílico do metanol a este complexo produzindo DMC e o óxido de dibutilestanho ( $\text{Bu}_2\text{SnO}$ ). Na última etapa deste ciclo catalítico, o metanol interage com o óxido, regenerando o catalisador, para começar um novo ciclo catalítico. Porém, nesta última etapa ocorre a formação de água, que pode desativar o catalisador (2013, apud FERREIRA, 2010, ARESTA).

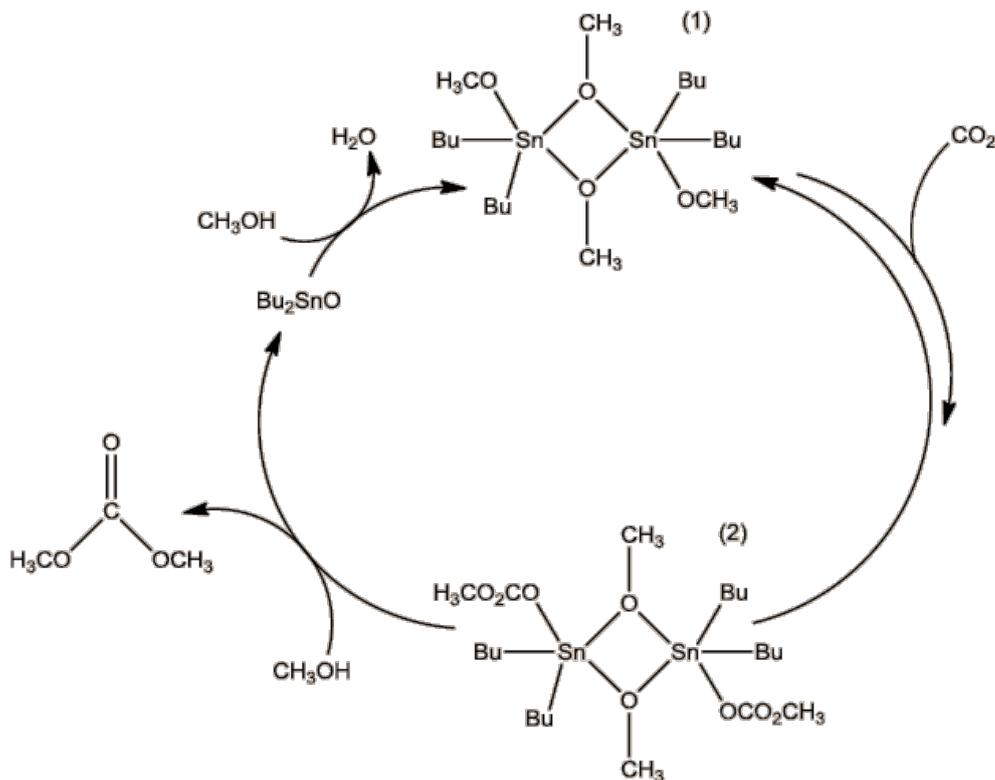


Figura 14: Rota catalítica do dimetilbutilestanho

Fonte: 2013, apud FERREIRA, 2010, ARESTA

Inúmeros catalisadores têm sido estudados para a conversão de  $\text{CO}_2$  a carbonatos orgânicos, dentre os quais podemos citar: os zeolíticos, cujo interesse é proporcionar maior seletividade a síntese do produto desejado, e os óxidos com uma alta estabilidade térmica e área superficial (BALZER, 2014). Pode-se observar nas tabelas 2 e 3 que o  $\text{CeO}_2$  foi utilizado em cinco dos experimentos relatados, junto com outros óxidos como o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , além de cobre e líquido iônico EMIM (cloreto de 1-etil-3-metilimidazol) Leino (2017), utilizou o  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  para a conversão de  $\text{CO}_2$  a DEC. Nosso trabalho se diferencia deste estudo em razão de diversos parâmetros tais como: o uso de outro supressor, nosso caso DMP e TMP, a maior porcentagem de  $\text{CeO}_2$ , a menor temperatura e a variação dos tempos reacionais. Na tabela 2, encontra-se alguns catalisadores utilizados na literatura com suas respectivas condições reacionais e conversões a DMC.

Tabela 2: Catalisadores, condições reacionais e conversão de dimetilcarbonato (DMC) calculados em relação ao metanol

Catalisador	Condições Reacionais	Conversão (%)	Referência Bibliográfica
<b>ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	443 K, 0,5g de catalisador, 4,5 MPa de CO <sub>2</sub> , 20 mL de metanol, 3 horas, TMP <sup>a</sup>	0,27	(SCHÖNTAG, 2014)
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	443 K, 0,5g de catalisador, 4,5 MPa de CO <sub>2</sub> , 20 mL de metanol, 3 horas, TMP <sup>a</sup>	0,35	(SCHÖNTAG, 2014)
<b>FexOy</b>	443 K, 0,5g de catalisador, 4,5 MPa de CO <sub>2</sub> , 20 mL de metanol, 3 horas, sem supressor	0,90	(ANDRADE, 2013)
<b>Fe-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	443 K, 0,5g de catalisador, 4,5 MPa de CO <sub>2</sub> , 20 mL de metanol, 3 horas, sem supressor	0,02	(ANDRADE, 2013)
<b>Fe(ZSM-5)</b>	443 K, 0,5g de catalisador, 4,5 MPa de CO <sub>2</sub> , 20 mL de metanol, 3 horas, sem supressor	0,04	(ANDRADE, 2013)
<b>Cu-CeO<sub>2</sub></b>	339 K, 0,1g de catalisador, 1,3 MPa de CO <sub>2</sub> , 2 horas, sem supressor	0,15	(WADA, 2013)
<b>[EMIM]<sup>c</sup>Br/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub></b>	373 K, 0,5g de catalisador, 12 Mpa de CO <sub>2</sub> , 8g de metanol, TMM <sup>b</sup> , 34 horas	10,4	(ZANG, 2011)

TMP<sup>a</sup> – Trimetilfosfato    TMM<sup>b</sup> – Trimetóximetano    EMIM<sup>c</sup> – cloreto de 1-etil-3-metilimidazol

Na tabela 3, pode-se observar, alguns, catalisadores e condições reacionais de conversão de CO<sub>2</sub> a dietilcarbonato (DEC).

Tabela 3: Catalisadores, condições reacionais e conversão de dietilcarbonato (DEC) calculados em relação ao número de mmols de catalisador.

Catalisador	Condições Reacionais	Conversão	Referência Bibliográfica
<b>ZnO<sub>2</sub> (peneira molecular 3A) 5:2</b>	2 horas; 423K;	0,384 mmol mmol <sup>a</sup> DEC / mmol EtOH)	(ZANG, 2014)
	7,0MPa; 0,5g de catalisador; 0,1g de peneira; 342,5 mmol EtOH		
<b>CeO<sub>2</sub> 16% em massa – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	25 horas; 453K;	0,05 (mmol <sup>a</sup> DEC /mmol CeO <sub>2</sub> )	(LEINO, 2017)
	1,0g catalisador; 4,5MPa; 700rpm 314mmol EtOH 19 mmol Óxido de Butileno;		
<b>CeO<sub>2</sub> 16% em massa – SiO<sub>2</sub></b>	25 horas; 453K;	0,09 (mmol <sup>a</sup> DEC /mmol CeO <sub>2</sub> )	(LEINO, 2017)
	1,0g catalisador; 4,5MPa; 700rpm 314mmol EtOH 19 mmol Óxido de Butileno;		
<b>CeO<sub>2</sub> 16% em massa – TiO<sub>2</sub></b>	25 horas; 453K;	0,03 (mmol <sup>a</sup> DEC /mmol CeO <sub>2</sub> )	(LEINO, 2017)
	1,0g catalisador; 4,5MPa; 700rpm 314mmol EtOH 19 mmol Óxido de Butileno;		

<sup>a</sup>DEC - Dietilcarbonato

## 1.7 Propriedades dos óxidos de cério e alumínio

Os óxidos de cério (IV) e  $\gamma$ -alumina foram escolhidos, pois ambos possuem uma alta estabilidade térmica e mecânica, resistência ao desgaste, grande área superficial, boa dureza, e estabilidade contra a corrosão (GOMES 2014 e PASQUALE 2014)

O óxido de cério (IV) pode ser obtido a partir da calcinação de hidróxido de cério, ou qualquer sal do mesmo, como o nitrato hexaidratado, por exemplo. Possui uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas, como podemos observar na figura 15, o que lhe confere uma maior estabilidade que o  $Ce_2O_3$ , com estrutura hexagonal (MOLLER, 1975). O  $CeO_2$  é higroscópico, absorvendo água do meio ambiente e uma pequena quantidade de  $CO_2$ .

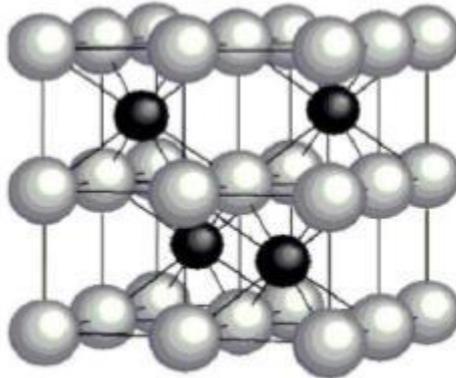


Figura 15: Estrutura cristalina cúbica das faces centradas do  $CeO_2$

O óxido de alumínio pode apresentar diferentes estruturas cristalinas de acordo com a temperatura de calcinação ao qual for submetida, já que são muito próximas. A forma mais comumente utilizada é a  $\gamma$ -alumina, mesmo sendo a fase cristalina  $\alpha$ -alumina a mais resistente que as demais formas de aluminas de transição (PASQUALE 2014).

A  $\gamma$ -alumina possui diversas aplicações industriais, sendo o suporte catalítico o que mais possui destaque, pois possui uma elevada área superficial específica. A estrutura cristalina da mesma é composta por íons  $O^{2-}$  formando uma estrutura cúbica de face centrada, enquanto os íons  $Al^{3+}$  estão desordenados ocupando ambos os sítios octaédricos e tetraédricos, como podemos observar na figura 16. Esse tipo de estrutura cristalina é chamada de espinélio (PASQUALE, 2014).

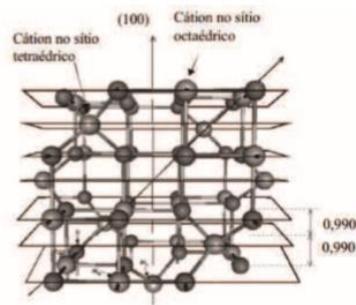


Figura 16: Estrutura da  $\gamma$ -alumina

### 1.8 Supressores químicos de água

A conversão de  $\text{CO}_2$  em dimetilcarbonato e dietilcarbonato por via direta a partir da reação com o respectivo álcool, apresenta baixo rendimento. Isso pode ser explicado pelo fato da alta estabilidade térmica do  $\text{CO}_2$ , e pela desativação do catalisador devido a produção de água no meio reacional.

Uma maneira de contornar o problema da desativação do catalisador pela água é usar um supressor químico de água. Ao aplicar agentes de desidratação ou aditivos, tais como agentes inorgânicos como zeólita ou  $\text{MgSO}_4$  (sulfato de magnésio) à síntese de DMC com catalisadores homogêneos ou heterogêneos, há uma melhora significativa no rendimento do produto. Outro método mais razoável de remoção de água é a utilização de compostos orgânicos, tais como os epóxidos etileno, óxido de butileno e óxido de propileno (LEINO et al. 2011)

Ao se estudar a conversão de  $\text{CO}_2$  com metanol na presença do catalisador  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$  e do óxido de butileno como supressor químico, como podemos observar na figura 17, o butileno glicol é formado por meio da reação do óxido de butileno com a água. O rendimento de DMC obtido após 26 h de reação, com temperatura de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , foi de 6.2 % (ETA et al. 2011).

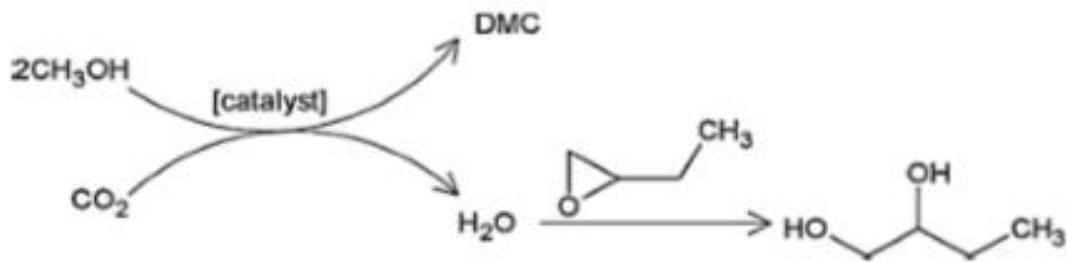


Figura 17: Reação do óxido de butileno com a água.

Utilizou-se também o trimetilfosfato (TMP) como supressor químico de água, na reação de carbonatação do metanol, empregando os catalisadores,  $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ , obtendo-se um aumento de 450% com relação à conversão na ausência do supressor. Com o mesmo catalisador, mas utilizando o 2,2 dimetóxiopropano como agente desidratante, o aumento da conversão chegou a 0,10% (MARCINIAK, 2015).

Acetonitrila também foi relatada como agente de desidratação, na presença do catalisador  $\text{CeO}_2$ , onde é formado acetamida, acetato de metila e amônia como subprodutos (2015, apud MARCINIAK, 2009, HONDA et al)

Os dois supressores escolhidos para este trabalho são o trimetilfosfato (TMP) e o 2,2 dimetóxiopropano (DMP), ambos já relatados por ETA, 2011 e SCHÖNTAG, 2014, como sendo bons candidatos à remoção de água no meio reacional.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo a síntese do catalisador de óxidos mistos  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  via impregnação por alumina, para o estudo da síntese de dimetilcarbonato (DMC) e dietilcarbonato (DEC), com o auxílio dos supressores químicos de água trimetilfosfato (TMP) e 2,2-dimetóxiopropano (DMP). As concentrações de catalisador e supressor e as condições reacionais ótimas para a obtenção de DMC e DEC serão pesquisadas.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Síntese e caracterização do catalisador  $\text{CeO}_2$  30% em massa –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- Caracterização dos catalisadores  $\text{CeO}_2$  30% em massa –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  após o teste catalítico;
- Realizar testes catalíticos da conversão de  $\text{CO}_2$  a dimetilcarbonato e dietilcarbonato com variação de tempo reacional, álcool e supressor químico;
- Análise da fase líquida e
- Análise da conversão.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Os materiais listados abaixo foram utilizados nos testes catalíticos e análises deste projeto.

Tabela 4: Reagentes utilizados neste trabalho.

