

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ARYANE AZEVEDO MARCINIAK

CONVERSÃO DE CO2 EM DIMETILCARBONATO NA PRESENÇA DO CATALISADOR ÓXIDO DE DIBUTILESTANHO (IV) (Bu2SnO) E SUPRESSORES DE ÁGUA

RIO DE JANEIRO

2015

ARYANE AZEVEDO MARCINIAK

CONVERSÃO DE CO₂ EM DIMETILCARBONATO NA PRESENÇA DO CATALISADOR ÓXIDO DE DIBUTILESTANHO (IV) (Bu₂SnO) E SUPRESSORES DE ÁGUA

Orientador:

Claudio José de Araújo Mota

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Rio de Janeiro

2015

M319c

Marciniak, Aryane Azevedo.

Conversão de CO_2 em dimetilcarbonato na presença do catalisador óxido de dibutilestanho (IV) (Bu₂SnO) e supressores de água / Aryane Azevedo Marciniak. - - Rio de Janeiro, 2015.

93 f.

Orientador: Claudio José de Araújo Mota.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2015.

 Dimetilcarbonato. 2. Dióxido de carbono. 3. Supressores de água.
 Carbonatação. 5.Óxido de dibutilestanho (IV) – Dissertação. I. Mota, Claudio José de Araújo, orient. II. Título.

ARYANE AZEVEDO MARCINIAK

CONVERSÃO DE CO₂ EM DIMETILCARBONATO NA PRESENÇA DO CATALISADOR ÓXIDO DE DIBUTILESTANHO (IV) (Bu₂SnO) E SUPRESSORES DE ÁGUA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data de Aprovação: 26 / 02 / 2015

Banca Examinadora:

Claudio José de Araújo Mota, D. Sc., EQ/UFRJ

Ana Maria Rocco, D. Sc, EQ/UFRJ

Elzebeth & Lechts

Elizabeth Roditi Lachter, D. Sc., IQ/UFRJ

Maria Regina Bastos Loureiro, D. Sc, IQ/UFRJ

Rio de Janeiro

Resumo da Dissertação apresentada à EQ/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

CONVERSÃO DE CO2 EM DIMETILCARBONATO NA PRESENÇA DO CATALISADOR ÓXIDO DE DIBUTILESTANHO (IV) (Bu2SnO) E SUPRESSORES DE ÁGUA

Aryane Azevedo Marciniak

Fevereiro/2015

Orientador: Claudio José de Araújo Mota Programa: Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

RESUMO

Foi proposto o uso inédito dos ésteres formiato de metila (FM), trifluoroacetato de metila (TFM) e tricloroacetato de metila (TCLM) como sequestrantes de água na síntese direta de dimetilcarbonato (DMC) a partir da reação de CO₂ com metanol na presença do catalisador óxido de dibutilestanho (IV) (Bu₂SnO). Por meio da reação de hidrólise ácida foi investigado o comportamento dos supressores químicos e do DMC em água. Na temperatura de 100 °C sugere-se que o TCLM apresente maior conversão em relação ao DMC e aos demais supressores. No estudo de conversão de CO₂, as reações foram realizadas em reator batelada Parr®, variando a pressão inicial de CO₂, tempo, temperatura e proporção de supressor em relação ao metanol. O volume de metanol e a massa de catalisador foram fixados e o produto analisado em cromatógrafo a gás. Os resultados foram satisfatórios, em que foi observado um rendimento de DMC de 21,5 TON utilizando uma proporção de 100 % do supressor TCLM. As condições otimizadas foram 700 psi de CO₂, 170 °C, 360 min, 100 mg de catalisador e 73 mmol de metanol. Os demais supressores, mesmo apresentando rendimento menor, alcançaram bons resultados, chegando a 4,28 TON para TFM e 1,75 TON para FM, indicando que o TCLM é o supressor químico mais promissor.

Palavras-chave: Conversão, CO₂, dimetilcarbonato, óxido de dibutilestanho, supressor químico

Abstract of Dissertation presented to EQ/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CONVERSION OF CO₂ INTO DIMETHYL CARBONATE IN THE PRESENCE OF THE DIBUTYL TIN (IV) OXIDE (Bu₂SnO) CATALYST AND WATER SUPPRESSANTS

Aryane Azevedo Marciniak

February/2015

Advisor: Claudio José de Araújo Mota Program: Technology of Chemical and Biochemical Processes

ABSTRACT

This study proposed a new use of esters, such as methyl formate (FM), methyl trifluoroacetate (TFM) and methyl trichloroacetate (TCLM), as water suppressants in the synthesis of dimethyl carbonate (DMC) from the direct reaction of CO_2 with methanol using a dibutyl tin (IV) oxide (Bu₂SnO) catalyst. The behaviour of DMC and the chemical suppressants in water was investigated using acid hydrolysis. At 100 °C suggested that TCLM gave the best results, followed by DMC and the others suppressors. CO_2 conversions were studied under batch conditions in a Parr® reactor by varying the initial pressure of CO_2 , time, temperature and the ratio of the suppressor compared to methanol. The volume of methanol and catalyst mass were determined and the product was analyzed by gas chromatography. The highest DMC yield was found using TCLM at a ratio of 100 % suppressor, giving a TON of 21.5. The optimum conditions were found to be a CO_2 pressure of 700 psi, 170 °C, 360 min, 100 mg catalyst and 73 mmol of methanol. The other suppressors showed lower performance, but positive results with 4.28 TON for TFM and 1.75 TON for FM, indicating that TCLM is the most promising chemical suppressor.

Key words: CO₂ conversion, dimethyl carbonate, dibutyl tin oxide, water suppressants

Dedico este trabalho a Deus, meu guia, socorro presente na hora da angústia, concedendo a mim sua graça para a finalização de mais uma tarefa. Também dedico a todos que estiveram ao meu lado durante essa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS por ter me dado forças, me protegendo nessa caminhada e me abençoando.

Aos meus pais Maria Fátima Azevedo e Antônio Adelso Marciniak pelo apoio no momento em que decidi deixar minha terra natal e ir atrás dos meus objetivos, mesmo com medo de me deixarem ir para uma cidade com costumes e cultura diferente.

À minha família em geral, pelas palavras de incentivo, conselhos e orações.

Ao professor Claudio José de Araújo Mota pela oportunidade de trabalhar neste projeto, pela sua orientação, incentivo e discussões para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos do LARHCO: Ana Lúcia, Ana Luisa, Allan, Alex, Jair, Bianca, Cristiano, Leonardo, Faustino, Vinicius e Jhon, pela paciência em me ajudar nos equipamentos, pelas discussões, apoio, festas e ótimo convívio. Em tão pouco tempo tornaram-se uma família para mim!

As minhas amigas Evelyn e Conny pelo apoio, amizade, conversas e pelos cafés da manhã deliciosos.

À Maria do Carmo, pessoa especial que me recepcionou tão bem no Rio de Janeiro, fazendo eu me sentir em casa e tornando-se uma mãezona para mim. Tantas risadas, cantorias e festas alegraram meus dias! Serei sempre sua Mariel e te perdoo por não conseguir pronunciar meu nome corretamente rsrs.

