

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**EMPREGO DE ZEÓLITAS CONTENDO LÍQUIDOS
IÔNICOS NA FIXAÇÃO QUÍMICA DE CO₂ EM
CARBONATOS CÍCLICOS**

Edson Comin

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Agosto de 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**EMPREGO DE ZEÓLITAS CONTENDO LÍQUIDOS
IÔNICOS PARA A FIXAÇÃO QUÍMICA DE CO₂ EM
CARBONATOS CÍCLICOS**

Edson Comin

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de *Mestre em Ciência dos Materiais*

Orientador: Prof. Dr. Roberto F. de Souza

Porto Alegre, Agosto de 2010.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais estão devidamente citadas, no período entre Setembro de 2008 e Agosto de 2010, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Professor Doutor Roberto F. de Souza. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Altair Soria Perreira

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Dr. Paulo Luiz de Andrade Coutinho

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza

Para Fermino e Rita

AGRADECIMENTOS

Ao professor Roberto F. de Souza pela orientação, apoio e dedicação demonstrados durante todo período deste trabalho.

A todos professores do curso de pós-graduação cuja colaboração possibilitou a minha formação.

Aos colegas, professores e amigos do Grupo de Catálise pelas discussões e apoio na execução deste trabalho.

Aos doutores Paulo Andrade Coutinho, Altair Soria Perreira e Cesar Liberato Petzhold pela participação na banca examinadora desta dissertação.

Ao doutorando Marcelo Mignoni pelo fornecimento dos catalisadores e auxílio na síntese e análise dos mesmos.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade e aprendizado obtidos, tanto na graduação como durante o mestrado.

Aos meus irmãos Flaviana e Denis e aos meus pais, Fermino e Rita, que sempre incentivaram o estudo e possibilitaram minha permanência em Porto Alegre durante estes anos.

Aos amigos Rubens, Marcéo, Raoní, Marcelo (Mignoni) e Diego (Mudo), pela parceria nas pedaladas, festas e cervejadas.

A Fernanda Sordi por entender que namorado em época de dissertação está em *standby*.

Ao amigo Raoní Rambo pelo convite de moradia, pelo convívio e por altas conversas sobre química, informática, cafés, cervejas, F1, música, do Grêmio...

As unidades financiadoras, CAPES e CNPq.

A todos aqueles, aqui não citados, que de alguma forma contribuíram para minha formação e para a conclusão desta dissertação.

RESUMO

O trabalho aborda o desenvolvimento de processo químico que envolva a utilização de recursos provenientes de fontes renováveis. A síntese de carbonatos cíclicos através da cicloadição de CO₂ a epóxidos foi realizada utilizando zeólita beta sintetizada por processo inovador empregando líquidos iônicos como agentes direcionadores de crescimento de estrutura. Vale ressaltar que o processo dispensou o uso de solventes orgânicos.

Os catalisadores foram seletivos para formação de carbonatos cíclicos com ótimas conversões. Foram obtidas conversões superiores a 99% em 4,1 horas sob temperatura de 155°C. A zeólita beta contendo líquido iônico 1-butil-3-metil-imidazólio mostrou-se mais ativa que a zeólita beta contendo líquido iônico 1-decil-3-metil-imidazólio. Testes de reciclo do catalisador foram efetuados evidenciando que sua atividade catalítica foi mantida.

Experimentos de cinética mostraram que a reação possui uma energia de ativação (E_a) de 97 kJ.mol⁻¹. O carbonato cíclico de alil glicidila foi caracterizado por diversas técnicas e submetido a reações de polimerização aniônica empregando isopropóxido de alumínio como catalisador.

ABSTRACT

This study covers the development of chemical process involving the use of resources from renewable sources. The synthesis of cyclic carbonates via the cycloaddition of CO₂ to epoxides was performed without the use of solvents with the use of zeolite beta synthesized by an innovative process using ionic liquids as driver agent for the growth of structure.

The catalysts were selective for the formation of cyclic carbonates with excellent conversions. Conversions wigher than 99% were obtained in 4.1 hours at a temperature of 155°C. The beta zeolite containing ionic liquid 1-butyl-3-methyl-imidazolium was more active than beta zeolite containing ionic liquid 1-decyl-3-methyl-imidazolium. Recycle tests of the catalyst were performed showing that its catalytic activity was maintained.

Kinetic experiments showed that the reaction has an activation energy (E_a) of 97 kJ.mol⁻¹. The cyclic allyl glycidyl carbonate was characterized by various techniques and subjected to anionic polymerization reactions using aluminum isopropoxide as catalyst.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
SUMÁRIO	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABELAS	XV
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 DIÓXIDO DE CARBONO	4
2.1.1 <i>Usos do CO₂</i>	5
2.1.2 <i>CO₂ Supercrítico</i>	5
2.2 EPÓXIDOS	7
2.2.1 <i>Síntese de Epóxidos</i>	8
2.3 CARBONATOS ORGÂNICOS	9
2.3.1 <i>Síntese de Carbonatos Orgânicos</i>	10
2.3.2 <i>Síntese de carbonatos via sais de amônio quaternários, sais de fosfônio e sais de metais do grupo 1.</i>	12
2.3.3 <i>Síntese de Carbonatos Cíclicos e Formação de Carbonato via Complexos Metálicos do Grupo 13,14 e 15.</i>	14
2.3.4 <i>Síntese de Carbonatos Cíclicos/Policarbonatos Via Complexos Metálicos do Grupo 12.</i>	18
2.3.5 <i>Síntese de Carbonatos Cíclicos/Policarbonatos Via Complexos Metálicos Grupos 6 a 11.</i>	19
2.3.6 <i>Síntese de Carbonatos Cíclicos em Presença de Líquidos Iônicos.</i> .	20
2.3.7 <i>Síntese de Carbonatos Via Carboxilação Oxidativa de Olefinas.</i>	24
2.3.8 <i>Síntese de Carbonatos Cíclicos em Presença de Catalisadores Heterogêneos.</i>	25
2.4 POLICARBONATOS	28
2.4.1 <i>Policarbonatos Aromáticos</i>	28
2.4.2 <i>Policarbonatos Alifáticos</i>	30
2.4.3 <i>Polimerização Por Abertura de Anel (ROP)</i>	31
2.4.4 <i>Síntese de Carbonatos Alifáticos.</i>	31
2.4.5 <i>Polimerização de Carbonatos Cíclicos de 5 Membros</i>	31
2.5 ZEÓLITAS	35
2.5.1 <i>Composição</i>	35
2.5.2 <i>Síntese de Zeólitas</i>	36
2.5.3 <i>Fatores Interferentes na Síntese de Zeólitas</i>	36

3	OBJETIVOS	38
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	39
4.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	39
4.2	TESTES CATALÍTICOS.....	40
4.3	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA	40
4.3.1	<i>Caracterização do Époxido de Alil Glicidila.....</i>	41
4.3.2	<i>Caracterização do Carbonato de Alil Glicidila.....</i>	43
4.4	SÍNTESE DOS CATALISADORES	46
4.4.1	<i>Síntese dos Líquidos Iônicos</i>	46
4.4.1.1	Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ¹¹¹	46
4.4.1.2	Síntese do cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio.....	46
4.4.2	<i>Síntese de Zeólita Beta Empregando Líquidos Iônicos Como</i> <i>Direcionadores de Estrutura.....</i>	47
4.4.2.1	Síntese de zeólita Beta utilizando o [C4MIm.Cl] e uma relação Si/Al=20.....	47
4.4.2.2	Síntese de de zeólita Beta utilizando o [C10MIm.Cl] e uma relação Si/Al=50.	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	EXPERIMENTOS DE ADIÇÃO DE CO ₂ A EPÓXIDOS.....	56
5.1.1	<i>Testes Catalíticos Com ZSM-5 Sintetizada Com [C4MIm.Cl].</i>	56
5.1.2	<i>Testes Catalíticos Com Zeólita Beta Sintetizada com [C4MIm.Cl].</i>	57
5.1.3	<i>Testes Catalíticos Com Beta Sintetizada Com [C10MIm.Cl]......</i>	66
5.1.4	<i>Experimentos de cinética empregando zeólita β [C4Mim.Cl]......</i>	69
5.2	POLIMERIZAÇÃO DO CARBONATO DE ALIL GLICIDILA.	74
5.2.1	<i>Testes de Polimerização Usando Isopropóxido de Alumínio Como</i> <i>Iniciador.</i>	74
6	CONCLUSÃO	77
7	BIBLIOGRAFIA	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Cicloadição do CO ₂ em epóxidos.	2
Figura 2. (a) Abertura do carbonato de etileno (EC) por ataque de espécie aniônica; (b) Propagação via ataque à carbonila, formando grupamento carbonato; (c) Propagação via ataque alquilênico formando grupo éter com perda de CO ₂	3
Figura 3: Mecanismo de abertura epóxido através de catálise ácida.....	7
Figura 4: Mecanismo de abertura do epóxido através da catálise básica.	7
Figura 5: Oxidação de alcenos empregando perácido.	8
Figura 6: Formação epóxido via 1,2 haloidrina.....	8
Figura 7: Carbonatos orgânicos com potencial uso como solventes: (1) dimetil carbonato (DMC), (2) dietil carbonato (DEC), (3) carbonato de etileno (EC), (4) carbonato de propileno (PC), (5) carbonato de butileno (BC), (6) carbonato de glicerol (GyC).	10
Figura 8: Síntese de dimetilcarbonato usando fosgênio.	11
Figura 9: Síntese eletroquímica de alquil carbonatos.....	11
Figura 10: Transesterificação do carbonato de etileno.....	12
Figura 11: Interações de epóxidos com metais e sais de amônio quaternários.	12
Figura 12. Mecanismo de formação de carbonatos cíclicos usando metais alcalinos....	13
Figura 13. Mecanismo de formação de carbonatos cíclicos sob altas pressões de CO ₂ . 14	
Figura 14: Mecanismo de formação de carbonatos cíclicos usando complexos de alumínio associados a metilimidazol ⁴⁶	15
Figura 15: Síntese de carbonatos cíclicos usando catalisadores de antimônio.....	16
Figura 16: Formação de estado hexacoordenado na formação de carbonatos cíclicos empregando catalisadores de estanho ⁵⁹	17
Figura 17: Mecanismo proposto para formação de policarbonato empregando catalisadores de zinco.	18
Figura 18: Mecanismo de formação do carbonato de propileno usando catalisadores de zinco.	19
Figura 19: Mecanismo de formação de vinil carbonatos empregando catalisadores de paládio.	20
Figura 20. Síntese do carbonato de vinilciclohexeno.	21

Figura 21: Síntese de carbonatos cíclicos empregando dióxido de carbono supercrítico.	21
Figura 22: Síntese de carbonatos cíclicos usando dióxido de carbono ⁷¹	22
Figura 23: Mecanismo de formação de carbonatos cíclicos usando líquidos iônicos/ácidos de Lewis.....	23
Figura 24: Síntese de carbonatos cíclicos pela ativação eletroquímica do CO ₂	24
Figura 25: Mecanismo proposto para síntese do carbonato de estireno usando TBHP em presença de TBAB.....	25
Figura 26: Cicloadição de epóxidos a CO ₂ catalisada por sais de amônio ou fosfônio suportados em PEG.	26
Figura 27. Mecanismo proposto para ação de sais de amônio quaternário suportados em PEG ₆₀₀₀	27
Figura 28: Síntese de carbonatos cíclicos empregando sais de amônio quaternário suportados em sílica amorfa.	27
Figura 29: Esquema de reação na formação de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos e CO ₂	28
Figura 30: Síntese do policarbonato aromático por policondensação do bisfenol-A e foscênio.	29
Figura 31: Síntese de policarbonato pela transesterificação do difenil carbonato com bisfenol-A.	29
Figura 32: Estrutura geral de policarbonatos alifáticos.....	30
Figura 33: Carbonatos destaque para polimerização por abertura de anel.....	31
Figura 34: (a) Abertura do EC por espécie aniônica. (b) Propagação via ataque a carbonila, formando ligação carbonato. (c) Propagação via ataque alquilênico formando uma ligação éter e perda de CO ₂	32
Figura 35. Reação do íon carboxilato com um terminal hidroxila de outra cadeia polimérica.	33
Figura 36. Reação de carbonatos cíclicos com espécies aromáticas; X= O, NH ou S. B indica qualquer base.	34
Figura 37. Reator Parr com volume interno de 50 mL.....	39
Figura 38. Epóxido de alil glicidila e carbonato de alil glicidila.....	40
Figura 39. Espectro na região do infravermelho do epóxido de alil glicidila.	41

Figura 40. Espectro de ressonância magnética nuclear ^1H a 300 MHz em CDCl_3 do epóxido de alil-glicidila.	42
Figura 41. Análise de espectrometria de massas do epóxido de alil glidila.	43
Figura 42. Espectrograma na região do infravermelho do carbonato de alil-glicidila. ..	43
Figura 43. Espectro de ressonância magnética nuclear ^1H a 300 MHz em CDCl_3 do carbonato de alil glicidila.	44
Figura 44. Análise de espectrometria de massas do carbonato de alil glidila.	45
Figura 45. Cromatograma gasoso típico de análise de conversão nos testes catalíticos realizados.	45
Figura 46. Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio.	46
Figura 47. Síntese do cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio.	46
Figura 48. Difrátogramas de raios-X do material sintetizado utilizando $[\text{C}_4\text{MIm.Cl}]$, 150°C , $\text{Si/Al} = 20$ e agitação mecânica; (a) 3 dias, (b) 7 dias e (c) 14 dias de síntese. ...	48
Figura 49. Estrutura da zeólita Beta.	49
Figura 50. Isoterma de adsorção de N_2 da zeólita beta sintetizada em 7 dias.	49
Figura 51. Representação da análise de MEV da amostra sintetizada em 7 dias (amostra (b)).	50
Figura 52. Difrátograma de raios-X da zeólitas beta sintetizada com a utilização de semente.	51
Figura 53. Difrátograma da zeólita obtida utilizando $[\text{C}_{10}\text{Mim.Cl}]$ com tempo de reação: (a) 3 dias, (b) 7 dias e (c) 14 dias.	52
Figura 54. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da zeólita beta amostra (b).	53
Figura 55. Análise termogravimétrica da zeólita beta, amostra (c) com uma relação $\text{Si/Al} = 50$ e temperatura de 180°C	54
Figura 56. MEV representativo da zeólita beta amostra (c): (a) 500x, (b) 2,000x (c) 5,000 e (d) 10,000x.	54
Figura 57. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO_2 a 50 atm e a 110°C	58
Figura 58. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO_2 a 50 atm e a 130°C	59
Figura 59. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO_2 a 50 atm e a 145°C	60

Figura 60. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO ₂ a 50 atm e 155 °C.....	61
Figura 61. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO ₂ a 50 atm e 165 °C.....	62
Figura 62. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO ₂ a 50 atm e 175 °C.....	63
Figura 63. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO ₂ a 50 atm e 145 °C.....	64
Figura 64. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO ₂ a 50 atm e 145 °C (primeiro uso e reciclo).	65
Figura 65. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO ₂ a 50 atm, temperaturas de 110 a 155 °C empregando 0,250 gramas de zeólita beta e 40mmols de AGE.....	66
Figura 66. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO ₂ a 50 atm e a 110 °C.....	67
Figura 67. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO ₂ a 50 atm e 145 °C.....	68
Figura 68. Gráfico ln(1-x) versus Tempo para reação a 110°C.....	71
Figura 69. Gráfico ln(1-x) versus Tempo para reação a 130°C.....	72
Figura 70. Gráfico ln(1-x) versus Tempo para reação a 145°C.....	72
Figura 71. Gráfico ln(1-x) versus Tempo para reação a 155°C.....	73
Figura 72. Gráfico ln k versus 1/T.....	74
Figura 73. Espectrograma na região do infravermelho do APC.....	76
Figura 74. Espectrograma na região do infravermelho do APC.....	76

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros.....	35
Tabela 2. Testes catalíticos de transformação do epóxido de alil-glicidila usando zeólita ZSM-5 sintetizada com C4MIm.Cl.	56
Tabela 3. Testes catalíticos de transformação do epóxido de alil-glicidila usando zeólita β sintetizada com C4MIm.Cl.....	57
Tabela 4. Testes catalíticos de transformação do epóxido de alil-glicidila sob temperatura de 130 °C usando zeólita sintetizada com C4MIm.Cl.....	59
Tabela 5. Testes catalíticos de transformação do epóxido de alil-glicidila sob temperatura de 145 e 155 °C usando zeólita sintetizada com C4MIm.Cl.....	60
Tabela 6. Testes catalíticos de transformação do epóxido de alil-glicidila sob temperatura de 165 °C usando zeólita sintetizada com C4MIm.Cl.....	62
Tabela 7. Testes catalíticos de transformação do epóxido de alil-glicidila sob temperatura de 175 °C usando zeólita sintetizada com C4MIm.Cl.....	63
Tabela 8. Testes catalíticos de transformação do epóxido de alil-glicidila sob temperatura de 145 °C usando zeólita sintetizada com C4MIm.Cl.....	64
Tabela 9. Testes catalíticos de transformação do epóxido de alil-glicidila sob temperatura de 145 °C usando zeólita sintetizada com C4MIm.Cl.....	65
Tabela 10. Testes catalíticos de transformação do epóxido de alil-glicidila usando zeólita β sintetizada com C10MIm.Cl sob temperatura de 110 °C.....	67
Tabela 11. Testes catalíticos de transformação do epóxido de alil-glicidila usando zeólita β sintetizada com C10MIm.Cl sob temperatura de 145 °C.....	68
Tabela 12. Testes de polimerização empregando isopropóxido de alumínio como catalisador.....	75

1 INTRODUÇÃO

Os efeitos do aquecimento global adquiriram tal envergadura que no momento atual seu controle passou a se constituir questão de sobrevivência para o ser humano. Boa parte do problema do aquecimento global está ligado à emissão de CO₂, devido à combustão de combustíveis fósseis empregados em setores da indústria de energia e transporte. O volume de dióxido de carbono produzido pela ação do homem é tão grande que tem contribuído significativamente para o agravamento do aquecimento global através do efeito estufa. Diversos avanços têm sido obtidos no campo das tecnologias que minimizem a emissão de CO₂, mas mesmo assim, atualmente, o uso de combustíveis fósseis representa de 80 a 85% das fontes energéticas, sendo inevitável a correspondente emissão dos gases de combustão correspondentes. O crescimento de economias emergentes como China, Índia e Brasil tende a agravar esta situação pela necessidade crescente de energia.

Diversas tentativas de armazenamento de CO₂, de diferentes maneiras, continuam em estudo. Uma possibilidade é o armazenamento em rochas porosas, campos de petróleo em estágio final de prospecção ou exploração e/ou armazenamento em aquíferos. Estas metodologias estão sendo intensamente estudadas, mas diversos problemas tem sido encontrados durante suas implementações experimentais. Um exemplo marcante é o aumento da acidez em oceanos quando o armazenamento do CO₂ ocorre em águas profundas, a ponto de afetar significativamente a vida marinha nas áreas escolhidas para armazenamento de CO₂.

O dióxido de carbono (CO₂) além de ser abundante na natureza, apresenta baixo custo. O dilema quanto à química de transformação do CO₂ é ligado à sua baixíssima reatividade. Para obtermos altas taxas de conversão devemos ativá-lo ou a ele associar moléculas com elevada reatividade.

Um outro aspecto da questão é que há um esforço crescente para desenvolver novos processos químicos a partir da utilização de recursos provenientes de fontes renováveis ¹. Neste contexto a síntese de carbonatos cíclicos, através da cicloadição de CO₂ em epóxidos tem se mostrado uma rota efetiva para fixação química de CO₂ (Figura 1).

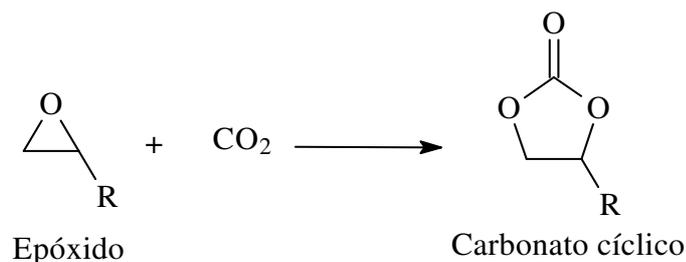


Figura 1. Cicloadição do CO₂ em epóxidos.

Diversos trabalhos publicados nos últimos anos²⁻¹⁶ tratam sobre a natureza do catalisador e os possíveis usos dos carbonatos cíclicos obtidos. Destaca-se o uso como: solvente polar aprótico, eletrólito em baterias e como precursor na síntese de policarbonatos.

Três metodologias de síntese de carbonatos cíclicos são relatadas na literatura¹⁷:

- I. Reação catalítica entre CO₂ e epóxidos;
- II. Reação eletroquímica entre CO₂ e epóxidos;
- III. Carboxilação oxidativa de olefinas.

Nos últimos anos, Líquidos Iônicos (LIs) têm atraído grande atenção como substitutivos para solventes orgânicos clássicos. Os LIs têm mostrado um conjunto de propriedades químicas e físicas pouco usuais e que tem aberto novos e enormes campos de utilização dentro da química moderna. Um caso típico emana da capacidade de certos LIs de dissolver grande volume¹⁸ de CO₂ e, além disto, catalisar a fixação deste em epóxidos gerando carbonatos cíclicos.

A primeira síntese bem sucedida de carbonatos cíclicos empregando LIs foi descrita por Peng e Deng em 2001¹⁹. Nesta publicação é ressaltada a possibilidade da destilação do carbonato de propileno sob pressão reduzida (2 mmHg), numa temperatura de 83-86 °C. Foi possível reciclar o catalisador por 4 vezes do líquido iônico sem perda de atividade.

Uma das mais promissoras utilizações dos carbonatos cíclicos é seu emprego para a obtenção de policarbonatos alifáticos. Dentre as metodologias para efetuar este passo de reação destacam-se:

- I - A reação de epóxidos e CO₂ em presença de organometálicos;
- II - A polimerização por abertura de anel a partir de carbonatos cíclicos.

No ano de 1977, Soga e colaboradores²⁰ foram os primeiros a descreverem a polimerização do carbonato de propileno (PC) empregando a polimerização por abertura de anel (ROP). O mecanismo proposto para a polimerização do carbonato de etileno (EC) é representado na Figura 2.

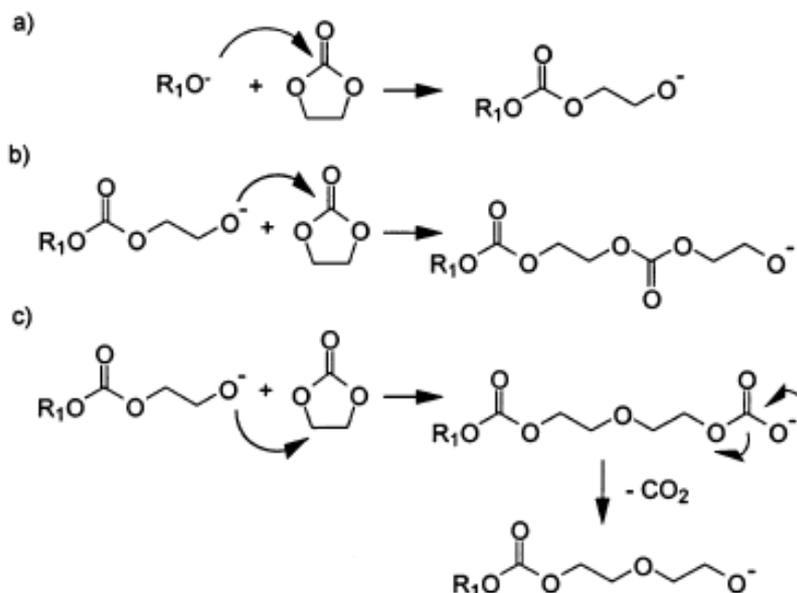


Figura 2. (a) Abertura do carbonato de etileno (EC) por ataque de espécie aniônica; (b) Propagação via ataque à carbonila, formando grupamento carbonato; (c) Propagação via ataque alquilênico formando grupo éter com perda de CO_2 .

Diversas considerações termodinâmicas são tratadas e relatam as possíveis dificuldades na polimerização por abertura de anel^{21, 22}. A habilidade dos carbonatos cíclicos sofrerem polimerização por abertura de anel depende de fatores termodinâmicos e cinéticos. O tamanho do anel, sua tensão, o tipo e o número de substituintes determinam a entalpia e entropia da reação.

Uma alternativa para o caso tratado é objeto deste trabalho, no qual reagiu-se epóxido (AGE) epóxido de alil glicidila com o CO_2 em presença de zeólita β sintetizada usando líquidos iônicos em sua estrutura²³. Obtido o carbonato cíclico (AGC), o mesmo foi submetido a reações de polimerização por abertura de anel com iniciador aniônico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DIÓXIDO DE CARBONO

O dióxido de carbono é um dos principais gases responsáveis pelo aquecimento global. Ao mesmo tempo, trata-se de um gás atóxico, barato, abundante e renovável. A concentração de CO₂, no decorrer dos anos, aumentou do patamar de 278 ppm na era pré-industrial, ao níveis atuais que atingem 378 ppm²⁴. Basicamente, o aumento dos níveis de CO₂ na atmosfera deve-se à queima de combustíveis fósseis como fonte de energia em diversos processos utilizados pelo homem.

Como o aumento dos níveis de CO₂ é contínuo, corolário inevitável do desenvolvimento econômico e social no modelo atual, a preocupação em criar maneiras de frear ou retardar este crescimento vem sendo cada vez mais discutida. Neste contexto destacam-se órgãos como IPCC (Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas, da Organização das Nações Unidas) e o grande número de trabalhos científicos de todas as origens. O foco principal da preocupação relatada pelos diversos partícipes está relacionado ao aumento da temperatura média do planeta terra, e pelo consequente aumento da temperatura das águas do planeta e dos níveis oceânicos, fato que preocupa principalmente áreas costeiras.

Diversos centros de pesquisa e indústrias vêm estudando maneiras para conter o avanço dos níveis de CO₂ com a finalidade de evitar o aquecimento global e os desastres ambientais que daí podem ser resultantes. Alternativas vêm sendo pesquisadas e dentre as possibilidades encontradas estão a fixação química e o confinamento em rochas porosas ou poços de petróleo desativados ou também em estágio final de exploração. O uso químico do CO₂, gerando produtos de maior valor agregado, é uma tecnologia que pode contribuir para a redução dos níveis enquanto gera lucro.

Não se pode evitar de dizer que mesmo desenvolvendo-se processos que utilizem CO₂ como reagente, ou ainda, simplesmente o sequestro de CO₂ da atmosfera, a solução para o controle ambiental será de longo prazo. Uma estimativa atual é de que a implementação de tecnologias que minimizem ou que não gerem CO₂ como subproduto podem levar a serem evitadas 7% das emissões atmosféricas atuais.