Reagentes Químicos	Fornecedor	Pureza (%)	Massa Molar (g.mol <sup>-1</sup> )	Fórmula Molecular
Dimetilcarbonato	ACROS ORGANICS	99	90,08	CO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Dietilcarbonato	ALDRICH	99	118,13	CO(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Gás Carbônico	LINDE GASES	99,99	44,01	CO <sub>2</sub>
Metanol	ACROS ORGANICS	99,8	32,04	CH <sub>3</sub> OH
Etanol	ALDRICH	> 99,5	46,07	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
Nitrato de cério (III) hexaidratado	ALDRICH	99	434,23	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O
γ-Alumina	MERCK	99	101,96	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2,2-Dimetoxipropano	ALDRICH	98	104,15	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
Trimetilfosfato	ALDRICH	99	140,08	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

#### 3.2 Métodos

##### 3.2.1 Síntese dos catalisadores

A síntese do catalisador CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é realizada por método de impregnação da alumina no sal Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, a temperatura de 60°C durante 24h. A água é retirada dos produtos utilizando-se um evaporador rotatório, e os produtos são calcinados a 600°C durante 3 horas. A mesma técnica é utilizada para diferentes porcentagens de CeO<sub>2</sub>

### 3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho médio.

Nas análises por espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ), utilizou-se um espectrofotômetro Nicolet 6700-FTIR, 16 scans, resolução 4.00, velocidade óptica 0,6329, abertura 90,00, detector DTGS KBr. As análises foram realizadas com pastilha de KBr. Esta técnica foi utilizada para a caracterização dos catalisadores sintetizados e para avaliação dos mesmos após os testes catalíticos.

### 3.2.3 Difração de raios X

Os difratogramas foram obtidos com o difratômetro Ultima IV Rigaku, utilizando-se o método pó, com radiação de alta frequência de 3 kW  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418\text{nm}$ ), com foco normal de 2 kW. A aquisição dos dados foi feita com passo de  $0,05^\circ$  entre  $2\theta = 5^\circ\text{-}90^\circ$ , posteriormente  $2\theta = 20^\circ\text{-}90^\circ$ . As análises foram realizadas no LACES/IQ/UFRJ e LABTECH/EQ/UFRJ. Esta técnica foi utilizada para a caracterização dos catalisadores sintetizados e para avaliação dos mesmos após os testes catalíticos.

### 3.2.4 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança Shimadzu TGA 50H alimentado com gás nitrogênio UP. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , em uma faixa de temperatura de  $20^\circ\text{C}$  a  $900^\circ\text{C}$ . O fluxo de  $\text{N}_2$  de 100 mL/min. Esta técnica foi utilizada para a caracterização dos catalisadores sintetizados.

### 3.2.5 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos são realizados em reator Parr 4560 ( $P_{\text{máx}} = 3000$  psi,  $V_{\text{máx}} = 100$  mL), com 1,0g (1,74 mmol  $\text{CeO}_2$  e 68,6mmol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de catalisador, 20 mL (493,9 mmol) de metanol, 20 mL (342,5 mmol) de etanol, supressor químico (23,98 mmol trimetilfosfato e 20,40 mmol 2,2 dimetóxiopropano) e  $\text{CO}_2$  (700 psi). As reações são realizadas a  $170^\circ\text{C}$ , os tempos são de 3, 24 e 72 horas. Ao término do teste, o sólido obtido foi seco em evaporador rotatório e aquecido em forno a  $200^\circ\text{C}$  durante 120 minutos. Os produtos líquidos obtidos são analisados por cromatografia em fase gasosa e espectrômetria de massas. A caracterização dos produtos só foi realizada para as sínteses com tempos reacionais de 24 e 72 horas.

### 3.2.6 Cromatografia em fase gasosa

A cromatografia em fase gasosa das fases líquidas obtidas foram feitas em um cromatógrafo a gás (Shimadzu), utilizando uma coluna capilar HP5MS com 30 m de comprimento, 250  $\mu\text{m}$  de diâmetro e filme de 0,5  $\mu\text{m}$ . Para a quantificação do DMC, a temperatura inicial da rampa foi de 40°C, sendo a mesma mantida constante por três minutos após a injeção da amostra, seguida de uma rampa de 10°C/min até uma temperatura de 200°C, e uma isoterma por 3 minutos e vinte segundos na última. Porém, para a quantificação do DEC, a temperatura inicial da rampa foi de 100°C, sendo a mesma mantida constante por três minutos após a injeção da amostra, seguida de uma rampa de 10°C/min até uma temperatura de 200°C, e uma isoterma por 5 minutos e 55 segundos na última. Para a quantificação do DMC e DEC presente na fase líquida obtida em cada experimento, foi feita uma curva analítica ( $1,29 \times 10^{-3}$  mol/L a  $13,58 \times 10^{-2}$  mol/L para ambos os produtos) e a conversão foi dada pelas equações 1, para o dimetilcarbonato e 2, para o dietilcarbonato. A caracterização dos produtos só foi realizada para as sínteses com tempos reacionais de 24 e 72 horas.

$$\% \text{ de Conversão DMC} = \frac{\text{N}^\circ \text{ de mols de CO}_2 \text{ convertido a DMC}}{\text{N}^\circ \text{ mols de metanol}} \times 100$$

$$\text{Conversão DEC} = \frac{\text{N}^\circ \text{ de mols de CO}_2 \text{ convertido a DEC}}{\text{N}^\circ \text{ mols de catalisador}}$$

### 3.2.7 Espectrometria de massas

A espectrofotometria de massas das fases líquidas obtidas foram feitas em um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (Shimadzu), utilizando uma coluna capilar VF-5ms com 20 m de comprimento, 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro e filme de 0,4  $\mu\text{m}$ . Para a análise de DEC, a temperatura inicial da rampa foi de 40°C, sendo a mesma mantida constante por três minutos após a injeção em split da amostra, seguida de uma rampa de 10°C/min até uma temperatura de 200°C, e uma isoterma por 23 minutos na última. A caracterização dos produtos só foi realizada para as sínteses com tempos reacionais de 24 e 72 horas, oriundas dos testes com etanol como reagente.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do catalisador

O catalisador sintetizado,  $\text{CeO}_2$  30% em massa –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi previamente caracterizado aos testes catalíticos, por espectrofotometria na região do infravermelho médio e difração de raios X.

- Análise Termogravimétrica

Pela análise termogravimétrica podemos observar (Figuras 18) a perda de massa do óxido desde o início do aquecimento até  $128^\circ\text{C}$ . Provavelmente referente à perda de água de hidratação e de adsorção dos óxidos de cério e alumínio.

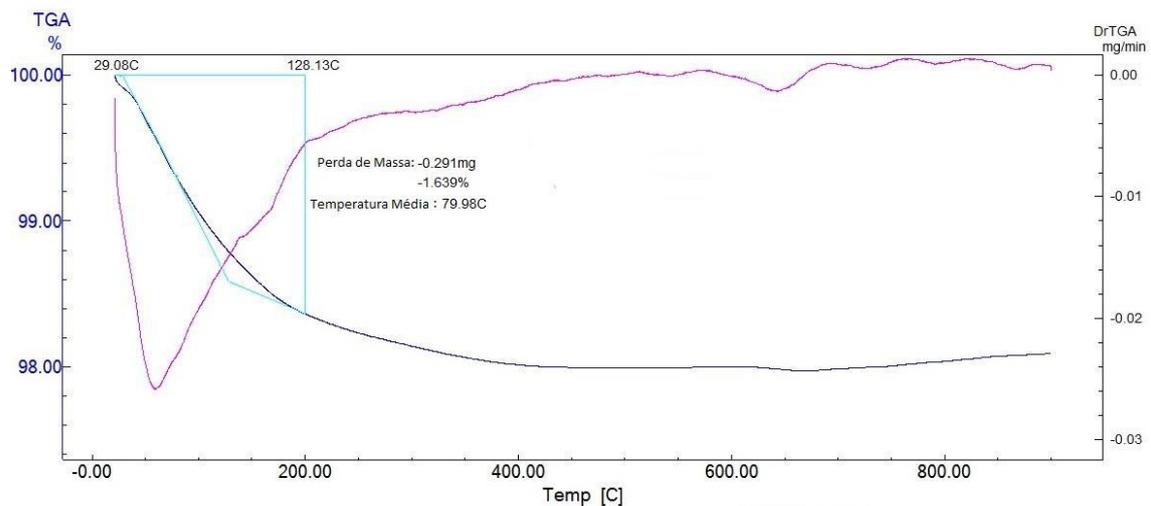


Figura 18: Termograma  $\text{CeO}_2$  30% em massa-  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Tabela 5: Dados do termograma.

Catalisador	% massa ( $\text{H}_2\text{O}$ mg)
$\text{CeO}_2$ 30 % em massa - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1,6

- Difração de raios X

A fim de se verificar a estrutura cristalina do catalisador sintetizado, foi realizada a difração de raios X. LIOTTA (2002) ao realizar essa mesma técnica de caracterização observou os picos pertencentes a cada um dos óxidos. Os difratogramas observados na Figura 19 apresentam picos similares aos relatados na literatura (LIOTTA, 2002). Nota-se ainda que os picos são bem definidos, o que sugere uma boa cristalinidade. (LIOTTA, 2002).

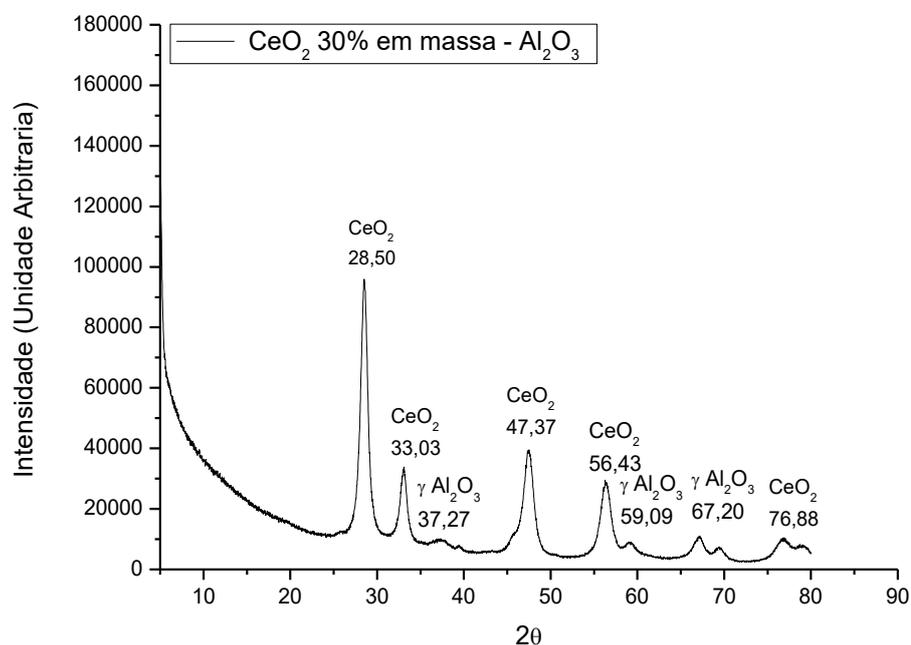


Figura 19: Difratograma para o catalisador  $\text{CeO}_2$  – 30% em massa-  $\text{Al}_2\text{O}_3$

- Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho médio

Prosseguindo com a caracterização do catalisador  $\text{CeO}_2$  30% em massa –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi realizada análise de espectrofotometria na região do infravermelho médio, a fim de averiguar os modos vibracionais das ligações dos principais grupos funcionais presentes na estrutura.

O sólido foi submetido a um aquecimento de  $200^\circ\text{C}$  em forno, por 2 horas a fim de retirar parte da água de adsorção da sua estrutura.

Notam-se as bandas características do catalisador  $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que são os estiramentos O-Ce-O em  $730\text{cm}^{-1}$ , e Al-O-Al em  $990\text{cm}^{-1}$  (NAKAMOTO, 1997).

Observa-se ainda que o catalisador se encontra hidratado, pois estão presentes as bandas do estiramento O-H em  $3444\text{cm}^{-1}$ , deformação angular no plano H-O-H em  $1633\text{ cm}^{-1}$ , assim como a deformação fora do plano em  $546\text{ cm}^{-1}$ , mostrando que o aquecimento prévio das amostras não foi suficiente para retirar a água presente no mesmo (SILVERSTEIN, 2007).

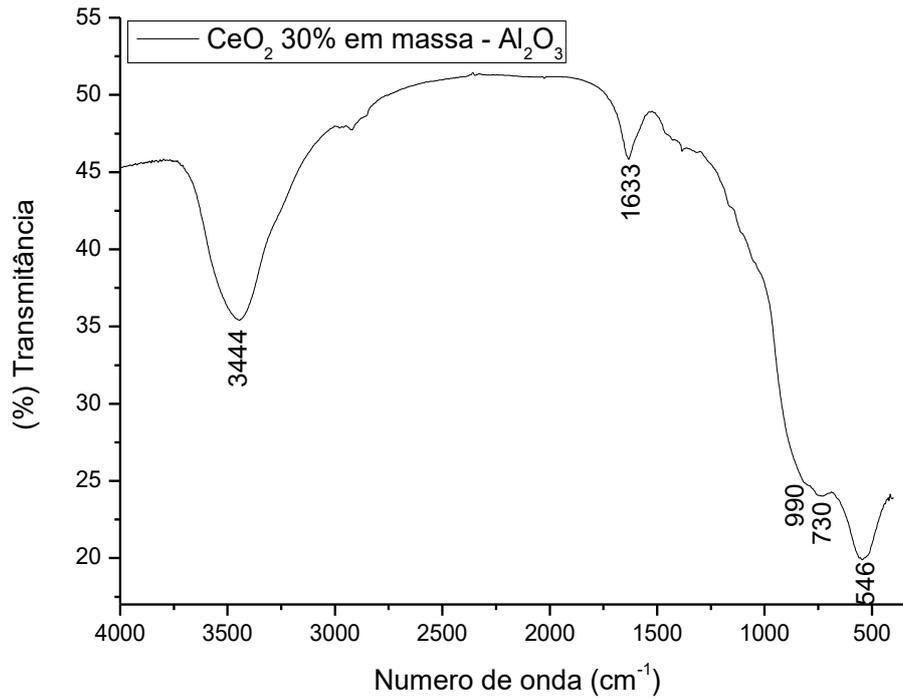


Figura 20: Espectros na região do infravermelho médio do catalisador  $\text{CeO}_2$  30%

Tabela 6: Atribuições aos números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) do espectro na região do infravermelho médio do catalisador  $\text{CeO}_2$  30% em massa-  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3444	$\nu$ O-H
1633	$\delta$ H-O-H
990	$\nu$ Al-O-Al
730	$\nu$ O-Ce-O
546	$\pi$ H-O-H

## 4.2 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados com o catalisador  $\text{CeO}_2$  30% em massa- $\text{Al}_2\text{O}_3$  e empregou-se as seguintes variantes álcool, tempo reacional e o supressor químico de água. As análises foram divididas em dois grandes grupos, os do metanol e etanol como reagentes.