Ao meu querido Adam Gomes, que durante esses dois anos de mestrado, mostrou o verdadeiro significado da palavra "companheirismo", pelos bons momentos juntos e apoio aos meus estudos.

Ao Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro pela oportunidade de realizar o tão sonhado mestrado.

À banca examinadora por ter aceito o meu convite.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa concedida durante o projeto.

"Se Deus disse que eu posso, então eu posso! Irei e não

temerei mal algum.."

Filipenses 4:13

SUMÁRIO

Lista de ilustrações	xii
Lista de tabelas	xvi
Lista de abreviaturas e símbolos	xvii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	19
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	24
2.1 OBJETIVO GERAL	24
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1 DIÓXIDO DE CARBONO	25
3.1.1 Dimetilcarbonato (DMC)	31
3.1.1.1 Rotas Tecnológicas para a síntese de DMC	34
3.1.1.1.1 Fosgenação de metanol	34
3.1.1.1.2 Carbonilação oxidativa de metanol	34
3.1.1.1.3 Transesterificação de carbonatos cíclicos	35
3.1.1.1.4 Reação direta de metanol e CO ₂	36
3.2 CATALISADORES	37
3.2.1 Catalisadores heterogêneos	38
3.2.2 Catalisadores homogêneos	39
3.2.2.1 Catalisadores a base de estanho na	39
conversão direta de CO ₂ em DMC	
3.2.2.1.1 Catalisador óxido de dibutilestanho (IV)	41
(Bu ₂ SnO) (DBTO)	
3.3 TERMODINÂMICA REACIONAL DO CO2	45
3.4 SUPRESSORES QUÍMICOS	46
3.4.1 Supressores químicos em estudo	49
CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1 MATERIAIS	51

4.2 MÉTODOS	52
4.2.1 Análise por Cromatografia Gasosa (GC)	52
4.2.2 Hidrólise de éster	53
4.2.2 (a) Formiato de metila	53
4.2.2 (b) Trifluoroacetato de metila	54
4.2.2 (c) Tricloroacetato de metila	54
4.2.3 Hidrólise do DMC	56
4.3 CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA QUANTIFICAÇÃO DE DMC NA	58
REAÇÃO DE CONVERSÃO DE CO2	
4.4 REAÇÕES DE CONVERSÃO DE CO2 COM SUPRESSORES	59
QUÍMICOS	
4.4.1 (a) Formiato de metila	60
4.4.1 (b) Trifluoroacetato de metila	61
4.4.1 (c) Tricloroacetato de metila	63
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1 HIDRÓLISE	64
5.1.1 Hidrólise de éster	64
5.1.1 (a) Formiato de metila	64
5.1.1 (b) Trifluoroacetato de metila	65
5.1.1 (c) Tricloroacetato de metila	66
5.1.2 Hidrólise do DMC	67
5.2 REAÇÕES DE CONVERSÃO DE CO ₂ COM	71
SUPRESSORES QUÍMICOS	
5.2.1 (a) Formiato de metila	71
5.2.1 (b) Trifluoroacetato de metila	74
5.2.1 (c) Tricloroacetato de metila	78
5.3 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS COM	83
DADOS DA LITERATURA	
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO	86
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

Figura 1. Gráfico das emissões de CO ₂ eq. para os setores de fontes de emissão em 2005. Fonte: Adaptado do II INVENTÁRIO BRASILEIRO DO MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO, 2013	19
Figura 2. Gráfico das emissões de CO ₂ eq. para os setores de fontes de emissão em 2010. Fonte: Adaptado do II INVENTÁRIO BRASILEIRO DO MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO, 2013	19
Figura 3. Carbonatos orgânicos usados como solventes: (1) dimetilcarbonato (DMC), (2) dietilcarbonato (DEC), (3) carbonato de etileno, (4) carbonato de propileno, (5) carbonato de butileno e (6) carbonato de glicerol. Fonte: SCHÄFFNER <i>et al.</i> , 2010	21
Figura 4. Estrutura geométrica da molécula de dióxido de carbono	23
Figura 5. Diagrama de fases do dióxido de carbono (Skunk Pharm Research LLC, 2014)	25
Figura 6. Síntese de DMC pela reação de álcoois com fosgênio	26
Figura 7. Rotas tecnológicas dos processos de captura de CO ₂ (Adaptado de MAROTO-VALER, 2010)	27
Figura 8. Estrutura molecular da Monoetanolamina (amina primária)	28
Figura 9. Fluxograma simplificado da remoção de gases ácidos com aminas aquosas (Sheilan, M.H., Spooner, B.H., Hoorn, E.; AmineTreating and Sour Water Stripping. 3th. Ed, 2007)	29
Figura 10. Reações de síntese orgânica para transformação de CO ₂ . Fonte: ARESTA, 2010	30
Figura 11. Número de trabalhos científicos publicados mundialmente (<i>Scopus</i> e <i>Science Direct</i>) sobre o assunto "dimetilcarbonato" entre os anos de 2005-2015. Palavra-chave: dimethyl carbonate	31
Figura 12. Etapas de produção de policarbonatos a partir de CO ₂ da empresa <i>Asahi</i> . Fonte: OMAE, 2006	33
Figura 13. Síntese de DMC via fosgenação de metanol. Fonte: DELLEDONNE <i>et al.</i> , 2001	34
Figura 14. Síntese de DMC via carbonilação oxidativa de metanol. Fonte: DELLEDONNE <i>et al.</i> , 2001	35
Figura 15. Esquema para a síntese de DMC (3) a partir de epóxidos (1) seguida da transesterificação do carbonato cíclico (2). Fonte: BHANAGE <i>et al.,</i> 2001	36

Figura 16. Síntese de DMC por meio da reação direta de CO₂ e metanol..... 36 Figura 17. Proposta mecanística para o catalisador dimetóxido dibutilestanho (IV) (Bu₂Sn(OMe)₂). Fonte: SAKAKURA *et al.*, 2000..... 40 Figura 18. Síntese do DMC com dimetilcetal. Fonte: SAKAKURA et al., 2007..... 41 Figura 19. (1) Espectros de absorção na região do infravermelho médio para o catalisador DBTO antes (a) e após (b (1° ciclo), c (2° ciclo), d (3° ciclo), e (4° ciclo), f (5° ciclo) os ciclos catalíticos. (2) Tabela com valores das bandas (cm⁻ ¹) para alcóxidos de estanho (BRADLEY, 2001; NAKAMOTO, 1997; SILVERSTEIN, 2005 apud FERREIRA, 2013, p. 119). Condições reacionais: 170 °C, 700 psi de CO₂, 20 mL de MeOH e 500 mg de DBTO. Fonte: 42 FERREIRA, 2013..... Figura 20. Aproximação da região entre 600 e 200 cm⁻¹ do espectro de absorção na região do infravermelho médio e distante do catalisador DBTO da Figura 19. Fonte: FERREIRA, 2013..... 42 Figura 21. Gráfico da conversão obtida após cinco ciclos catalíticos para o catalisador DBTO. Fonte: FERREIRA, 2013..... 43 Figura 22. Microscopia Eletrônica de Varredura do catalisador DBTO antes dos testes catalíticos. Fonte: FERREIRA, 2013...... 44 Figura 23. Microscopia Eletrônica de Varredura do catalisador DBTO após 3 (a) e 6 (b) horas reacionais. Condições reacionais: 170 °C, 700 psi de CO₂, 20 mL de MeOH e 500 mg de DBTO. Fonte: FERREIRA, 2013...... 44 Figura 24. Limitação termodinâmica da síntese direta de DMC a partir de CO₂ e metanol. Fonte: ETA et al., 2010..... 45 Figura 25. Esquema de reação de conversão de CO₂ na presença de óxido de butileno como supressor de água. Fonte: ETA et al., 2011..... 46 Figura 26. Reação de hidrólise do formiato de metila..... 49 Figura 27. Reação de hidrólise do trifluoroacetato de metila..... 50 Figura 28. Reação de hidrólise do tricloroacetato de metila..... 50 Figura 29. Cromatógrafo a gás AGILENT, modelo 6850, com coluna capilar HP-PONA composta por metil siloxano (50 m x 200 µm x 0,50 µm de filme), detector de ionização de chama (FID) e H₂ como gás de arraste..... 52 Figura 30. Rota de procedimento do estudo da hidrólise do supressor formiato de metila..... 53