2.1.1 Usos do CO₂

O dióxido de carbono pode ser empregado como fonte de carbono, como reagente ou ainda como solvente em uma variedade de processos sintéticos. A utilização de CO₂, seja tecnológica, biológica ou química, para causar uma efetiva redução de emissão na atmosfera deve obedecer algumas regras:

- A metodologia deve empregar menor quantidade de energia do que o processo que deseja substituir;
- Deve ser segura e ecologicamente benigna;
- Deve ser economicamente viável.

De um modo geral, o processo proposto para a redução de emissão total de CO₂ deve apresentar altas conversões, elevada seletividade e parâmetros como temperatura, pressão e condições de operação devem ser razoáveis tendo em vista a aplicabilidade dos processos.

O custo do dióxido de carbono depende de seu grau de pureza. A captura de CO₂ pode ser realizada em diversos graus de pureza, de acordo com sua origem e dependendo da sua aplicação. Em geral são necessárias diversas etapas de purificação e, obviamente, quanto mais etapas de purificação forem necessárias, maior será o custo do CO₂ purificado. Atualmente o preço do dióxido de carbono pode variar de 50 a 400 dólares americanos por tonelada, dependendo da pureza e de condições locais.

A implantação de sistemas de captura de CO₂ em unidades industriais nos próximos anos vai gerar enormes quantidades deste gás, o que coloca grandes desafios em termos de destinação final.

2.1.2 CO₂ Supercrítico

Um componente puro está em estado supercrítico quando sua temperatura e pressão se encontram acima dos parâmetros críticos (T_c e P_c). No caso do CO₂ estes valores²⁵ são 31 °C e 72 atm.

O CO₂ supercrítico (scCO₂) tornou-se mais conhecido pelo seu intenso emprego como solvente na extração de produtos naturais. O exemplo mais conhecido desta

aplicação é o da extração da cafeína do café, com CO₂ supercrítico, que substituiu a extração com hexano, até então utilizada industrialmente, com grande sucesso.

O interesse em utilizar *sc*CO₂ como substituinte de solventes clássicos não se deve apenas a propriedades físico-químicas como baixa tensão superficial e baixa viscosidade, mas também, por características técnicas e econômicas como baixo custo, alta disponibilidade, baixa toxicidade além de não ser inflamável.

Em especial, quando dois ou mais reagentes gasosos estão envolvidos em uma reação o uso de *sc*CO₂ permite que a reação seja realizada em uma única fase, ou seja, substituindo os solventes líquidos e adotando o CO₂ supercrítico elimina-se a interface líquido-gás, o que pode facilitar a transferência de massa.

Em catálise homogênea, reações como hidroformilação, hidrogenação e oxidação estão sendo estudadas empregando *sc*CO₂. A hidroformilação de olefinas empregando *sc*CO₂ forneceram bons resultados com o uso de catalisadores de ródio solúveis em água (Ruhrchemie/Rhône-Poulenc)²⁶. A razão para estudos nas reações de hidrogenação deve-se à elevada miscibilidade do hidrogênio molecular em *sc*CO₂. A hidrogenação de substratos orgânicos em reatores contínuos de leito fixo é um dos poucos processos desenvolvidos com sucesso em escala laboratorial e aplicados com sucesso na indústria de química fina Thomas Swan & Co. Ltd. O uso de CO₂ supercrítico em reações de oxidação pode ser justificado pelos mesmos motivos que os abordados em reações de hidrogenação e hidroformilação. O gás oxigênio vem sendo estudado por ser um oxidante de baixo custo e alta eficiência atômica. A maioria das reações de oxidação envolvendo *sc*CO₂ utilizam O₂ como agente oxidante, e o caminho de reação é a formação de radicais livres que reagem com o oxidante, proporcionando uma distribuição de produtos não seletiva.

A exemplo das reações citadas, outras reações foram realizadas como Diels-Alder, Friedel-Crafts, acoplamento Heck, e síntese de polímeros sob altas pressões de CO₂. Nesta última reação, de modo geral, quanto maior for a pressão, maior é a concentração de monômeros gasosos e altera os valores das constantes cinéticas e modifica o valor da constante de equilíbrio²⁶.

2.2 EPÓXIDOS

Epóxidos, antigamente conhecidos como oxiranos, são éteres cíclicos de 3 membros. O ângulo de ligação é de aproximadamente 60° , o que o caracteriza como um anel altamente tensionado. A tensão calculada é em torno de 27 kcal/mol e este fator o torna altamente reativo face a agentes nucleófilos.

Epóxidos podem ser clivados mais facilmente que outros anéis como por exemplo carbonatos, tanto por processos de catálise ácida quanto por catálise básica²⁷. Mecanismos sob catálise ácida e básica estão representados nas Figuras 3 e 4.

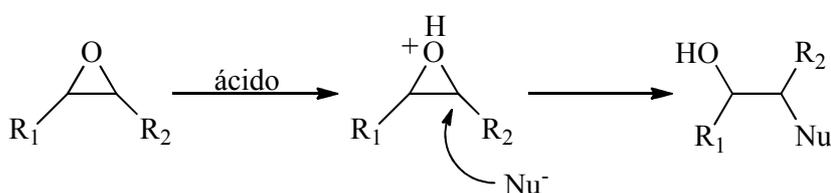


Figura 3: Mecanismo de abertura epóxido através de catálise ácida.

Num processo envolvendo catálise ácida a abertura do anel ocorre inicialmente através da protonação do oxigênio do epóxido pelo ácido. Em seguida o epóxido protonado é atacado por agente nucleófilo, incluindo nucleófilos fracos como água ou álcool. Nesta etapa o carbono mais impedido é atacado preferencialmente, em uma reação tipo S_N1 .

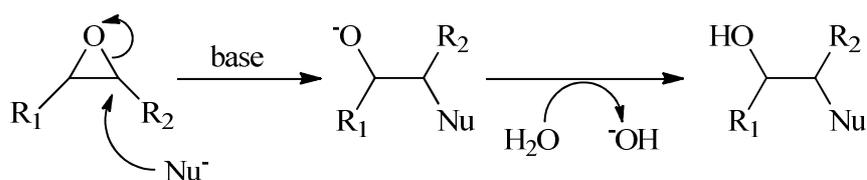


Figura 4: Mecanismo de abertura do epóxido através da catálise básica.

Num processo envolvendo catálise básica a abertura do anel ocorre inicialmente com o ataque ao carbono menos impedido pela retaguarda (S_N2), por uma base como OH^- , OR^- ou um reagente de Grignard. Em seguida o alcóxido resultante do ataque S_N2 é protonado.

2.2.1 Síntese de Epóxidos

Existem duas grandes rotas para a síntese de epóxidos:

- 1) Reação de um alceno com um perácido. Diversos perácidos são instáveis e portanto perigosos. Atualmente o perácido mais frequentemente usado é o monoperóxifalato de magnésio (MMPP)²⁷.



Figura 5: Oxidação de alcenos empregando perácido.

- 2) Reação intramolecular SN₂ de 1,2 haloidrina. Quando tratado com uma base o álcool é desprotonado. O alcóxido resultante ataca o carbono vicinal, eliminando o halogênio e formando o epóxido.

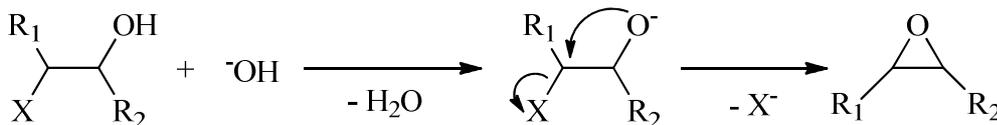


Figura 6: Formação epóxido via 1,2 haloidrina.

O interesse em usar epóxidos deve-se à fácil preparação e sua funcionalidade como grupo que possibilita o acesso a uma variedade de produtos através de reações com eletrófilos ou nucleófilos. A abertura do anel de 3 membros, tensionado, através do ataque de reagentes de maneira estereoespecífica resulta em produtos com estereoquímica controlada, em muitos casos com bons rendimentos. O uso de epóxidos em química orgânica é abrangente, principalmente na síntese de monômeros, pré-polímeros, polímeros e copolímeros.

Óxido de etileno e óxido de propileno são os dois epóxidos mais comuns para a indústria química, estando disponíveis em larga escala. A principal rota de síntese de tais compostos passa pela epoxidação de alcenos com oxigênio ou peróxidos ou como subprodutos de outras reações²⁸.

No caso do óxido de etileno o método mais empregado é a oxidação direta de eteno com oxigênio ou ar sobre catalisador de prata suportado.

O uso do óxido de etileno como intermediário de síntese de etileno glicol é caracterizado como o processo que consome maior parte do óxido de etileno produzido. São produzidos cerca de 9 milhões de toneladas de óxido de etileno anuais.

Mais de 6 milhões de toneladas de óxido de propileno foram produzidas nos EUA, Europa, Japão e diversos outros países no ano de 2004. Parte do óxido de propileno (PO) produzido mundialmente dá-se pelo processo SMPO (Styrene Monomer Propylene Oxide), um processo da companhia Shell Chemicals²⁹, onde são obtidos simultaneamente estireno e óxido de propileno. Anualmente, 400 mil toneladas de PO são obtidos por este processo. Cerca de 60% do óxido de propileno produzido é usado como intermediário na produção de polióis empregados na síntese de espumas de poliuretanas, revestimentos e adesivos. Futuramente 20% do PO será aplicado na manufatura de propileno glicol, que é empregado como reforço em plásticos, em alimentos, cosméticos, produtos farmacêuticos, cigarros, materiais para embalagens e fluidos hidráulicos³⁰. Pequenas quantias de PO são utilizadas na síntese de glicol éteres (3%), dipropileno glicol (2%), poliglicóis industriais, lubrificantes, surfactantes, isopropanolamina, como solvente ou esterilizante do solo (6%).

2.3 CARBONATOS ORGÂNICOS

O solvente é um componente chave na transformação química. Novos solventes orgânicos com impacto ambiental reduzido são de grande interesse para a indústria e aplicações farmacêuticas³¹. Os solventes orgânicos com reduzido impacto ambiental podem substituir solventes orgânicos voláteis (VOS) em processos existentes sem alterações significativas na metodologia da reação.

Carbonatos orgânicos, conhecidos desde 1950, constituem uma alternativa para estes solventes. Eles oferecem várias vantagens como solventes:

1) Grandes quantidades são disponíveis. No ano de 2007 foram produzidos mais de 1 milhão de toneladas³²;

2) Como solventes polares oferecem faixa de temperatura adequada para reações sob condições moderadas. Por exemplo, para o carbonato de propileno TF= -49; TE= 234°C;

3) Apresentam baixa toxicidade e são completamente biodegradáveis. Apesar destas vantagens os carbonatos cíclicos ainda são pouco usados como solventes, mas apresentam consideráveis aplicações em eletroquímica e operações de extração.

Os carbonatos orgânicos mais utilizados como solvente são representados na Figura 7.

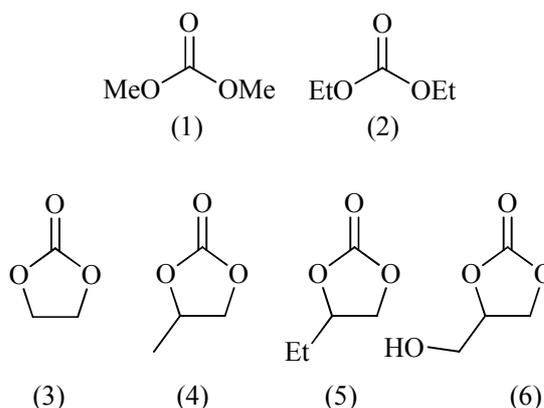


Figura 7: Carbonatos orgânicos com potencial uso como solventes: (1) dimetil carbonato (DMC), (2) dietil carbonato (DEC), (3) carbonato de etileno (EC), (4) carbonato de propileno (PC), (5) carbonato de butileno (BC), (6) carbonato de glicerol (GyC).

Cabe ressaltar alguns artigos de revisão bibliográfica que estão disponíveis na literatura e que foram utilizados no embasamento do presente trabalho:

1. Artigo de revisão sobre a produção de carbonatos, publicado em 2007³³;
2. Artigo de revisão sobre o uso de carbonatos em síntese, publicado em 1996³⁴.
3. Artigo de revisão sobre o uso de carbonatos em baterias de lítio, publicado em 2004³⁵;
4. Artigo de revisão tratando do potencial uso dos carbonatos como solventes verdes, publicado em 2010³⁶.

2.3.1 Síntese de Carbonatos Orgânicos

Diversas estratégias de síntese podem ser empregadas na síntese de carbonatos cíclicos ou lineares. A síntese de carbonatos lineares geralmente é realizada empregando metodologia que utiliza fosgênio como reagente e dois equivalentes de metanol.

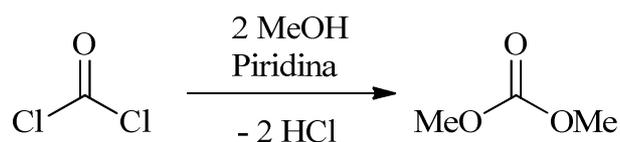


Figura 8: Síntese de dimetilcarbonato usando fosgênio.

Além do uso de fosgênio, um reagente extremamente tóxico, mortal mesmo em pequenas quantidades, existe a formação de HCl no decorrer da reação que precisa ser neutralizado ou sequestrado como um sal.

Idealmente, carbonatos lineares poderiam ser produzidos diretamente a partir da condensação de alcoóis com CO₂. Entretanto este procedimento sofre com a formação de água. Para superar este obstáculo, o uso de acetais em *sc*CO₂ foi proposto para síntese de DMC³⁷. Também foi relatada a síntese eletroquímica de dialquil-carbonatos empregando CO₂ e seu correspondente álcool em presença de excesso de iodeto de etila/metila como alquilante³⁸.

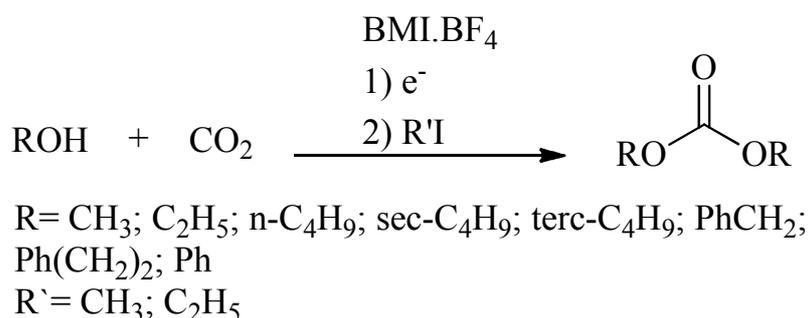


Figura 9: Síntese eletroquímica de alquil carbonatos.

Quando BMI.BF₄ foi usado como líquido iônico para ativar CO₂ foram obtidos 74% de dimetilcarbonato (DMC) e 67 % de dietilcarbonato (DEC).

Outro caminho sintético envolve a transesterificação do carbonato de etileno usando uma base. (ex: hidróxidos, alcóxidos, hidretos, alcolatos, amidas) em presença de alcoois aromáticos ou alifáticos³⁹. A formação do carbonato de etileno (EC) a partir de epóxidos e CO₂ está bem estabelecida. A transesterificação é uma síntese adequada, sem o uso de fosgênio, para a obtenção de DMC.

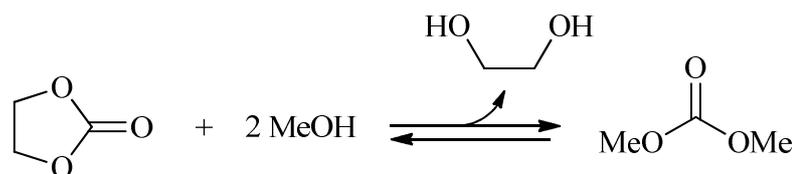


Figura 10: Transesterificação do carbonato de etileno.

A síntese dos carbonatos cíclicos tem atraído muita atenção nos últimos anos e sua síntese vem sendo desenvolvida empregando diversas técnicas e diferentes catalisadores. Basicamente, a síntese de carbonatos cíclicos ocorre com o acoplamento entre CO₂ e epóxidos.

Diversos catalisadores, como sais de metais alcalinos⁴⁰, sais de metais alcalinos combinados com éteres coroa ou sais de amônio quaternários⁴¹, haletos de organoantimônio¹⁵, MgO⁴² ou óxidos mistos de Mg-Al⁴³, líquidos iônicos^{44, 45}, porfirinas^{46, 47}, complexos de metais de transição^{4, 11}, líquidos iônicos/ZnCl₂ imobilizados em sílica amorfa⁴⁸, e líquidos iônicos imobilizados em MCM-41⁴⁹.

2.3.2 Síntese de carbonatos via sais de amônio quaternários, sais de fosfônio e sais de metais do grupo 1.

Sais de amônio quaternários como alquilamônio ou haletos de fosfônio são efetivos na conversão de diferentes epóxidos gerando os carbonatos cíclicos correspondentes⁵⁰. Sais de metais alcalinos como cloreto de potássio ou hidróxido de potássio também são catalisadores efetivos. Sais de *onium* não apresentam interação com o cátion, como esperado, para termos anions suficientemente capazes de sofrerem ataque nucleofílico (Figura 11 B). Entretanto, a reduzida nucleofilia do ânion em sais de metais pode ser compensada pela interação eletrofílica do íon metálico com o epóxido (Figura 11 A).

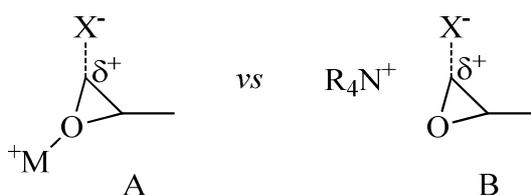


Figura 11: Interações de epóxidos com metais e sais de amônio quaternários.

O mecanismo proposto é apresentado na Figura 12. Nesta proposta inicialmente ocorre o ataque nucleofílico do ânion no carbono menos impedido do epóxido, seguida da adição do dióxido de carbono seguida pela ciclização intramolecular. A ciclização foi proposta por ser preferencial frente à formação de polímero, devido a estabilidade termodinâmica dos carbonatos cíclicos de 5 membros.

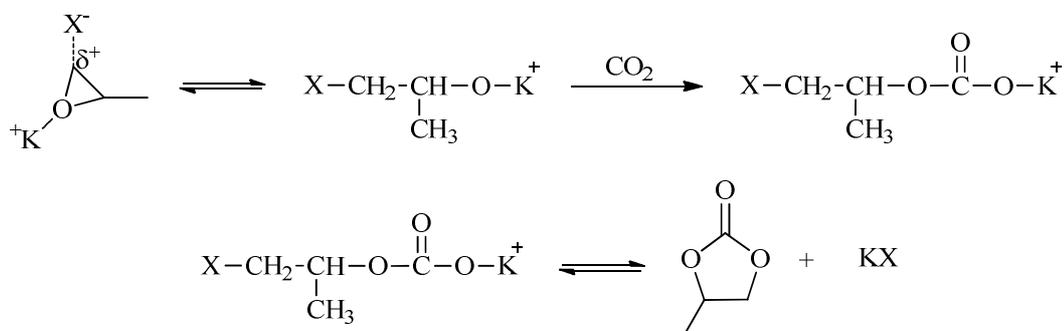
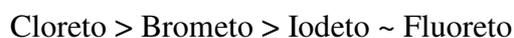


Figura 12. Mecanismo de formação de carbonatos cíclicos usando metais alcalinos.

Sais de metais alcalinos foram utilizados sozinhos, em conjunto com éteres de coroa ou ainda com suportes inorgânicos para catalisar a reação de formação de carbonatos cíclicos.

Rokicki e colaboradores têm estudado uma variedade de sais de metais alcalinos em presença de éteres coroa⁵¹. Após 24 horas numa temperatura de 120 °C e sob 40 atmosferas de CO₂ foram obtidos altos rendimentos para carbonato cíclico. Nestas condições a atividade catalítica aumentou com o aumento da nucleofilia do ânion e do tamanho do cátion. A ausência de formação de policarbonatos é atribuída à estabilidade termodinâmica dos carbonatos cíclicos. Em estudos similares, Vogdanis e Heitz surpreendentemente obtiveram policarbonato do carbonato de etileno usando carbonato de potássio como catalisador sob condições mais severas, sob temperatura de 150 °C. O polímero obtido apresentou baixo teor de unidades CO₂ incorporado (17%)⁵².

O mecanismo sugerido pelos autores, mostrado na Figura 13, mostra a formação do 2,3-epóxi-propilfenil carbonato. Um estudo do mecanismo da reação do 2,3-epóxi-propilfenil éter e CO₂ sob pressão atmosférica foi descrito por Kihara e colaboradores⁴⁰. Sais de haletos mostraram alta atividade (exemplos de até 100%), e sua reatividade foi a seguinte:



A menor atividade do íon fluoreto foi atribuída ao fato de se tratar de um grupo de saída fraco. Sais de lítio foram mais ativos que sais de sódio, que por sua vez foram mais ativos que sais de benziltrimetilamônio. Esta tendência se correlaciona com a ordem de acidez de Lewis do cátion. Kuran e colaboradores⁵¹ observam aumento da atividade catalítica com o aumento do tamanho do cátion. Endo e colaboradores⁴⁰ sugeriram que sob altas pressões de CO₂ o mecanismo pode ser diferente, representado na Figura 13. Assim, o CO₂ pode primeiro ser ativado por um nucleófilo, previamente à interação deste agente nucleofílico com o epóxido.

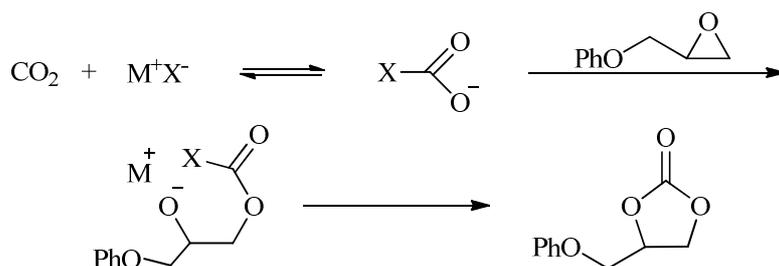


Figura 13. Mecanismo de formação de carbonatos cíclicos sob altas pressões de CO₂.

Sais de amônio quaternário fixados em suportes poliméricos se mostram catalisadores efetivos para formação de carbonatos cíclicos sob pressão atmosférica de CO₂⁵³. Com o catalisador suportado em poliestireno a separação do catalisador foi facilmente obtida por simples filtração, assim permitindo o reciclo do catalisador. O mecanismo proposto é análogo ao representado na Figura 12, exceto pela ausência da interação com o íon metálico. Estudos cinéticos mostraram que a reação apresenta uma energia de ativação de 70,7 kJ.mol⁻¹ para a reação do fenil glicidil éter com CO₂. A velocidade de reação foi proporcional a concentração do catalisador e de epóxido.

2.3.3 Síntese de Carbonatos Cíclicos e Formação de Carbonato via Complexos Metálicos do Grupo 13,14 e 15.

Complexos metálicos do grupo 13, 14 e 15 também catalisam a formação de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos e CO₂. Até o momento, foram necessárias altas concentrações dos mesmos para resultados significativos. De modo geral, estes processos necessitam de altas pressões de dióxido de carbono, 50 atm, e temperaturas que variam de 100 a 130 °C. Entretanto, existem vários trabalhos que possibilitam a obtenção de carbonatos cíclicos empregando estes complexos sob pressão atmosférica.

A maioria dos complexos metálicos estudados por diversos autores formaram apenas carbonatos cíclicos. Todavia, complexos de Al(III) demonstraram em alguns casos a formação de policarbonatos. Por exemplo, trietilalumínio em presença de trifetilfosfina catalisou a formação de policarbonato com baixa incorporação de CO₂⁵⁴, enquanto que cloreto de alumínio em presença de trifetilfosfina catalisou a formação de carbonatos cíclicos⁵⁵. Complexos porfirínicos de Al(III) foram ativos na formação de polímeros de óxido de propileno e CO₂⁵⁶. Algum sucesso foi observado usando complexo porfirínico de Al(III) para formar copolímero em bloco contendo unidades poliéter e policarbonato. Deve ser ressaltado que o tempo de reação é muito longo, cerca de 15 a 40 dias em temperatura ambiente⁵⁷ e que os polímeros obtidos apresentaram massa molecular (\overline{M}_n) entre 1200 e 9000 g/mol. A adição de 1-metilimidazol ao sistema catalisou com sucesso a formação de carbonato de etileno sob condições suaves de reação⁴⁶.

O mecanismo de reação proposto é apresentado na Figura 14. Existem indicações de que a inserção de CO₂ no alcóxido de Al(III) é reforçada pela adição de 1-metilimidazol. A adição do óxido de etileno ao produto de inserção do CO₂ resulta na formação do carbonato cíclico e a recuperação do alcóxido de partida.

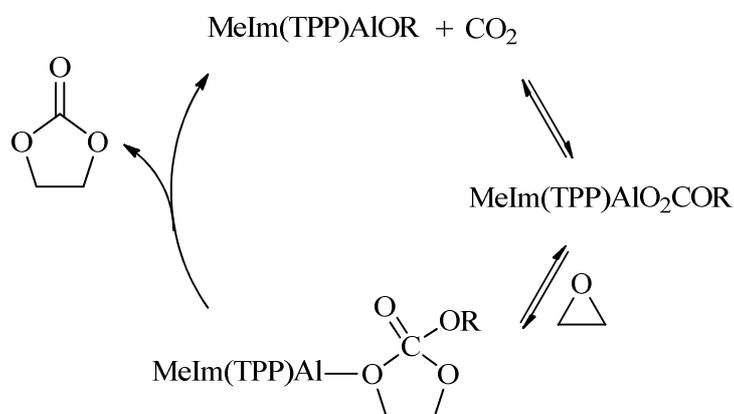


Figura 14: Mecanismo de formação de carbonatos cíclicos usando complexos de alumínio associados a metilimidazol⁴⁶.

Matsuda e colaboradores mostraram que o dibrometo de trifenilantimônio e o brometo de tetrafenilantimônio são ativos na formação de carbonatos cíclicos⁵⁸. Rendimentos superiores a 90% foram obtidos entre 8 e 16 minutos sob temperatura de

120°C e pressão de 50 atm de CO₂. A reatividade relativa dos epóxidos segue a mesma ordem que a habilidade dos doadores de elétrons em ligações de hidrogênio:

óxido de propileno > óxido de estireno > óxido de etileno > óxido de clorometil etileno

Foi proposto que o CO₂ é ativado pelo catalisador de antimônio, que por sua vez reage com o epóxido como mostrado na Figura 15¹⁵. Este mecanismo foi sugerido baseado sobre a observação que catalisadores de antimônio foram mais efetivos que os catalisadores de estanho.