Optou-se por abreviar os testes catalíticos nos quais foram analisadas as fases líquidas como Testes 01 e 02 (duplicatas), Testes 03 e 04 (duplicatas) feitos com metanol e Testes 05 e 06 (duplicatas), Testes 07 e 08 (duplicatas) feitos com etanol.

Na tabela 7 se encontram as reações com o metanol.

Tabela 7: Testes catalíticos realizados com metanol como reagente.

Teste	Reagente	Catalisador	Supressor	Tempo reacional (horas)
<b>MetOH 01</b> <b>MetOH 03</b>	Metanol	$\text{CeO}_2$ 30% em massa - $\text{Al}_2\text{O}_3$	-	3
<b>MetOH 02</b> <b>MetOH 04</b>	Metanol	$\text{CeO}_2$ 30% em massa - $\text{Al}_2\text{O}_3$	TMP <sup>a</sup>	3
<b>Teste 01</b> <b>Teste 02</b>	Metanol	$\text{CeO}_2$ 30% em massa - $\text{Al}_2\text{O}_3$	DMP <sup>b</sup>	24
<b>Teste 03</b> <b>Teste 04</b>	Metanol	$\text{CeO}_2$ 30% em massa - $\text{Al}_2\text{O}_3$	DMP <sup>b</sup>	72

TMP<sup>a</sup> – Trimetilfosfato    DMP<sup>b</sup> – 2,2-dimetóxiopropano

Os produtos obtidos nos testes catalíticos MetOH 02, MetOH 04 não foram analisados, pois apresentaram, possivelmente, uma reatividade com o reator, observando-se uma coloração esverdeada. Os produtos dos testes MetOH 01 e MetOH 03 evaporam. Portanto, somente os catalisadores foram analisados por DRX e infravermelho médio. Os testes em duplicatas Testes 01 e 02, e Testes 03 e 04 tiveram suas fases líquidas analisadas por cromatografia gasosa a fim de quantificar o percentual de dimetilcarbonato sintetizado.

Na tabela 8, apresentam-se as condições reacionais cujo reagente é o etanol.

Tabela 8: Testes catalíticos realizados com etanol como reagente.

Teste	Reagente	Catalisador	Supressor	Tempo reacional (horas)
<b>EtOH 01</b>				
<b>EtOH 02</b>	Etanol	-	TMP <sup>a</sup>	3
<b>EtOH 03</b>				
<b>EtOH 04</b>	Etanol	CeO <sub>2</sub> 30% em massa - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TMP <sup>a</sup>	3
<b>EtOH 05</b>				
<b>EtOH 06</b>	Etanol	CeO <sub>2</sub> 30% em massa - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	3
<b>EtOH 07</b>	Etanol	-	DMP <sup>b</sup>	3
<b>EtOH 08</b>	Etanol	CeO <sub>2</sub> 30% em massa - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DMP <sup>b</sup>	3
<b>Teste 05</b>	Etanol	CeO <sub>2</sub> 30% em massa - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DMP <sup>b</sup>	24
<b>Teste 06</b>				
<b>Teste 07</b>	Etanol	CeO <sub>2</sub> 30% em massa - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DMP <sup>b</sup>	72
<b>Teste 08</b>				

TMP<sup>a</sup> – Trimetilfosfato    DMP<sup>b</sup> – 2,2-dimetóxiopropano

Os produtos oriundos dos testes catalíticos EtOH 01, EtOH 02, EtOH 03, EtOH 04 e EtOH 05 não foram analisados, pois apresentaram, possivelmente, uma reatividade com o reator, observando-se uma coloração esverdeada. Os produtos dos testes EtOH 06, EtOH 07 e EtOH 08 não foram analisados por terem evaporado. Logo, somente os catalisadores foram analisados por DRX e na região do infravermelho médio. Os testes em duplicatas Testes 05 e 06, e Testes 07 e 08 tiveram suas fases líquidas analisadas por cromatografia gasosa a fim de quantificar o percentual de dietilcarbonato sintetizado e espectrometria de massas para qualificar o mesmo.

#### 4.2.1 Testes catalíticos utilizando metanol como reagente

O catalisador CeO<sub>2</sub> 30% em massa – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi analisado após o teste catalítico com duas diferentes técnicas de caracterização, a difração de raios x (DRX) e a espectrofotometria na região do infravermelho médio, a fim de averiguar se a estrutura cristalina do mesmo foi mantida, ou se houve modificação.

- Análise dos catalisadores após os testes catalíticos.

#### Testes catalíticos em duplicada MetOH 01 e MetOH 03; Testes 01e 02 e Testes 04 e 05

Em todos testes catalíticos foram utilizados 20 mL de metanol como reagente, 0,5 g de CeO<sub>2</sub> 30% em massa – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalisador e 700 psi de CO<sub>2</sub>. Como foi mencionado as variantes das reações foram a presença e ausência do supressor químico de água 2,2-dimetóxiopropano (DMP) e o tempo reacional, 3, 24 e 72 horas.

Os testes MetOH 01, MetOH 03, assim como os Testes 01 e 02, Testes 03 e 04, apresentaram resultados de caracterização dos catalisadores análogos, indicando que não há diferença entre não usar o supressor químico DMP ou utilizá-lo, portanto os mesmos serão representados em um único espectro na região do infravermelho médio e difratograma de raios X.

#### *Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho médio*

Para a realização desta análise todos os sólidos foram submetidos a um aquecimento de 200°C por 2 horas, para a retirada de parte da água de adsorção, pois, a mesma em grande quantidade interfere na cristalinidade dos óxidos de cério IV e alumínio.

Constata-se que as bandas referentes ao estiramento metal oxigênio, que são características dos óxidos, foram preservadas após os testes catalíticos, sendo possível observá-

las em torno de  $991\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao alumínio da ligação Al-O-Al e  $748\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao cério da ligação O-Ce-O. (NAKAMOTO, 1997).

Observa-se no entanto a presença das bandas referentes ao estiramento C-H, assim como, a de deformação angular no plano H-C-H, provavelmente resultante da adsorção de metanol, reagente utilizado no teste, na superfície do catalisador. Encontram-se ainda bandas do estiramento O-H, de  $\text{H}_2\text{O}$  de deformação angular no plano H-O-H em torno de  $1631\text{ cm}^{-1}$ , assim como a deformação fora do plano em torno de  $554\text{ cm}^{-1}$ , provenientes, da água de hidratação/adsorção dos óxidos (SILVESTEIN, 2007).

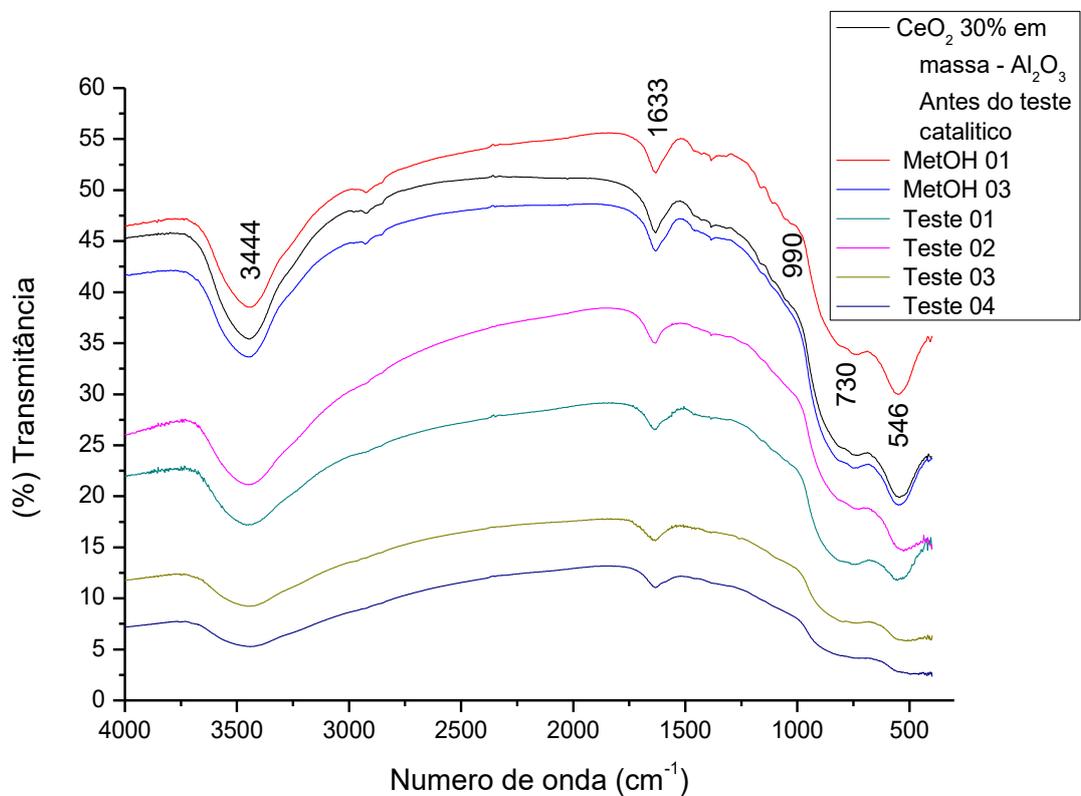


Figura 21: Espectro de infravermelho médio do catalisador  $\text{CeO}_2$ -30% em massa- $\text{Al}_2\text{O}_3$  antes e após os testes catalíticos MetOH 01, MetOH 03, Testes 01, 02, 03 e 04, com e sem o supressor 2,2-dimetóxiopropano.

Tabela 9: Exemplificação da atribuição aos números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) do espectro de infravermelho médio do catalisador  $\text{CeO}_2$ -30% em massa- $\text{Al}_2\text{O}_3$  após os testes catalíticos MetOH 01, MetOH 03, Testes 01, 02, 03 e 04, com e sem o supressor 2,2-dimetóxiopropano

<b>Número de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Atribuições</b>
<b>3444</b>	$\nu$ O-H
<b>2963</b>	$\nu$ C-H
<b>1633</b>	$\delta$ H-O-H
<b>1258</b>	$\delta$ H-CH
<b>990</b>	$\nu$ Al-O-Al
<b>730</b>	$\nu$ O-Ce-O
<b>546</b>	$\pi$ H-O-H

### *Difração de raios X*

A técnica de difração de raios x foi empregada de modo a verificar como a estrutura cristalina dos óxidos que compõe o catalisador se comportaram após o teste catalítico. Podem ser observados picos bem definidos e análogos à análise anterior a reação de conversão, portanto, análogos ao relatado na literatura (LIOTTA, 2002). Indicando que a estrutura cristalina sofreu pouca ou nenhuma mudança na sua estrutura. Apontando que a adsorção de água e metanol não interferiu nos mesmos, ou seja, o óxido de cério IV continua com sua estrutura cúbica de faces centradas e a  $\gamma$ - alumina com a estrutura tipo espinélio característica da mesma. (LIOTTA, 2002).

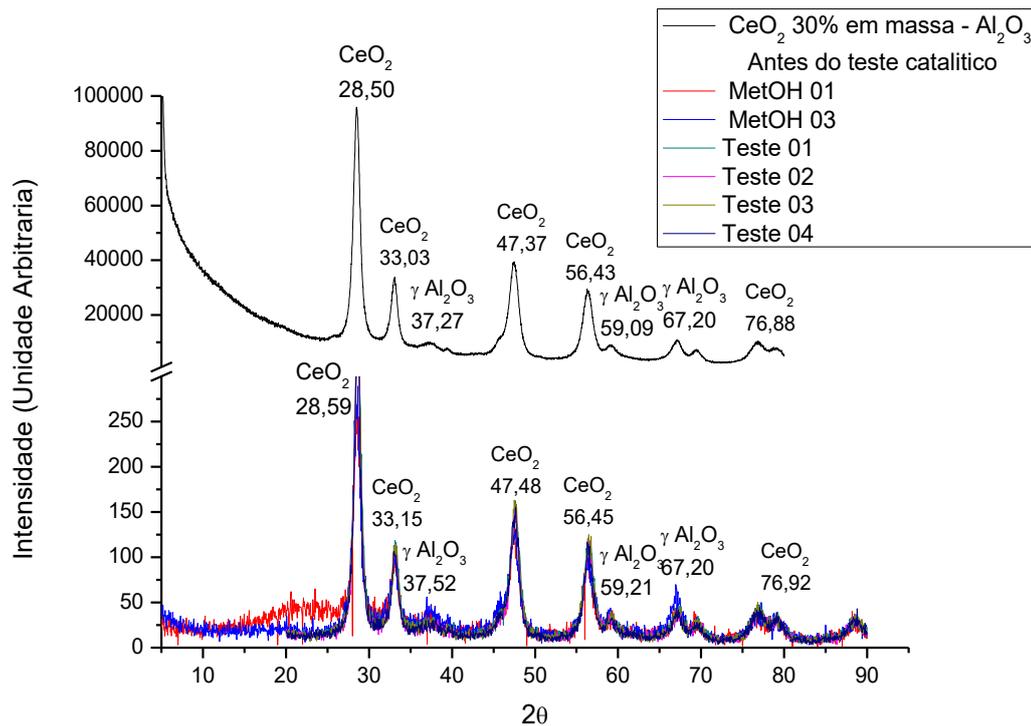


Figura 22: Difratoograma do catalisador  $\text{CeO}_2$ -30% em massa- $\text{Al}_2\text{O}_3$  antes e após os testes catalíticos MetOH 01, 03, Testes 01, 02, 03 e 04, com e sem o supressor 2,2-dimetóxiopropano

Logo, ambas análises sugerem que apesar da água de hidratação/adsorção e adsorção de metanol ao sólido, sua estrutura cristalina se manteve após a reação de conversão de  $\text{CO}_2$  a DMC.

#### Testes catalíticos em duplicata MetOH 02 e MetOH 04

Nestes testes catalíticos foram utilizados 20 mL de metanol como reagente, 0,5 g de  $\text{CeO}_2$  30% em massa –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como catalisador, 700 psi de  $\text{CO}_2$  e 2,5 mL de trimetilfosfato (TMP) como supressor químico de água.

O teste catalítico foi realizado no mesmo reator e em mesmas condições de operação e reagentes que os testes MetOH 01 e MetOH 03, exceto pelo uso do agente desidratante trimetilfosfato. Ao término do teste e abertura do reator notou-se a formação de um precipitado verde. Ao secar o sólido proveniente do teste MetOH 02 em evaporador rotatório a  $80^\circ\text{C}$ , para sua análise posterior, o mesmo fundiu. Resfriou-se o fundido a fim de que precipitasse novamente, entretanto, isso não ocorreu e o mesmo encontra-se fundido. Todavia, o teste

MetOH 04 não apresentou esse problema de fundir ao ser seco, expondo uma cor esverdeada, o que possibilitou a análise do catalisador.

#### *Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho médio*

A amostra passou pelo mesmo processo de preparação que os testes anteriores, ou seja, aquecimento em forno a 200°C por duas horas, cuja finalidade é a retirada de parte da água de adsorção proveniente da higroscopicidade dos óxidos em questão.