Figura 31. Rota de procedimento do estudo da hidrólise do supressor trifluoroacetato de metila	54
Figura 32. Rota de procedimento do estudo da hidrólise do supressor tricloroacetato de metila	55
Figura 33. Produto da reação de hidrólise do tricloroacetato de metila	55
Figura 34. Rota de procedimento do estudo da hidrólise do DMC	56
Figura 35. Curva de calibração para a quantificação de DMC da reação de hidrólise	57
Figura 36. Curva de calibração para a quantificação de DMC na reação de conversão de CO ₂	59
Figura 37. Reator batelada PARR® de 100 mL com agitação mecânica	60
Figura 38. Reator batelada PARR® de 100 mL com agitação magnética	62
Figura 39. Revestimento de Teflon®	63
Figura 40. Análise qualitativa no GC-6850 do produto da hidrólise do supressor formiato de metila	65
Figura 41. Análise qualitativa no GC-6850 do produto de hidrólise do supressor trifluoroacetato de metila	66
Figura 42. Análise qualitativa no GC-6850 do produto de hidrólise do supressor tricloroacetato de metila	67
Figura 43. Análise qualitativa no GC-6850 do produto de hidrólise do DMC	68
Figura 44. Mecanismo de reação de hidrólise do tricloroacetato de metila catalisada em meio ácido	70
Figura 45. Gráfico do rendimento de DMC em relação ao metanol obtido para diferentes proporções de formiato de metila e tempos reacionais. Condições reacionais: MeOH (493 mmol), DBTO (500 mg), 170 °C e P_{CO_2} (700 psi)	71
Figura 46. Gráfico do rendimento de DMC em relação ao metanol obtido para diferentes proporções de formiato de metila e condições reacionais	72
Figura 47. Gráfico do rendimento de DMC em TON (calculado pela razão de mols de DMC obtido pelo número de mols de catalisador utilizado) obtido para diferentes proporções de formiato de metila e condições reacionais.	73
Figura 48. Esquema reacional para a síntese de DMC a partir de metanol e de CO ₂ na presença do supressor químico formiato de metila e do catalisador DBTO.	74

Figura 49. Gráfico do rendimento de DMC em relação ao metanol obtido para diferentes proporções de trifluoroacetato de metila e tempos reacionais. Condições reacionais: MeOH (73 mmol), DBTO (100 mg), 170 °C e P_{CO}, (700 75 psi)..... Figura 50. Gráfico do rendimento de DMC em TON (calculado pela razão de mols de DMC obtido pelo número de mols de catalisador utilizado) obtido para proporcões de trifluoroacetato de diferentes metila е tempos reacionais..... 76 Figura 51. Esquema reacional para a síntese de DMC a partir de metanol e de CO₂ na presença do supressor químico trifluoroacetato de metila e do catalisador DBTO..... 77 Figura 52. Esquema reacional para a síntese de DMC a partir de metanol e de CO₂ na presença do supressor químico tricloroacetato de metila e do catalisador DBTO..... 78 Figura 53. Degradação do aço presente no reator Parr® após o ataque do ácido tricloroacético..... 79 Figura 54. Reação de neutralização do ácido tricloroacético com carbonato de sódio em excesso..... 79 Figura 55. Gráfico do rendimento de DMC em relação ao metanol obtido para diferentes proporções de tricloroacetato de metila. Condições reacionais: MeOH (73 mmol), DBTO (100 mg), 170 °C, 360 min e P_{CO2} (700 psi)..... 80 Figura 56. Gráfico do rendimento de DMC em TON (calculado pela razão de mols de DMC obtido pelo número de mols de catalisador utilizado) obtido para diferentes proporções de tricloroacetato de metila no tempo reacional de 360 min..... 81 Figura 57. Gráfico de comparação dos melhores resultados obtidos de rendimento de DMC em relação ao metanol, para diferentes proporções dos supressores TFM e TCLM. Condições reacionais: MeOH (73 mmol), 170 °C, 360 min e *P_{CO₂}* (700 psi)..... 82 Figura 58. Esquema do efeito catalítico por coordenação do Sn com o oxigênio carbonílico..... 83

Tabela 1. Produção e localização de indústrias químicas que produzem DMC	32
Tabela 2. Trabalhos que utilizam supressores de água na reação de conversãode CO2 a DMC em diferentes condições reacionais e com diferentes	
catalisadores	48
Tabela 3. Reagentes utilizados na elaboração desta dissertação	51
Tabela 4. Dados de densidade e solubilidade em água dos produtos presentena reação de hidrólise do tricloroacetato de metila	56
Tabela 5. Dados para a construção da curva de calibração para a quantificaçãode DMC na reação de hidrólise do DMC	57
Tabela 6. Valores para a construção da curva de calibração para a quantificação de DMC presente na fase líquida resultante da reação de conversão de CO ₂ .	58
Tabela 7. Parâmetros para a reação de conversão de CO2 com o uso dosupressor formiato de metila	61
Tabela 8. Parâmetros para a reação de conversão de CO2 com o uso dosupressor trifluoroacetato de metila	62
Tabela 9. Parâmetros para a reação de conversão de CO2 com o uso dosupressor tricloroacetato de metila	63
Tabela 10.Valores de conversão das reações de hidrólise do DMC e dossupressores químicos (formiato de metila, trifluoroacetato de metila e	
tricloroacetato de metila)	68
reação de conversão de CO_2 a DMC com os resultados obtidos neste trabalho	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- CCS Carbon dioxide capture and storage
- CH₄ Metano
- CO Monóxido de carbono
- CO₂ Dióxido de carbono
- **DBTO** Óxido de dibutilestanho (IV) (Bu₂SnO)
- DCC Diciclohexilcarbodiimida
- **DEC** Dietilcarbonato
- DMC-Dimetilcarbonato
- E_a Energia de ativação
- EO Óxido de etileno
- FID Detector de ionização de chama
- FM -Formiato de metila
- GC Cromatógrafo a gás
- GEE Gases de Efeito Estufa
- GJ GigaJoule
- h Hora
- H₂- Hidrogênio
- HFCs -Hidrofluorocarbonatos
- μ Micro
- MEA- Monoetanolamina
- MeOH Metanol