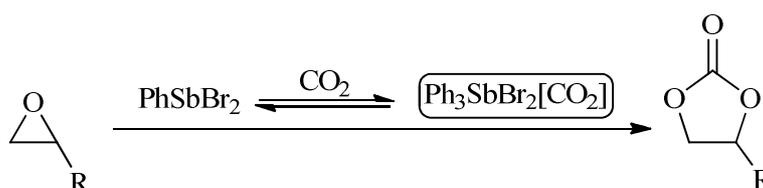


Figura 15: Síntese de carbonatos cíclicos usando catalisadores de antimônio.

Nomura e colaboradores⁵⁹ observaram que as reatividades dos haletos metálicos tiveram a seguinte ordem de atividade: Sb > Te > Sn >> Bi, Ge, Si. Observa-se boa correlação entre a atividade catalítica e os comprimentos de ligação metal-cloro⁵⁹, que seguem a ordem: Sb^V > Te^{IV} > Sn^{IV}.

A adição de bases de Lewis ao sistema inverte a ordem de reatividade. Os sistemas binários mais ativos, Ph₃SnBr-trietilamina e Me₂TeI₂-trifenilfosfina, foram mais efetivos que um composto de antimônio mais ativo, o Ph₄SbBr. A ordem inversa de reatividade foi explicada pelo seguinte raciocínio. A adição da base a um haleto tetravalente de organoestanho resulta em um complexo com estrutura de bipirâmide trigonal, pentacoordenado, com aumento da polaridade das ligações Sn-halogênio. Além disso, continua existindo um sexto sítio de coordenação passível de utilização. Quando compostos pentacoordenados de organoantimônio reagem com bases formam-se complexos hexacoordenados, com um decréscimo na polaridade da ligação antimônio-halogênio. Estes pesquisadores propuseram o mecanismo mostrado na Figura 16.

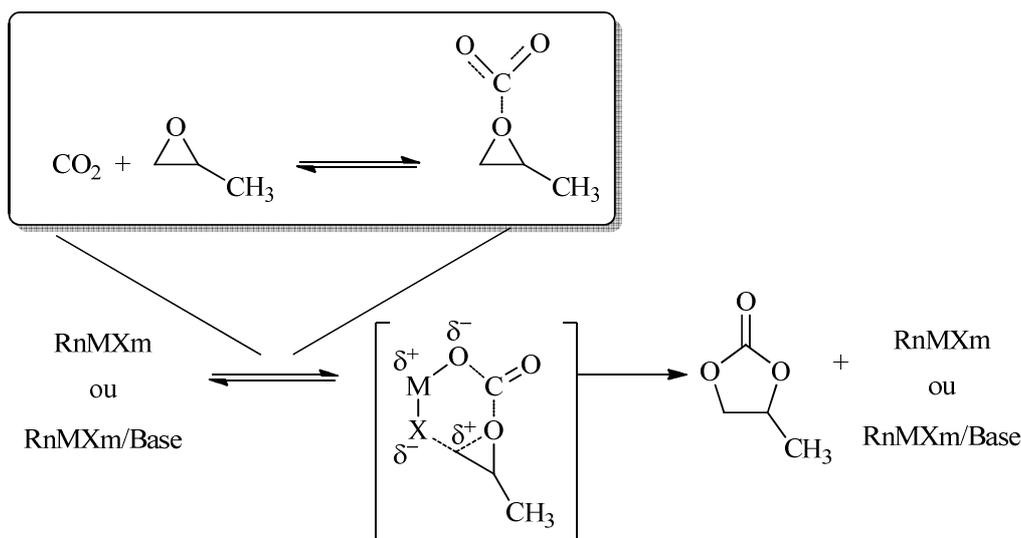


Figura 16: Formação de estado hexacoordenado na formação de carbonatos cíclicos empregando catalisadores de estanho⁵⁹.

Esta proposta se baseia no fato de que aparece uma banda em 260 nm, no espectro UV, a qual é atribuída à interação CO_2 -epóxido. No caso dos haletos mono ou diorganoestanho, que catalisam a reação entre o óxido de etileno e CO_2 gerando carbonato de etileno, numa temperatura de 120 °C e 50 atm de pressão de CO_2 ^{60, 61}, razão 1:1 de Bu_3SnI e Bu_4PI .

Uma variedade de haletos orgânicos de estanho exibiram a seguinte ordem de reatividade com óxido de butileno sob pressão atmosférica de CO_2 : $\text{Bu}_3\text{SnI} > \text{Me}_3\text{SnI} > \text{Bu}_3\text{SnBr} > \text{Ph}_3\text{SnI} > \text{Bu}_3\text{SnCl} > \text{Me}_2\text{SnI}_2$. Deve-se atentar ao fato de que esta ordem é inversa à ordem de acidez de Lewis.

A adição de bases de Lewis como Et_4NBr foi proposta por ter formado um complexo de estanho penta coordenado com uma ligação ativada Sn-halogênio. Análise de ressonância magnética nuclear de ^{119}Sn foi usada para confirmar a formação de complexos pentacoordenados.

O acoplamento de epóxidos com dióxido de carbono também foram reportados usando uma combinação de sais (complexos de estanho/sais de amônio quaternário). Altas conversão para o carbonato corresponde foram obtidas, epóxidos como o alil glicidil éter e o metacrilato de glicidila sob temperatura de 40 °C e pressão de 50 atm de CO_2 . Condições mais vigorosas, como 100°C, 5h e 50 atm de CO_2 , foram necessárias para altas conversões do óxido de isobuteno.

2.3.4 Síntese de Carbonatos Cíclicos/Policarbonatos Via Complexos Metálicos do Grupo 12.

Dentre os metais do grupo 12 estudados para a reação de síntese de carbonatos cíclicos e policarbonatos destacam-se os complexos de Zn(II), uma vez que seus análogos de cádmio apresentam menores atividades. Os complexos de zinco tendem a formar policarbonatos em temperaturas inferiores a 100 °C ao passo que, em temperaturas superiores a esta, tendem a formar carbonatos cíclicos.

A formação de policarbonatos envolvendo complexos de zinco ocorre via mecanismo aniônico, como demonstrado em estudo de Kuran e Listos⁶² usando catalisadores baseados em dietil zinco e polihidroxifenóis. Neste trabalho é proposto que a formação do copolímero ocorre passando pelo estado de transição apresentado na Figura 17.

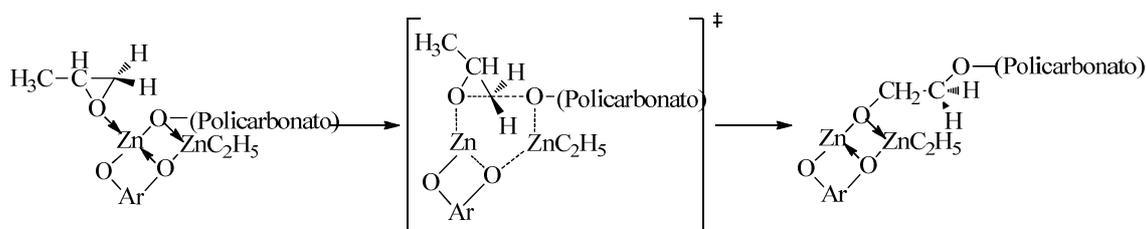


Figura 17: Mecanismo proposto para formação de policarbonato empregando catalisadores de zinco.

A formação do carbonato cíclico, por sua vez, ocorre como mostrado na Figura 18. Compostos de Zn(II) como ZnEt₂/PhOH (1:2) promovem a ciclização a carbonato de propileno. Temperaturas mais altas aumentam os rendimentos para carbonatos cíclicos, mas mesmo assim os rendimentos geralmente são baixos, situando-se na faixa entre 1,5% e 20,1%.

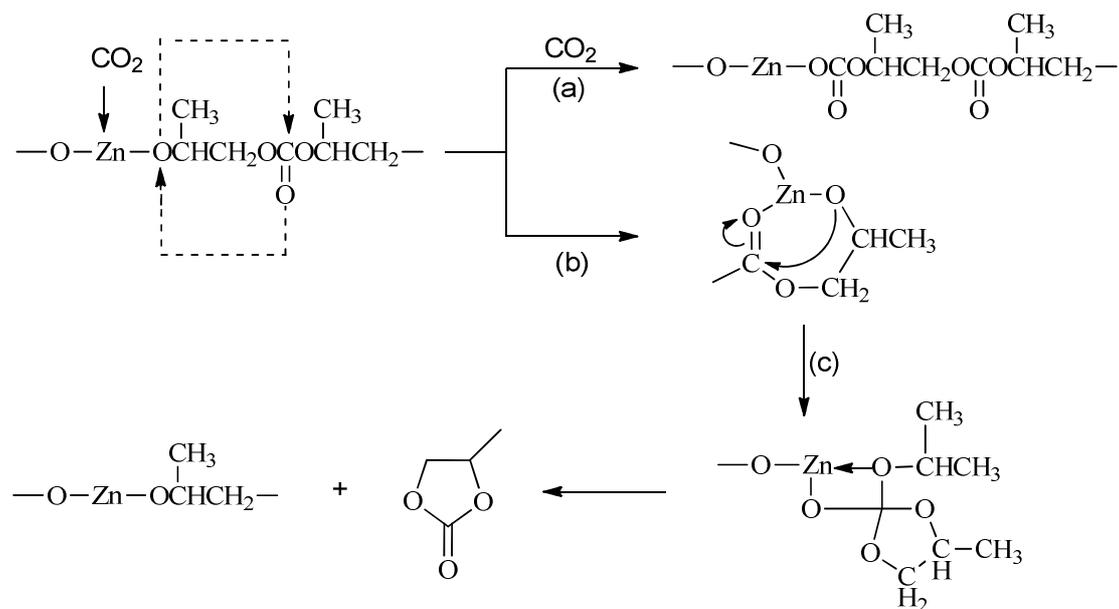


Figura 18: Mecanismo de formação do carbonato de propileno usando catalisadores de zinco.

É sugerido que são necessários pelo menos dois átomos de zinco por complexo para promover a copolimerização mais rápida que a ciclização. Reações de copolimerização são realizadas a 35°C e 60 atm de CO₂.

Haleto de zinco combinados com sais quaternários de amônio foram empregados por Kisch e colaboradores para realizar reações à temperatura ambiente e pressão atmosférica de CO₂⁶³. Dentre várias combinações de haleto de Zn(II), os melhores rendimentos foram obtidos com ZnCl₂/(nBu)₄NI. Os autores concluíram que cloreto de Zn(II) solvatado e trialogenozincatos atuam como ácidos de Lewis que catalisam a abertura nucleofílica do epóxido⁶⁴. Foi proposto que o ácido de Lewis estabiliza o iodoalcoolato, o qual reage com dióxido de carbono formando o carbonato linear. O carbonato linear forma o carbonato cíclico pela substituição intramolecular do iodeto. Não foi evidenciada a formação de copolímeros neste sistema.

2.3.5 Síntese de Carbonatos Cíclicos/Policarbonatos Via Complexos Metálicos Grupos 6 a 11.

Uma variedade de complexos de coordenação como acetato de cromo(III) e acetato de cobalto(III) mostraram-se ativos na copolimerização de CO₂ e epóxidos⁶². Contudo, estes complexos são menos efetivos que complexos de Zn(II) e tem sido

menos estudados. Kisch e colaboradores observaram que MoCl_5 e FeCl_3 em presença de fosfinas catalisam a formação de carbonato de propileno⁶³.

Complexos de paládio são catalisadores efetivos para o acoplamento de dióxido de carbono e vinil-epóxidos. Fujinami e colaboradores descreveram 96% de rendimento na conversão de óxido de 1,3-butadieno, a 0°C e sob pressão atmosférica de CO_2 por 15 minutos⁶⁵. A Figura 19 mostra o mecanismo proposto para esta reação, no qual ocorre a adição oxidativa do epóxido ao metal.

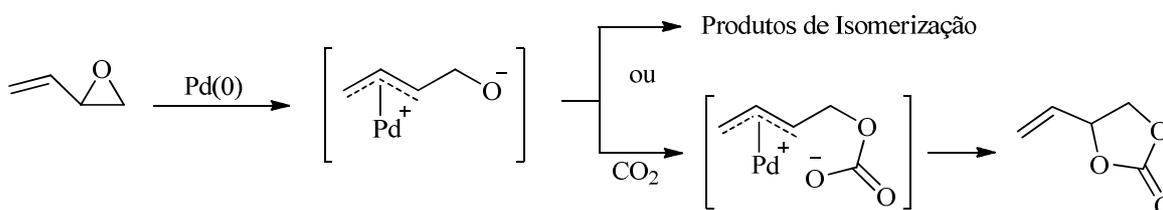


Figura 19: Mecanismo de formação de vinil carbonatos empregando catalisadores de paládio.

Trost e Angle reagiram uma variedade de vinil-epóxidos com dióxido de carbono em presença de $\text{Pd}(0)$ -triisopropilfosfito como catalisador obtendo altos rendimentos para o carbonato cíclico correspondente⁶⁶. Ródio(I) também foi utilizado para catalisar a conversão com óxido de estireno e CO_2 para formar o carbonato cíclico correspondente⁶⁷.

2.3.6 Síntese de Carbonatos Cíclicos em Presença de Líquidos Iônicos.

A primeira síntese de carbonatos cíclicos empregando líquidos iônicos descrita na literatura foi realizada por Peng e Deng no ano de 2001¹⁹. A cicloadição do CO_2 ao óxido de propileno foi efetivamente catalisada pelo tetrafluoroborato de 3-metil-1-butilimidazólio (C4MI.BF_4). Na temperatura de 110°C , durante 6 horas, pressão de 20 a 45 atm, em presença de 2,5 mol% de C4MI.BF_4 , foi obtido carbonato de propileno. Na publicação é ressaltada a possibilidade da destilação do carbonato de propileno a temperatura de $83\text{-}86^\circ\text{C}$ sob pressão reduzida de 2 mmHg. Foi possível o reciclo do catalisador (LI) por quatro vezes, sem perda de atividade. Neste trabalho é descrita a

influência do cátion e do ânion, já que ambos afetam a reatividade do líquido iônico. A atividade diminui na ordem: imidazólio > piridínio e $\text{BF}_4^- > \text{Cl}^- > \text{PF}_6^-$.

De modo geral, quanto maior o substituinte no cátion do LI melhor é a atividade do líquido iônico na síntese do carbonato cíclico⁶⁸. Efeito similar também foi observado por Lee⁴⁵ na síntese do carbonato de vinilciclohexeno.

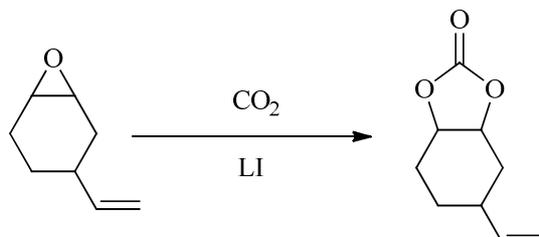


Figura 20. Síntese do carbonato de vinilciclohexeno.

Kawanami⁶⁸ e colaboradores descreveram excelentes resultados empregando CO_2 supercrítico na síntese de carbonatos cíclicos. Por exemplo, a síntese do carbonato de estireno foi obtida em DMF com 85% de rendimento. Como também foi relatado por outros autores^{69, 70}. DMF quando usado como co-solvente tem um papel chave na reação e melhora a fixação do CO_2 em epóxidos levando à formação do carbonato cíclico. Este efeito benéfico pode ser atribuído tanto à participação na abertura do anel epóxido quanto à sua coordenação preliminar do CO_2 .

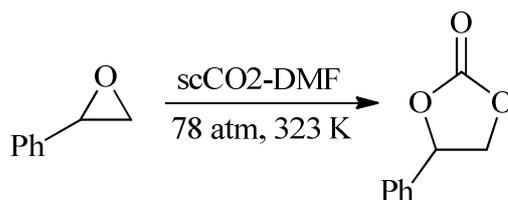


Figura 21: Síntese de carbonatos cíclicos empregando dióxido de carbono supercrítico.

A mistura de LIs e scCO_2 foi definida como um novo sistema bifásico pela Advanced Industrial Science and Technology (AIST), e vem sendo usada de forma seletiva e eficiente na síntese de carbonatos cíclicos. Um ótimo exemplo é a síntese de carbonato de propileno realizada com o uso de tetrafluoroborato de 1-octil-3 metilimidazólio sob scCO_2 . Em apenas 5 minutos houve total conversão do óxido de propileno a carbonato de propileno⁷¹.

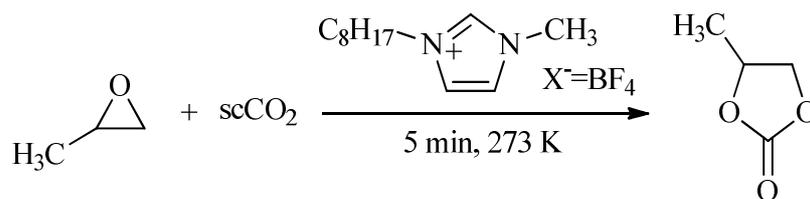


Figura 22: Síntese de carbonatos cíclicos usando dióxido de carbono⁷¹.

A presença de cocatalisadores, como compostos ácidos de Lewis, por exemplo, em geral agrega melhor reatividade na síntese de carbonatos cíclicos¹⁷. Kim e colaboradores⁷² mostraram que atividade catalítica de LIs como C4MI.Cl e C4MI.Br em reações empregando óxido de etileno e óxido de propileno foram surpreendentemente aumentadas em presença de ZnBr₂ enquanto testes empregando somente ZnBr₂ não levaram à formação de carbonatos cíclicos.

A atividade catalítica é muito afetada pela natureza do halogênio ligado ao centro metálico. A ordem de reatividade observada foi: [ZnBr₄]²⁻ > [ZnBr₂Cl₂]²⁻ >> [ZnCl₄]²⁻. Os autores propõem que o íon é dissociado do tetrahaletto de zinco e na sequência ataca o carbono do epóxido. Surpreendentemente o tamanho da cadeia ligada ao cátion do líquido iônico não influencia a atividade catalítica do mesmo, como foi evidenciado em reações usando apenas líquido iônico como catalisador. A conversão do óxido de estireno é mais difícil em virtude da menor reatividade do carbono β quando comparado com óxido de eteno e óxido de propileno^{71, 73, 74}.

O tipo de metal empregado apresentou um forte efeito na atividade. Foi encontrada a seguinte ordem de reatividade: Zn²⁺ > Fe³⁺ > Fe²⁺ > Mg²⁺ > Li⁺ > Na⁺.

Os fatores de potencial de ionização e o raio iônico determinaram a acidez de Lewis dos cátions metálicos, resultando na ordem de reatividade observada. A razão C4MI.Cl/ZnBr₂ também afeta o rendimento, sendo que os melhores resultados foram obtidos para uma razão igual a 2.

O mecanismo proposto por Sun e colaboradores⁷⁵ é mostrado na Figura 23, onde é sugerida a ativação do epóxido pelo ácido de Lewis, facilitando o ataque pelo nucleófilo.

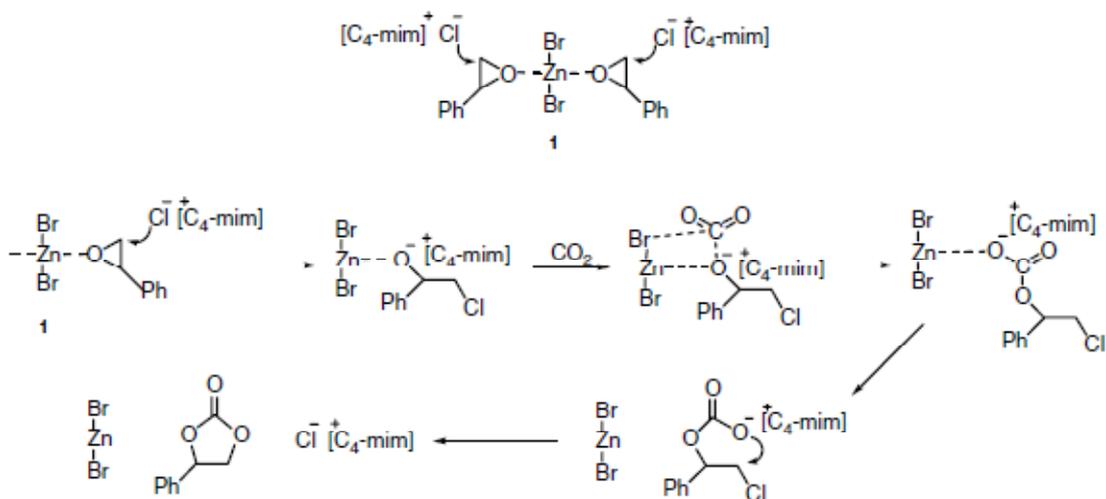


Figura 23: Mecanismo de formação de carbonatos cíclicos usando líquidos iônicos/ácidos de Lewis.

O amplo uso de LIs como substitutos de solventes ou catalisadores em diferentes reações despertou o interesse na síntese de carbonatos cíclicos através da cicloadição eletroquímica.

Yang e colaboradores⁷⁶ descreveram o uso de líquido iônico como meio de reação para ativação eletroquímica do CO₂ para síntese de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos sob condições suaves de reação. Esta reação dispensa o uso de solventes orgânicos como empregado em outros trabalhos^{14, 77-80}.

Para reações de dióxido de carbono com óxido de propileno, epiclorohidrina e óxido de estireno com C4MI.BF₄ foram obtidas conversões de 54 a 92% respectivamente e com seletividades de 69 a 100%. A melhor eficiência de corrente obtida foi de 87%. Variações de cátions e ânions nos líquidos iônicos indicaram que o sistema é sensível à troca destes.

A conversão do epóxido e a seletividade ao carbonato cíclico também depende da estrutura do epóxido. Foi encontrado que a melhor conversão, seletividade e eficiência de corrente para a conversão do óxido de propileno.

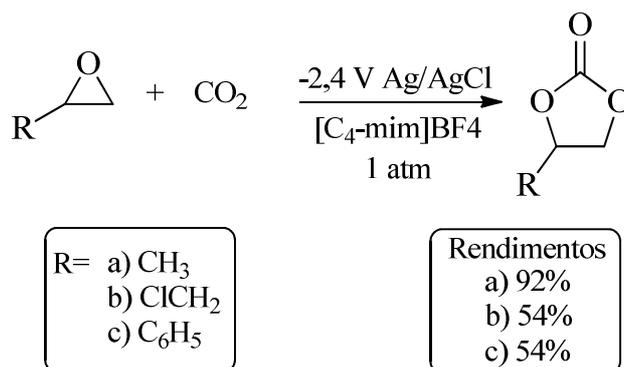


Figura 24: Síntese de carbonatos cíclicos pela ativação eletroquímica do CO₂.

2.3.7 Síntese de Carbonatos Via Carboxilação Oxidativa de Olefinas.

A carboxilação oxidativa de olefinas é um método direto de sintetizar carbonatos cíclicos a partir de uma olefina. Aresta e colaboradores^{67, 81} foram os primeiros a descreverem a síntese do carbonato de estireno partindo do estireno, dióxido de carbono e oxigênio molecular como oxidante. O sistema estudado empregou complexo de ródio em meio homogêneo, que é ativo por poucos ciclos e apresenta baixo rendimento para o carbonato desejado. Estes mesmos autores também usaram catalisadores a base de óxidos metálicos^{81, 82}. O rendimento para carbonatos cíclicos depende do catalisador usado e o maior rendimento foi obtido com o uso de óxido de nióbio, um ácido de Lewis extremamente forte. Apesar do óxido de nióbio ter ser mostrado o melhor dos óxidos nesta reação, os valores de seletividade eram baixos devido à formação de subprodutos como benzaldeído e ácido benzóico.

Srivastava e colaboradores⁸³ utilizaram titanossilicatos para a síntese de carbonatos cíclicos a partir de olefinas, de maneira seqüencial. Inicialmente foi realizada a epoxidação de olefinas com H₂O₂ ou terbutilhidroperóxido (TBHP) e a mistura resultante da reação foi submetida a pressão de CO₂ e adição de um co-catalisador (base orgânica). A reação foi otimizada para ambas etapas, porém não foi obtido um alto rendimento.

Sun e colaboradores^{84, 85} descreveram a carboxilação oxidativa direta do estireno à carbonato de estireno em presença de LIs. A reação foi realizada empregando TBHP como oxidante em presença de haletos de amônio quaternário ou sais de imidazólio. Dentre os catalisadores testados, o brometo de tetrabutilamônio (TBAB) se mostrou o melhor catalisador⁸⁵. Vários parâmetros reacionais como pressão de CO₂, tempo de

reação, temperatura, concentração de TBAB, razão molar de TBHP/Estireno e diferentes oxidantes foram estudados, chegando-se a condições ótimas, com rendimentos máximos de 38%.

O mecanismo proposto é apresentado abaixo, onde hipobromito (OBr^-) e brometo (Br^-) catalisam a epoxidação e cicloadição de CO_2 respectivamente.

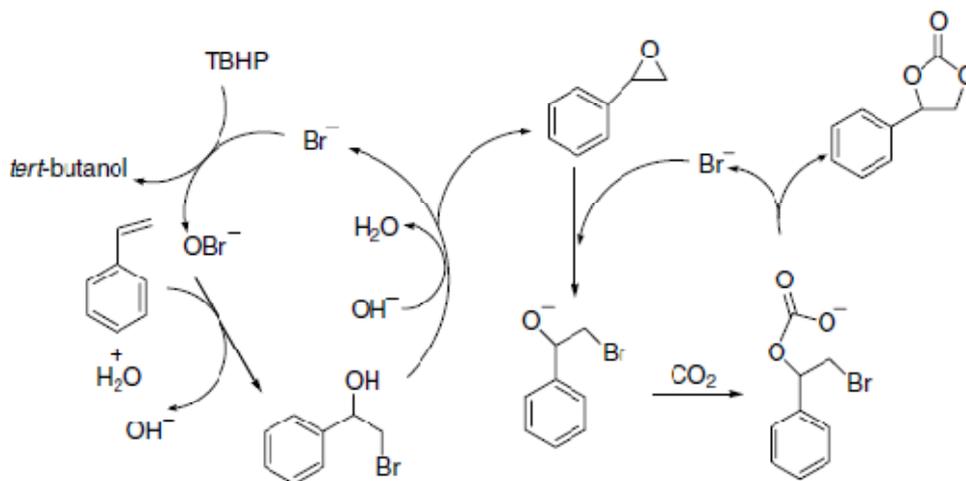


Figura 25: Mecanismo proposto para síntese do carbonato de estireno usando TBHP em presença de TBAB.