Pode-se constatar que as bandas do estiramento Al-O-Al, em 927 cm<sup>-1</sup> e O-Ce-O em 744 cm<sup>-1</sup>, procedentes dos óxidos constituintes do catalisador permanecem presentes, apesar da coloração esverdeada que o mesmo apresenta após a reação de conversão de dióxido de carbono (NAKAMOTO, 1997).

Identifica-se o aparecimento de bandas de estiramento em 3444 cm<sup>-1</sup> atribuído a ligação C-H, e deformação angular no plano H-C-H, provavelmente oriundas da adsorção de metanol, na superfície do catalisador. Encontram-se ainda bandas do estiramento O-H em 3452 cm<sup>-1</sup>, deformação angular no plano H-O-H em 1635 cm<sup>-1</sup>, assim como a deformação fora do plano em 503 cm<sup>-1</sup>. Relativas à água de hidratação/adsorção dos óxidos (SILVERSTEIN, 2007).

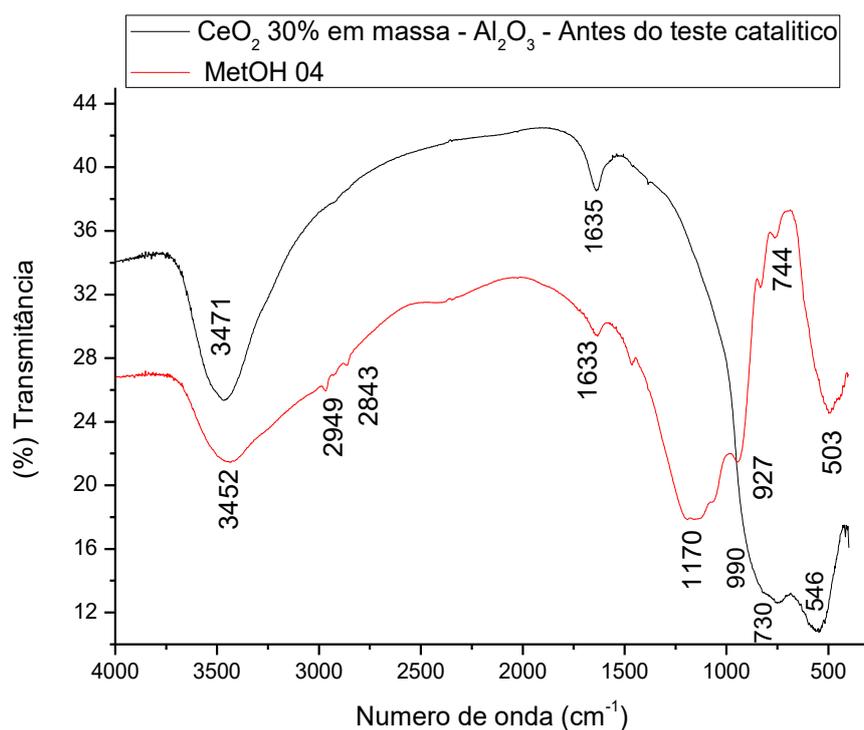


Figura 23: Espectros de infravermelho médio do catalisador  $\text{CeO}_2$ -30% em massa- $\text{Al}_2\text{O}_3$  antes e após o teste catalítico MetOH 04, com o supressor trimetilfosfato.

Tabela 10: Atribuição aos números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) do espectro de infravermelho médio do catalisador  $\text{CeO}_2$ -30% em massa- $\text{Al}_2\text{O}_3$  antes e após o teste MetOH 04, com o supressor trimetilfosfato

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3471	v O-H
3452	
2949	v C-H
2843	
1635	$\delta$ H-O-H
1633	
1170	v P-O
990	v Al-O-Al
927	
730	v O-Ce-O
744	
553	$\pi$ H-O-H
503	

### Difração de raios X

No difratograma obtido após o teste catalítico, percebe-se o aparecimento de um pico que não foi observado na caracterização do catalisador precedente à reação de conversão. O mesmo também não fora constatado por Liotta (2002), em suas análises de difração de raios x. Logo, possivelmente, este pico deva ser proveniente de algum composto, oriundo do supressor químico TMP, que esteja adsorvido na estrutura dos óxidos de cério IV e  $\gamma$ -alumina, o que não havia sido detectado na análise de infravermelho. Temos também que os picos posteriores ao teste catalítico não se encontram bem definidos, sugerindo que a cristalinidade foi perdida. Isso é concordante com o fato do sólido apresentar uma coloração esverdeada, que não havia sido notada nas reações de conversão anteriores, e com a hipótese de cristalização de algum composto proveniente do agente desidratante TMP (LIOTTA, 2002).

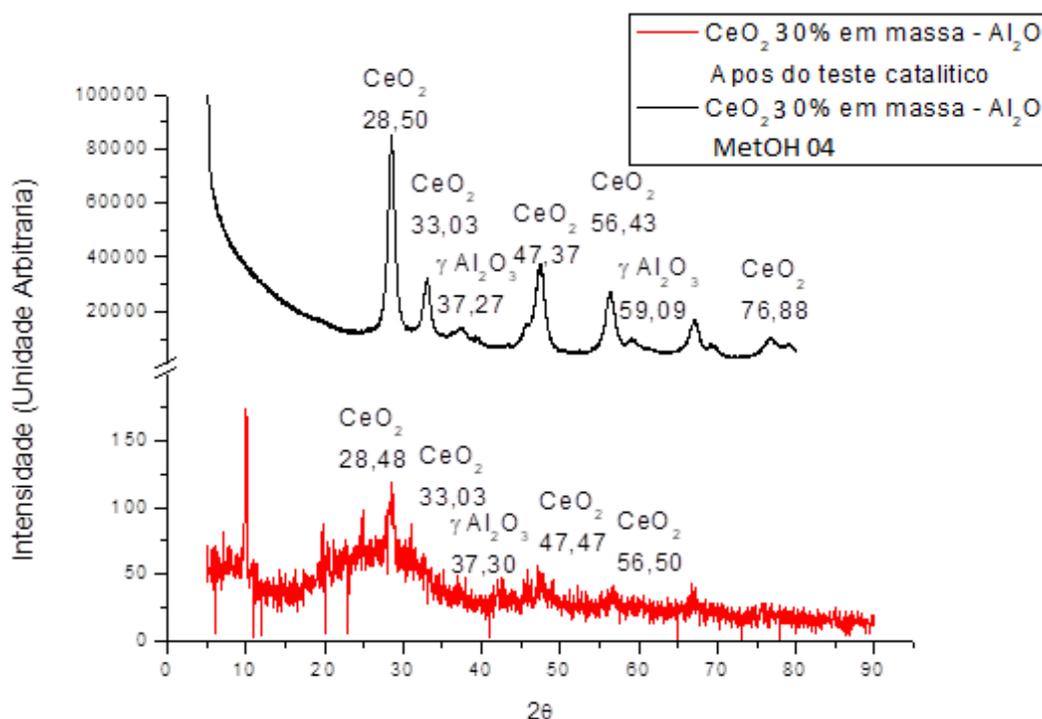


Figura 24: Difratogramas do catalisador CeO<sub>2</sub>-30% em massa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes e após o teste catalítico MetOH 04, com o supressor trimetilfosfato

O sólido verde proveniente do teste MetOH 02 e a análise de DRX do catalisador esverdeado resultante do teste MetOH 04, nos faz levantar a hipótese de que o supressor químico tenha reagido com metais presentes na liga metálica do reator onde as reações foram

realizadas. E o composto oriundo dessa reação tenha se cristalizado sobre os óxidos de cério IV e  $\gamma$ -alumina.

O reator do tipo Parr modelo 4560, fabricante PARR<sup>®</sup> utilizado nas reações de conversão de CO<sub>2</sub> é composto de uma liga de níquel, cromo e ferro. O supressor químico, trimetilfosfato, é levemente ácido e em presença da água proveniente da reação, pode levar à formação de ácido fosfórico, o que pode acarretar em uma reação com o reator metálico, originando um sal que é insolúvel em solvente orgânico. Inferir que este sal possa ser constituído por fosfato de níquel, devido a sua coloração, entretanto ainda há a necessidade de análises posteriores para a confirmação deste.

#### 4.2.2 Testes catalíticos utilizando etanol como reagente

O catalisador CeO<sub>2</sub> 30% em massa – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi analisado após o teste catalítico com diferentes técnicas de caracterização, a fim de averiguar se a estrutura cristalina do mesmo foi mantida, ou se houve modificação.

- Análise dos catalisadores após os testes catalíticos.

#### Testes catalíticos em triplicata EtOH 01, EtOH 02 e EtOH 03

Nestes testes catalíticos, 20 mL de etanol foram utilizados como reagente, sem a presença do catalisador de óxido misto, 700 psi de CO<sub>2</sub> e 2,5 mL de trimetilfosfato como supressor químico de água. Estas condições reacionais foram empregadas a fim de observar se o TMP reagiria com os metais do reator formando algum sólido que pudesse ser adsorvido na estrutura cristalina do catalisador.

Ao término do teste e abertura do reator, notou-se um sólido verde escuro. Por isso, o teste foi realizado em triplicata, para verificar se o fato ocorreria novamente. E em todas as reações, houve o aparecimento do sólido supracitado.

A probabilidade de o sólido ser contaminação de resíduos de reações anteriores foi descartada, pois os testes foram realizados em triplicata com o máximo de limpeza e cuidado possíveis.

Portanto, a hipótese levantada nos testes catalíticos MetOH 02 e MetOH 04 que o sólido verde seja proveniente da reação entre o fosfato do supressor químico e os metais do reator fica mais forte.

#### Testes catalíticos em duplicada EtOH 04 e EtOH 05

Nestes testes catalíticos, foram utilizados 20 mL de etanol como reagente, 1,0 g de  $CeO_2$  30% em massa –  $Al_2O_3$  como catalisador, 700 psi de  $CO_2$  e 2,5 mL de trimetilfosfato como supressor químico de água.

Temos que os testes EtOH 04 e EtOH 05 apresentaram coloração esverdeada na fase líquida. Os mesmos possuem resultados análogos, logo podem ser representados por somente uma análise.

#### *Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho médio*

O processo de preparação das amostras para análise de espectrofotometria na região do infravermelho médio ocorreu de forma similar aos sólidos supracitados. Aquecimento em forno a 200°C por duas horas, cuja finalidade é a retirada de parte da água de adsorção proveniente da higroscopicidade dos óxidos em questão

Percebe-se que as bandas que caracterizam os óxidos de cério IV e a  $\gamma$ -alumina, estiramentos do oxigênio do O-Ce-O em  $794\text{ cm}^{-1}$  e do alumínio em Al-O-Al em  $848\text{ cm}^{-1}$ , mantem-se presentes, embora a coloração da fase líquida esteja esverdeada (NAKAMOTO, 1997).

Constata-se, novamente, o aparecimento das bandas com estiramento C-H, e deformação angular no plano H-C-H, provavelmente, resultantes da adsorção de etanol, na superfície do catalisador. Identificam-se ainda bandas do estiramento O-H em  $3422\text{ cm}^{-1}$ ,

deformação angular no plano H-O-H em  $1638\text{ cm}^{-1}$ , assim como a deformação fora do plano em  $544\text{ cm}^{-1}$ , oriundas, da água de hidratação/adsorção dos óxidos (SILVERSTEIN, 2007).

No espectro obtido após a reação de conversão, figura 26, nota-se bandas cujos estiramentos são atribuídos ao grupo fosfato, são eles,  $1222\text{ cm}^{-1}$ ,  $1142\text{ cm}^{-1}$ ,  $1046\text{ cm}^{-1}$  e  $848\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, relativas as ligações P=O, P-O, P-O e P-O-C, respectivamente (SILVERSTEIN, 2007). Com o aparecimento das bandas citadas, a hipótese levantada anteriormente da adsorção de algum composto proveniente do supressor químico TMP ganha força.

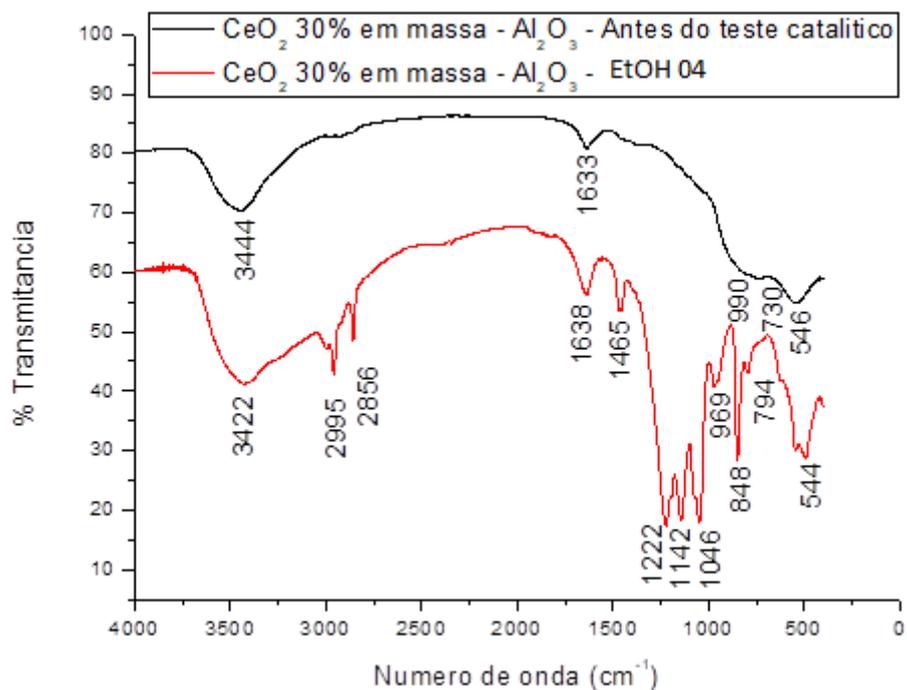


Figura 25: Espectros de infravermelho médio do catalisador  $\text{CeO}_2$ -30% em massa- $\text{Al}_2\text{O}_3$  antes e após o teste catalítico EtOH 04, com o supressor trimetilfosfato.

Tabela 11: Atribuição número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos espectros de infravermelho médio do catalisador  $\text{CeO}_2$ -30% em massa- $\text{Al}_2\text{O}_3$  antes e após o teste catalítico EtOH 04, com o supressor trimetilfosfato

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3422	v O-H
3444	
2995	v C-H
2856	v C-H
1633	$\delta$ H-O-H
1633	
1465	$\delta$ H-CH
1222	v P=O
1142	v P-O
1046	v P-O
969	v Al-O-Al
990	
848	v P-OC
794	v O-Ce-O
730	
544	$\pi$ H-O-H
546	

### Difração de raios X

No difratograma abaixo, novamente observa-se um pico que não fazia parte da caracterização do catalisador precedente ao teste catalítico. O mesmo também não fora constatado por Liotta em suas análises. Por conseguinte, e em conjunto com a análise de infravermelho, supõe-se que algum composto fosfatado esteja adsorvido na estrutura cristalina dos óxidos.