- MEV Microscopia eletrônica de varredura
- MgSO₄- Sulfato de magnésio
- Mt Megatonelada
- N₂ Nitrogênio
- P_c Pressão crítica
- PC- Policarbonato
- PcO2- Pressão inicial de CO2
- PO Óxido de propileno
- P_{máx} Pressão máxima
- ppm Partes por milhão
- **RPM** Rotações por minuto
- SF₆ -Hexafluoreto de enxofre
- SO2 Dióxido de enxofre
- SO₃ Trióxido de enxofre
- Sn Estanho
- T_c Temperatura crítica
- TCLM Tricloroacetato de metila
- TFM Trifluoroacetato de metila
- T_{máx} Temperatura máxima
- TMP Fosfato de trimetil
- TON Turn Over Number; Frequência de rotação da reação
- t_{R} Tempo de retenção
- € Euro

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

O tema aquecimento global tem sido alvo de muitas discussões e estudos devido às consequências causadas pelo excesso de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera. Um dos principais vilões do efeito estufa é o dióxido de carbono (CO₂). Suas emissões em excesso provocam mudanças climáticas, tais como o derretimento das calotas polares, que pode elevar significativamente o nível do mar; a mudança de índices pluviométricos nas regiões tropicais e subtropicais, que pode afetar a produção agrícola devido a longos períodos de seca e, aumento da superfície dos oceanos e da temperatura do ar, causando desequilíbrio na fauna e flora (ARESTA, 2003).

Segundo Henriques Junior (2010), nos últimos 150 anos, houve um aumento global de temperatura de 0,76 °C, que foi bastante acelerado a partir da década de 1950. Esse aumento na temperatura traz sérios distúrbios e riscos ambientais ao planeta, alterando o regime de chuvas e intensificando fenômenos climáticos.

É evidente e cientificamente comprovado que as atividades humanas são as maiores responsáveis pela emissão e aumento da concentração de gases poluentes no ar atmosférico, com valores na faixa de 32 bilhões de toneladas de CO₂ por ano (BARBOSA, 2010). O relatório do Painel Intergovernamental de Mudança Climática das Nações Unidas, divulgado em 2013 em Estocolmo, na Suécia, mostra que a concentração de CO₂ na atmosfera, atualmente, é 40 % maior do que antes da Revolução Industrial. Isso se deve a queima de combustíveis fósseis, principalmente óleo combustível, carvão e gás natural (SCHMIDT, 2014).

A China ocupa o topo da lista dos países que mais emitem CO₂, com 24 % do total das emissões mundiais, seguida pelos Estados Unidos (18 %) e Índia (5 %). De acordo com Sankaranarayanan e Srinivasan (2012), as fontes de emissão de CO₂ são classificadas em três diferentes categorias: estacionárias (emissões industriais),

fontes móveis (emissão automotiva proveniente da queima de recursos fósseis) e naturais (vulcões).

El Fadel *et al.* (2013) mostrou que, segundo estatísticas mundiais, no período de 2004 a 2008, enquanto a população mundial aumentou 5 %, a produção de energia bruta anual e as emissões de CO₂ aumentaram 10 %, atingindo 12 bilhões de toneladas equivalentes de petróleo do suprimento de energia mundial primária total e 29,4 bilhões de toneladas de emissões de CO₂ em 2008. A concentração de CO₂ no ambiente atingiu o valor de 400 ppm em 2013 e este valor continua aumentando (GARCIA, 2015).

Segundo o II Inventário Brasileiro do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (2013), as principais fontes de CO₂ e demais gases, como o CH₄, estão relacionadas com os setores de Energia, Processos Industriais, Agropecuária, Mudança de Uso da Terra e Florestas, e Tratamento de Resíduos.

No setor de Energia, as emissões de CO_2 são provenientes do processo de queima de combustíveis derivados do petróleo, carvão mineral e gás. Já as emissões do setor de Processos Industriais são devidas aos subsetores dos processos de redução nas usinas siderúrgicas, bem como da produção e consumo de Hidrofluorocarbonatos (HFCs) e Hexafluoreto de enxofre (SF₆). Na Agropecuária, com o aumento da expansão do rebanho bovino, do uso de fertilizantes e da queima de resíduos agrícolas, as emissões de gases de efeito estufa, entre eles o CO_2 , tiveram um aumento equivalente a 5,2 % do volume entre os anos de 2005 e 2010 (TEIXEIRA, 2013).

Quanto ao setor de Mudança de Uso da Terra e Florestas, apesar das emissões terem sofrido uma queda devido ao resultado do controle do desmatamento, de acordo com o II Inventário Brasileiro do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (2013), as aplicações de calcário em solos agrícolas e queima de biomassa nos solos colaboram no agravamento do efeito estufa. Por último, mas não menos importante, o setor de Tratamentos de Resíduos, que é responsável pelas emissões de GEE por meio da disposição de resíduos sólidos, tratamento de esgotos (industrial, comercial e doméstico) e pela incineração de resíduos.

Os valores de CO₂ equivalentes (eq.) segundo cada setor citado, encontramse nos gráficos das Figuras 1 e 2, para os anos de 2005 e 2010, respectivamente.



Figura 1. Gráfico das emissões de CO₂ eq. para os setores de fontes de emissão em 2005. Fonte: Adaptado do II INVENTÁRIO BRASILEIRO DO MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO, 2013.



Figura 2. Gráfico das emissões de CO₂ eq. para os setores de fontes de emissão em 2010. Fonte: Adaptado do II INVENTÁRIO BRASILEIRO DO MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO, 2013. Analisando os gráficos das Figuras 1 e 2, nota-se que ocorreu uma diminuição de emissão de CO₂ no setor do Uso da Terra e Florestas, em aproximadamente 35 %. Isso pode ser decorrente da diminuição de queimadas, pois no ano de 2005 era muito comum esta prática para o preparo da terra para o plantio, além do uso de calcário. Já nos demais setores ocorreu um aumento da emissão, isso devido ao uso de combustíveis fósseis como energia e dejetos de animais na agropecuária.

Dentro desse contexto, vários estudos e pesquisas baseados em minimizar a emissão de CO₂ estão sendo desenvolvidos, tais como a captura/armazenamento de CO₂ (*CCS - carbon dioxide capture and storage*) e conversão desse em produto de maior valor agregado, ou seja, usá-lo como matéria-prima na formação de produtos químicos industriais.

A captura pode ser realizada pela retirada do CO_2 antes da queima do combustível (pré-combustão) ou após a queima (pós-combustão). Para obter CO_2 mais puro é necessário substituir o comburente ar por O_2 , sendo esse processo chamado de oxi-combustão, no qual CO_2 e H₂O são obtidos como produtos finais (BLOMEN *et al.*, 2009).