2.3.8 Síntese de Carbonatos Cíclicos em Presença de Catalisadores Heterogêneos.

Em sistemas catalíticos homogêneos, as reações podem eficientemente realizadas com altos rendimentos e altas seletividades, porém o grande problema destas reações está na separação dos produtos obtidos, no caso, carbonatos cíclicos que apresentam altos pontos de ebulição. O uso de catalisadores heterogêneos facilita a separação dos produtos, pois por um simples processo de filtração o produto pode ser separado dos catalisadores e, na grande maioria dos casos, o catalisador pode ser reutilizado diversas vezes, assim catalisadores heterogêneos apresentam maior possibilidade de serem empregados em processos industriais.

Polietileno glicol (PEG) e seus derivados são conhecidos por serem polímeros baratos, estáveis termicamente e de baixa toxicidade. Du e colaboradores⁸⁶ descreveram o uso de sais de amônio quaternário suportados em PEG como catalisadores para a síntese de carbonatos cíclicos em presença de scCO_2 . O sistema mostrou-se ativo, sem

perda de atividade e seletividade, por pelo menos 5 ciclos do catalisador. A carboxilação foi realizada empregando 0,5 mol% de catalisador em pressões de CO₂ de 10 a 140 atm, temperaturas entre 120 e 180 °C e tempos de reação entre 3 e 6 horas. Tipicamente os rendimentos são superiores a 90% podendo chegar a 99% com seletividades de superiores a 99%.

O catalisador PEG₆₀₀₀(NBu₃Br)₂ se mostrou o catalisador mais ativo dentre os testados.

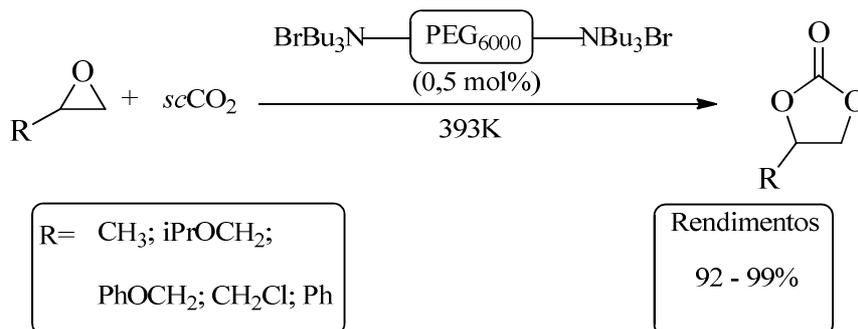


Figura 26: Cicloadição de epóxidos a CO₂ catalisada por sais de amônio ou fosfônio suportados em PEG.

O mecanismo proposto para cicloadição do CO₂ ao epóxido em presença destes catalisadores é proposto na Figura 27. O sal de amônio é sugerido como sendo a espécie ativa na reação. O mecanismo proposto envolve a ativação do óxido de propileno pelo cátion amônio (passo I), seguido pela abertura do anel via ataque nucleofílico no carbono menos impedido pelo brometo (passo II) e pela inserção de CO₂ na ligação N-O (passo III). Em sequência ocorre a ciclização via ataque nucleofílico intramolecular (passo IV) fornecendo carbonato de propileno e regenerando catalisador (PEG₆₀₀₀(NBu₃Br)₂).

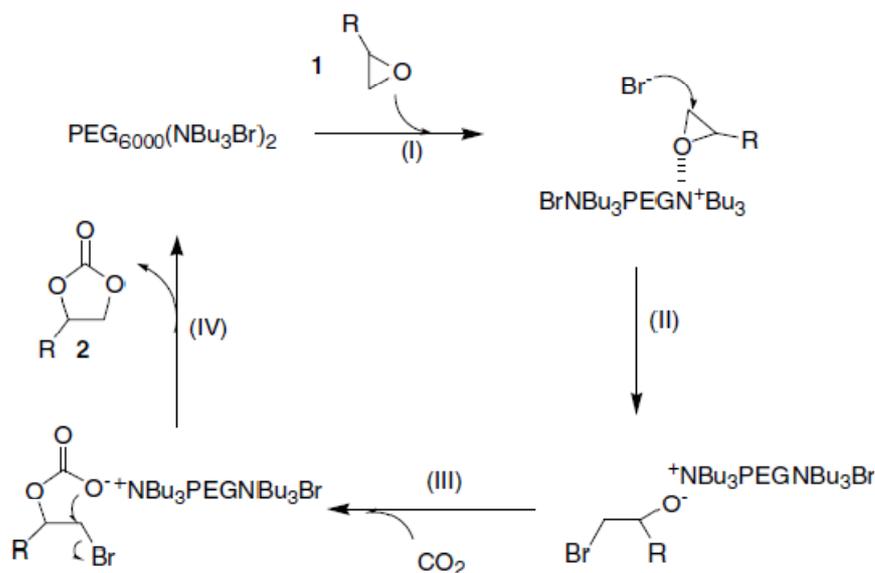


Figura 27. Mecanismo proposto para ação de sais de amônio quaternário suportados em PEG₆₀₀₀.

Outra categoria de catalisador heterogêneo que vem sendo amplamente pesquisado lança mão de compostos imobilizados em sílica, com destaque para o uso de sais de amônio quaternário e LIs imobilizados. Wang e colaboradores suportaram sais de amônio quaternário⁸⁷ e/ou LIs em sílica⁸⁸. Como esperado, o catalisador mostrou-se eficiente na síntese de carbonatos cíclicos. Altos rendimentos e seletividades foram obtidos em ambos sistemas estudados. O catalisador pode ser facilmente separado e reutilizado por 4 vezes com pequena perda na atividade catalítica.

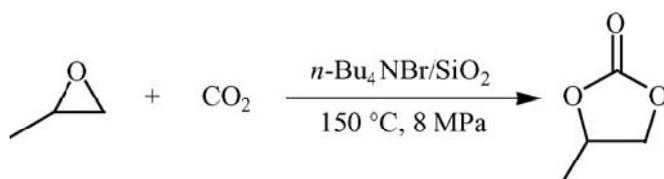


Figura 28: Síntese de carbonatos cíclicos empregando sais de amônio quaternário suportados em sílica amorfa.

Udayakumar e colaboradores^{10, 89, 90} vêm estudando a síntese de carbonatos cíclicos com o uso de catalisadores heterogêneos híbridos chamados de CP-MCM41. Catalisador consiste em um sólido mesoporoso no qual é imobilizado o líquido iônico. A síntese consistiu na preparação de um material mesoporoso híbrido orgânico-inorgânico baseado na condensação de um siloxano e um precursor organosiloxano em

presença de surfactantes como template. Uma ampla gama de grupos funcionais foram incorporados através da síntese direta, incluindo tióis, aminas, epóxidos, imidazólio e outros.

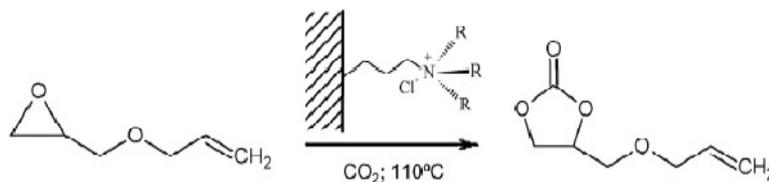


Figura 29: Esquema de reação na formação de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos e CO₂.

2.4 POLICARBONATOS

Policarbonatos são polímeros amorfos com excelentes propriedades físicas como elevada transparência, rigidez e alta resistência ao impacto. As aplicações destes polímeros vão desde folhas isolantes, materiais para revestimento com elevada resistência à penetração até material para discos de áudio (compact disk).

De maneira geral os policarbonatos costumam ser divididos em dois grandes conjuntos: policarbonatos aromáticos e policarbonatos alifáticos.

2.4.1 Policarbonatos Aromáticos

Os policarbonatos aromáticos costumam ser obtidos a partir do bisfenol-A. Estes materiais são termoplásticos com o segundo maior volume de vendas na atualidade. A produção anual de policarbonatos aromáticos ultrapassa o valor de 1 milhão de toneladas⁹¹. São plásticos com ótimas propriedades de engenharia, dentre elas, estabilidade dimensional, baixa absorção de umidade (0,12%), alta tensão de impacto com elevada transparência (88%).

Os policarbonatos aromáticos costumam ser comercializados com os nomes de Macrolon®, produzido pela Bayer, Lexan®, produzido pela General Eletric e Calibre®, produzido pela Dow Chemicals. Os principais usos industriais destes materiais costumam ocorrer na substituição de vidros, tanto na construção civil como na indústria automotiva.

Uma desvantagem dos policarbonatos aromáticos é a tendência a amarelar após longa exposição à luz ultravioleta. Como consequência, para produtos que ficam expostos a luz, tratamentos específicos da superfície são necessários.

Policarbonatos aromáticos podem ser sintetizados pela policondensação do bisfenol-A e fosgênio (COCl_2)⁹².



Figura 30: Síntese do policarbonato aromático por policondensação do bisfenol-A e fosgênio.

Nesta reação, duas moléculas de ácido clorídrico são formadas para cada unidade repetitiva criada. Outra alternativa é o uso do sal sódico de bisfenol-A, de modo que o subproduto formado é NaCl. Como a reação ocorre em solvente orgânico, o sal precipita e facilmente pode ser separado ao passo que na metodologia em que ocorre formação de HCl deve-se ter cuidados especiais além de equipamentos resistentes a ácido na construção do reator.

Outra rota industrial para a síntese de policarbonato de bisfenol-A com elevado peso molecular consiste na transesterificação do difenilcarbonato com bisfenol-A⁹³. Esta metodologia é ecologicamente vantajosa, pois não é necessário o manuseio do fosgênio e não é necessário o uso de solventes. Também são evitadas formações de grandes quantidades de NaCl. Apesar das vantagens citadas, a reação necessita de elevadas temperaturas, cerca de 300 °C, para a remoção do fenol que é formado juntamente com o polímero.

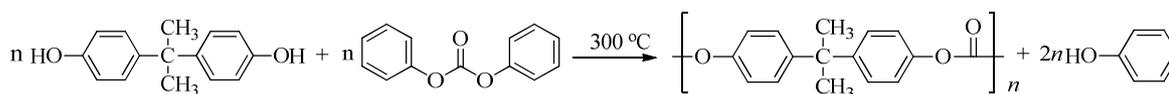


Figura 31: Síntese de policarbonato pela transesterificação do difenil carbonato com bisfenol-A.

2.4.2 Policarbonatos Alifáticos

Policarbonatos alifáticos compreendem uma importante classe de polímeros. Diferentes ligações entre os grupos carbonatos oferecem uma gama de possibilidades para síntese de policarbonatos com propriedades específicas. A inserção de diferentes grupos entre os grupos carbonatos cria estereocentros na cadeia polimérica, assim criando diferentes estereoregularidades na cadeia.

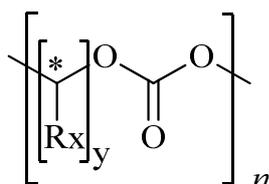


Figura 32: Estrutura geral de policarbonatos alifáticos.

Devido a sua boa biocompatibilidade, biodegradabilidade e baixa toxicidade, policarbonatos alifáticos são usados como materiais para uso biomédico⁹⁴. Esta classe de polímeros possui potencial aplicação na síntese de termoplásticos e resinas técnicas, produção de artigos para proteção individual como, por exemplo, óculos de segurança e como materiais para embalagens⁹⁵.

A decomposição controlada do carbonato de propileno (PPC) ao carbonato cíclico correspondente é útil como espécie de capa de revestimento possível de ser removida em cerâmicas e adesivos⁹⁶⁻⁹⁸. O principal uso para o policarbonato de propileno; um policarbonato acíclico; por apresentar uma baixa temperatura de transição vítrea (Tg) de 35 - 40 °C é usado como material de revestimento e material formador de poros. A Tg de policarbonatos alicíclicos, como policarbonato de ciclohexeno (PCHC) é muito maior (125 °C), assim resultando em um material com propriedades muito similares ao poliestireno⁹⁹. PCHC por possuir alta temperatura de decomposição pode ser processado no estado fundido.

Policarbonatos alifáticos, para os presentes métodos de síntese, apresentam elevado custo¹⁶. A necessidade de novas sínteses mais econômicas é notável.

2.4.3 Polimerização Por Abertura de Anel (ROP)

Os carbonatos cíclicos comumente usados para polimerizações por abertura de anel (ROP) são anéis de 5,6 e 7 membros. Dentre eles, destacam-se o carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de trimetileno (TMC), carbonato de 2-2-dimetiltrimetileno (DTC). A ROP destes carbonatos cíclicos foi realizada empregando condições alcalinas, ácidos de Lewis, enzimas e catalisadores de coordenação.

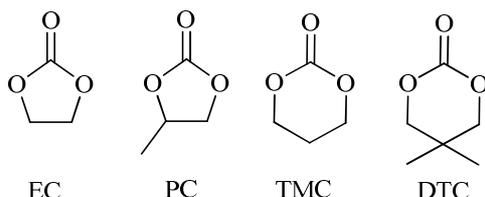


Figura 33: Carbonatos destaque para polimerização por abertura de anel.

A habilidade dos carbonatos cíclicos sofrerem polimerização por abertura de anel depende de fatores termodinâmicos e cinéticos. O tamanho do anel, sua tensão, o tipo e número de substituintes determina a entalpia e entropia da reação.

2.4.4 Síntese de Carbonatos Alifáticos.

Os experimentos iniciais de ROP de carbonatos cíclicos alifáticos foi primeiramente descrita por Carothers e colaboradores no início dos anos 30¹⁰⁰⁻¹⁰³, reportando a preparação de monômeros com diferentes tamanhos de anéis pela depolimerização de policarbonatos obtidos por reações de policondensação. A reação de ROP foi explorada com o uso de carbonato de potássio como iniciador¹⁰¹.

2.4.5 Polimerização de Carbonatos Cíclicos de 5 Membros.

Carbonatos cíclicos com anéis de 5 membros sofrem reação de abertura de anel com dificuldade. Porém, esta polimerização foi relatada com o uso de alcóxidos metálicos, acetilacetonatos metálicos e metais alcalinos como catalisadores. Soga e colaboradores foram os primeiros pesquisadores a reportarem a obtenção de polímeros desta maneira²⁰. De fato, a temperatura teto (T_c) para este processo é realmente baixa. Por exemplo, a T_c de somente 25 °C foi relatada para polimerização por abertura de anel do carbonato de etileno (EC)¹⁰⁴. Não obstante, EC e outros carbonatos foram polimerizados em temperaturas superiores a 100 °C. Para entender esta aparente

inconsistência, podemos notar que a polimerização envolve perda de CO₂, assim o polímero produzido apresenta ambas unidades: carbonato e éter.

Foi proposto que a polimerização por abertura de anel do carbonato de etileno ocorre conforme mecanismo^{105,106} representado na Figura 34.

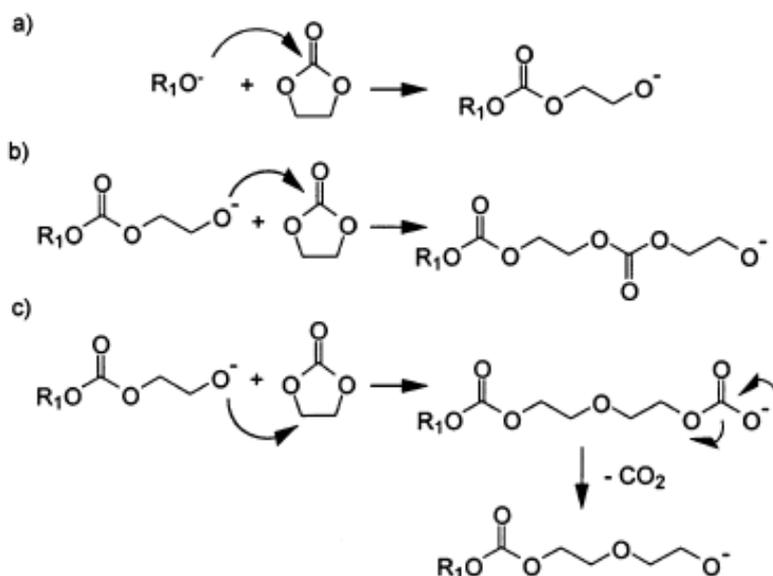


Figura 34: (a) Abertura do EC por espécie aniônica. (b) Propagação via ataque a carbonila, formando ligação carbonato. (c) Propagação via ataque alquilênico formando uma ligação éter e perda de CO₂.

Como evidenciado, inicialmente ocorre abertura do anel pela espécie aniônica, seguido pela propagação, onde pode ocorrer ataque a carbonila ou ataque alquilênico, resultando no policarbonato.

Assumindo que ΔS da descarboxilação é positivo, a polimerização de carbonatos cíclicos de 5 membros em temperaturas superiores a T_c não viola os princípios termodinâmicos. Entretanto, dados gerados por Vogdanis e colaboradores²² revelam que o processo de polimerização um pouco diferente do ilustrado na Figura 34. Reconhecendo que a variação da entropia da polimerização é positiva e usando a relação:

$$\Delta G_{pol} = \Delta H_{pol} - T\Delta S_{pol}$$

Podemos dizer que o processo ocorre espontaneamente ($\Delta G < 0$) se ΔH_{pol} for negativo. Não foi este o valor encontrado para este caso, onde os valores de ΔH_{pol}

foram de 124,6, 125,6 e 112,5 kJ/mol para temperaturas de -73, 25 e 170 °C respectivamente. Assim o esquema de reação proposto na Figura 34 (b) não é possível de acordo com princípios termodinâmicos.

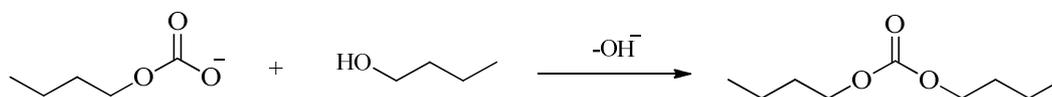


Figura 35. Reação do íon carboxilato com um terminal hidroxila de outra cadeia polimérica.

Alternativamente, Vogdanis e colaboradores⁵² propuseram que o íon carboxilato produzido via esquema representado na Figura 34 (c) pode se adicionar a uma molécula de carbonato de etileno. Note que este mecanismo (Figura 35) é muito diferente do proposto na Figura 34, onde Lee e colaboradores¹⁰⁴ sugerem que o íon alquilato é gerado como resultado da decarboxilação, ao invés do íon carboxilato, como espécie ativa propagadora da cadeia. Pelas razões termodinâmicas discutidas acima, Vogdanis e colaboradores relatam que somente uma unidade carbonato pode ser formada da maneira acima mencionada, ocorrendo inicialmente a descarboxilação e subsequente formação da ligação éter. Assim, a fração de ligações carbonato não pode exceder 50%. Deve também ser notado que as evidências sugerem que o íon carboxilato mostrado na Figura 34(c) pode reagir com um terminal hidroxila de outra cadeia polimérica, conectando duas cadeias através de uma ligação carbonato (Figura 35)¹⁰⁵. Deve ser mencionado, que se reações forem iniciadas por espécies aromáticas como um íon fenolato¹⁰⁶ a iniciação envolve perda de CO₂ exclusivamente, de acordo com o método demonstrado na Figura 36, empregando um catalisador alcalino.

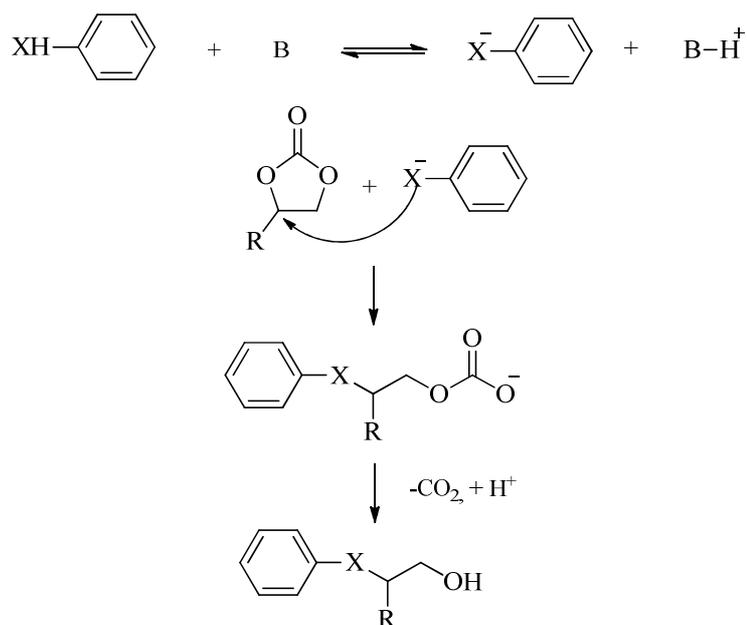


Figura 36. Reação de carbonatos cíclicos com espécies aromáticas; X= O, NH ou S. B indica qualquer base.

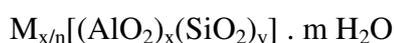
Interessantemente, Lee e colaboradores estudaram a polimerização do carbonato de etileno em presença de KOH sob várias temperaturas (150 – 200°C) e razões de carbonato/iniciador (1000:1 a 20:1) e descobriram que a reação pode ser descrita em um processo de dois estágios. Desta forma, o polímero final obtido é resultado não apenas de processos de iniciação e propagação, mas também da clivagem da cadeia. Em um primeiro estágio, o peso molecular do polímero aumenta com o tempo reacional, até um peso molecular máximo que varia de 1000 - 9000 dependendo da razão carbonato/iniciador empregada. O material geralmente possui uma porcentagem de 30-32% de unidades carbonato com conversões de 90 a 100%. Em um segundo estágio, o peso molecular diminui significativamente com aquecimento mantido. Sabe-se que carbonatos cíclicos com anéis de 6 e 7 apresentam menores limitações para polimerização por abertura de anel.

2.5 ZEÓLITAS

A história das zeólitas teve início há cerca de 250 anos pelo mineralista sueco Crönstedt ao reparar que um mineral (estelbita) liberava grande quantidade de vapor ao ser aquecida. Esta nova família de minerais foi chamada de zeólitas; que do grego “zeo” que ferve e “lithos” pedra. Cerca de 40 zeólitas naturais foram descobertas e 130 já foram sintetizadas.

2.5.1 Composição

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos com fórmula geral:



onde n é a valência do cátion M, x + y é o número total de tetraedros por célula unitária e y/x razão Si/Al varia do valor mínimo 1 a infinito. (Lei de Lowenstein).

Estruturalmente, zeólitas são arranjos cristalinos baseados em um arranjo tridimensional de tetraedros de SiO₄ ou AlO₄⁻ conectados através de átomos de oxigênio para formar subunidades e finalmente grandes redes que se repetem por unidades de construção periódicas

Resumidamente, o complexo processo de crescimento estrutural das zeólitas parte de um tetraedro TO₄ isolado até a estrutura final. A união desses tetraedros gera as unidades secundárias e por fim a forma como estas unidades terciárias, que se repetem e formam a estrutura tridimensional das diferentes zeólitas.

Visando a aplicabilidades das zeólitas, é comum a classificação por tamanho de poros.

Tabela 1: Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros

Zeólita	Número de O presentes na abertura	Diâmetro de poro(Å)
Poros extra Grande	> 12	$\Theta > 9$
Poros Grande	12	$6 < \Theta < 9$
Poros Mediano	10	$5 < \Theta < 6$
Poros Pequeno	8	$3 < \Theta < 5$

2.5.2 Síntese de Zeólitas

O mecanismo de formação de zeólitas é muito complexo devido a multiplicidade das reações químicas, equilíbrio e variações de solubilidade que ocorrem com a composição heterogênea de síntese durante o processo de cristalização. Pode-se idealizar que a evolução do processo ocorre inicialmente de um estado inicial randômico, com ordem microscópica (sítios de nucleação), em seguida, para um estado final, onde uma ordem de longa distância é aparente (observação de cristais).

A síntese de zeólitas ocorre com por um processo hidrotérmico com os reagentes, sendo um uma fonte de silício, uma fonte de alumínio, um agente mineralizante como OH⁻ e moléculas que atuam como direcionadores do crescimento de estrutura comumente chamadas de template. As diversas etapas de crescimento são suscetíveis a efeitos físicos como agitação, ao envelhecimento e a ordem de adição dos reagentes. Vários processos independentes ocorrem paralelamente, incluindo nucleação de várias estruturas, cristalização, bem como a dissolução de fases metaestáveis. A nucleação é a etapa limitante e é coerente com experimentos que demonstram que a adição de cristais de semente diminui o tempo de indução. Ao invés de assumirmos apenas o processo de síntese como sendo apenas nucleação e cristalização devemos considerar pelo menos 4 subsistemas:

- Formação e polimerização dos aluminossilicatos;
- Agregação dos complexos e formação dos embriões;
- Nucleação e formação dos agregados e formação de micelas (partículas primárias);
- Agregação das partículas primárias por meio da agregação orientada.

2.5.3 Fatores Interferentes na Síntese de Zeólitas

Um dos principais fatores interferentes na síntese de zeólitas é a temperatura. As sínteses costumam ser da temperatura ambiente a 300 °C. O tempo de reação costuma variar bastante dependendo da zeólita almejada. O tempo necessário está relacionado com o tempo necessário para a cristalização da fase desejada. O uso de agitação na síntese pode direcionar a um produto diferente do obtido sob regime estático. Uma prática interessante na síntese de zeólitas é o uso de sementes, ou seja, cristais da zeólita desejada adicionados ao gel de síntese. Esta prática costuma ser empregada quando a composição do gel de síntese pode formar mais de uma fase. O pH costuma ser entre 8 e

12. De modo geral, quanto maior a alcalinidade maior é a taxa de cristalização. A razão Si/Al restringe as possíveis fases a serem obtidas.

3 OBJETIVOS

Objetivo Geral

Investigar o uso de catalisador heterogêneo para a síntese de carbonatos cíclicos.

Objetivos Específicos

Testar zeólitas contendo líquidos iônicos¹⁰⁷ na síntese de carbonatos cíclicos;

Analisar os catalisadores e relacionar propriedades dos catalisadores à eficiência na síntese de carbonatos cíclicos;

Avaliar condições reacionais (quantidade de catalisador, temperatura, reciclo de catalisador, diferente líquido iônico impregnado na zeólita Beta) na síntese do carbonato de alil glicidil éter (AGC).

Investigar parâmetros cinéticos e determinar energia de ativação para catalisador mais estudado.

Realizar testes preliminares de polimerização aniônica do carbonato cíclico obtido.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Neste capítulo serão apresentadas as sínteses dos materiais utilizados, bem como as técnicas para síntese dos catalisadores²³ e carbonatos cíclicos, bem como também as técnicas utilizadas para caracterização do catalisador, dos carbonatos cíclicos e dos polímeros.