Diferentemente, do teste MetOH 04, os picos provenientes dos testes EtOH 04 e EtOH 05 apresentam-se bem definidos, logo, sugerindo que a cristalinidade foi mantida, apesar da possível adsorção de grupamentos fosfatados, oriundos do agente desidratante TMP (LIOTTA, 2002).

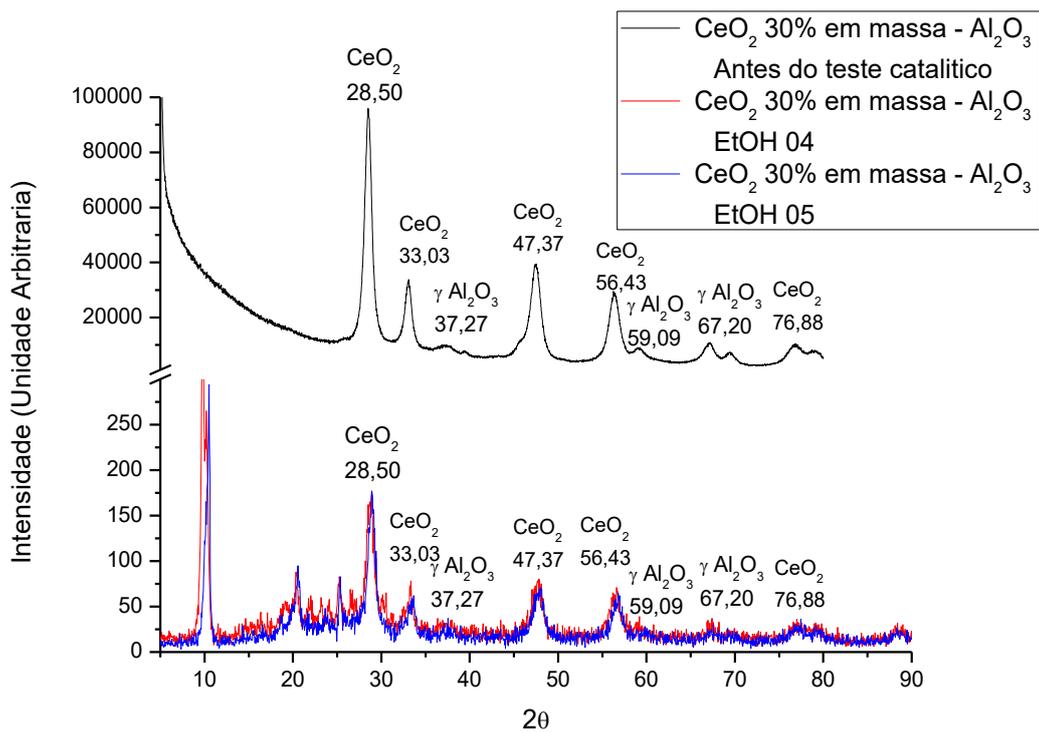


Figura 26: Difratogramas do catalisador CeO<sub>2</sub>-30% em massa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes e após o teste catalítico EtOH 04 e EtOH 05, com o supressor trimetilfosfato

Todavia, as análises de infravermelho e DRX corroboram a hipótese de que o supressor químico TMP esteja reagindo com os metais presentes na liga do reator tipo Parr utilizado para os testes catalíticos, apesar de não encontrar indícios dos metais, além da coloração da fase líquida. Porém, localizam-se bandas atribuídas a grupamentos fosfatados e picos que não são descritos como pertencentes aos óxidos de cério IV e  $\gamma$ -alumina.

#### Testes catalíticos EtOH 06 e 08, e testes em duplicada Testes 05 e 06 e Testes 07 e 08

Nestes testes catalíticos foram utilizados 20 mL de etanol como reagente, 1,0 g de CeO<sub>2</sub> 30% em massa – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalisador, 700 psi de CO<sub>2</sub> e houve a presença de supressor químico de água 2,2 dimetóxiopropano em todos eles. A única diferença nos testes foi o tempo reacional variando de 3, 24 e 72 horas, e a ausência de supressor químico no teste EtOH 06.

Os testes EtOH 06 e EtOH 08, assim como os Testes 05 e 06, Testes 07 e 08, apresentaram resultados de caracterização dos catalisadores análogos, indicando que não há diferença entre o tempo reacional, portanto os mesmos serão representados em um único espectro na região do

infravermelho médio e difratograma de raios x. Somente os testes de 24 e 72 horas foram submetidos a análise de suas fases líquidas.

#### *Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho médio*

Para a realização desta análise todos os sólidos foram submetidos a um aquecimento de 200°C por 2 horas, para a retirada de parte da água de absorção devido a higroscopicidade dos óxidos em questão.

Nota-se, que as bandas referentes ao estiramento metal oxigênio que são características dos óxidos foram preservadas após os testes catalíticos. Sendo possível observá-las em torno de 992  $\text{cm}^{-1}$ , pertencente a ligação Al-O-Al e 727  $\text{cm}^{-1}$  da ligação O-Ce-O (NAKAMOTO, 1997).

Constata-se o surgimento de bandas atribuídas ao estiramento C-H, assim como a de deformação angular no plano H-C-H, possivelmente oriundas da adsorção de etanol, na superfície do catalisador. Observam-se ainda bandas do estiramento O-H em torno de 3441  $\text{cm}^{-1}$ , deformação angular no plano H-O-H em torno de 1632  $\text{cm}^{-1}$ , assim como a deformação fora do plano em torno de 550  $\text{cm}^{-1}$ . Relativas à água de hidratação/adsorção dos óxidos (SILVERSTEIN, 2007).

Atenta-se a semelhança entre os espectros dos testes MetOH 01 e 03, Testes 01, 02, 03 e 04 com os testes EtOH 06 e 08, Testes 05, 06, 07 e 08. Indicando que independente do álcool utilizado como reagente, o tempo reacional e a presença ou não do supressor 2,2-dimetóxiopropano (DMP) a estrutura cristalina do catalisador é mantida

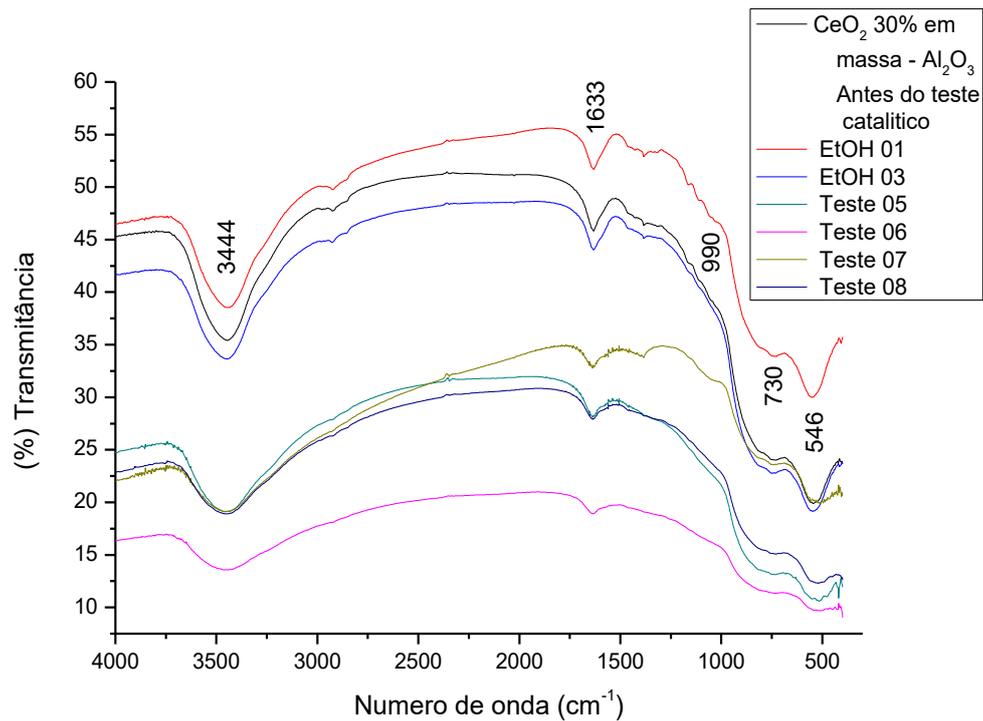


Figura 27: Espectros de infravermelho médio do catalisador  $CeO_2$ -30% em massa- $Al_2O_3$  antes e após o teste catalítico EtOH 06 e 08, Testes 05, 06, 07 e 08, com e sem o supressor 2,2-dimetóxiopropano

Tabela 12: Atribuição número de onda ( $cm^{-1}$ ) do espectro de infravermelho médio do catalisador  $CeO_2$ -30% em massa- $Al_2O_3$  após o teste catalítico EtOH 06 e 08, Testes 05, 06, 07 e 08, com e sem o supressor 2,2-dimetóxiopropano

Número de onda ( $cm^{-1}$ )	Atribuições
3444	$\nu$ O-H
2924	$\nu$ C-H
1633	$\delta$ H-O-H
1384	$\delta$ C-H
990	$\nu$ Al-O-Al
730	$\nu$ O-Ce-O
546	$\pi$ H-O-H

### Difração de raios x

Prosseguindo com as caracterizações dos catalisadores após a reação de conversão, temos na figura 28, o difratograma obtido dos testes com etanol como reagente, com e sem a presença do supressor 2,2-dimetóxiopropano e diferentes tempos reacionais, onde constata-se picos bem definidos e análogos a análise anterior a reação, correspondente ao que Liotta, (2002) observou ao analisar os mesmos óxidos. O que sugere que a estrutura cristalina sofreu pouca ou nenhuma mudança. Indicando que a adsorção de água e etanol não interferiu nos mesmos. Ou seja, o óxido de cério IV continua com sua estrutura cúbica de faces centradas e a  $\gamma$ -alumina com a estrutura tipo espinélio característica da mesma. (LIOTTA, 2002).

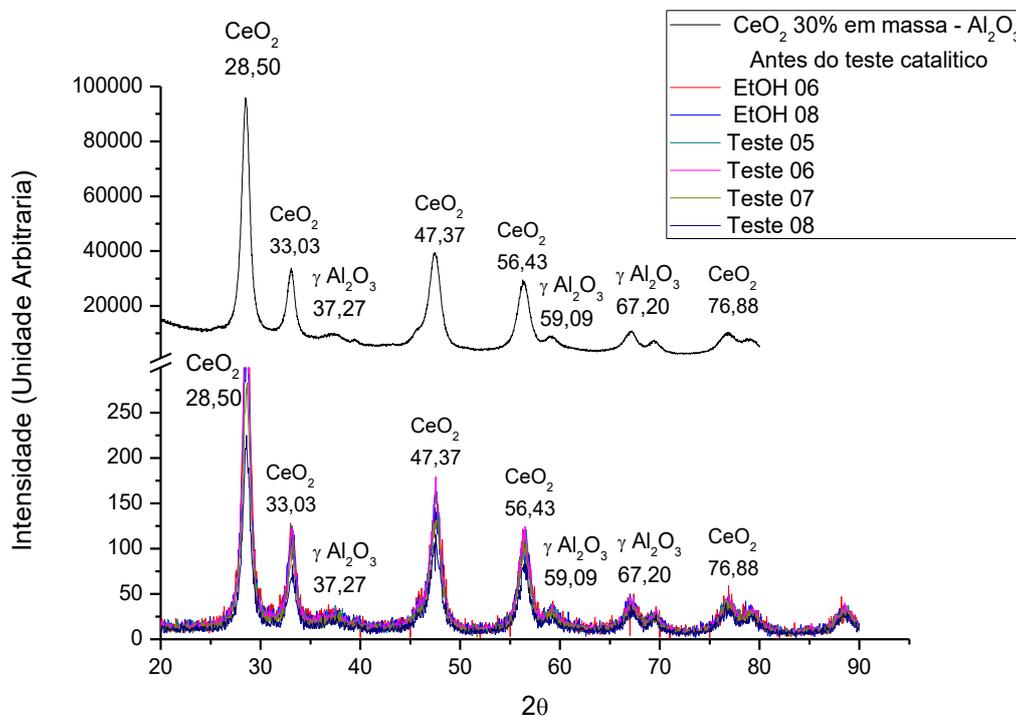


Figura 28: Difratograma, do catalisador CeO<sub>2</sub>-30% em massa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes e após o teste catalítico EtOH 06 e 08, Testes 05, 06, 07 e 08, com e sem o supressor 2,2-dimetóxiopropano

Portanto, as análises de infravermelho e DRX indicam que a estrutura cristalina do catalisador permaneceu praticamente a mesma, apesar da adsorção de água e etanol. Pode-se notar que análises supracitadas são análogas aos testes com metanol como reagente, com e sem a presença do supressor 2,2-dimetóxiopropano e diferentes tempos reacionais, apontando que os álcoois não resultam em diferenças estruturais do catalisador.

- Análise da fase líquida dos testes catalíticos Testes 05, 06, 07 e 08

### *Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas*

O cromatograma e o espectro de massas na fase líquida do Teste 05 (representativo dos Testes 06, 07 e 08) estão apresentados nas figuras 30 e 31, respectivamente. Pode-se observar a formação do produto obtido o dietilcarbonato com um tempo de retenção de 5,45 minutos.

Há também a formação de dois outros compostos: o etil metil carbonato e o 1,1-dietóxi-etano, que podem ser intermediários ou subprodutos reacionais. É necessário um estudo mais sistemático para essa afirmação. Os espectros de massas, assim como tabelas dos compostos mencionados se encontram em anexo (ANEXO A e B).

Verificou-se a presença de um acetal (2-etóxi-2-metóxiopropano ou etil metil acetal) que pode ter sido formado a partir de uma reação do etanol com o supressor químico 2,2 dimetóxiopropano. O espectro de massas deste acetal se encontra em anexo (ANEXO C).