Após a captura, o CO₂ é comprimido e pode ser transportado por gasodutos para ser armazenado numa formação rochosa subterrânea ou, por navios, quando o local de armazenamento consistir em reservatórios de água subterrânea com alta salinidade (a profundidade deve ser superior a 800 m) (IPCC, 2006).

Existem duas rotas diferentes de conversão de CO_2 em produtos químicos de valor agregado. Uma é a conversão redutora de CO_2 em compostos tais como o ácido fórmico (HCOOH) e metanol (CH₃OH), no entanto, requer uma grande quantidade de energia e agentes redutores potentes tais como H₂. A outra é a conversão não-redutora em carbonatos orgânicos, que são atrativos químicos na síntese orgânica e na indústria (TAMURA *et al.*, 2014).

Os carbonatos orgânicos representam uma classe de solventes de grande interesse industrial e farmacêutico, pois além de substituírem solventes de alta inflamabilidade e toxicidade, são estáveis em condições ambiente (SCHÄFFNER *et al.,* 2010). Na Figura 3 estão listados alguns representantes de carbonatos orgânicos usados como solventes.



Figura 3. Carbonatos orgânicos usados como solventes: (1) dimetilcarbonato (DMC), (2) dietilcarbonato (DEC), (3) carbonato de etileno, (4) carbonato de propileno, (5) carbonato de butileno e (6) carbonato de glicerol. Fonte: SCHÄFFNER *et al.*, 2010.

Dentre os carbonatos citados, o dimetilcarbonato (DMC) é atraente devido sua utilização como agente de metilação, aditivo de combustível e matéria-prima para plásticos de engenharia, como na síntese de policarbonatos. No entanto, a síntese tradicional de DMC envolve o uso do fosgênio (COCl₂), cujo gás é extremamente tóxico, sendo necessário estudos com novas rotas de síntese em que haja substituição do fosgênio por um reagente mais "verde".

A síntese direta de DMC a partir de metanol e CO₂ tem sido alvo de vários estudos nos últimos anos. No entanto, a reação direta possui algumas desvantagens, como equilíbrio desfavorável (regido pela alta estabilidade termodinâmica do CO₂) e formação de água, o que acarreta uma diminuição no rendimento do produto e na hidrólise (quebra) do carbonato formado, sendo necessária a adição de um supressor para retirar a água co-produzida.

Com isso, este trabalho foi desenvolvido visando o reaproveitamento do CO₂, agravador do aquecimento global, para a síntese direta do DMC, empregando supressores químicos de água no meio reacional.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Propor o uso inédito dos ésteres formiato de metila (FM), trifluoroacetato de metila (TFM) e tricloroacetato de metila (TCLM) como sequestrantes de água na síntese direta de dimetilcarbonato (DMC) a partir da reação de CO₂ com metanol na presença do catalisador óxido de dibutilestanho (IV) (Bu₂SnO).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar o comportamento dos supressores químicos formiato de metila, trifluoroacetato de metila e tricloroacetato de metila e do DMC em água por meio da reação de hidrólise ácida.
- Aplicar diferentes proporções de supressores químicos na reação de conversão direta de CO₂ em DMC na presença do catalisador óxido de dibutilestanho (IV) (Bu₂SnO).

Capítulo 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

O dióxido de carbono é uma molécula de geometria linear e de caráter apolar (Fig. 4), apresentando atrações intermoleculares muito fracas. Em condições normais de temperatura e pressão (0 °C e 1 atm), encontra-se na forma de gás incolor, não tóxico em baixas concentrações e quimicamente inerte.



Figura 4. Estrutura geométrica da molécula de dióxido de carbono.

Em seu estado supercrítico, o CO₂ apresenta uma maior densidade e viscosidade, podendo agir como solvente para líquidos e sólidos. Esse estado ocorre quando o material se encontra em condições superiores ao seu ponto crítico, que neste caso é a temperatura (Tc) de 31 °C e pressão (Pc) de 72,8 atm, cerca de 73,8 bar, como é exemplificado no diagrama de fases do dióxido de carbono apresentado na Figura 5.



Figura 5. Diagrama de fases do dióxido de carbono. Fonte: Skunk Pharm Research LLC, 2014.

De acordo com Sakakura *et al.* (2007), o CO₂ é atraente como matéria-prima para a produção de dimetilcarbonato (DMC) pelo fato desse ser um reagente abundante, atóxico, viável economicamente e ser substituto do fosgênio (COCl₂), que é um gás extremamente tóxico e gera como subproduto o ácido clorídrico, que é altamente corrosivo (Figura 6).



Figura 6. Síntese de DMC pela reação de álcoois com fosgênio.

Antes do processo de síntese, o CO₂ é capturado e armazenado. Sua captura pode ser feita de várias maneiras, proveniente de diversas rotas tecnológicas, tais como: pré-combustão (CO₂ é capturado antes da combustão), pós-combustão (CO₂ é capturado antes da combustão), pós-combustão (CO₂ é capturado depois da combustão) e oxi-combustão (combustão com oxigênio ao invés de ar).

A pré-combustão é um processo de captura que consiste em separar o CO_2 antes da queima do combustível. O processo envolve a gaseificação ou reforma do combustível para a produção de gás de síntese (CO e H₂), e em seguida o CO é convertido em CO₂ por meio da reação com água, chamado de processo de deslocamento (*shift*).

No processo de pós-combustão o CO_2 é capturado do gás de combustão derivado de combustíveis fósseis, tais como gás natural, carvão ou petróleo. O gás de combustão consiste numa mistura de N₂, CO₂, H₂O e O₂ (BLOMEN *et al.*, 2009). Esse processo possui desvantagens quando comparado à pré-combustão, pois o CO_2 presente está em menor concentração e em baixa pressão, resultando num grande volume de gás a ser tratado.

A oxi-combustão é semelhante ao processo de captura da pós-combustão. No entanto, neste caso, o combustível é queimado com oxigênio puro (O_2) ao invés de ar. De acordo com Blomen *et al.* (2009), a reação do combustível com O_2 produz um gás de alta temperatura, sendo este uma mistura que contêm CO_2 , H_2O , componentes oxidados, como por exemplo, SO_2/SO_3 e, possivelmente, N_2 e ar, se houver impurezas no oxigênio ou vazamentos. A vantagem em se utilizar O_2 ao

invés de ar está na redução de até 70 % nas emissões de NO_x, isso devido a reciclagem dos gases de combustão, menor disponibilidade de nitrogênio e a combustão ser mais completa.

Exemplificando os processos citados acima, o fluxograma com as rotas tecnológicas de captura de CO_2 é mostrado na Figura 7.



Figura 7. Rotas tecnológicas dos processos de captura de CO₂. Fonte: Adaptado de MAROTO-VALER (2010).

Um dos procedimentos mais utilizados para a captura é a absorção química com o uso de solventes aminados, sendo a monoetalonamina (MEA) a mais utilizada (Fig. 8), por apresentar menor custo.



Figura 8. Estrutura molecular da Monoetanolamina (amina primária).