Todos os solventes utilizados foram de qualidade P.A. Os solventes foram secos conforme métodos usuais descritos na literatura¹⁰⁸. O tolueno foi seco sobre sódio metálico em refluxo de atmosfera de argônio. O epóxido de alil glicidila foi adquirido da empresa Aldrich, grau de pureza superior a 99% (GC). O dióxido de carbono usado foi adquirido da empresa Linde, com grau de pureza superior a 98 % (dióxido de carbono industrial).

Os experimentos de polimerização foram realizados empregando tolueno como solvente, ao passo que os experimentos de formação do carbonato de alil glicidila foram realizados na ausência de qualquer solvente.

Os experimentos de formação de carbonatos foram realizados em um reator Parr Instrument Company de 50 mL de volume, equipado com controle de temperatura módulo 4842 equipado com termopar e manta de aquecimento envolvendo o copo do reator.



Figura 37. Reator Parr com volume interno de 50 mL.

Os experimentos de polimerização foram realizados empregando técnicas Schlenk sob atmosfera de argônio (99,99% de pureza) seco sob peneira molecular e desoxigenado sobre catalisador BASF R3-11.

4.2 TESTES CATALÍTICOS.

Os testes catalíticos foram realizados no reator de 50 ml de volume interno no qual foram adicionados 0,250 g de zeólita, 4,75 mL de epóxido de alil-glicidila (40 mmol) e então pressurizado com dióxido de carbono na pressão desejada. A temperatura foi ajustada no controlador e a agitação aconteceu através de barra magnética e placa de agitação colocada abaixo do copo do reator. Na Figura 38 está representada a estrutura química do epóxido de alil glicidila ($C_6H_{10}O_2$) e do carbonato de alil glicidila ($C_7H_{10}O_4$).

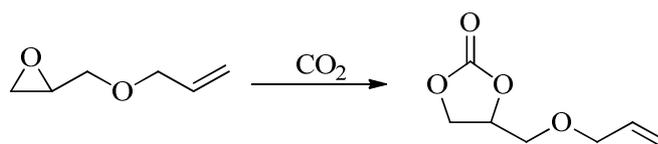


Figura 38. Epóxido de alil glicidila e carbonato de alil glicidila.

4.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

Análises de Ressonância Magnética Nuclear, RMN, foram utilizadas nas caracterizações do carbonato cíclico e do epóxido empregado. Foi utilizado o aparelho Varian XL 300 que opera na frequência de 300 MHz para o núcleo de hidrogênio. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm e posicionados em relação ao padrão interno tetrametilsilano (TMS) usando como referência os hidrogênio deste solvente considerados como 0ppm.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho, IV, é também uma importante ferramenta usada para caracterizar os carbonatos cíclicos e polímeros. Foi utilizado o espectrômetro Bruker modelo Alpha Platinum ATR, operando no intervalo

de 4000 a 400 cm^{-1} , sendo o número de onda calibrado em relação a banda em 1601cm^{-1} de um filme padrão de poliestireno.

Análise de espectrometria de massa foi realizada em equipamento de cromatografia gasosa acoplado a espectrômetro de massas por impacto de elétrons. O cromatógrafo usado foi o GC-17A equipado com coluna cromatográfica HP-5MS acoplado ao GC-MS QP5050 equipado com fonte de ionização por impacto eletônico.

As análises cromatográficas para determinar a conversão nos testes catalíticos foram realizadas utilizando um cromatógrafo HP 5890, equipado com coluna cromatográfica HP-1.

4.3.1 Caracterização do Époxido de Alil Glicidila.

O epóxido usado nos testes catalíticos foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho. O espectrograma está representado na Figura 39 apresenta os seguintes sinais: deformação axial (C-O-C) em 1100 cm^{-1} , deformação axial (C=C) em 1648 cm^{-1} , deformação axial de grupos metileno (-O-CH₂) em 2860 cm^{-1} .

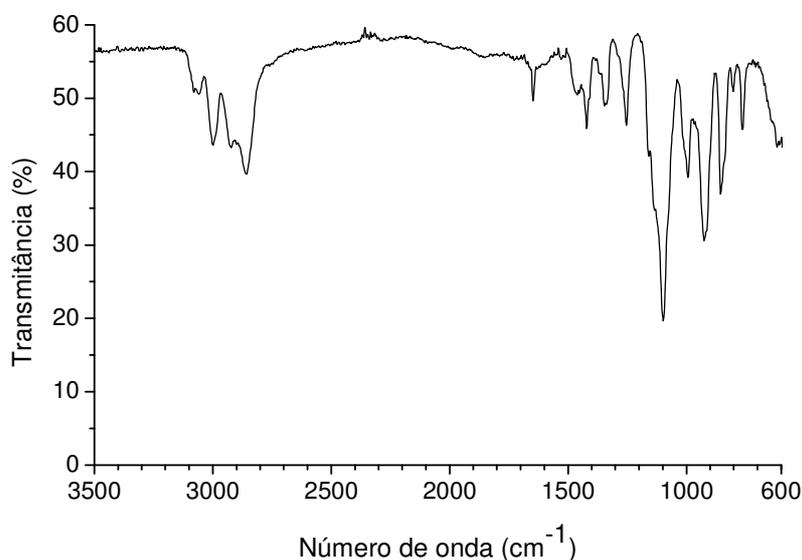


Figura 39. Espectro na região do infravermelho do epóxido de alil glicidila.

Análise de ressonância magnética núcleo ^1H foi realizada a fim de analisar o epóxido de alil glicidila. Na Figura 40 podemos perceber a presença de 10 hidrogênios do epóxido de alil glicidila. Os sinais integrados são atribuídos: δ 5,8-6,0 (1H, -

CH=CH₂), δ 5,1-5,3 (2H, CH₂=CH-), δ 3,6-4,2 (3H, CH-O- e CH₂-O-), δ 3,0-3,6 (2H, -CH₂) δ 2,4-3,0 (2H, CH₂-O-).

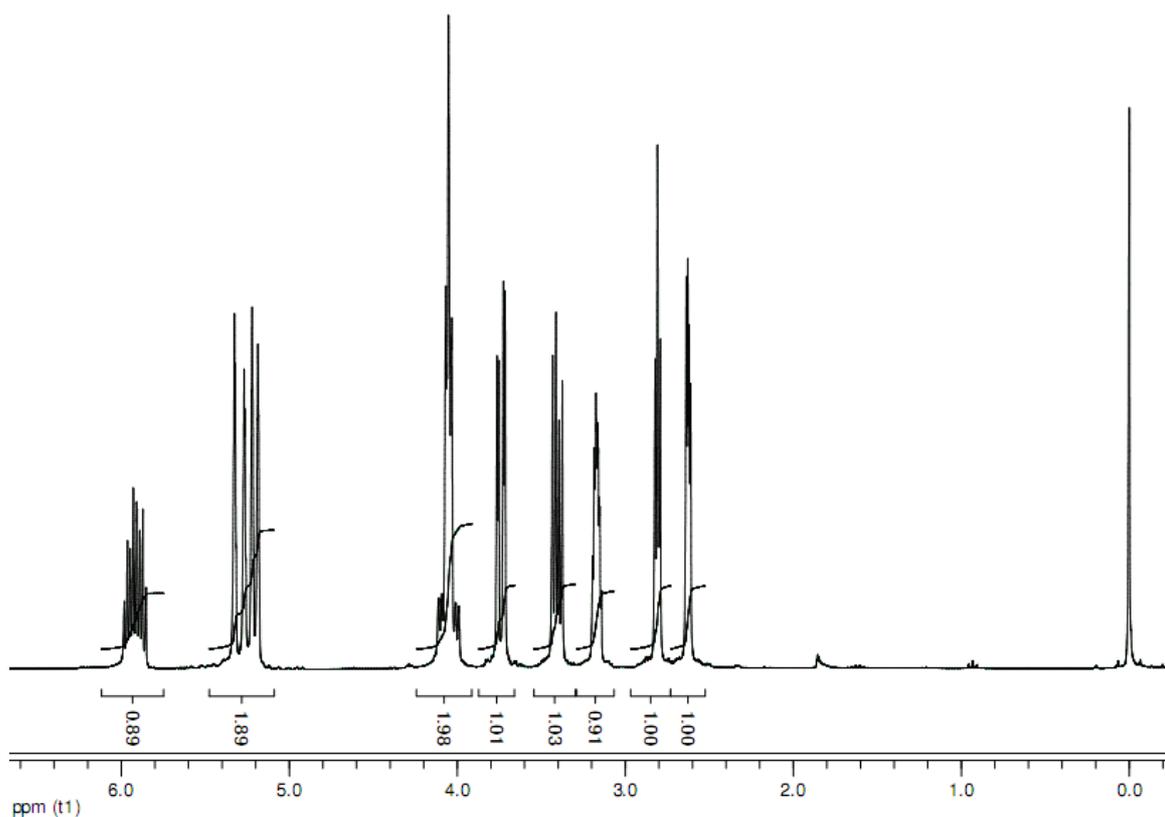


Figura 40. Espectro de ressonância magnética nuclear ¹H a 300 MHz em CDCl₃ do epóxido de alil-glicidila.

Análise de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas forneceu o resultado representado na Figura 41. Foi evidenciado pico do íon molecular m/z= 114 [M⁺]. referente ao epóxido de alil glicidila. Com base no resultado pode-se atribuir as seguintes clivagens: pico base em m/z=41 referente ao fragmento terminal da cadeia alquímica; m/z=43 referente ao anel epóxido; m/z=57 referente ao anel epóxido e CH₂ vizinho e m/z=71 referente a cadeia alquímica.

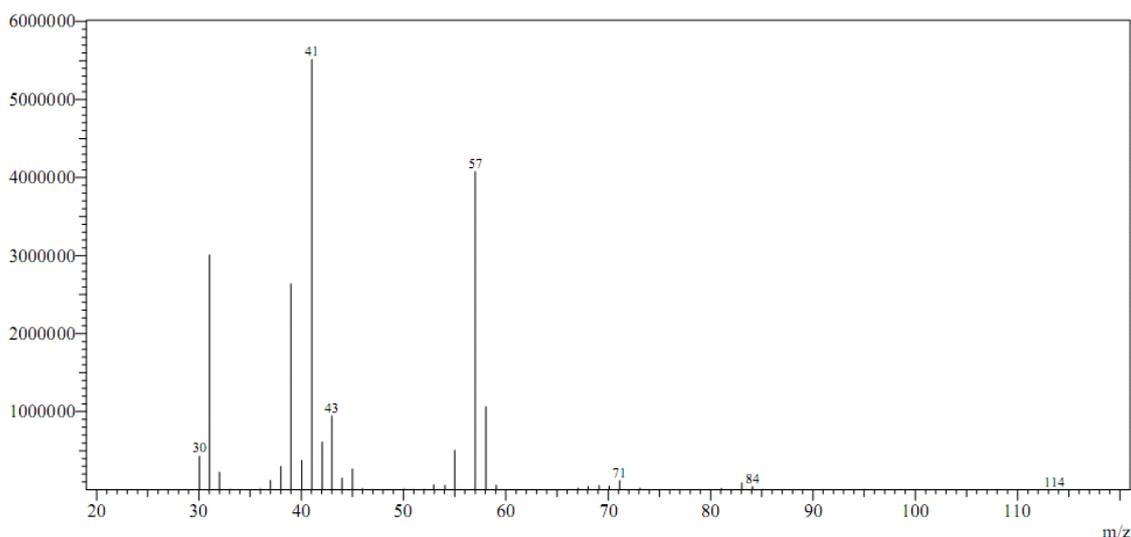


Figura 41. Análise de espectrometria de massas do epóxido de alil glidila.

4.3.2 Caracterização do Carbonato de Alil Glicidila.

O carbonato obtido nos testes catalíticos foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho. O espectrograma está representado na Figura 42 apresenta os seguintes sinais: deformação axial (C-O-C) em 1167 cm^{-1} , deformação axial (C=C) em 1648 cm^{-1} , deformação axial (C=O) em 1784 cm^{-1} , deformação angular (-O-CH₂) em 2866 cm^{-1} .

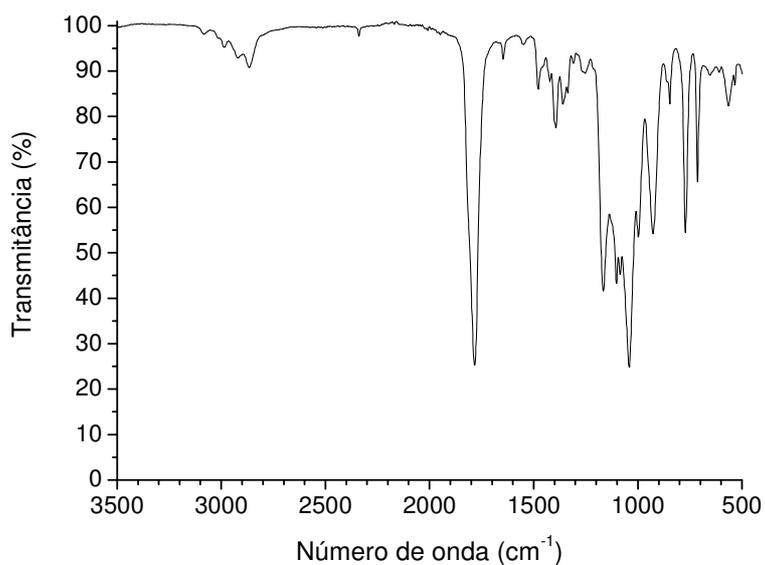


Figura 42. Espectrograma na região do infravermelho do carbonato de alil-glicidila.

Análise de ressonância magnética núcleo ^1H foi realizada a fim de analisar o epóxido de alil glicidila. Os valores e deslocamentos foram comparados com a literatura⁴⁴. Na Figura 43 podemos perceber a presença de 10 hidrogênios do carbonato de alil glicidila. Os sinais integrados são atribuídos: δ 5,8-6,0 (m, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), δ 5,1-5,4 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), δ 4,2-5,1 (3H, $\text{CH}-\text{O}-$ e $\text{CH}_2-\text{O}-$) sendo em $\delta=4,52$ (t, $J=8,36$ Hz, 1H, CH) e em $\delta=4,41$ (dd, $J=6,01$ e $8,36$ Hz, 1H, CH), δ 4,0-4,2 (m, 2H, $-\text{CH}_2$) δ 3,5-3,8 (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{O}-$).

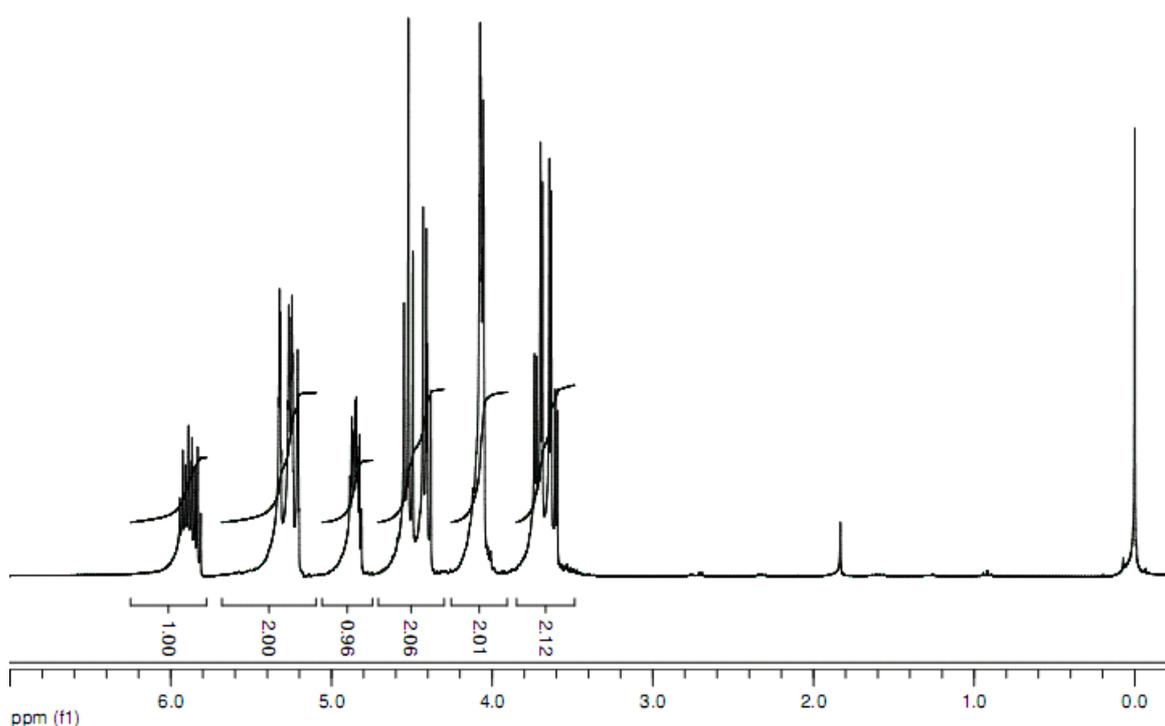


Figura 43. Espectro de ressonância magnética nuclear ^1H a 300 MHz em CDCl_3 do carbonato de alil glicidila.

Análise de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas forneceu o resultado representado na Figura 44. Com base no resultado pode-se atribuir as seguintes clivagens: $m/z=41$ referente ao fragmento terminal da cadeia alquímica; $m/z=43$ referente ao anel epóxido; $m/z=57$ referente ao anel epóxido e CH_2 vizinho e $m/z=71$ referente a cadeia alquímica; $m/z=87$ referente ao anel carbonato. Foi evidenciado sinal referente ao íon molecular + H em $m/z=159$. Estas clivagens também foram evidências por outros autores^{109, 110}.

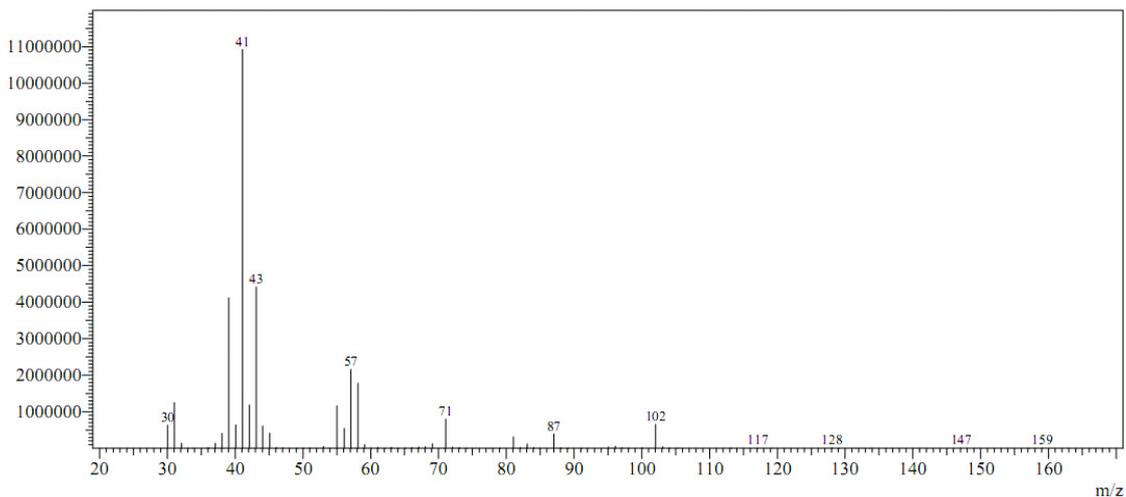


Figura 44. Análise de espectrometria de massas do carbonato de alil glidila.

Após cada teste catalítico a conversão é calculada através da técnica de cromatografia gasosa. Um cromatograma típico é representado na Figura 45. O pico em 1,69 min corresponde ao solvente utilizado para análise, no caso etanol, em 7,03 min aparece o sinal referente ao anel epóxido e, por fim, em 14,68 min o sinal referente ao carbonato cíclico.

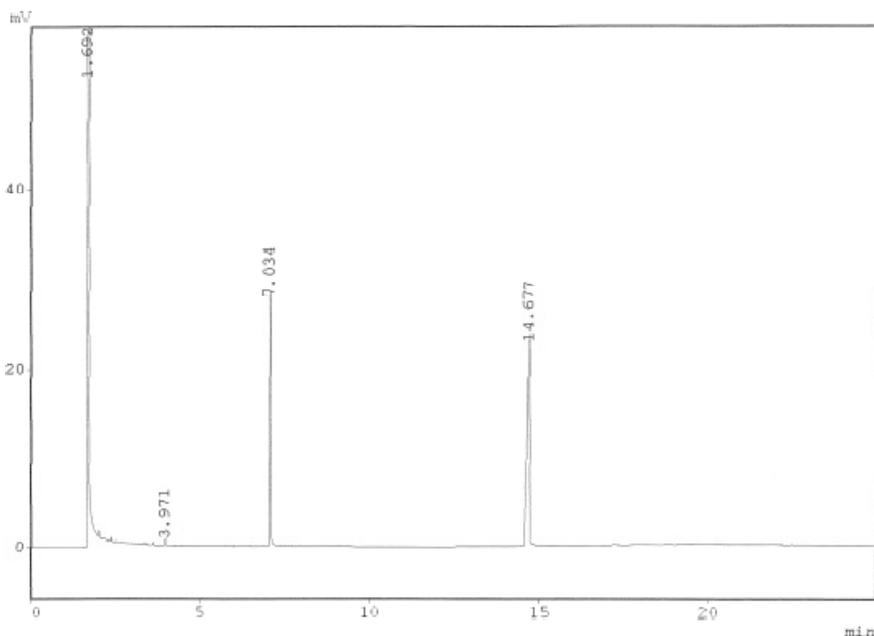


Figura 45. Cromatograma gasoso típico de análise de conversão nos testes catalíticos realizados.

4.4 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram sintetizados no Laboratório de Reatividade de Catálise, empregando técnicas de síntese e manuseio de domínio do Grupo de Catálise-UFRGS e caracterizados posteriormente.

4.4.1 Síntese dos Líquidos Iônicos

4.4.1.1 Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio^{III}.

O líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio [C4MIm.Cl] foi sintetizado usando 1-metilimidazol destilado previamente ao uso (135 mL) e 1-clorobutano (260 mL) e mantidos sob refluxo a 80 °C empregando acetonitrila como solvente.

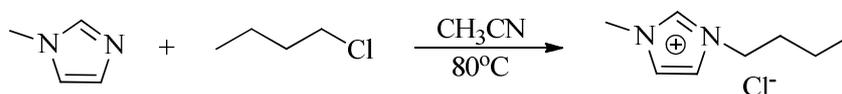


Figura 46. Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio.

Após 48 horas em refluxo o líquido iônico foi precipitado em acetato de etila e o sobrenadante retirado com o uso de uma cânula. O sólido resultante foi seco durante 2 dias sob pressão reduzida obtendo um rendimento de 87%.

4.4.1.2 Síntese do cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio.

O líquido iônico cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio [C10MIm.Cl] foi sintetizado utilizando 1-metilimidazol (15 mL) e o 1-clorodecano (38,2 mL) como representado na Figura 47.

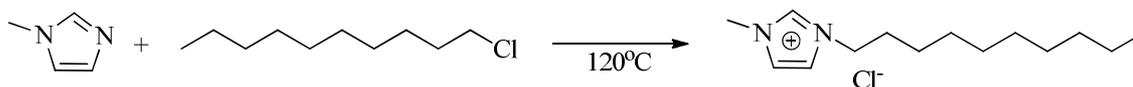


Figura 47. Síntese do cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio.

Ambos os reagentes foram destilados a pressão reduzida. Em um balão de 50 mL foi adicionado o 1-metilimidazol e posteriormente o 1-clorodecano. A reação ficou sob agitação magnética e aquecimento de 120 °C durante 48h. Após o termino da reação o balão foi resfriado a temperatura ambiente e adicionou-se 30 mL de acetato de etila e

a solução foi mantida sob agitação magnética durante 5 minutos. Decorrido este tempo o balão foi levado ao freezer para a precipitação total do [C10MIm.Cl]. Logo após, filtrou-se a solução, e então lavou-se o sólido residual com 2 alíquotas de 15 mL de acetato de etila, e posteriormente o sólido foi seco sob pressão reduzida obtendo um rendimento de 80%.

4.4.2 Síntese de Zeólita Beta Empregando Líquidos Iônicos Como Direcionadores de Estrutura.

O gel de síntese é preparado utilizando SiO₂ (aerosil 200) como fonte de silício, um líquido iônico doravante denominado como direcionador de estrutura, podendo ser o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio [C4MIm.Cl], cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio [C10MIm.Cl], aluminato de sódio Na₂AlO₄ como fonte de alumínio, hidróxido de sódio NaOH e H₂O, de modo a obter-se uma relação Si/Al desejada. A mistura fica sob agitação mecânica durante 15 minutos para a total homogeneização da solução. Posteriormente o gel formado é transferido para autoclaves de aço inoxidável e mantidas sob aquecimento de 150°C ou 180°C em agitação durante 16h a 14 dias. Ao término da reação o sólido resultante é lavado com 50 mL de H₂O e 50 mL de acetona, então o sólido é seco em estufa por 5h a 105°C.

4.4.2.1 Síntese de zeólita Beta utilizando o [C4MIm.Cl] e uma relação Si/Al=20.

Nesta reação foram utilizados 7,23g de SiO₂, 0,583g de Na₂AlO₄, 2,44g de NaOH, 116g de H₂O e 8,16g de [C4MIm.Cl]. As autoclaves ficaram em agitação em diferentes temperaturas de 150 e 180°C durante 3, 7 e 14 dias. O sólido resultante foi analisado por difração de raios-X em aparelho Siemens D500 com radiação Cu K α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$).

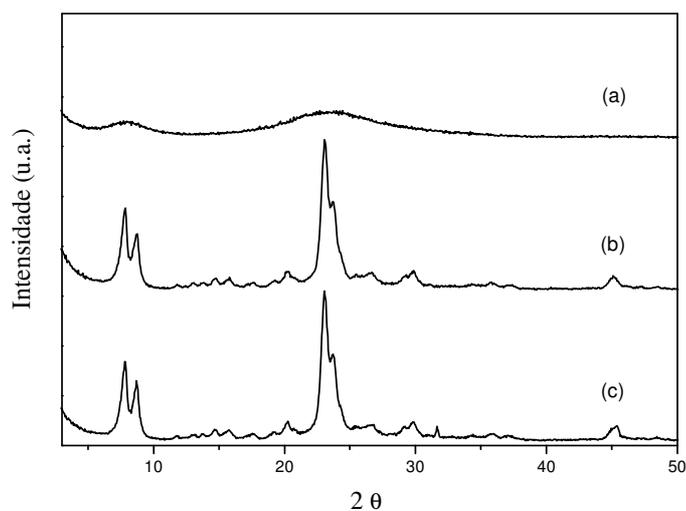


Figura 48. Difratoogramas de raios-X do material sintetizado utilizando [C4MIm.Cl], 150°C, Si/Al = 20 e agitação mecânica; (a) 3 dias, (b) 7 dias e (c) 14 dias de síntese.