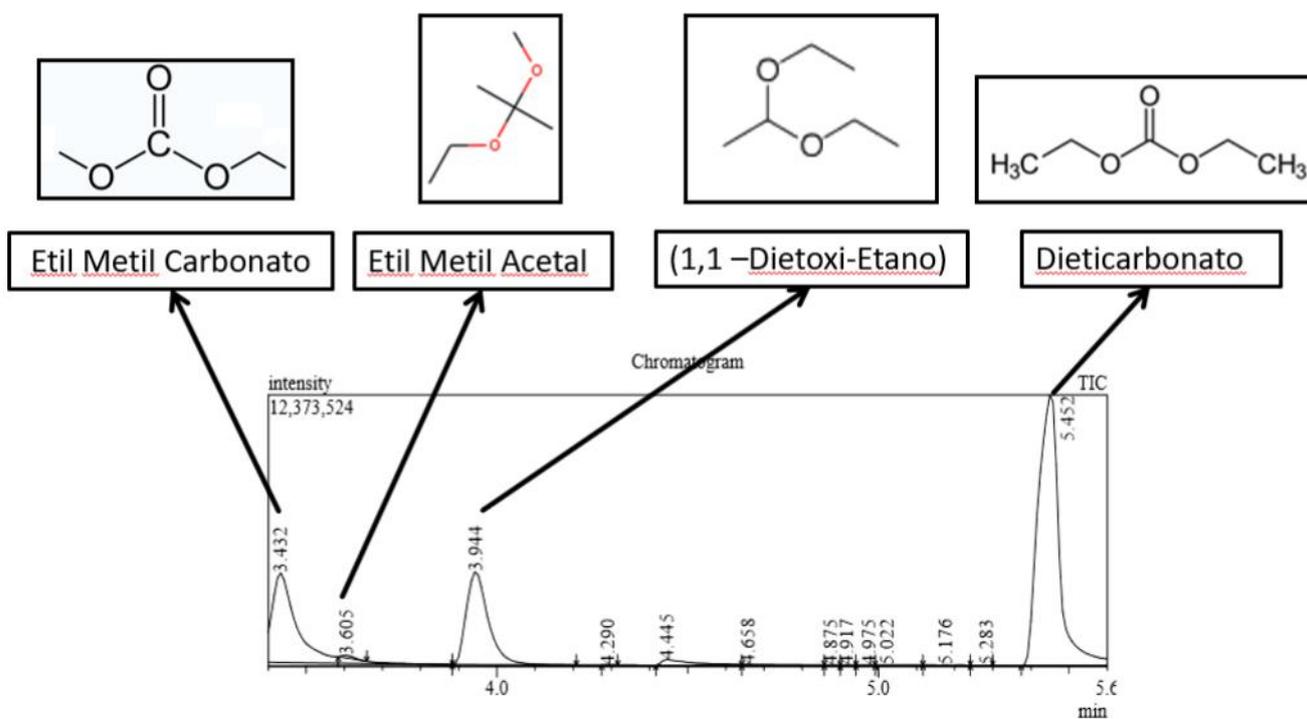


Figura 29: Cromatograma do teste 05

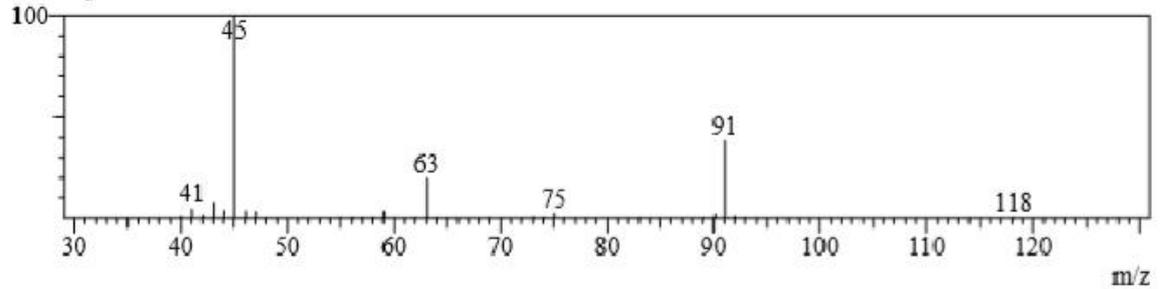
## Spectrum

R.Time:4.3(Scan#:220)

MassPeaks:33

Group 1 - Event 1

intensity



Mass Table

R.Time:4.3(Scan#:220)

MassPeaks:33

Group 1 - Event 1

#	m/z	Abs. Int.	Rel. Int.
1	40.00	23110	1.05
2	41.05	100424	4.57
3	42.05	34185	1.55
4	43.05	162896	7.41
5	44.05	89340	4.06
6	45.05	2198837	100.00
7	46.05	81239	3.69
8	47.05	75892	3.45
9	48.05	1811	0.08
10	55.10	7554	0.34
11	56.05	14249	0.65
12	57.05	5520	0.25
13	58.05	8076	0.37
14	59.05	80651	3.67
15	60.05	2714	0.12
16	62.05	5898	0.27
17	63.05	451179	19.61
18	64.05	4860	0.22
19	65.00	2558	0.12
20	69.05	2221	0.10
21	70.10	2735	0.12
22	72.15	1216	0.06
23	73.05	18810	0.86
24	74.10	8820	0.40
25	75.05	58468	2.66
26	76.05	2102	0.10
27	83.05	1393	0.06
28	89.15	7351	0.33
29	90.15	47681	2.17
30	91.05	847314	38.53
31	92.05	27018	1.23
32	93.10	5025	0.23
33	118.15	2281	0.10

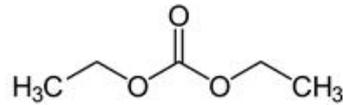


Figura 30: Espectro de massas do dietilcarbonato (DEC).

#### 4.4 Análise de conversão de CO<sub>2</sub> a dimetilcarbonato e dietilcarbonato

##### 4.4.1 Conversão de CO<sub>2</sub> a dimetilcarbonato

Para a quantificação do DMC presente na fase líquida obtida em cada teste catalítico, foi construída uma curva analítica, a partir de oito concentrações diferentes do padrão DMC figura 44. As áreas de DMC nos cromatogramas foram utilizadas como resposta. A tabela com os valores para os quais a curva analítica foi construída e as áreas de cada padrão encontram-se em anexo (ANEXO D).

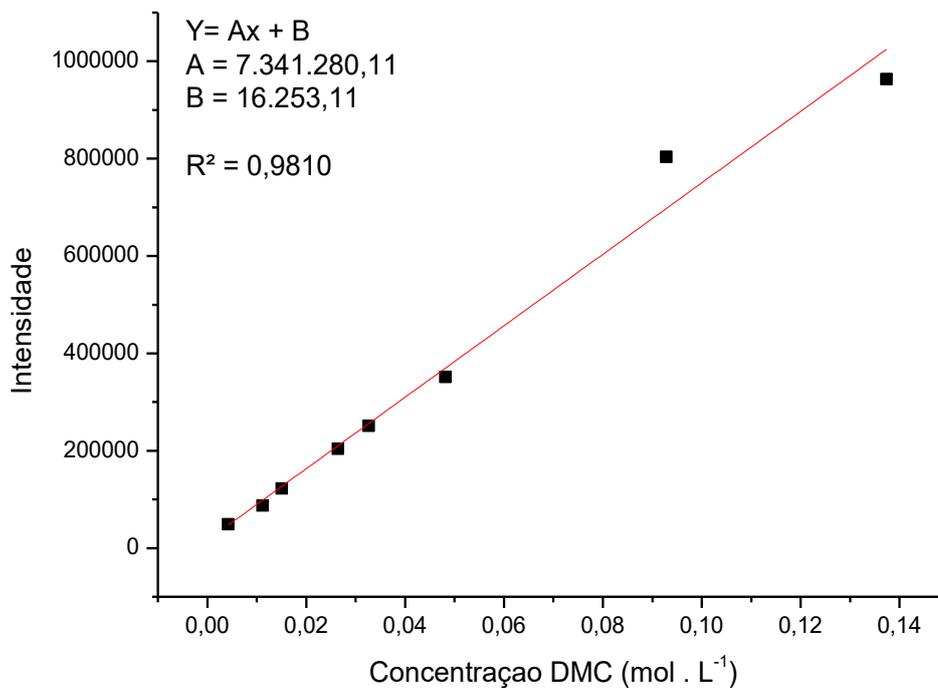


Figura 31: Curva analítica para a quantificação de dimetilcarbonato (DMC) presente na fase líquida resultante da reação de conversão de CO<sub>2</sub>

As porcentagens de conversão são calculadas de acordo com a equação a seguir.

$$\% \text{ de conversão} = \frac{\text{N}^\circ \text{ de mols de CO}_2 \text{ convertido a DMC}}{\text{N}^\circ \text{ mols de metanol}} \times 100$$

Tabela 13: Testes catalíticos realizados, conversão em relação ao metanol.

Testes e catalisadores	Conversão (%)	Condições Reacionais	Referência Bibliográfica
<b>Teste 01</b> <b>CeO<sub>2</sub> 30% em massa</b> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22	443 K, 0,5g de catalisador, 4,5 MPa de CO <sub>2</sub> , 20 mL de metanol, 24 horas, DMP <sup>a</sup>	-
<b>Teste 02</b> <b>CeO<sub>2</sub> 30% em massa</b> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	443 K, 0,5g de catalisador, 4,5 MPa de CO <sub>2</sub> , 20 mL de metanol, 24 horas, DMP	-
<b>Teste 03</b> <b>CeO<sub>2</sub> 30% em massa</b> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,57	443 K, 0,5g de catalisador, 4,5 MPa de CO <sub>2</sub> , 20 mL de metanol, 72 horas, DMP	-
<b>Teste 04</b> <b>CeO<sub>2</sub> 30% em massa</b> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,58	443 K, 0,5g de catalisador, 4,5 MPa de CO <sub>2</sub> , 20 mL de metanol, 72 horas, DMP	-
<b>ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,27	443 K, 0,5g de catalisador, 4,5 MPa de CO <sub>2</sub> , 20 mL de metanol, 3 horas, sem supressor	(SCHÖNTAG, 2014)
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,35	443 K, 0,5g de catalisador, 4,5 MPa de CO <sub>2</sub> , 20 mL de metanol, 3 horas, sem supressor	(SCHÖNTAG, 2014)
<b>FexOy</b>	0,90	443 K, 0,5g de catalisador, 4,5 MPa de CO <sub>2</sub> , 20 mL de metanol, 3 horas, sem supressor	(ANDRADE, 2013)
<b>Fe-γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,02	4,5 MPa de CO <sub>2</sub> , 20 mL de metanol, 3 horas, sem supressor	(ANDRADE, 2013)
<b>Fe(ZSM-5)</b>	0,04	443 K, 0,5g de catalisador, 4,5 MPa de CO <sub>2</sub> , 20 mL de metanol, 3 horas, sem supressor	(ANDRADE, 2013)
<b>Cu-CeO<sub>2</sub></b>	0,15	339 K, 0,1g de catalisador, 1,3 MPa de CO <sub>2</sub> , 2 horas, sem supressor	(WADA, 2013)
<b>[EMIM]<sup>c</sup>Br/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub></b>	10,4	373 K, 0,5g de catalisador, 12 Mpa de CO <sub>2</sub> , 8g de metanol, TMM <sup>b</sup> , 34 horas	(ZANG, 2011)

DMP<sup>a</sup>- 2,2 dimetóxiopropano    TMM<sup>b</sup> – Trimetóxi metano    EMIM<sup>c</sup> – cloreto de 1-etil-3-metilimidazol

Ao comparar o percentual de conversão obtido utilizando o catalisador CeO<sub>2</sub> 30% massa- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com os apresentados na tabela 2, nota-se de um modo geral que ele apresenta uma melhor conversão comparado aos catalisadores de Fe- $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe(ZSM-5) de Andrade (2013). Porém, não superam o utilizado por Zang (2011) [EMIM]Br/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> que mostrou teor de conversão de 10,4% e Andrade (2013) com conversão de 0,90% com catalisador de óxido de ferro.

Observa-se, assim, que o catalisador utilizado nesta tabela apresentou menor conversão em relação aos catalisadores Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (ANDRADE, 2013) e o [EMIM]Br/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> com supressor trietóximetano (ZANG, 2011).

No entanto, o CeO<sub>2</sub> estudado por WADA (2013) apresentou maior conversão do que o deste trabalho, indicando que o CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é melhor catalisador para esta reação.

O supressor 2,2-dimetóxiopropano utilizado neste trabalho apresentou melhores resultados que o trimetilfosfato de SCHÖNTAG (2014) para tempos reacionais de 72 horas (Testes 03 e 04).

#### 4.4.2 Conversão de CO<sub>2</sub> a dietilcarbonato

Analogamente ao dimetilcarbonato, a quantificação do dietilcarbonato foi realizada através de dados experimentais procedentes de cromatografia gasosa. A curva analítica, figura 33, foi construída a partir de sete concentrações diferentes do padrão DEC. As áreas de DEC nos cromatogramas foram utilizadas como resposta. A tabela com os valores para os quais a curva analítica foi construída e as áreas de cada padrão encontram-se em anexo (ANEXO E).

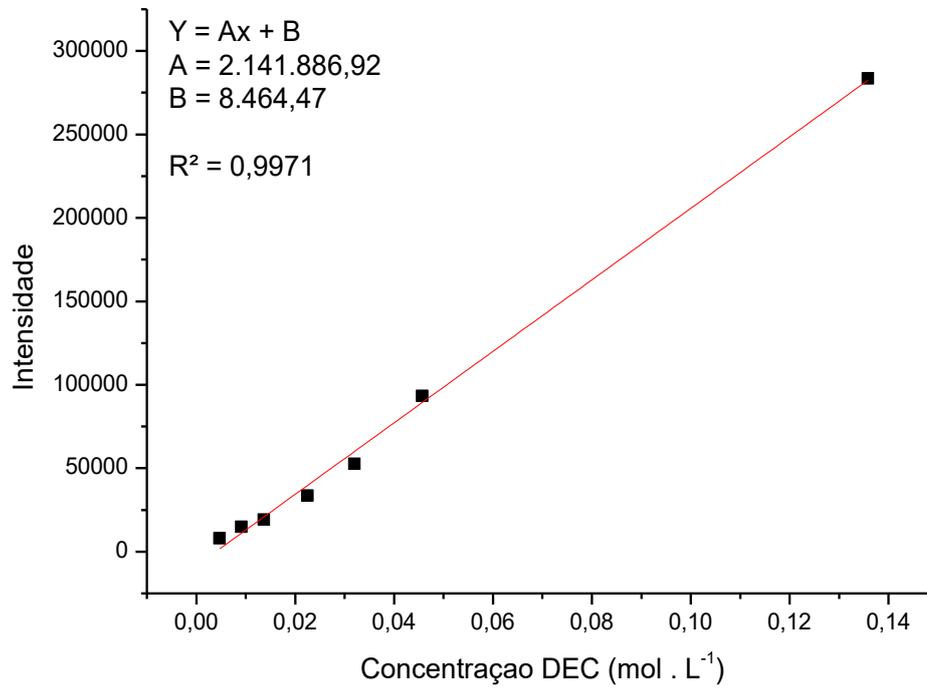


Figura 32: Curva analítica para a quantificação de dietilcarbonato (DEC) presente na fase líquida resultante da reação de conversão de CO<sub>2</sub>

As porcentagens de conversão são calculadas de acordo com a equação a seguir.

$$\text{Conversão} = \frac{\text{N}^\circ \text{ de mols de CO}_2 \text{ convertido a DEC}}{\text{N}^\circ \text{ mols de catalisador}}$$

Tabela 14: Testes catalíticos realizados, conversão dada em relação ao catalisador.