O processo com etanolaminas, de modo geral, remove gases ácidos, como o CO₂, de correntes gasosas e líquidas de hidrocarbonetos leves. O contato gássolvente se dá em uma torre chamada absorvedora, de pratos ou recheios, que é percorrida pelo gás e pela solução de amina, em fluxo contracorrente. O gás tratado deixa a absorvedora pelo topo, enquanto a solução de etanolamina deixa a torre pelo fundo, rica nos gases ácidos absorvidos. A solução então é encaminhada para uma segunda torre, chamada regeneradora, onde o aumento de temperatura e a redução de pressão levam à liberação dos gases ácidos previamente absorvidos, num processo chamado de esgotamento, que constitui a etapa de regeneração do solvente.

A solução regenerada, pobre em gases ácidos absorvidos, deixa o fundo da torre regeneradora e é reencaminhada ao topo da torre absorvedora, fechando assim o circuito do solvente. Os gases ácidos liberados na regeneradora deixam a torre pelo topo (BARBOSA, 2010). A Figura 9 exemplifica o processo descrito.



Figura 9. Fluxograma simplificado da remoção de gases ácidos com aminas aquosas. Fonte: SHEILAN *et al.* (2007) apud BARBOSA (2010).

Muitas pesquisas foram conduzidas utilizando reações com CO₂ como matéria-prima, como apresentado na Figura 10. As rotas A e B referem-se à produção de carboxilados, carbonatos por meio da incorporação do CO₂ e as rotas C e D são relativas a processos de redução do CO₂ a moléculas como monóxido de carbono, metanol e hidrocarbonetos requerendo grande quantidade de energia.



Figura 10. Reações de síntese orgânica para transformação de CO₂. Fonte: ARESTA, 2010.

A rota de estudo desta dissertação, cuja reação é a conversão direta do CO₂ com metanol em DMC, está grifado em vermelho na figura acima.

3.1.1 Dimetilcarbonato (DMC)

O Dimetilcarbonato, comumente abreviado como DMC, é um líquido inflamável, incolor, com massa molar de 90,08 g/mol, ponto de ebulição a 90 °C e 0,589 mPa.s de viscosidade em temperatura ambiente (25 °C). É um carbonato orgânico que apresenta diversas aplicações industriais que se estendem por várias áreas. Devido à sua excelente resistência química e propriedades ambientais, como baixa toxicidade e biodegradabilidade, atua como um bom solvente para tintas e adesivos substituindo solventes tóxicos, tais como, benzeno, xileno, tolueno, acetona, butanona, acetato de etila e butila (QINGDAO SHINA CHEMICAL CO., 2014). Isso permite concluir que o DMC é um reagente "verde".

Devido a essas propriedades, o DMC tem sido alvo de muitos estudos recentemente, esse fato pode ser claramente evidenciado observando o gráfico da Figura 11, que representa uma busca feita em duas bases de dados científicos (*Scopus* e *Science Direct*) a respeito do assunto "dimetilcarbonato" nos últimos dez anos.



Figura 11. Número de trabalhos científicos publicados mundialmente (*Scopus* e *Science Direct*) sobre o assunto "dimetilcarbonato" entre os anos de 2005-2015. Palavra-chave: dimethyl carbonate.

Nesse gráfico estão contidos trabalhos publicados no mundo, em que a China ocupa a primeira posição em publicações sobre o assunto "dimetilcarbonato", seguida pelos EUA e Japão, respectivamente. Segundo a base de pesquisa *Scopus*, o Brasil encontra-se na 23^a posição com 23 publicações no total.

A explicação para tantas publicações no continente asiático pode estar relacionada com a produção anual de DMC nesse continente, sendo que a maior parte encontra-se especificamente na China. A Tabela 1 apresenta algumas indústrias que produzem DMC, bem como a sua produção e localização. Segundo a QINGDAO SHINA CHEMICAL CO. (2014), atualmente, a preparação do DMC em escala industrial tem sido realizada via carbonilação oxidativa catalítica do metanol com monóxido de carbono e oxigênio, essa rota evita o uso do fosgênio.

Indústrias	Produção	Localização	Referência
Hi-tech spring	80000 Mt/ano	Shandong	www.chinadmc.com
		(China)	
Sinichem	100000 ton/ton por ano	Shandong	www.sinochemqingdao.com
Qingdao		(China)	
Shanghai Yancui	1000 ton/ton por mês	Shangai	www.yancui.com
Import and Export		(China)	
Corporation			
Shandong Jinhao	60 Mt/dia	Shandong	www.cnjinhao.com
international trade		(China)	
Dongying Long	80000 ton/ton por ano	Shandong	www.shandongjinling.cn/
Xing Chemical		(China)	

Tabela 1. Produção e localização de indústrias químicas que produzem DMC.

O DMC pode ser usado como aditivo de combustível, pelo fato de apresentar elevado teor de oxigênio (53 %), aumentando, por exemplo, o índice de octanagem da gasolina (XU *et al.,* 2013). Além disso, estando numa concentração de 3 % m/m no diesel, pode diminuir a tensão superficial deste combustível. Isso tem chamado muita atenção para a área de pesquisa industrial (CAO *et al.,* 2006).

Também é um dos principais componentes de eletrólitos para baterias de íon de lítio (KOHNO *et al.,* 2008; BANSODE e URAKAWA, 2014), agente de metilação, intermediário farmacêutico, monômero para a síntese de plásticos, além de outras

inúmeras rotas sintéticas. A demanda por DMC usado como solvente eletrólito em baterias de lítio recarregáveis deve apresentar um aumento devido a demanda global por veículos híbridos e elétricos (Ube Industries Ltd., 2014).

Outra utilização do DMC ocorre na síntese de policarbonatos (PC), que são plásticos de engenharia amplamente utilizados, e sua produção mundial por ano equivale a 3,3 milhões de toneladas, sendo que só na Europa a produção é de 1,2 milhões de toneladas (THE ESSENTIAL CHEMICAL INDUSTRY, 2014). Há um aumento da quantidade produzida entre 5 e 10 % por ano (SAKAKURA *et al.*, 2007). O preço de venda do PC varia entre 2,6 – 2,8 €/Kg.

A empresa *Asahi Kasei Chemical*, localizada em Taiwan, produz desde 2002, 50.000 toneladas/ano de PC a partir do CO₂, empregando um método mais sustentável devido o não uso de fosgênio (OMAE, 2006). As etapas de produção do PC da *Asahi* estão descritas na Figura 12. O DMC é um dos produtos intermediários e apresenta um elevado rendimento e seletividade.



Figura 12. Etapas de produção de policarbonatos a partir de CO₂ da empresa *Asahi*. Fonte: OMAE, 2006.

De acordo com Omae (2006), este processo contribui na diminuição de 1.730 toneladas de CO₂ para cada 10.000 toneladas de PC produzida. Fazendo uma estimativa, se caso toda a produção mundial de PC utilizasse este processo, aproximadamente 450.000 toneladas de CO₂ por ano deixariam de existir.

No entanto, 80-90 % de policarbonatos são sintetizados, em escala industrial, por meio do processo utilizando o fosgênio para a formação de DMC, que trás graves problemas devido à toxicidade desse gás.