Pode-se observar na Figura 48 que a amostra (a) 3 dias não há presença de picos que possam caracterizar algum material cristalino. Porém, quando se observa as amostras (b) e (c) 7 e 14 dias de síntese, respectivamente, observa-se a presença de picos indicando a formação de materiais cristalinos. Observa-se então que o tempo de reação necessário para a total cristalização da fase zeolítica é de 7 dias. Os picos 7.7°, 8.8° e 23.0° quando comparados com a literatura¹¹² são picos característicos da zeólita Beta.

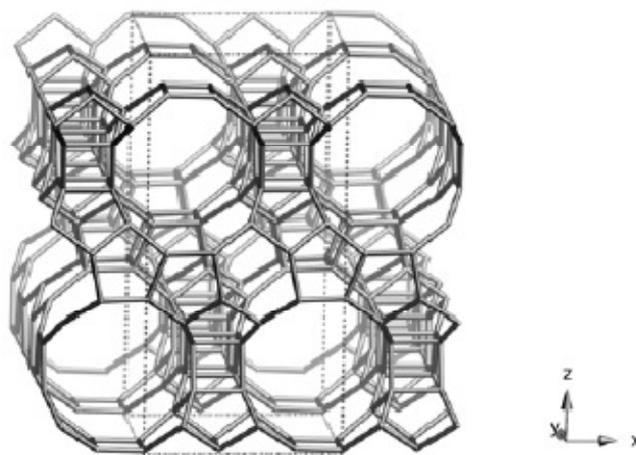


Figura 49. Estrutura da zeólita Beta.

As propriedades texturais do material foram obtidas através da isoterma de adsorção de N_2 em equipamento Gemini VacPrep 061. Pode-se observar que é do tipo IV (definida pelo IUPAC) com aparecimento surpreendente de uma histerese a partir do volume de poro adsorvido acima de P/P_0 igual a 0,68, que é uma característica de materiais com mesoporos ordenados. Estes resultados estão representados na Figura 50.

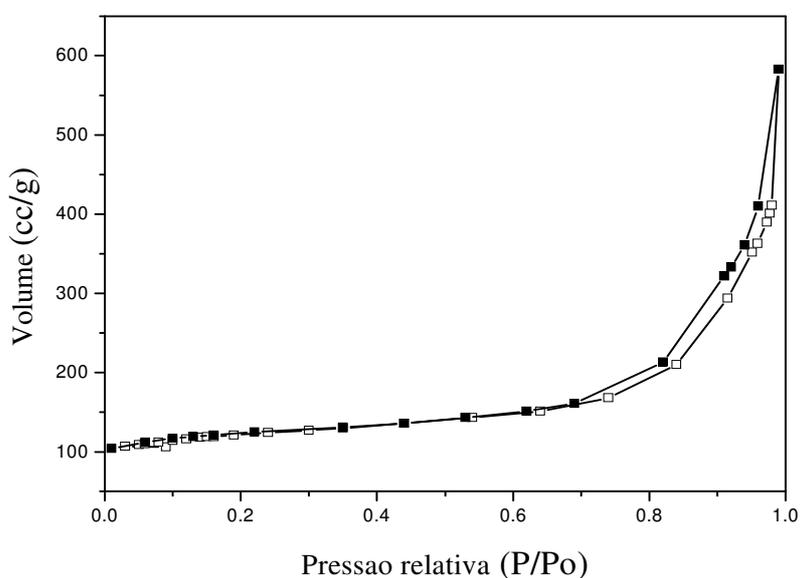


Figura 50. Isotherma de adsorção de N_2 da zeólita beta sintetizada em 7 dias.

O aparecimento dos mesoporos no material pode ser explicada pela presença do líquido iônico durante a síntese desta zeólita. Para a amostra (b), os valores estão em

boa concordância com os típicos valores correspondentes de uma zeólita beta, apresentando uma área superficial obtida através do método BET de $418 \text{ m}^2/\text{g}$, com um volume de microporos de $0.11 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e com volume de mesoporos de $0.84 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ^{113, 114}. Na análise de MEV (Figura 51) da zeólita beta amostra (b) podemos observar que a zeólita apresenta grãos regulares com diâmetro menores que $1 \mu\text{m}$. As imagens foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura Shimadzu modelo SSZ 550.

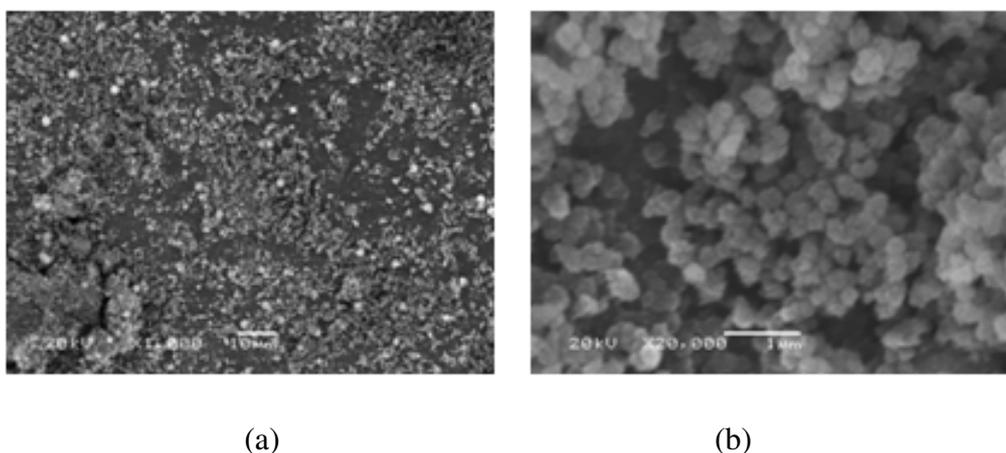


Figura 51. Representação da análise de MEV da amostra sintetizada em 7 dias (amostra (b)).

Seguindo este mesmo procedimento de síntese, com os mesmos reagentes e quantidades, elevou-se a temperatura de síntese de 150°C para 180°C para verificar a influência da mesma sobre a cristalização do material. Seguindo os estudos com o líquido iônico [C4MIm.Cl], foi realizada uma síntese para a obtenção da zeólita beta. A diferença neste estudo foi à utilização de “semente” na reação. Entende-se por semente como sendo um agente externo que auxilia na nucleação da fase que esta sendo formada. Assim, a fase formada cresce ao redor da semente, não sendo necessária uma nucleação e posterior crescimento da mesma, como resultado a fase final do material e a mesma fase que a semente apresenta.

A reação foi realizada sob agitação mecânica, com uma temperatura de síntese de 180°C , uma relação $\text{Si}/\text{Al} = 20$ e como direcionador de estrutura o líquido iônico [C4MIm.Cl]. Para esta reação foram utilizados $0,02\%$ da zeólita beta como semente, sendo este percentual correspondente a massa total do gel de síntese. O sólido obtido foi caracterizado por DRX, tal resultado pode ser observado na Figura 52.

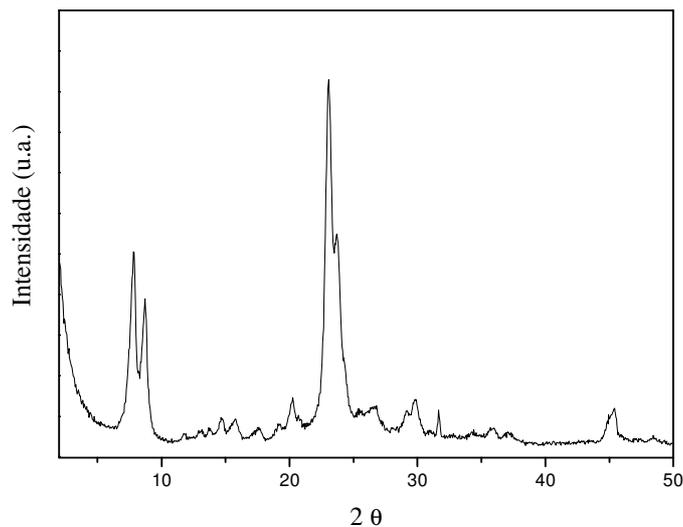


Figura 52. Difratoograma de raios-X da zeólitas beta sintetizada com a utilização de semente.

Pode-se observar na Figura 52 que, assim como já era esperado, devido a utilização de semente no meio reacional agindo como fonte de nucleação da nova fase zeolítica, o material obtido foi a zeólita beta.

4.4.2.2 Síntese de de zeólita Beta utilizando o [C10MIm.Cl] e uma relação Si/Al=50.

Nesta reação foram utilizados 18,7g de SiO₂, 0,58g de Na₂AlO₄, 2,45g de NaOH, 130g de H₂O e 8,17g de [C10MIm.Cl]. As autoclaves ficaram sob agitação mecânica com temperatura de 180°C, e as autoclaves foram retiradas em tempos de síntese de 3, 7 e 14 dias. O sólido resultante foi analisado por difração de raios-X. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 53.

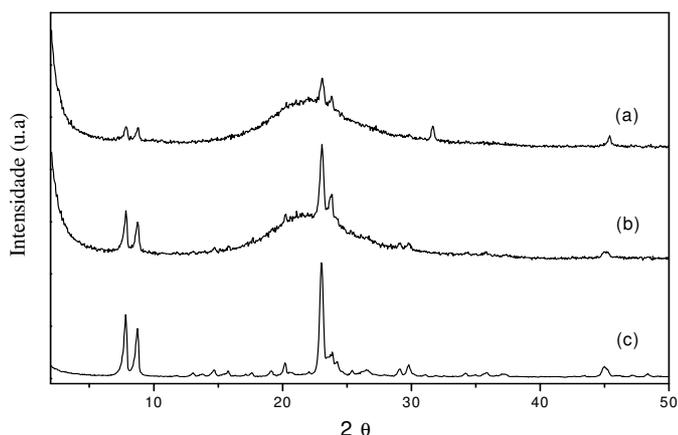


Figura 53. Difratoograma da zeólita obtida utilizando [C₁₀Mim.Cl] com tempo de reação: (a) 3 dias, (b) 7 dias e (c) 14 dias.

Pode-se observar na Figura 53 que o tempo de síntese relativo a amostra (a) 3 dias não é suficiente para que haja a obtenção de um material cristalino, porém, já é possível verificar o aparecimento de picos indicando que em maiores tempos o material possa haver a formação de uma fase zeolítica. Quando analisamos os demais tempos de sínteses podemos observar que o tempo necessário para que ocorra a formação total do material zeolítico cristalino ocorre no décimo quarto dia (amostra c). Analisando a amostra (c) podemos observar a presença de picos em 7,78°; 8,88° e 23,08°. Estes picos são características da fase zeolítica beta¹¹².

Para a amostra (c), os valores de área específica calculados através do método BET estão em boa concordância com os típicos valores correspondentes de uma zeólita beta, apresentando uma área superficial de 328 m².g⁻¹, com um volume de microporos de 0.15 cm³.g⁻¹. A Figura 54 representa a isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da zeólita obtida.

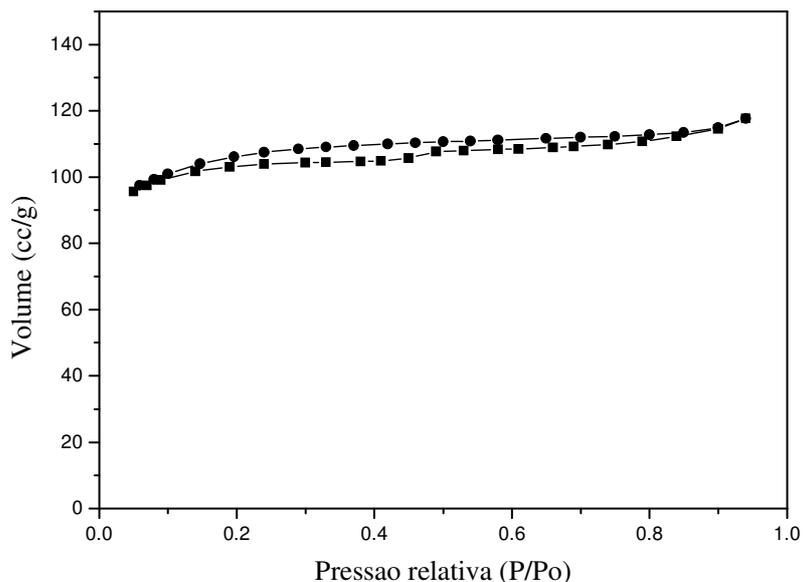


Figura 54. Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ da zeólita beta amostra (b).

Pode-se observar na Figura 54 que a zeólita apresenta uma isoterma do tipo I (definida pela IUPAC). A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. O aparecimento de histerese que foi encontrado na zeólita beta sintetizada com o líquido iônico [C4MIm.Cl] não foi observada na síntese com o líquido iônico [C10MIm.Cl], o que pode ser observado na isoterma da Figura 54.

Através da análise termogravimétrica pode-se ser observado a temperatura de decomposição do líquido iônico. Este aumento pode ser melhor observado na Figura 55.

O aumento de decomposição do líquido iônico [C10MIm.Cl] já era esperado, pois este aumento já foi observado quando utilizado o [C4MIm.Cl]. Pode-se na Figura 55 a dessorção de água em aproximadamente 160°C, e a subsequente dehidroxilação e decomposição do líquido iônico presente na estrutura zeolítica entre 390-480°C.

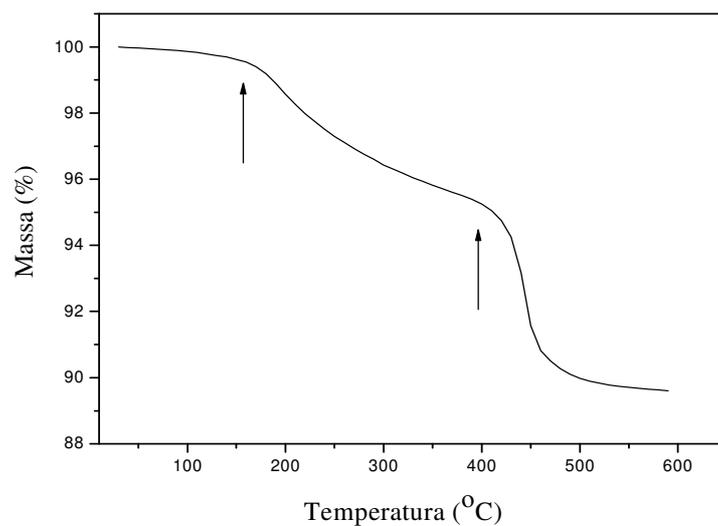


Figura 55. Análise termogravimétrica da zeólita beta, amostra (c) com uma relação Si/Al = 50 e temperatura de 180°C.

A amostra (c) foi analisada por microscopia eletrônica de varredura onde observou-se uma morfologia surpreendente. Esta morfologia pode ser melhor observada na Figura 56.

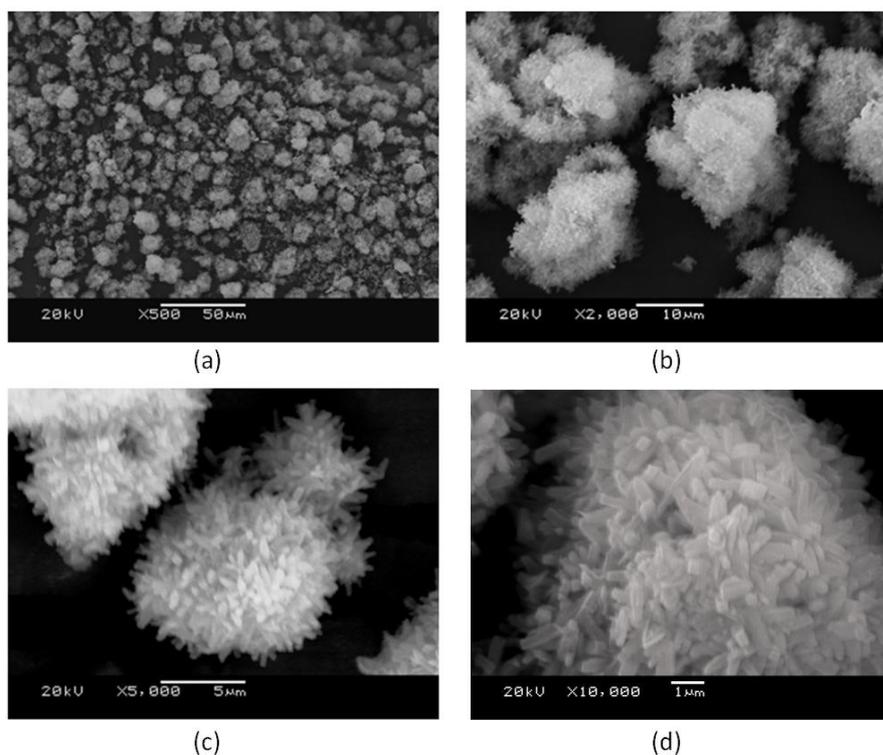


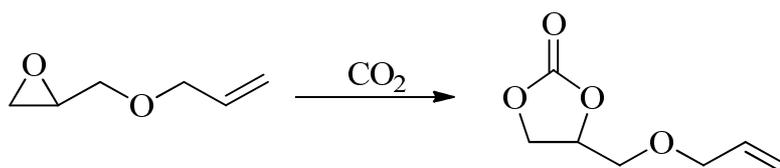
Figura 56. MEV representativo da zeólita beta amostra (c): (a) 500x, (b) 2,000x (c) 5,000 e (d) 10,000x.

Pode-se observar na Figura 56 que a zeólita beta obtida com a utilização do líquido iônico [C10MIm.Cl] apresenta uma morfologia ainda então não observada em trabalhos descritos na literatura. Esta zeólita sintetizada apresenta uma morfologia semelhante a grãos de arroz, com diâmetros de aproximadamente 1 μ m.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 EXPERIMENTOS DE ADIÇÃO DE CO₂ A EPÓXIDOS.

A adição do CO₂ a epóxidos foi estudada utilizando como reação modelo a reatividade com o epóxido de alil-glicidila, que havia sido descrito na literatura enquanto reação catalisada por líquidos iônicos, mas que ainda não aparece descrita empregando-se catalisadores heterogêneos contendo líquidos iônicos.



5.1.1 Testes Catalíticos Com ZSM-5 Sintetizada Com [C4MIm.Cl].

Inicialmente foram realizados testes catalíticos de reação entre CO₂ e o epóxido de alil-glicidila a fim de determinar a viabilidade do uso da zeólita ZSM-5 para a conversão de epóxidos a carbonatos cíclicos. Os dados obtidos estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2. Testes catalíticos de transformação do epóxido de alil-glicidila usando zeólita ZSM-5 sintetizada com C4MIm.Cl.

Testes	Zeólita ZSM-5 (g)	Pressão CO ₂ (atm)	Temperatura (°C)	Conversão (%)
1	0,250	25	110	0
2	0,250	50	110	0
3	0,250	50	130	0

Condições reacionais: tempo= 6h; quantidade de epóxido de alil-glicidila= 40 mmol.

Os testes 1 a 3 mostram que, nas condições estudadas, não houve conversão do epóxido de alil-glicidila a carbonato cíclico.

A ausência da formação dos carbonatos pode ser atribuída à inacessibilidade do epóxido ao líquido iônico localizado no interior dos poros da zeólita ZSM-5, devido ao tamanho dos poros da ordem de 5 Å.

Tal interpretação leva necessariamente ao teste através do uso de zeólitas de maiores dimensões de poros, como será descrito a seguir.

5.1.2 Testes Catalíticos Com Zeólita Beta Sintetizada com [C4MIm.Cl].

Os testes catalíticos usando a zeólita beta como catalisador da reação entre o CO₂ e o epóxido de alil-glicidila foram realizados variando-se quantidade do catalisador empregado, pressão de CO₂, temperatura de reação e incluindo avaliação do reciclo do catalisador. A Tabela 3 mostra os principais resultados obtidos.

Tabela 3. Testes catalíticos de transformação do epóxido de alil-glicidila usando zeólita β sintetizada com C4MIm.Cl.

Teste	Tempo reação (h)	Temperatura (°C)	Zeólita β (g)	Conversão (%)
4	6	110	0,250	5,0
5	14	110	0,250	27,1
6	36	110	0,250	86,2
7	51	110	0,250	91,8
8	77	110	0,250	98,3
9	94	110	0,250	99,1

Condições reacionais: pressão CO₂= 50 atm; quantidade de epóxido de alil-glicidila= 40mmol.

Os testes 4 a 9 mostram que, enquanto a reação na temperatura de 110 °C atinge 86% de conversão em 36 horas, mas necessita de cerca de 94 horas para alcançar conversão praticamente total.

A evolução da conversão com o tempo pode ser visualizada no gráfico apresentado na Figura 55.

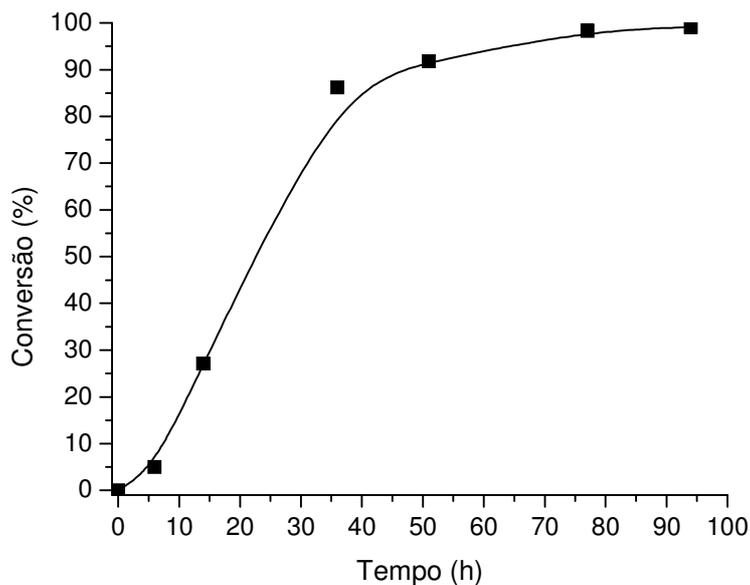


Figura 57. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO₂ a 50 atm e a 110 °C.

Fica claro que existe um tempo de indução, neste caso da ordem de 5 horas, durante o qual a reação se acelera significativamente. Este tempo de indução pode estar, pelo menos em parte, relacionado ao aquecimento do sistema, mesmo que o tempo de reação seja considerado após ter sido atingida a temperatura nominal de reação.

Testes catalíticos efetuados em temperaturas superiores à anteriormente testada mostraram evolução na velocidade da reação de formação dos carbonatos cíclicos e a seletividade total para os mesmos foi mantida. As demais condições experimentais foram mantidas. De um modo geral a reação ocorreu mais rapidamente mantendo a total seletividade para o carbonato cíclico sendo que não foi evidenciada formação de subprodutos na reação.

Os resultados obtidos na reação a 130 °C podem ser analisados a partir dos dados disponíveis na Tabela 4 e visualizados na Figura 58.

Tabela 4. Testes catalíticos de transformação do epóxido de alil-glicidila sob temperatura de 130 °C usando zeólita sintetizada com C4MIm.Cl

Teste	Tempo reação (h)	Temperatura (°C)	Zeólita β (g)	Conversão (%)
10	2,5	130	0,250	23,4
11	5	130	0,250	65,7
12	7	130	0,250	86,3
13	18	130	0,250	97,3
14	22	130	0,250	98,9
15	23	130	0,250	99,2

Condições reacionais: pressão CO₂= 50 atm; quantidade de epóxido de alil-glicidila= 40mmol.

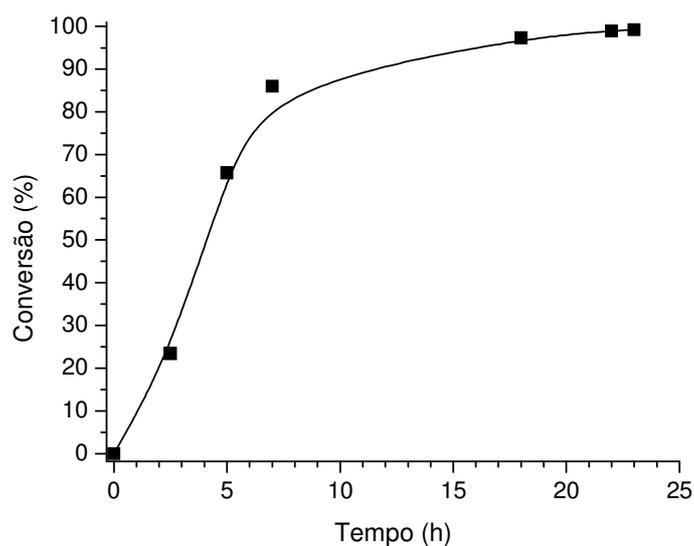


Figura 58. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO₂ a 50 atm e a 130 °C.

Observa-se que a 130°C a reação atinge 86% em 7 horas necessita de 23 horas para alcançar 99,2%, não sendo observável tempo de indução.

Seguindo os bons resultados obtidos, foram realizados testes catalíticos a 145 °C e 155 °C, a fim de analisar a influência da temperatura na velocidade da reação. Os

testes comprovaram uma forte dependência da temperatura na velocidade das reações. Os resultados obtidos podem ser observados nas Tabela 5.

Tabela 5. Testes catalíticos de transformação do epóxido de alil-glicidila sob temperatura de 145 e 155 °C usando zeólita sintetizada com C4MIm.Cl

Teste	Tempo reação (h)	Temperatura (C°)	Zeólita β (g)	Conversão (%)
16	0,75	145	0,250	25,7
17	2,0	145	0,250	58,9
18	3,0	145	0,250	79,4
19	4,0	145	0,250	92,1
20	5,0	145	0,250	96,1
21	6,33	145	0,250	97,7
22	7,33	145	0,250	98,6
23	0,75	155	0,250	31,3
24	1,25	155	0,250	72,8
25	1,75	155	0,250	89,6
26	2,83	155	0,250	98,5
27	4,13	155	0,250	99,3

Condições reacionais: pressão CO₂= 50 atm; quantidade de epóxido de alil-glicidila= 40mmol.

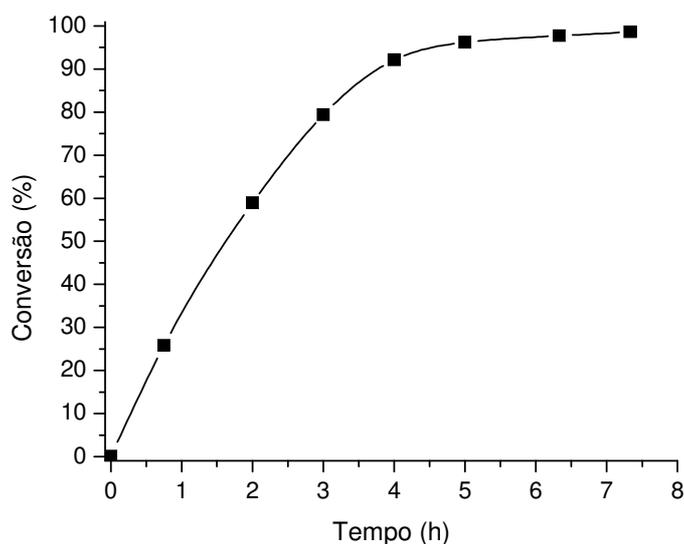


Figura 59. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO₂ a 50 atm e a 145 °C.