<b>Amostras</b>	<b>Conversão</b>	<b>Condições Reacionais</b>	<b>Referência Bibliográfica</b>
<b>Teste 05</b> <b>CeO<sub>2</sub> 30% em massa – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,48 (mmol DEC/mmol cat)	443 K, 1,0g de catalisador, 4,5 MPa deCO <sub>2</sub> , 20 mL de metanol, 24 horas, DMP <sup>a</sup>	-
<b>Teste 06</b> <b>CeO<sub>2</sub> 30% em massa – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,25 (mmol DEC/mmol cat)	443 K, 1,0g de catalisador, 4,5 MPa deCO <sub>2</sub> , 20 mL de metanol, 24 horas, DMP	-
<b>Teste 07</b> <b>CeO<sub>2</sub> 30% em massa – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,37 (mmol DEC/mmol cat)	443 K, 1,0g de catalisador, 4,5 MPa deCO <sub>2</sub> , 20 mL de metanol, 72 horas, DMP	-
<b>Teste 08</b> <b>CeO<sub>2</sub> 30% em massa – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,36 (mmol DEC/mmol cat)	443 K, 1,0g de catalisador, 4,5 MPa deCO <sub>2</sub> , 20 mL de metanol, 72 horas, DMP	-
<b>CeO<sub>2</sub> 16% em massa – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,05 (mmol DEC/mmol cat)	25 horas; 453K; 1,0g catalisador; 4,5MPa; 700rpm; 314mmol EtOH 19 mmol Óxido de Butileno;	(LEINO, 2017)
<b>CeO<sub>2</sub> 16% em massa – SiO<sub>2</sub></b>	0,09 (mmol DEC/mmol cat)	25 horas; 453K; 1,0g catalisador; 4,5MPa; 700rpm; 314mmol EtOH; 19 mmol Óxido de Butileno;	(LEINO, 2017)
<b>CeO<sub>2</sub> 16% em massa – TiO<sub>2</sub></b>	0,03 (mmol DEC/mmol cat)	25 horas; 453K; 1,0g catalisador; 4,5Mpa; 700rpm; 314mmol EtOH 19 mmol Óxido de Butileno;	(LEINO, 2017)

DMP<sup>a</sup>- 2,2 dimetóxiopropano

Ao comparar o percentual de conversão obtido empregando o catalisador CeO<sub>2</sub> 30% massa- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com os apresentados na tabela 3, observa-se que ele apresenta uma conversão superior em todos os testes quando comparados com os catalisadores de LEINO, (2017) que utilizou CeO<sub>2</sub> 16% em massa com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> ou TiO<sub>2</sub>.

Observa-se então que o catalisador utilizado neste trabalho apresentou melhor conversão em função principalmente do maior teor CeO<sub>2</sub> presente.

Os teores de conversão de DEC em relação ao etanol utilizado foram de 1,20%, 0,63%, 0,92% e 0,90% nos testes de 72 horas e 24 horas respectivamente. Portanto, ao se comparar a conversão de DMC e DEC, nota-se que a conversão a DEC foi superior a conversão de DMC em ambos tempos reacionais. Os resultados observados são contraditórios ao que se esperava, uma vez que a reação envolvendo CO<sub>2</sub> e etanol possui maiores dificuldades que a reação CO<sub>2</sub>/metanol. Essas dificuldades já são esperadas devido a característica dos reagentes, uma vez que o etanol possui cadeia maior, também possui uma reatividade menor quando comparado ao metanol, além do fato de que o etanol possui água acarretando em um deslocamento desfavorável a síntese dos produtos, e a água também é responsável por desativar o catalisador.

## 5. CONCLUSÃO

As conversões de CO<sub>2</sub> a dimetilcarbonato realizadas neste trabalho obtiveram conversão máxima de 0,58%, com catalisador de CeO<sub>2</sub> – 30% em massa – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 2,2, dimetoxipropano como supressor químico de água e 72 horas reacionais. Este resultado é satisfatório, visto que a literatura apresenta conversões semelhantes nas mesmas condições utilizadas, como por exemplo, ANDRADE, 2013, que obteve 0,02% com Fe- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalisador, com as mesmas condições reacionais, excetuando uso do supressor e tempo de duração de 3 horas, e SCHÖNTAG, 2014, com 0,35% com ZrO<sub>2</sub> como catalisador, também com as mesmas condições reacionais e tempo de duração de 3 horas.

O teste catalítico de maior tempo reacional, onde o metanol foi o reagente, cujo catalisador foi CeO<sub>2</sub> – 30% em massa – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 2,2, dimetoxipropano como supressor químico de água em um tempo reacional de 72 horas, apresentou uma maior conversão a DMC quando comparado ao de 24 horas, nas mesmas condições reacionais. O teor de conversão em 72 horas e 24 horas, com relação ao metanol empregado, foram de 0,57%, 0,58%, 0,22% e 0,36% respectivamente.

A conversão de CO<sub>2</sub> a dietilcarbonato com catalisador de CeO<sub>2</sub> – 30% em massa – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 2,2, dimetoxipropano como supressor químico de água utilizando o etanol como reagente apresentou teores de conversão de 0,48 mmol DEC/mmol cat, 0,25 mmol DEC/mmol cat, 0,37 mmol DEC/mmol cat e 0,36 mmol DEC/mmol cat nos testes com 24 horas e 72 horas respectivamente. Esses resultados são superiores aos relatados por LEINO, 2017, que obtivera conversão máxima de 0,09 (mmol DEC/mmol cat) em condições e catalisadores semelhantes.

A caracterização dos catalisadores mostra que há uma necessidade de um aquecimento maior para retirar a água, pois a banda relativa ao estiramento O-H em 344 cm<sup>-1</sup>, a deformação angular no plano H-O-H em 1633 cm<sup>-1</sup> e deformação angular fora do plano H-O-H em 546 cm<sup>-1</sup>, dificultam a visualização das bandas de interesse, que são aquelas que caracterizam os óxidos, em 990 cm<sup>-1</sup> para o estiramento Al-O-Al e em 730 cm<sup>-1</sup> para o estiramento O-Ce-O.

Após os testes catalíticos utilizando DMP, os catalisadores apresentaram água e álcool adsorvidos em sua estrutura. Porém, isto não acarretou em mudanças na sua estrutura cristalina, como visto pelas análises de espectrofotometria na região do infravermelho médio e difração de raios x. Uma vez que a estrutura cristalina não foi alterada, o catalisador então pode ser reutilizado em outras conversões de CO<sub>2</sub>. Esse fato ajuda a viabilizar o uso do catalisador, pois

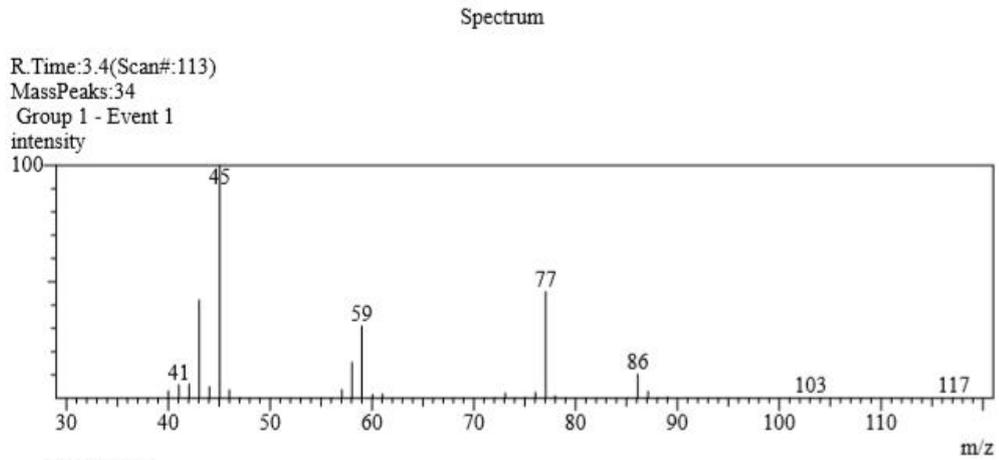
os custos no processo seriam reduzidos, uma vez que ao regenerar o catalisador não seriam necessários uma aquisição de novos catalisadores.

A caracterização dos catalisadores após os testes catalíticos utilizando TMP como agente desidratante indica que houve uma reação inesperada do supressor com os metais do reator, possivelmente gerando compostos fosfatados que se adsorveram de modo um pouco prejudicial na estrutura cristalina dos óxidos de cério IV e  $\gamma$ -alumina. Com isso, o uso de TMP com esse catalisador é contraindicado na conversão de CO<sub>2</sub> a DMC e DEC.

Sabemos que os carbonatos orgânicos possuem grande importância em inúmeros processos industriais, desde o setor farmacêutico até a indústria petroquímica. Com isso mais estudos se fazem necessários a fim de otimizar as condições reacionais e aumentar o teor de conversão para o seu uso em processos industriais.

## 6. ANEXOS

## ANEXO A



Mass Table  
R.Time:3.4(Scan#:113)  
MassPeaks:34  
Group 1 - Event 1

#	m/z	Abs. Int.	Rel. Int.
1	40.00	39478	3.21
2	41.05	71718	5.82
3	42.05	74820	6.08
4	43.05	519248	42.17
5	44.05	61725	5.01
6	45.05	1231329	100.00
7	46.00	44953	3.65
8	47.05	4644	0.38
9	53.00	1434	0.12
10	55.05	3701	0.30
11	56.05	1797	0.15
12	57.05	46077	3.74
13	58.05	190292	15.45
14	59.00	383210	31.12
15	60.05	19876	1.61
16	61.05	23314	1.89
17	69.05	1226	0.10
18	71.15	1600	0.13
19	72.15	3920	0.32
20	73.10	27681	2.25
21	74.05	1753	0.14
22	75.05	7104	0.58
23	76.05	32026	2.60
24	77.05	564455	45.84
25	78.00	13039	1.06
26	79.05	3443	0.28
27	85.15	3019	0.25
28	86.10	127838	10.38
29	87.10	37393	3.04
30	88.15	2370	0.19
31	89.05	7554	0.61
32	103.10	2570	0.21
33	104.10	2367	0.19
34	117.10	2281	0.19

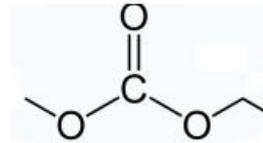


Figura 33: Espectro de massas do possível intermediário, etil metil carbonato.

## ANEXO B

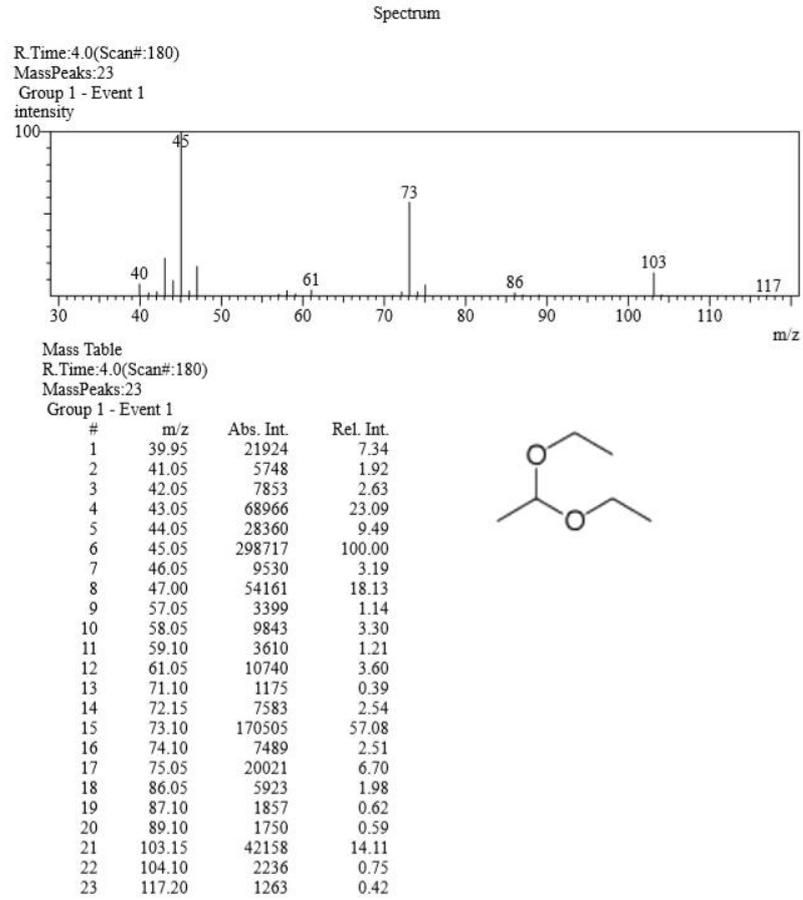


Figura 34: Espectro de massas do possível intermediário, 1,1-dietóxi-etano.

## ANEXO C

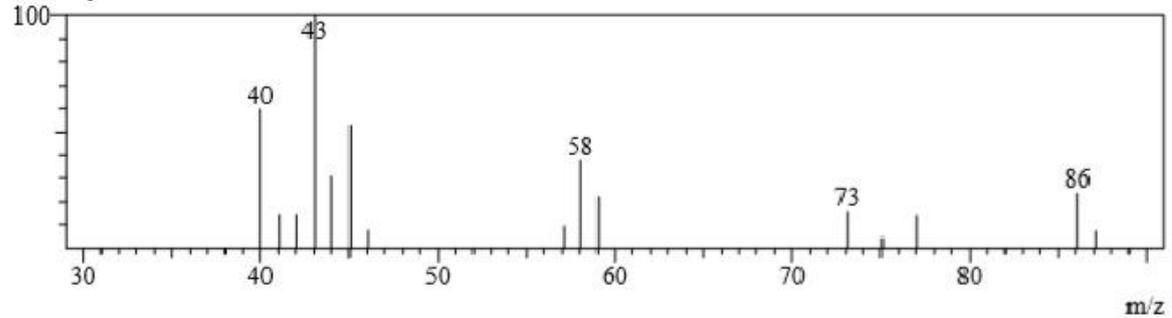
## Spectrum

R.Time:3.7(Scan#:141)

MassPeaks:15

Group 1 - Event 1

intensity



Mass Table

R.Time:3.6(Scan#:137)

MassPeaks:18

Group 1 - Event 1

#	m/z	Abs. Int.	Rel. Int.
1	39.95	23197	43.67
2	41.05	7497	14.11
3	42.05	7474	14.07
4	43.05	53122	100.00
5	44.05	11979	22.55
6	45.05	31587	59.46
7	46.05	3430	6.46
8	57.10	4711	8.87
9	58.05	18434	34.70
10	59.05	16827	31.68
11	73.10	17007	32.01
12	74.10	1060	2.00
13	75.05	3745	7.05
14	77.05	9872	18.58
15	86.10	11650	21.93
16	87.10	5426	10.21
17	91.10	1076	2.03
18	103.15	1666	3.14



Figura 35: Espectro de massas do 2-etóxi-2-metóxiopropano formado na fase líquida do teste catalítico 05