3.1.1.1 Rotas Tecnológicas para a síntese de DMC

A síntese de DMC pode ser realizada via quatro diferentes rotas tecnológicas:
1) Fosgenação de metanol;
2) Carbonilação oxidativa de metanol;
3) Transesterificação de carbonatos cíclicos e 4) Reação direta de metanol e CO₂.

3.1.1.1.1 Fosgenação de metanol

Esta rota foi a mais tradicional e importante até o ano de 1980. Primeiramente a reação é iniciada por meio do contato de fosgênio com MeOH produzindo facilmente o metil-cloro-carbonato como intermediário (Fig. 13 - 1a). Em seguida, ocorre a formação do DMC via uma reação mais lenta (Fig. 13 - 1b), a qual pode ser acelerada usando uma amina terciária ou uma base inorgânica (DELLEDONNE *et al.*, 2001).

$$COCl_2 + CH_3OH \rightarrow ClCOOCH_3 + HCl$$
(1a)
ClCOOCH_3 + CH_3OH \rightarrow (CH_3O)_2CO + HCl (1b)

Figura 13. Síntese de DMC via fosgenação de metanol. Fonte: DELLEDONNE *et al.*, 2001.

3.1.1.1.2 Carbonilação oxidativa de metanol

A rota de carbonilação oxidativa de metanol veio logo em seguida à rota de fosgenação de metanol, a fim de desenvolver uma síntese sem o fosgênio. Em 1970, a Enichem começou a desenvolver uma rota de síntese de DMC que não

utilizasse o fosgênio, resultando num novo processo industrial: carboxilação oxidativa de metanol na presença de cloreto de cobre como catalisador.

Segundo Delledonne *et al.* (2001), a primeira planta industrial com base na nova tecnologia entrou em funcionamento no ano de 1983 e tem sido utilizada até os dias atuais. Como mostra a Figura 14, a síntese é realizada em duas etapas via reação redox: Oxidação do cloreto de cobre (CuCl) para metóxicloridrico cúprico (1), que por sua vez é reduzido por monóxido de carbono a DMC (2).

$$2 \operatorname{CuCl} + 2 \operatorname{CH}_{3}\operatorname{OH} + \frac{1}{2}\operatorname{O}_{2} \longrightarrow 2 \operatorname{Cu}(\operatorname{OCH}_{3})\operatorname{Cl} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}$$
(1)
$$2 \operatorname{Cu}(\operatorname{OCH}_{3})\operatorname{Cl} + \operatorname{CO} \longrightarrow (\operatorname{CH}_{3}\operatorname{O})_{2}\operatorname{CO} + 2\operatorname{CuCl}$$
(2)

Figura 14. Síntese de DMC via carbonilação oxidativa de metanol. Fonte: DELLEDONNE *et al.*, 2001.

3.1.1.1.3 Transesterificação de carbonatos cíclicos

O DMC pode ser sintetizado a partir de epóxidos, tal como óxido de etileno (EO) ou óxido de propileno (PO), por uma reação em duas etapas, em que há formação de carbonatos cíclicos (Figura 15). Na primeira etapa, o epóxido reage com o CO₂ produzindo um carbonato cíclico. Já na segunda etapa, o carbonato é transesterificado com metanol formando DMC e o glicol correspondente.

De acordo com Tamura *et al.* (2014), a transesterificação de carbonatos orgânicos ciclicos com CH₃OH para a síntese de DMC é um processo de síntese industrial amplamente utilizado, como no caso da empresa *Asahi Kasei Chemical* citado anteriormente, em que a produção de PC envolve a a transesterificação do carbonato de etileno.



Figura 15. Esquema para a síntese de DMC (3) a partir de epóxidos (1) seguida da transesterificação do carbonato cíclico (2). Fonte: BHANAGE *et al.*, 2001.

3.1.1.1.4 Reação direta de metanol e CO₂

A síntese de DMC tem sido empregada em escala industrial por meio da reação com metanol, sendo a mais antiga e tradionalmente realizada via fosgenação, ou mais recente, por via da carbonilação oxidativa com CO. A problemática dessas rotas é que, na primeira se utiliza o fosgênio, gás de elevada toxicidade, produzindo o ácido clorídrico como subproduto. Na última, ocorre a desativação do catalisador e também o uso do CO, que é igualmente tóxico (BANSODE e URAKAWA, 2014).

De tal forma, pensando numa reação ambientalmente correta, a síntese direta de DMC a partir de metanol e CO₂ (Figura 16) tem sido alvo de vários estudos nos últimos anos.

$$2CH_{3}OH + CO_{2} \approx H_{3}CO + H_{2}O$$

Figura 16. Síntese de DMC por meio da reação direta de CO₂ e metanol.
No entanto, a reação direta entre metanol e CO₂ possui algumas desvantagens, como a formação de água, o que acarreta uma diminuição no rendimento do produto decorrente da hidrólise (quebra) do carbonato formado e, equilíbrio desfavorável (regido pela alta estabilidade termodinâmica do CO₂).

Para evitar a formação de água e de tal forma, favorecer o deslocamento do equilíbrio para o produto, deve-se realizar a síntese em condições com maiores pressões de CO₂ e utilizar supressores químicos que capturem a água do meio reacional por método seletivo.

3.2 CATALISADORES

A catálise é essencialmente um fenômeno químico, e a capacidade de uma substância atuar como um catalisador depende da sua natureza química. O catalisador tem a função de aumentar a velocidade e diminuir a energia de ativação (E_a) de uma reação química por meio de mecanismo reacional, sem que o mesmo seja consumido.

Para que um catalisador seja considerado bom, ele deve possuir uma grande atividade e estabilidade durante um largo período de tempo. Além disso, a seletividade também é uma característica importante num catalisador. A seletividade é a capacidade de um catalisador em formar uma quantidade considerável do produto desejado segundo um mecanismo de reação específico. Os catalisadores podem possuir natureza ácida, básica ou enzimática (biocatalisador) e são classificados em homogêneos ou heterogêneos.

Ambos os catalisadores, homogêneos e heterogêneos, têm vantagens e desvantagens. Normalmente, os sistemas catalíticos homogêneos apresentam maior atividade catalítica comparada aos heterogêneos (DAI *et al.*, 2009; MA *et al.*, 2009). Porém, os heterogêneos possuem vantagens quanto à facilidade de separação, eliminando os custos dos processos associados à purificação para a remoção do catalisador.

3.2.1 Catalisadores heterogêneos

Ao contrário da catálise homogênea, na catálise heterogênea os catalisadores estão em fase distinta dos reagentes. Usualmente os catalisadores se encontram na fase sólida. De acordo com Dias *et al.* (2012), os reagentes e produtos (líquidos ou gasosos), fazem ligações com a superfície do catalisador por meio de interações covalentes.

Estudos relatam o uso de catalisadores heterogêneos na reação de conversão de CO₂ em DMC. Fan *et al.* (2010) trabalharam com uma série de catalisadores heterogêneos altamente estáveis e ativos para a síntese de DMC proveniente da reação direta de metanol e CO₂. Estes catalisadores foram preparados por meio da imobilização do composto de organo-estanho de (MeO)₂CISi(CH₂)₃SnCl₃ em sílicas mesoporosas, substituindo Cl⁻ ligado a Sn por grupos CH₃O⁻. As propriedades catalíticas destes dependem das propriedades de estrutura, tais como o tamanho do cristal e a superfície das sílicas.