Houve evolução na velocidade da reação até a temperatura de 155 °C, onde foi possível obter 99,3 % de conversão em 4,1 horas. A reação foi mantida por 4,88 horas porém não houve evolução na conversão. De modo geral, podemos notar que alcançar conversões superiores a 90 % demandam um tempo considerável, frente ao tempo total da reação.

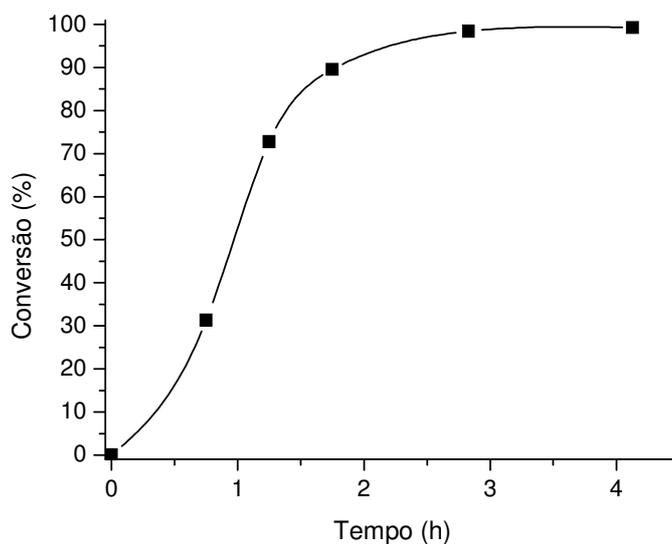


Figura 60. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO₂ a 50 atm e 155 °C.

Testes catalíticos empregando temperatura de 165°C foram realizados e percebeu-se que o aumento para esta temperatura não foi benéfico para o aumento na velocidade de cicloadição. Provavelmente houve cicloadição e em virtude da elevada temperatura posteriormente houve perda de dióxido de carbono.

Tabela 6. Testes catalíticos de transformação do epóxido de alil-glicidila sob temperatura de 165 °C usando zeólita sintetizada com C4MIm.Cl.

Teste	Tempo reação (h)	Temperatura (C°)	Zeólita β (g)	Conversão (%)
28	0,75	165	0,250	2,0
29	1,75	165	0,250	12,5
30	2,75	165	0,250	33,3
31	4,16	165	0,250	75,6
32	5,00	165	0,250	85,4
33	6,62	165	0,250	94,1
34	7,85	165	0,250	96,7

Condições reacionais: pressão CO₂= 50 atm; quantidade de epóxido de alil-glicidila= 40mmol.

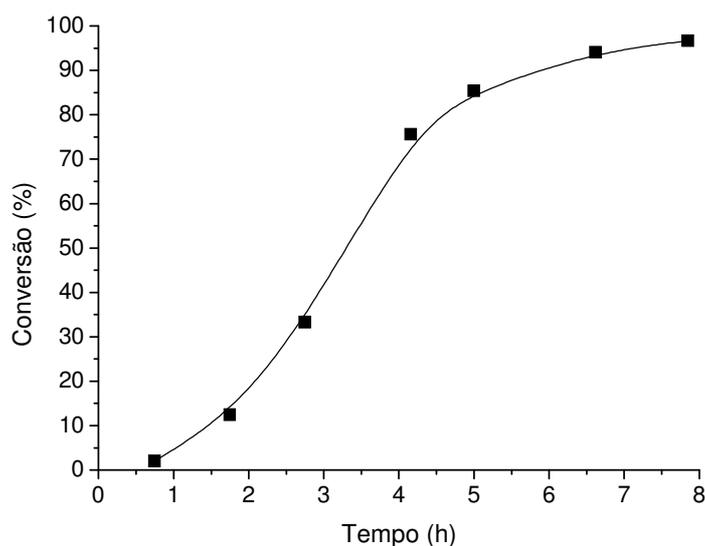


Figura 61. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO₂ a 50 atm e 165 °C.

Comparando-se os dados apresentados observou-se que a velocidade da reação aumentou progressivamente entre a temperatura de 110°C e 155 °C, porém acima desta temperatura houve um aumento na velocidade da reação inversa. A seletividade total para o carbonato cíclico foi mantida.

Tabela 7. Testes catalíticos de transformação do epóxido de alil-glicidila sob temperatura de 175 °C usando zeólita sintetizada com C4MIm.Cl.

Teste	Tempo reação (h)	Temperatura (C°)	Zeólita β (g)	Conversão (%)
35	2,66	175	0,250	5,0
36	4,66	175	0,250	36,0
37	9,00	175	0,250	88,3
38	10,33	175	0,250	93,3
39	12,16	175	0,250	99,7

Condições reacionais: pressão CO₂= 50 atm; quantidade de epóxido de alil-glicidila= 40mmol.

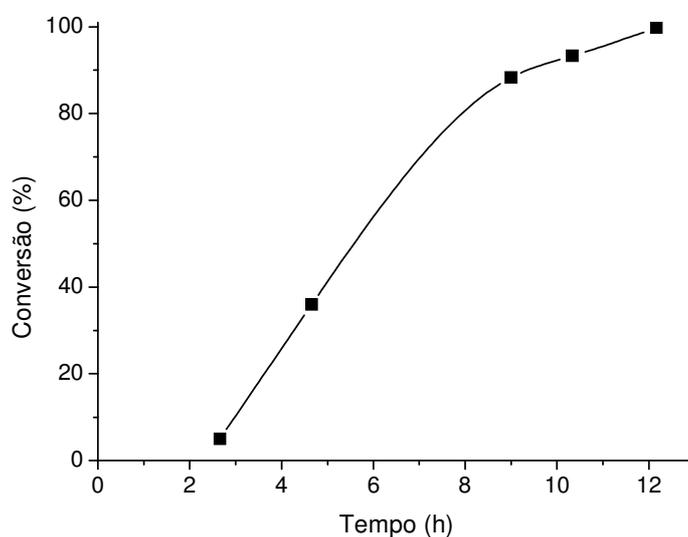


Figura 62. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO₂ a 50 atm e 175 °C.

Testes com menor quantidade de catalisador; metade da quantidade utilizada nos demais testes, foram realizados e foi evidenciado que a conversão seletiva foi mantida porém o tempo reacional necessário para alcançar conversões elevadas foi maior; basicamente por apresentar menor população de sítios ativos. Os valores obtidos estão representados na Tabela 8.

Tabela 8. Testes catalíticos de transformação do epóxido de alil-glicidila sob temperatura de 145 °C usando zeólita sintetizada com C4MIm.Cl.

Teste	Tempo reação (h)	Temperatura (°C)	Zeólita β (g)	Conversão (%)
40	0,5	145	0,125	3,1
41	1,5	145	0,125	18,7
42	2,83	145	0,125	36,9
43	3,5	145	0,125	61,4
44	4,33	145	0,125	85,2
45	5,33	145	0,125	91,0
46	6	145	0,125	94,9

Condições reacionais: pressão CO₂= 50 atm; quantidade de epóxido de alil-glicidila= 40mmol.

A evolução da conversão em relação ao tempo dos resultados pode ser analisada na Figura 63.

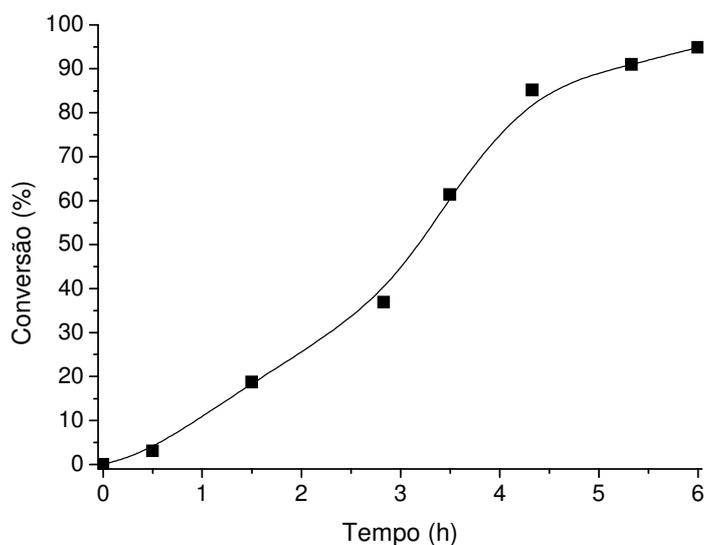


Figura 63. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO₂ a 50 atm e 145 °C.

Foi avaliada a possibilidade de reciclo do catalisador. Teste foi realizado sob temperatura de 145 °C empregando catalisador removido de reações anteriores submetido a 2 lavagens de etanol (2x 20mL) e posteriormente seco a temperatura ambiente.

Tabela 9. Testes catalíticos de transformação do epóxido de alil-glicidila sob temperatura de 145 °C usando zeólita sintetizada com C4MIm.Cl.

Teste	Tempo reação (h)	Temperatura (°C)	Zeólita β (g)	Conversão (%)
47	0,5	145	0,250	2,7
48	1,0	145	0,250	8,1
49	2,0	145	0,250	41,7
50	3,0	145	0,250	75,6
51	4,0	145	0,250	93,1
52	5,0	145	0,250	96,5

Condições reacionais: pressão CO₂= 50 atm; quantidade de epóxido de alil-glicidila= 40mmol.

Na Figura 64 estão os resultados para o primeiro uso do catalisador e seu reciclo. Percebe-se que catalisador reciclado apresenta menor atividade inicialmente, mas posteriormente se equivale ao catalisador não reciclado.

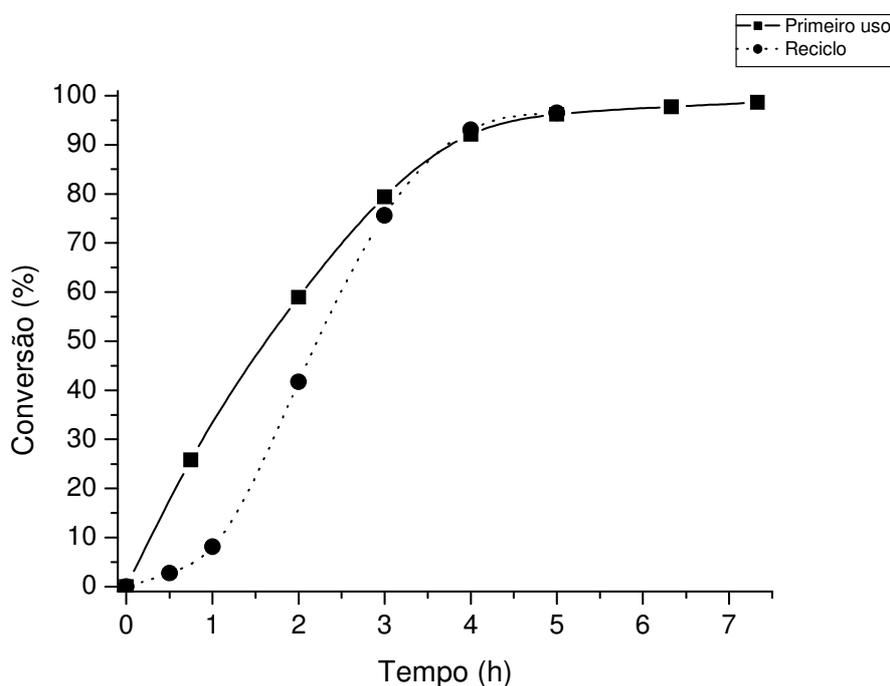


Figura 64. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO₂ a 50 atm e 145 °C (primeiro uso e reciclo).

Na Figura 65 estão representados os principais resultados obtidos sob diferentes temperaturas.

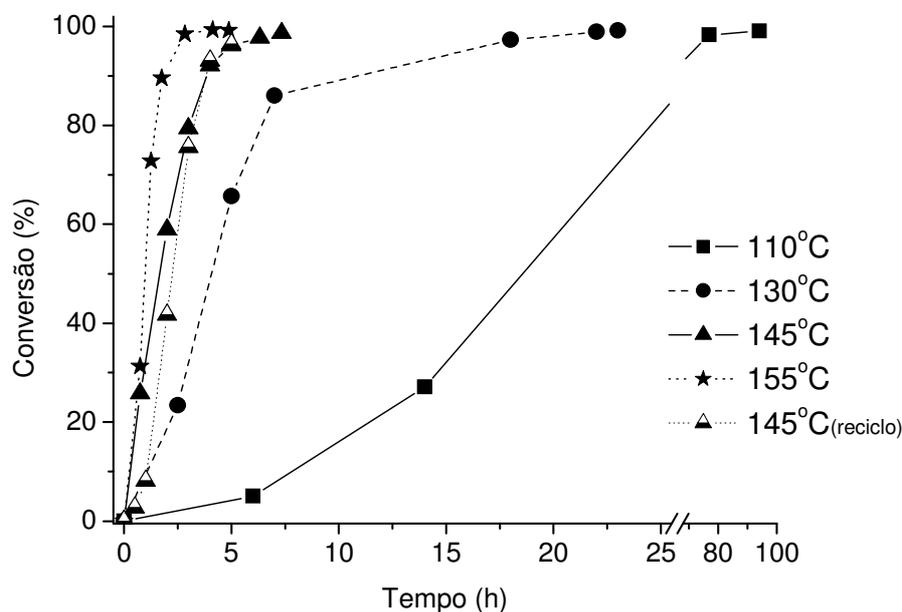


Figura 65. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO₂ a 50 atm, temperaturas de 110 a 155 °C empregando 0,250 gramas de zeólita beta e 40mmols de AGE.

5.1.3 Testes Catalíticos Com Beta Sintetizada Com [C10MIm.Cl].

Além da zeólita beta contendo líquido iônico cloreto de 1-metil butil imidazólio foi sintetizada zeólita beta contendo líquido iônico cloreto de 1-metil 3-decil imidazólio. Conforme descrito no capítulo experimental deste trabalho a zeólita de mesma fase diferenciam-se pelo líquido iônico e a relação Si/Al utilizada na síntese. Pouco sabe-se sobre a influência desta relação em relação a atividade catalítica para este processo, porém frente ao líquido iônico com substituinte lateral do líquido iônico em meio supercrítico já foram relatados comportamentos e atividades diferenciadas, como foi relatado na revisão bibliográfica deste trabalho.

Os testes catalíticos foram realizados sob condições idênticas as já citadas e de modo geral a zeólita beta contendo líquido iônico com substituinte butil apresentou melhor atividade do que a zeólita com líquido iônico contendo substituinte decil. Os

resultados obtidos sob temperatura de 110 °C estão representados na Tabela 10 e Figura 66.

Tabela 10. Testes catalíticos de transformação do epóxido de alil-glicidila usando zeólita β sintetizada com C10MIm.Cl sob temperatura de 110 °C.

Teste	Tempo reação (h)	Temperatura (C°)	Zeólita β (g)	Conversão (%)
53	20,0	110	0,250	14,7
54	48,5	110	0,250	45,4
55	76,5	110	0,250	80,5
56	94,6	110	0,250	99,8

Condições reacionais: pressão CO₂= 50 atm; quantidade de epóxido de alil-glicidila= 40mmol.

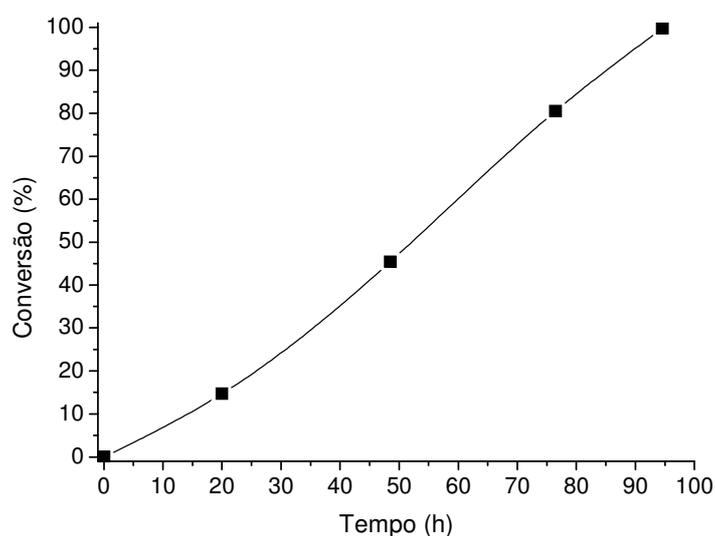


Figura 66. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO₂ a 50 atm e a 110 °C.

Tempos reacionais de 94 horas foram necessários para ambas zeólitas estudadas alcançarem conversões superiores a 99%. Porém o formato da curva conversão versus tempo reacional da reação sob idênticas condições reacionais é diferente. Este comportamento pode ser analisado comparando-se a Figura 66 e Figura 57.

Comportamento similar ao descrito anteriormente foi observado para reação sob temperatura de 145°C, onde foram necessárias 12,9 horas para conversões acima de

99%, ao passo que empregando zeólita beta contendo líquido iônico com ramificação butil o tempo necessário foi em torno de 7,5 horas.

Tabela 11. Testes catalíticos de transformação do epóxido de alil-glicidila usando zeólita β sintetizada com C10MIm.Cl sob temperatura de 145 °C.

Teste	Tempo reação (h)	Temperatura (C°)	Zeólita β (g)	Conversão (%)
57	1,0	145	0,250	3,3
58	3,0	145	0,250	9,6
59	5,0	145	0,250	47,1
60	6,5	145	0,250	72,1
61	8,0	145	0,250	85,0
62	9,0	145	0,250	91,4
63	10,0	145	0,250	95,3
64	12,9	145	0,250	99,8

Condições reacionais: pressão CO₂= 50 atm; quantidade de epóxido de alil-glicidila= 40mmol.

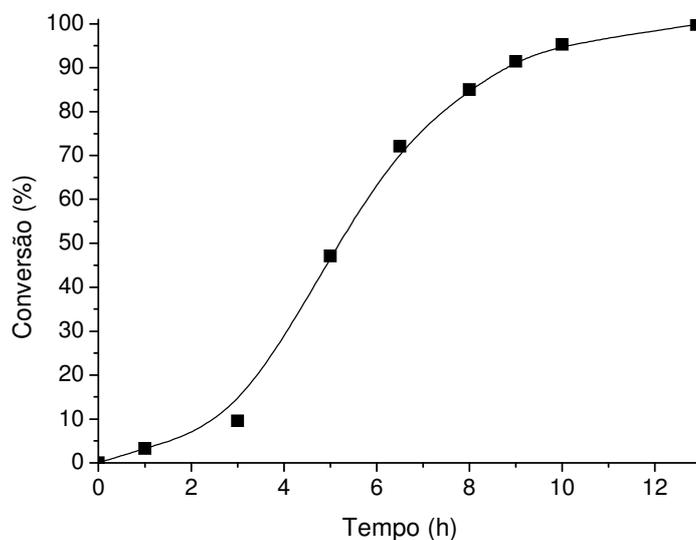


Figura 67. Variação da conversão do epóxido de alil-glicidila com o tempo de reação com CO₂ a 50 atm e 145 °C.

5.1.4 Experimentos de cinética empregando zeólita β [C4Mim.Cl].

O acompanhamento do avanço da reação é possível em um sistema reacional contendo pelo menos um componente gasoso cujo avanço provoque modificação de pressão se o sistema operar a volume constante. Assim, o sistema em estudo empregando CO₂ poderia ser acompanhado pela modificação da pressão em função do tempo. Entretanto esta metodologia envolveria o uso de dispositivos precisos para pressão.

Outra possibilidade para o acompanhamento do avanço da reação é a determinação da composição em função do tempo. Neste trabalho foi empregada a técnica de cromatografia em fase gasosa afim de determinar a composição.

As velocidades das reações dependem da composição e da temperatura da mistura reacional. Muitas vezes verifica-se que a velocidade de uma reação é proporcional as concentrações dos reagentes elevadas a certas potências. A potência a que está elevada a concentração de uma espécie (produto ou reagente) na expressão da lei é a ordem de reação em relação a espécie química.

$$v = k [A]^a [B]^b$$

As constantes de velocidade da maior parte das reações aumentam quando a temperatura aumenta. Observa-se, experimentalmente, que em muitas reações o gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ leva a uma reta. Este comportamento exprime-se normalmente, de maneira matemática pela equação de uma reta na forma da Equação de Arrhenius.

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$

O parâmetro A, dado pela ordenada à origem em $1/T=0$ é o fator pré-exponencial ou fator de frequência. O parâmetro Ea, obtido pela inclinação ($-Ea/R$) da reta é a energia de ativação. Uma energia de ativação alta indica forte dependência entre a constante de velocidade e a temperatura. A energia de ativação é a energia cinética mínima que os reagentes devem ter para que se formem os produtos.

A lei das velocidades integradas fornece as concentrações em função do tempo. A lei de uma cinética de primeira ordem para o consumo de um reagente (A) é expressa como:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k [A]$$

Tem como solução integrada:

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Assim pode ser expressa como:

$$\ln[A] = \ln[A_0] - kt$$

e esta quando expressa em função da conversão podemos experimentalmente plotar $\ln(1 - x)$ versus tempo obtemos com a inclinação da reta obtida o valor de $-k$. Sabendo que $k = A e^{\frac{-E_a}{R}}$ podemos obter a energia de ativação plotando-se $\ln k$ versus $1/T$. O valor da energia de ativação é obtido pela inclinação da reta multiplicado pelo valor de R na unidade desejada.

Neste trabalho os valores de k obtidos para as temperaturas de 110°C, 130°C, 145°C e 155°C foram usados como valores para determinarmos o valor de energia de ativação.

Para a reação a 110°C o valor de k obtido foi $1,48 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. O gráfico no qual a inclinação da reta corresponde a $-k$ é representado na Figura 68.

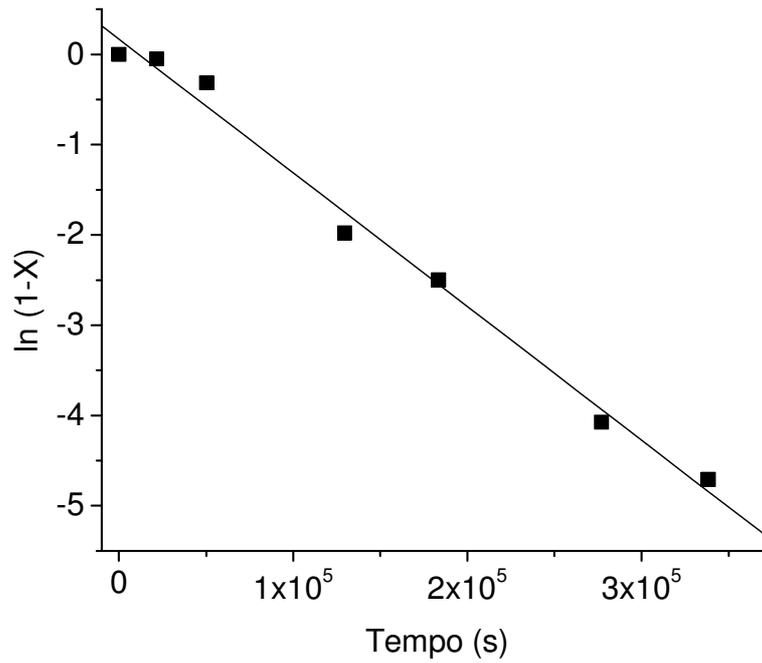


Figura 68. Gráfico $\ln(1-x)$ versus Tempo para reação a 110°C .

Para reação a 130°C o valor de k foi superior ao valor a 110°C , como já era esperado. O valor obtido foi $5,71 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. O gráfico apresentado na Figura 69 mostra os pontos experimentais e respectiva regressão linear com inclinação igual a $-k$.

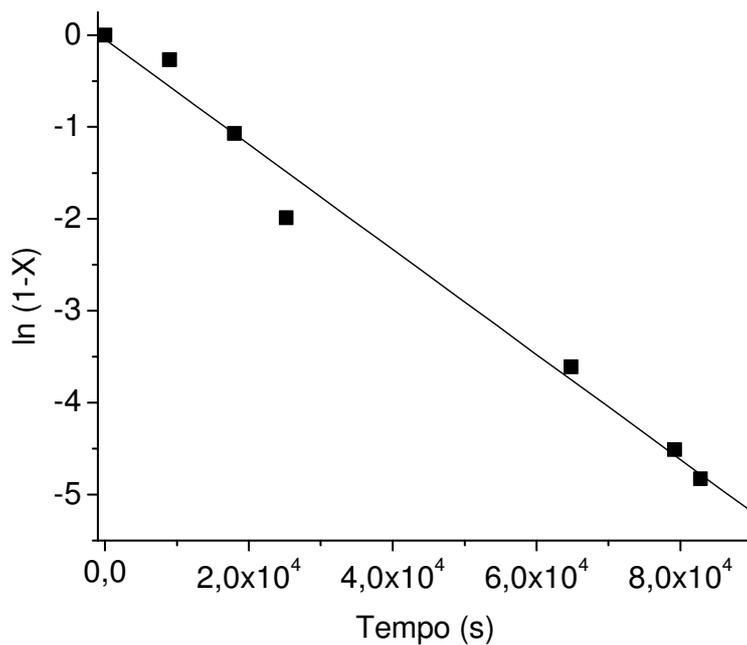


Figura 69. Gráfico $\ln(1-x)$ versus Tempo para reação a 130°C.

Da mesma forma os valores de k foram obtidos para as temperaturas de 145°C e 155°C cujos valores foram $k = 1,71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $k = 3,70 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para as temperaturas de 145°C e 155°C respectivamente.

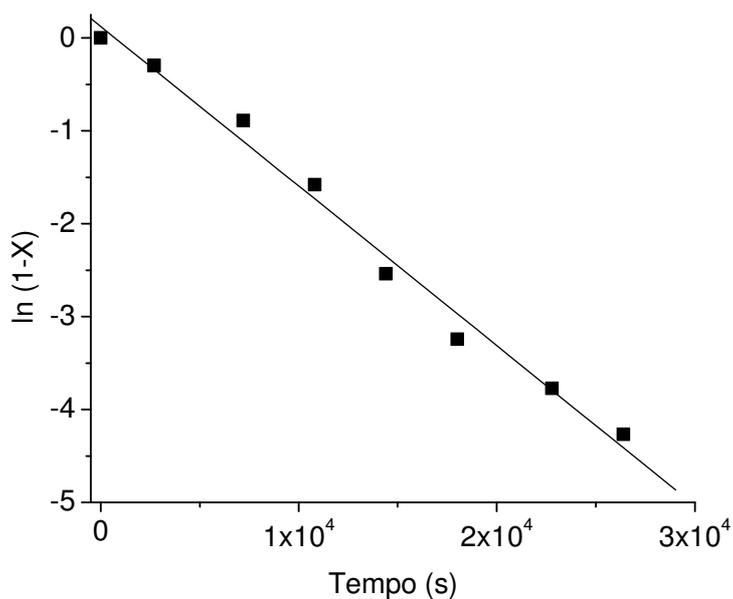


Figura 70. Gráfico $\ln(1-x)$ versus Tempo para reação a 145°C.