## ANEXO D

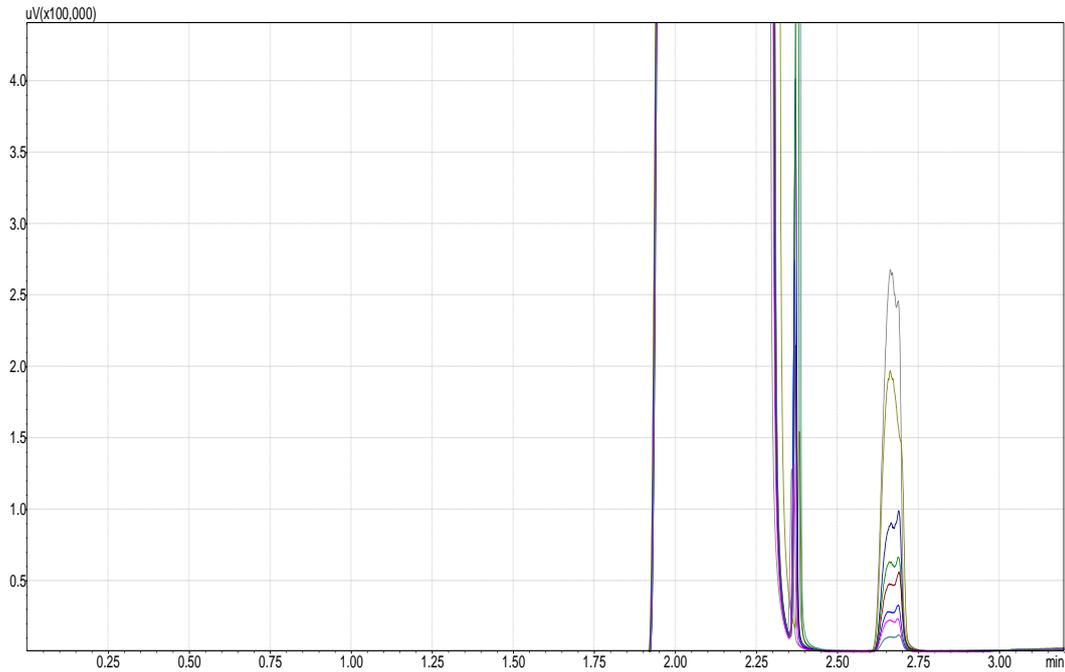


Figura 36: Comparação dos cromatogramas dos padrões utilizados para a curva analítica de dimetilcarbonato (DMC).

Tabela 15: Valores para a construção da curva analítica para a quantificação de dimetilcarbonato (DMC) presente na fase líquida resultante da reação de conversão de  $CO_2$

Padrões	Massa de DMC (g)	Concentração ( $mol.L^{-1}$ )	Média das áreas obtidas pelo gráfico	Desvio Padrão
P1	0,0096	0,0042	48632,66	1305,50
P2	0,0252	0,0111	87395,66	1407,99
P3	0,0339	0,0150	122145,33	1205,10
P4	0,0596	0,0264	203914,33	7513,81
P5	0,0736	0,0326	250936	5635,00
P6	0,1085	0,0481	351551,33	13369,79
P7	0,2090	0,0928	803791	44843,99
P8	0,3094	0,1373	963458,33	8448,54

## ANEXO E

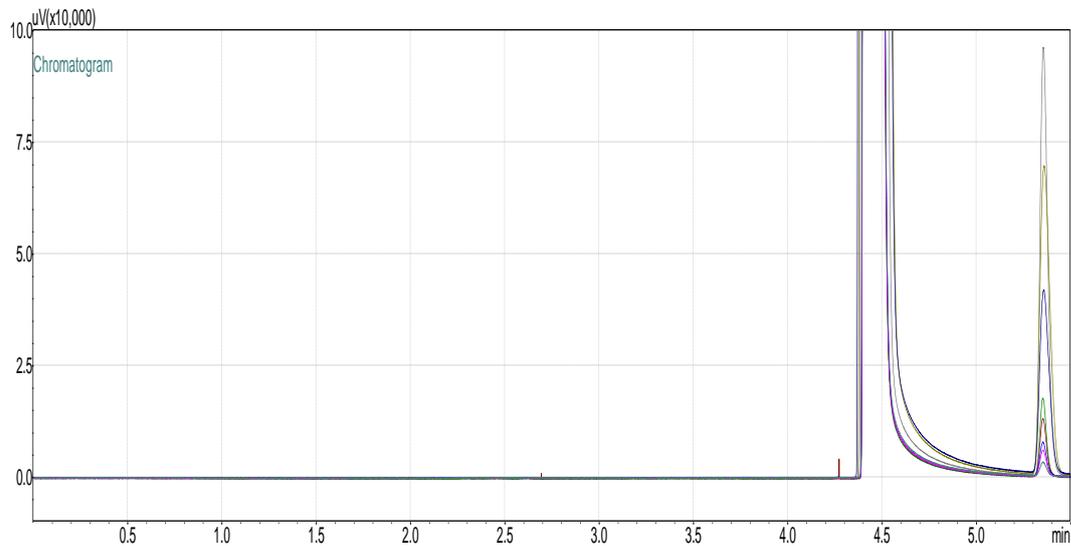


Figura 37: Comparação dos cromatogramas dos padrões utilizados para a curva analítica de dietilcarbonato (DEC)

Tabela 16: Valores para a construção da curva analítica para a quantificação de dietilcarbonato (DEC) presente na fase líquida resultante da reação de conversão de  $\text{CO}_2$

<b>Padrões</b>	<b>Massa de DEC (g)</b>	<b>Concentração (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Média das áreas obtidas pelo gráfico</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>P1</b>	0,0140	0,004	7926,66	258,77
<b>P2</b>	0,0268	0,009	14954	416,70
<b>P3</b>	0,0404	0,013	19240,66	144,58
<b>P4</b>	0,0665	0,022	33548,66	1314,45
<b>P5</b>	0,0945	0,031	52719	12647,75
<b>P6</b>	0,1350	0,045	93298	44034,65
<b>P7</b>	0,4011	0,135	283585,66	223007,49

## 7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALPER E, ORHAN O Y, **CO<sub>2</sub> utilization: Developments in conversion processes**, Petroleum, p. 79, 2017.

AMPELLI C, PERATHONER S, CENTI G, **CO<sub>2</sub> utilization: an enabling element to move to a resource-and energy-efficient chemical and fuel production**, Royal Society, p. 177, 2015.

ANDRADE, L, S; FERREIRA, H, B, P; VOGEL, I, A; MOTA, C, J, A, MIRANDA, J, L; **Conversão de CO<sub>2</sub> a Dimetilcarbonato utilizando catalisadores de ferro**, SBQ; 2013.

ARESTA, M. **Carbon Dioxide as Chemical Feedstock**, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

BALZER R, **Síntese e caracterização de catalisadores óxidos metálicos para oxidação catalítica total de BTX (benzeno, tolueno e orto-xileno) e transformação química de monoterpenos**, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Departamento de Química, UFSC, 2014.

CHOI, J. C.; SAKAKURA, T.; SAKO, T. **Reaction of dialkyltin methoxide with carbon dioxide relevant to the mechanism of catalytic carbonate synthesis**. Journal of the American Chemical Society, v.121, p.3793, 1999.

CUÉLLER-FRANCA R.M, AZAPAGIC A, **Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts**, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, p. 82, 2015.

DALPASQUALE, M.; **Síntese e caracterização de óxidos de alumínio e aluminatos (Fe, Co e Ni) a partir de nitrato de pectina cítrica**; Dissertação de mestrado, Instituto de Química, UECO; 2014.

ETA, V.; MÄKI-ARVELA, P.; WÄRNÄ, J.; SALMI, T.; MIKKOLA, J.; MURZIN, D. Y. **Kinetics of dimethyl carbonate synthesis from methanol and carbon dioxide over ZrO<sub>2</sub>-MgO catalyst in the presence of butylene oxide as additive**. *Applied Catalysis A: General*, v. 404, p. 39, 2011.

FERREIRA, H. B. P.; **Estudo da conversão de CO<sub>2</sub> a dimetilcarbonato utilizando catalisadores de estanho e nióbio**, Dissertação de mestrado, Instituto de Química, UFRJ, 2013.

FERREIRA, H. B. P.; VALE, D. L.; ANDRADE, L. S.; MOTA, C. J. A.; MIRANDA, J. L. **Dimetilcarbonato: Uma Rota para a Conversão de CO<sub>2</sub>**. *Rev. Virtual Quim.*, v. 5 (2), p. 180, 2013.

FERREIRA, H.B.P.; VALE, D. L.; MOTA, C.J.A.; MIRANDA, J.L. **Experimental design for CO<sub>2</sub> conversion into dimethylcarbonate (DMC) using Bu<sub>2</sub>SnO at subcritical conditions**, *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v.3, p.93, 2012.

FORTES M.P, SCHÖNEBERGEB J. C, BOULAMANTI A, TZIMASA E, **Methanol synthesis using captured CO<sub>2</sub> as raw material**: Techno-economic and environmental assessment, *applied energy*, p. 718, 2016.

GASPAR H. A. C, **Captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>, Faculdade de Ciências e Tecnologia**, Dissertação de mestrado, Universidade Nova de Lisboa, 2014.

GOLDEMBERG, J. **Atualidade e Perspectivas no Uso de Biomassa para Geração de Energia**, *Rev. Virtual Quim.*, 9 (1), 15, SBQ, 2017.

GOMES, R. C; **Recuperação de cério por oxidação e precipitação seletiva e separação lantânio-didímio por extração por solventes**; Dissertação de Mestrado, Escola de Química, UFRJ; 2014.

GONÇALVES R. V, VONO L. L.R, WOJCIESZAK R, DIAS C.S.B, WENDER H, NETO E. T, ROSSI L. M, **Selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> into CO on a highly dispersed nickel catalyst obtained by magnetron sputtering deposition: A step towards liquid fuels**, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017.

GUEVARA, A. J.; VENANZI, D. **Avaliação de Sustentabilidade da Produção de Etanol no Brasil: Um Modelo em Dinâmica de Sistemas**. *Brazilian Business review*, São Paulo, SP, 2016.

HONDA, M.; SUZUKI, A.; NOORJAHAN, B.; FUJIMOTO, K.; SUZUKI, K.; TOMISHIGE, K. **Low pressure CO<sub>2</sub> to dimethyl carbonate by the reaction with methanol promoted by acetonitrile hydration.** *Chem. Commun.*, p. 4596, 2009.

IPCC. **Summary for policymakers. In: Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.** Cambridge: Cambridge University Press. 2014.

JUNIOR, E.F.C.; ZANARDI, M. S. **Tecnologia e perspectiva da produção de etanol no Brasil.** *Revista Liberato, Novo Hamburgo*, 2016.

KELLER, N.; REBMANN, G.; KELLER, V. **Catalysts, mechanisms and industrial processes for the dimethylcarbonate synthesis,** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.317, p.1, 2010.

KUMAR P, WITH P, SRIVASTAVA V C, SHUKLA K, GLASER R, MISHRA I M. **Dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide using ceria–zirconia catalysts prepared using a templating method: characterization, parametric optimization and chemical equilibrium modeling.** *RSC Adv.*, 6, p.110, 2016.

LEINO E, KUMAR N, ARVELA P.M, RAUTIO A.R, DAHL J, ROINE J, MIKKOLAJ.P, **Synthesis and characterization of ceria-supported catalysts for carbon dioxide transformation to diethyl carbonate,** *Catalysis Today*, p. 128, 2017.

LEINO E.; MÄKI-ARVELA, P.; ERÄNEN, K.; TENHO, M.; DMITRY, Y. M.; SALMIO, T.; MIKKOLA, J. **Enhanced yields of diethyl carbonate via one-pot synthesis from ethanol, carbon dioxide and butylene oxide over cerium (IV) oxide.** *Chemical Engineering Journal*, v. 176, p. 124, 2011.

LIGHT F.O. Disponível em: <<https://agribusinessintelligencet>>, acessado em 21/04/2018.

LIOTTA, L.F; DEGANELLO, G.; SANNINO, D; GAUDINO, M.C.; CIAMBELLI, P.; GIALANELLA, S. **Influence of barium and cerium oxides on alumina supported Pd catalysts for hydrocarbon combustion**, Applied Catalysis A: General 229, p. 217, 2002.

MARCINIAK, A.A; **Conversão de CO<sub>2</sub> em dimetilcarbonato na presença do catalisador óxido de dibutilestanho (IV) (Bu<sub>2</sub>SnO) e supressores de água**, Dissertação de Mestrado, Escola de Química, UFRJ 2015.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, Disponível em: <<[www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris](http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris)>>, acesso em 17/04/2018.

MOELLER, T. **The Chemistry of the Lanthanides Oxford**, Pergamon Press, 1975.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds**, 5<sup>a</sup> Ed., New Jersey: Wiley, 1997.

OMAE, I. **Aspects of carbon dioxide utilization**, Catalysis Today 115, p. 33-52, 2006.

PETROBRAS. **Vamos operar o quarto sistema de separação e reinjeção de gás carbônico no pré-sal**. PETROBRAS. 2016. Disponível em: < <http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/vamos-operar-o-quarto-sistema-de-separacao-e-reinjecao-de-gas-carbonico-no-pre-sal.htm> |>. Acesso em: 17 abril. 2018.

RIBEIRO M. C, **Modelagem e simulação do controle de processos em uma planta de produção de metanol**, Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia, UFF, 2017.

SCHÖNTAG, T, G; **Uso de supressores químicos de água na obtenção de dimetilcarbonato a partir de CO<sub>2</sub> com catalisadores de estanho**, Projeto de Conclusão de Curso, Instituto de Química, UFRJ, 2014.

SEEG, **Emissões do Brasil sobem 9% em 2016**, 2017.

SHI Y, JIANG Y, JIANG K, WANG X, WANG X, ZHANG S, HAN P, YANG C, **Enzymatic conversion of carbon dioxide**, Chemical Society Reviews, 2015.

SILVERSTEIN, BASSLER, MORRILL. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 5<sup>a</sup> Ed., Brasil: Editora LTC, 2007.

STYRING P, JANSEN D, **Carbon Capture and Utilisation in the green economy**, The Centre for Low Carbon Futures 2011 and CO<sub>2</sub>, Chem Publishing, p. 60, 2011.

VASCONCELLOS, M.E. **Aproveitamento de ítrio e lantânio de um carbonato de terras raras de baixo teor em cério, de um carbonato de ítrio e de um óxido de terras ítricas**. Dissertação de Doutorado – IPEN, 2006.

WADA S, OKA K, WATANABE K, IZUM Y. **Catalytic conversion of carbon dioxide into dimethyl carbonate using reduced copper-cerium oxide catalysts as low as 353 K and 1.3 MPa and the reaction mechanism**. *Frontiers in Chemistry | Green and Environmental Chemistry*, Volume 1, Article 8, p. 1, 2013.

ZANG Z. F, LIU Z.W, LU J, LIU Z.T, **Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide and Methanol over Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> and [EMIM]Br/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>**, American Chemical Society, p 1981, 2011.