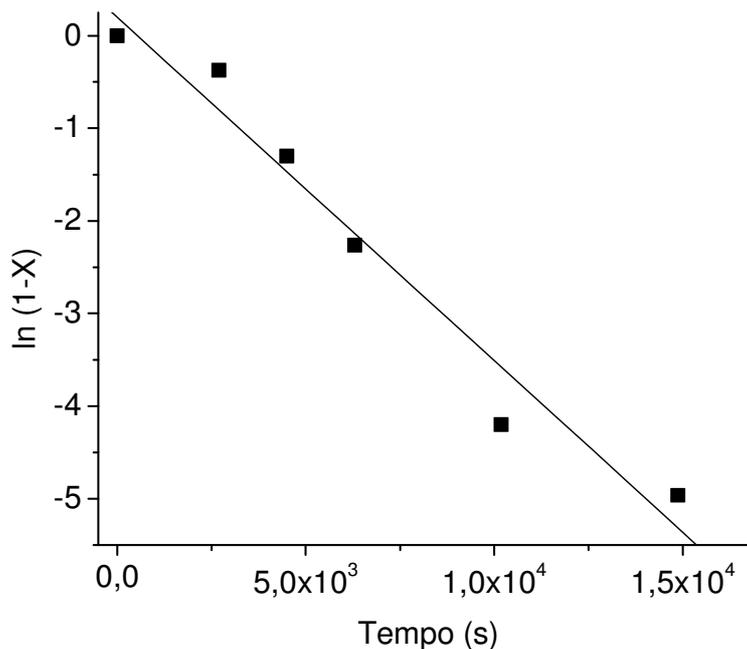


Figura 71. Gráfico $\ln(1-x)$ versus Tempo para reação a 155°C .

Apartir dos valores de k obtidos para as diferentes temperaturas foi possível plotar gráfico plotando-se $\ln k$ das temperaturas estudadas versus $1/T$. Os resultados podem ser visualizados na Figura 72. Através da técnica de regressão linear obteve-se a equação de reta $y = 16,92 - 11667 x$.

Sabendo que a inclinação da reta é igual a $-Ea/R$ podemos obter o valor de energia de ativação. O valor determinado foi igual a 97 kJ/mol . Este valor é relativamente elevado e nos indica uma forte dependência da temperatura na velocidade da reação.

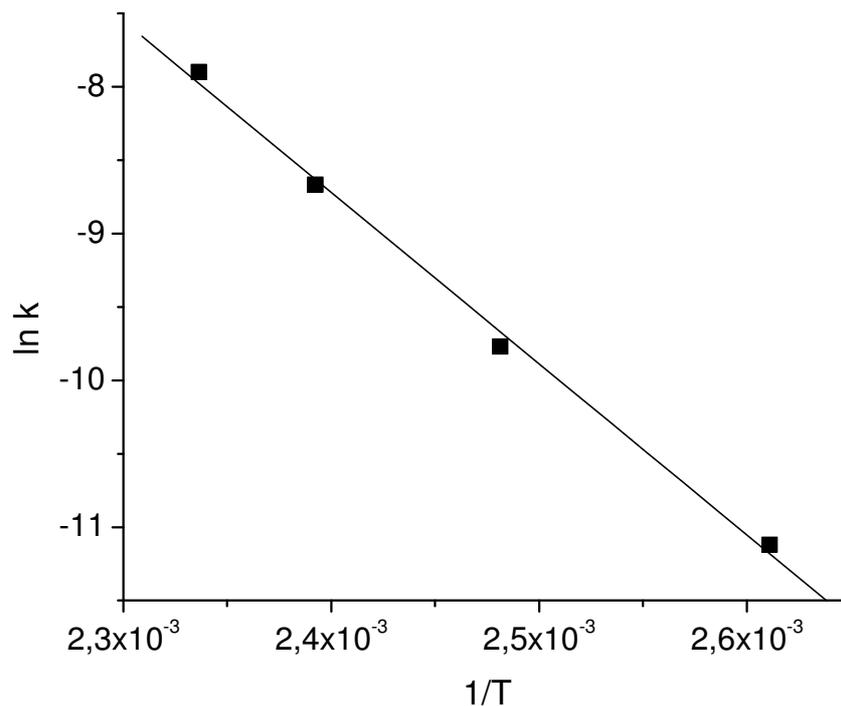


Figura 72. Gráfico ln k versus 1/T.

5.2 POLIMERIZAÇÃO DO CARBONATO DE ALIL GLICIDILA.

5.2.1 Testes de Polimerização Usando Isopropóxido de Alumínio Como Iniciador.

Testes avaliando a possível polimerização do carbonato de alil glicidila foram realizados em schlenk de 100 mL de volume sob atmosfera de argônio. A agitação foi mantida através do uso de barra magnética no interior do schlenk. Experimentalmente pesou-se a quantidade de catalisador desejada sob schlenk em atmosfera de argônio e a este recipiente adicionou-se tolueno e o carbonato de alil glicidila. A temperatura e agitação foram mantidas através da imersão do schlenk em recipiente contendo óleo de silicone aquecido e mantido sob temperatura desejada. Após o tempo reacional desejado, tolueno foi retirado sob vácuo e leve aquecimento até obter um produto viscoso. Após foi adicionado CH₂Cl₂ (30 ml) e posteriormente precipitado em metanol, e seco sob vácuo; conforme procedimento já publicado por Lukaszczyk e colaboradores⁹⁴.

Testes de polimerização foram realizados variando-se diversos parâmetros como tempo reacional, temperatura, razão monômero/iniciador e concentração dos reagentes.

Na Tabela 12 estão representados os testes efetuados usando o monômero carbonato de alil glicidila.

Tabela 12. Testes de polimerização empregando isopropóxido de alumínio como catalisador.

Reação	Tempo reação (h)	Temperatura (C°)	Razão Monômero/Iniciador	Volume Tolueno (mL)
1	48	100	500	12
2	24	100	500	12
3	120	165	500	12
4	24	150	125	12
5	240	165	250	6
6	72	100	250	12

Os produtos obtidos (soluções altamente viscosas) foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com objetivo de identificar a formação do policarbonato de alil glicidila (APC). Nos espectrogramas representados nas Figura 73 e Figura 74 é possível evidenciar a presença de 2 sinais distintos referentes ao estiramento do grupo carbonila.

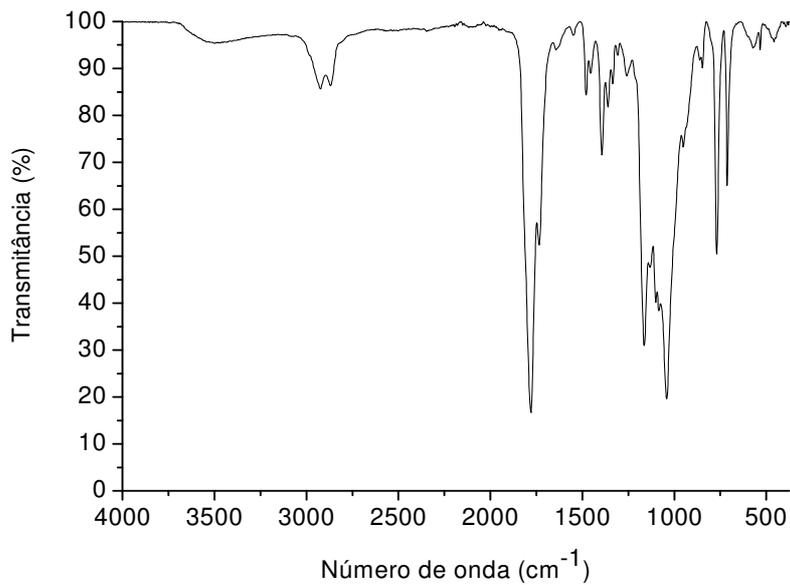


Figura 73. Espectrograma na região do infravermelho do APC.

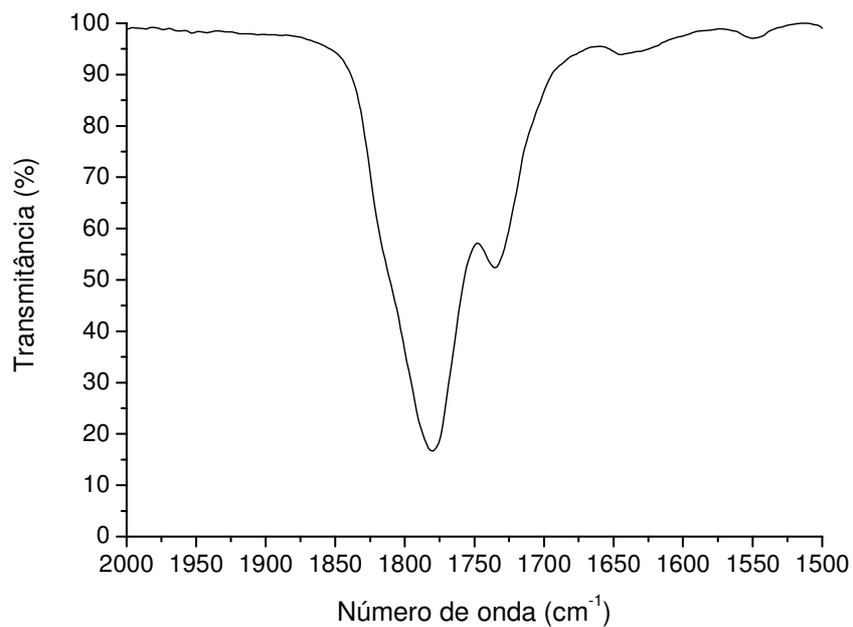


Figura 74. Espectrograma na região do infravermelho do APC.

Em 1780 cm^{-1} percebe-se o forte sinal referente ao estiramento do monômero (carbonato de alil glicidila) ao passo que em 1735 cm^{-1} evidencia-se a presença do sinal referente ao estiramento do grupo carbonila do policarbonato de alil glicidila (APC).

6 CONCLUSÃO

Analisando-se os resultados obtidos neste trabalho, é possível fazer algumas considerações frente aos objetivos propostos.

O estudo contemplou o uso dos novos catalisadores sintetizados na reação de adição de CO₂ a epóxidos, sendo que o processo desenvolvido apresenta vantagens em relação aos métodos que empregam líquido iônico em meio homogêneo porque no método proposto é possível o reciclo do catalisador e separação do produto do catalisador por simples filtração.

A zeólita ZSM-5 contendo líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio não foi ativa para adição de CO₂ a epóxidos, fato que foi atribuído a inacessibilidade do epóxido ao líquido iônico.

A zeólita beta contendo os líquidos iônicos cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio e cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio foram ativas e seletivas na conversão do epóxido de alil glicidila ao carbonato cíclico correspondente.

Testes catalíticos mostraram que a zeólita beta (C4MIm.Cl) foi mais ativa na conversão do epóxido de alil glicidila que a zeólita beta (C10MIm.Cl).

De modo geral, com a zeólita beta contendo [C4MIm.Cl], houve evolução na velocidade de reação até a temperatura de 155 °C, onde foi possível obter 99,3% de conversão em 4,1 horas. As reações apresentaram um tempo de indução, visíveis principalmente em temperaturas acima de 155 °C.

Teste sob temperatura de 145°C usando zeólita beta (C10MIm.Cl) obteve-se 99,8% de conversão após 12,9 horas de reação.

Foi determinado a energia de ativação para o processo usando zeólita beta [C4MIm.Cl] cujo valor determinado foi de 97 kJ.mol⁻¹.

A polimerização por abertura de anel do carbonato de alil glicidila empregando isopropóxido de alumínio foi realizada e os resultados se mostraram promissores, encorajando os autores a seguirem o estudo nesta área.

7 BIBLIOGRAFIA

1. Miao, C.-X.; Wang, J.-Q.; He, L.-N., *Open Org. Chem. J.* **2008**, *2*, 68.
2. Yu, J. I.; Ju, H. Y.; Kim, K. H.; Park, D. W., *Korean J. Chem. Eng.* **2010**, *27* (2), 446.
3. Zhang, S.; Huang, Y.; Jing, H.; Yao, W.; Yan, P., *Green Chem.* **2009**, *11* (7), 935.
4. Ulusoy, M.; Cetinkaya, E.; Cetinkaya, B., *Appl. Organomet. Chem.* **2009**, *23* (2), 68.
5. Udayakumar, S.; Raman, V.; Shim, H.-L.; Park, D.-W., *Appl. Catal., A* **2009**, *368* (1-2), 97.
6. Sun, J.; Ren, J.; Zhang, S.; Cheng, W., *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50* (4), 423.
7. Sakakura, T.; Kohno, K., *Chem. Commun.* **2009**, (11), 1312.
8. Melendez, J.; North, M.; Villuendas, P., *Chem. Commun.* **2009**, (18), 2577.
9. Zhang, X.; Jia, Y.-B.; Lu, X.-B.; Li, B.; Wang, H.; Sun, L.-C., *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49* (46), 6589.
10. Udayakumar, S.; Park, S.-W.; Park, D.-W.; Choi, B.-S., *Catal. Commun.* **2008**, *9* (7), 1563.
11. Melendez, J.; North, M.; Pasquale, R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3323.
12. Li, F. W.; Xiao, L. F.; Xia, C. G., *Chem. J. Chin. Univ.-Chin.* **2005**, *26* (2), 343.
13. Lu, M. B.; Xiu, J. H.; He, R.; Jin, K.; Luo, L. M.; Feng, X. J., *Appl. Catal., A* **2004**, *275* (1-2), 73.
14. Tascadda, P.; Dunach, E., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, (1), 43.
15. Nomura, R.; Ninagawa, A.; Matsuda, H., *J. Org. Chem.* **1980**, *45* (19), 3735.
16. Coates, G. W.; Moore, D. R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (48), 6618.
17. Sun, J.; Fujita, S.-i.; Arai, M., *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (15), 3490.
18. Blancard, L. A.; Hancu, D.; Beckman, E. J.; Brennecke, J. F., *Nature (London)* **1999**, *399* (6731), 28.
19. Peng, J.; Deng, Y., *New J. Chem.* **2001**, *25* (4), 639.
20. Soga, K.; Tazuke, Y.; Hosoda, S.; Ikeda, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1977**, *15* (1), 219.

21. Clements, J. H., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42* (4), 663.
22. Vogdanis, L.; Martens, B.; Uchtmann, H.; Hensel, F.; Heitz, W., *Makromol. Chem.* **1990**, *191* (3), 465.
23. Mignoni, M. L.; de Souza, M. O.; Pergher, S. B. C.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmao, K., *Appl. Catal., A* **2010**, *374* (1-2), 26.
24. Mauna Loa Laboratory data. <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/> (acessado 26/07/2010).
25. Lucien, F. P.; Foster, N. R., *J. Supercrit. Fluids* **2000**, *17* (2), 111.
26. Aresta, M., *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*. Wiley-VCH: Weinheim, 2010; p 416.
27. Solomons, T. W. G., *Química Orgânica*. 2002; p 645.
28. Moulijn, J. A.; van Leeuwen, P. W. N. M.; van Santen, R. A.; Editors, *Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*. [In: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1993; 79]. 1993; p 460.
29. Buijink, J. K. F.; van Vlaanderen, J.; Crocker, A.; Niele, E. M., *Catal. Today* **2004**, *93-5*, 199.
30. Haas, G. R. Green and Sustainable Polymers: High-Value Aliphatic Polycarbonates from CO₂ and Epoxides. Universität Ulm, Ellwangen/Jagst, Deutschland, 2009.
31. Leitner, W., *Green Chem.* **2009**, *11* (5), 603.
32. Schaeffner, B.; Verevkin, S. P.; Boerner, A., *Chem. Unserer Zeit* **2009**, *43* (1), 12.
33. Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Yasuda, H., *Chem. Rev.* **2007**, *107* (6), 2365.
34. Shaikh, A.-A. G.; Sivaram, S., *Chem. Rev.* **1996**, *96* (3), 951.
35. Xu, K., *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4303.
36. Schaffner, B.; Schaffner, F.; Verevkin, S. P.; Borner, A., *Chem. Rev.*, no prelo.
37. Tanaka, Y.; Sawamura, N.; Iwamoto, M., *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39* (51), 9457.
38. Zhang, L.; Niu, D.; Zhang, K.; Zhang, G.; Luo, Y.; Lu, J., *Green Chem.* **2008**, *10* (2), 202.
39. Frevel, L. K.; Gilpin, J. A. Carbonate synthesis from alkylene carbonates. 69-798765 3642858, 19690212., 1972.
40. Kihara, N.; Hara, N.; Endo, T., *J. Org. Chem.* **1993**, *58* (23), 6198.

41. Rokicki, G.; Kuran, W., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57* (6), 1662.
42. Yano, T.; Matsui, H.; Koike, T.; Ishiguro, H.; Fujihara, H.; Yoshihara, M.; Maeshima, T., *Chem. Commun.* **1997**, (12), 1129.
43. Yamaguchi, K.; Ebitani, K.; Yoshida, T.; Yoshida, H.; Kaneda, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (18), 4526.
44. Park, D.-W.; Mun, N.-Y.; Kim, K.-H.; Kim, I.; Park, S.-W., *Catal. Today* **2006**, *115* (1-4), 130.
45. Lee, E. H.; Ahn, J. Y.; Dharman, M. M.; Park, D. W.; Park, S. W.; Kim, I., *Catal. Today* **2008**, *131* (1-4), 130.
46. Aida, T.; Inoue, S., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (5), 1304.
47. Aida, T.; Inoue, S., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (5), 1358.
48. Xiao, L.-F.; Li, F.-W.; Peng, J.-J.; Xia, C.-G., *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *253* (1-2), 265.
49. Udayakumar, S.; Lee, M.-K.; Shim, H.-L.; Park, D.-W., *Appl. Catal., A* **2009**, *365* (1), 88.
50. Behr, A., *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*. 1988; p 161.
51. Rokicki, G.; Kuran, W.; Pogorzelskamarciniak, B., *Monatsh. Chem.* **1984**, *115* (2), 205.
52. Vogdanis, L.; Heitz, W., *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1986**, *7* (9), 543.
53. Nishikubo, T.; Kameyama, A.; Yamashita, J.; Tomoi, M.; Fukuda, W., *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **1993**, *31* (4), 939.
54. Koinuma, H.; Hirai, H., *Makromol. Chem.* **1977**, *178* (5), 1283.
55. Ratzenhofer, M.; Kisch, H., *Angew. Chem.* **1980**, *92* (4), 303.
56. Takeda, N.; Inoue, S., *Makromol. Chem.* **1978**, *179* (5), 1377.
57. Aida, T.; Inoue, S., *Macromolecules* **1982**, *15* (2), 682.
58. Matsuda, H.; Ninagawa, A.; Nomura, R., *Chem. Lett.* **1979**, (10), 1261.
59. Nomura, R.; Kimura, M.; Teshima, S.; Ninagawa, A.; Matsuda, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55* (10), 3200.
60. Matsuda, H.; Ninagawa, A.; Nomura, R.; Tsuchida, T., *Chem. Lett.* **1979**, (5), 573.
61. Baba, A.; Nozaki, T.; Matsuda, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60* (4), 1552.
62. Kuran, W.; Listos, T., *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195* (3), 977.

63. Kisch, H.; Millini, R.; Wang, I. J., *Chem. Ber.-Recl.* **1986**, *119* (3), 1090.
64. Duemler, W.; Kisch, H., *Chem. Ber.* **1990**, *123* (2), 277.
65. Fujinami, T.; Suzuki, T.; Kamiya, M.; Fukuzawa, S.; Sakai, S., *Chem. Lett.* **1985**, (2), 199.
66. Trost, B. M.; Angle, S. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (21), 6123.
67. Aresta, M.; Quaranta, E.; Ciccarese, A., *J. Mol. Catal.* **1987**, *41* (3), 355.
68. Kawanami, H.; Ikushima, Y., *Chem. Commun.* **2000**, (21), 2089.
69. Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Gianfrate, L.; Pastore, C., *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *204-205*, 245.
70. Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Gianfrate, L.; Pastore, C., *Appl. Catal., A* **2003**, *255* (1), 5.
71. Kawanami, H.; Sasaki, A.; Matsui, K.; Ikushima, Y., *Chem. Commun.* **2003**, (7), 896.
72. Kim, H. S.; Kim, J. J.; Kim, H.; Jang, H. G., *J. Catal.* **2003**, *220* (1), 44.
73. Shen, Y. M.; Duan, W. L.; Shi, M., *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345* (3), 337.
74. Shen, Y.-M.; Duan, W.-L.; Shi, M., *J. Org. Chem.* **2003**, *68* (4), 1559.
75. Sun, J. M.; Fujita, S.; Zhao, F. Y.; Arai, M., *Green Chem.* **2004**, *6* (12), 613.
76. Yang, H. Z.; Gu, Y. L.; Deng, Y. Q.; Shi, F., *Chem. Commun.* **2002**, (3), 274.
77. Casadei, M. A.; Cesa, S.; Feroci, M.; Inesi, A., *New J. Chem.* **1999**, *23* (4), 433.
78. Tascadda, P.; Weidmann, M.; Dinjus, E.; Dunach, E., *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15* (2), 141.
79. Casadei, M. A.; Cesa, S.; Feroci, M.; Inesi, A.; Rossi, L.; Moracci, F. M., *Tetrahedron* **1997**, *53* (1), 167.
80. Casadei, M. A.; Cesa, S.; Rossi, L., *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, (13), 2445.
81. Aresta, M.; Dibenedetto, A., *J. Mol. Catal. A Chem.* **2002**, *182-183*, 399.
82. Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Tommasi, I., *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, *14* (12), 799.
83. Srivastava, R.; Srinivas, D.; Ratnasamy, P., *Catal. Lett.* **2003**, *89* (1-2), 81.
84. Sun, J.; Fujita, S.-i.; Bhanage, B. M.; Arai, M., *Catal. Today* **2004**, *93-95*, 383.
85. Sun, J.; Fujita, S.-i.; Bhanage, B. M.; Arai, M., *Catal. Commun.* **2004**, *5* (2), 83.

86. Du, Y.; Wang, J.-Q.; Chen, J.-Y.; Cai, F.; Tian, J.-S.; Kong, D.-L.; He, L.-N., *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47 (8), 1271.
87. Wang, J.-Q.; Kong, D.-L.; Chen, J.-Y.; Cai, F.; He, L.-N., *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, 249 (1-2), 143.
88. Wang, J.-Q.; Yue, X.-D.; Cai, F.; He, L.-N., *Catal. Commun.* **2006**, 8 (2), 167.
89. Udayakumar, S.; Son, Y. S.; Lee, M. K.; Park, S. W.; Park, D. W., *Appl. Catal., A* **2008**, 347 (2), 192.
90. Udayakumar, S.; Lee, M. K.; Shim, H. L.; Park, S. W.; Park, D. W., *Catal. Commun.* **2009**, 10 (5), 659.
91. Levchik, S. V.; Weil, E. D., *Polym. Int.* **2005**, 54 (7), 981.
92. Metzger, J. O., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37 (21), 2975.
93. Komiya, K.; Fukuoka, S.; Aminaka, M.; Hasegawa, K.; Hachiya, H.; Okamoto, H.; Watanabe, T.; Yoneda, H.; Fukawa, I.; Dozono, T., *Green Chem.* **1996**, 626, 20.
94. Lukaszczyk, J.; Jaszcz, K.; Kuran, W.; Listos, T., *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21 (11), 754.
95. Thorat, S. D.; Phillips, P. J.; Semenov, V.; Gakh, A., *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 89 (5), 1163.
96. Wang, S. J.; Du, L. C.; Zhao, X. S.; Meng, Y. Z.; Tjong, S. C., *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 85 (11), 2327.
97. Liu, B. H.; Chen, L. B.; Zhang, M.; Yu, A. F., *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23 (15), 881.
98. Peng, S. W.; An, Y. X.; Chen, C.; Fei, B.; Zhuang, Y. G.; Dong, L. S., *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 80 (1), 141.
99. Koning, C.; Wildeson, J.; Parton, R.; Plum, B.; Steeman, P.; Darensbourg, D. J., *Polymer* **2001**, 42 (9), 3995.
100. Carothers, W. H.; Hill, J. W.; Carothers, W. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 5043.
101. Carothers, W. H.; Van Natta, F. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 314.
102. Hill, J. W.; Carothers, W. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 5031.
103. Spanagel, E. W.; Carothers, W. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 929.
104. Lee, J.-C.; Litt, M. H., *Macromolecules* **2000**, 33 (5), 1618.
105. Keki, S.; Toeroek, J.; Deak, G.; Zsuga, M., *Macromolecules* **2001**, 34 (20), 6850.

106. Soos, L.; Deak, G.; Keki, S.; Zsuga, M., *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **1999**, *37* (5), 545.
107. de Souza, R. F.; de Souza, M. O.; Gusmão, K. B.; Pergher, S. B. C.; Mignoni, M. L. Processo de Preparação de Zeólitas Utilizando Líquidos Iônicos como Agentes Direcionadores de Estrutura. 221001020086, 20100419, 2010.
108. Armarego, W. L. F.; Chai, C., *Purification of Laboratory Chemicals*. Elsevier: Burlington, 2003; p 608.
109. Qi, C. R.; Jiang, H. F.; Wang, Z. Y.; Zou, B.; Yang, S. R., *Synlett* **2007**, (2), 255.
110. Yuan, G.-Q.; Shan, Y.-J.; Jiang, H.-F.; Qi, C.-R., *Chin. J. Chem.* **2008**, *26* (5), 947.
111. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; De Souza, R. F., *Org. Synth.* **2003**, *79*, 236.
112. Corma, A.; Moliner, M.; Cantin, A.; Diaz-Cabanas, M. J.; Jorda, J. L.; Zhang, D.; Sun, J.; Jansson, K.; Hovmoeller, S.; Zou, X., *Chem. Mater.* **2008**, *20* (9), 3218.
113. Aguado, J.; Serrano, D. P.; Rodriguez, J. M., *Microporous and Mesoporous Mater.* **2008**, *115* (3), 504.
114. Ding, L.; Zheng, Y., *Mater. Res. Bull.* **2007**, *42* (3), 584.