Segundo os autores, um aumento no tempo de reação, temperatura, quantidade de metanol e pressão de CO₂, levou substancialmente ao aumento do rendimento de DMC.

Muitos pesquisadores citam que para a preparação de catalisadores heterogêneos eficazes, é necessário imobilizar catalisadores homogêneos em suportes adequados, como por exemplo, materiais mesoporosos, biopolímeros e peneiras moleculares (LI *et al.*, 2005; DAI *et al.*, 2009). Esse tipo de material é considerado um bom suporte devido a alta estabilidade térmica e química durante o processo reacional, alta área superficial e boa dispersão dos sítios ativos. Uma estrutura mesoporosa permite fácil difusão dos reagentes aos sítios ativos (OLIVEIRA *et al.*, 2006).

3.2.2 Catalisadores homogêneos

Na catálise homogênea, reagentes e catalisador encontram-se na mesma fase, geralmente a líquida. Devido a maior interação entre os componentes, os rendimentos tendem a ser maiores, permitindo um melhor controle nas transformações químicas em condições mais brandas (DIAS *et al.*, 2012).

Aresta *et al.* (2008) estudaram dois tipos de catalisadores homogêneos $(Bu_2Sn(OMe)_2 \in [Nb(OMe_5)_2]$ suportados em uma matriz sólida, como o poliestireno ou silesquioxanes, na síntese direta do DMC a partir de metanol e CO₂.

Os autores revelam que catalisadores a base de Nióbio perde toda a sua atividade, enquanto que o complexo de estanho mantém a sua capacidade de promover a carboxilação de metanol e pode ser facilmente recuperado e reutilizado com uma grande melhoria no sistema homogêneo. Já a atividade catalítica do complexo de Nb é muito dependente das características estruturais e qualquer mudança no que diz respeito à estrutura de monômero Nb(OMe)₅ colapsa a atividade.

3.2.2.1 Catalisadores a base de estanho na conversão direta de CO₂ em DMC

O desempenho catalítico na reação direta de CO₂ e metanol foi estudado a fim de se obter maiores rendimentos de DMC. Os mais utilizados na síntese direta são à base de estanho, tais como os alcóxidos e óxidos.

KIZLINK e PASTUCHA (1995) descobriram que alcóxidos a base de estanho (Sn (IV)) e titânio (Ti (IV)) foram eficazes para a síntese de DMC utilizando acetatos de metais como suporte. As reações foram conduzidas em autoclave e gelo seco como fonte de CO₂.

Melhores rendimentos e seletividade de DMC são encontrados quando o catalisador R₂Sn(OMe)₂ é adicionado juntamente com alguns agentes desidratantes, tais como o dimetil-acetal e orto-éster de trimetila, para consumir a água do meio reacional (TOSHIYASU e SATITO, 1998 apud MA *et al.*, 2009, p. 224).

No ano de 2007, SAKAKURA *et al.*, relataram que o dimetóxido dibutilestanho (IV) (Bu₂Sn(OMe)₂) apresenta a melhor atividade catalítica para a carbonatação do

metanol. A proposta mecanística mais aceita para este catalisador apresenta-se na Figura 17.



Figura 17. Proposta mecanística para o catalisador dimetóxido dibutilestanho (IV) (Bu₂Sn(OMe)₂). Fonte: SAKAKURA *et al.*, 2000.

Conforme visto na Figura 17 acima e de acordo com a descrição feita por Ferreira (2013, p. 15-16),

O catalisador Bu₂Sn(OMe)₂ se apresenta na forma de um dímero (1), ocorrendo a inserção do CO₂ na ligação Sn-OCH₃ para formar o intermediário(2) Bu₂Sn(OMe)(OCO₂Me). Após esta inserção ocorre o ataque nucleofílico do metanol a este complexo produzindo DMC e o óxido de dibutilestanho (Bu₂SnO). Na última etapa deste ciclo catalítico o metanol interage com o óxido, regenerando a estrutura (1), para começar um novo ciclo catalítico.

Óxido de dibutilestanho (IV) (Bu₂SnO) (DBTO), um dos produtos intermediários do ciclo catalítico (Fig. 17), também funciona como um precursor conveniente da espécie ativa, porque é estável em ar e mais fácil de manusear do que Bu₂Sn (OMe)₂ (TOSHIYASU e SATITO, 1998 apud MA *et al.*, 2009, p. 224). Além disso, a adição de uma quantidade muito pequena de um cocatalisador ácido melhora a produtividade (Fig. 18).



Figura 18. Síntese do DMC com dimetilcetal. Fonte: SAKAKURA *et al.*, 2007.

Um dos maiores problemas discutido nos artigos é a desativação dos catalisadores devido à formação de água, necessitando da adição de aditivos, também chamados de supressores químicos de água ou agentes de desidratação, tais como peneiras moleculares, ortoésteres, acetais, entre outros, com o intuito de melhorar o rendimento reacional.

3.2.2.1.1 Catalisador óxido de dibutilestanho (IV) (Bu₂SnO) (DBTO)

Ferreira (2013) realizou ciclos catalíticos para o óxido de dibutilestanho (IV) (Bu₂SnO) (DBTO) para testar a vida útil do catalisador e avaliar sua eficiência com diversas cargas de reagente. O DBTO é insolúvel no meio reacional em temperatura ambiente mas em condições mais severas é homogeneizado (SAKAKURA *et al.*, 2000). Cinco ciclos foram feitos, sendo que o catalisador foi filtrado e seco a 120 °C por 1 hora após cada teste catalítico. O catalisador foi analisado antes e após cada ciclo, utilizando a espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio e distante. Os espectros obtidos para o DBTO estão descritos nas Figuras 19 e 20.



Figura 19. (1) Espectros de absorção na região do infravermelho médio para o catalisador DBTO antes
(a) e após (b (1° ciclo), c (2° ciclo), d (3° ciclo), e (4° ciclo), f (5° ciclo) os ciclos catalíticos. (2) Tabela com valores das bandas (cm⁻¹) para alcóxidos de estanho (BRADLEY, 2001; NAKAMOTO, 1997; SILVERSTEIN, 2005 apud FERREIRA, 2013, p. 119). Condições reacionais: 170 °C, 700 psi de CO₂, 20 mL de MeOH e 500 mg de DBTO.

Fonte: FERREIRA, 2013.



Figura 20. Aproximação da região entre 600 e 200 cm⁻¹ do espectro de absorção na região do infravermelho médio e distante do catalisador DBTO da Figura 19. Fonte: FERREIRA, 2013.

A partir dos espectros das Figura 19 e 20 observou-se que houve formação da ligação Sn-O característica de alcóxidos pela banda de 486 cm⁻¹ e desaparecimento da banda alargada em aproximadamente 400 cm⁻¹ referente ao estiramento Sn-O característica de óxidos.

Após cada ciclo catalítico, as amostras foram injetadas em cromatógrafo à gás e a conversão de DMC quantificada por meio de curva de calibração. O gráfico da Figura 21 apresenta os valores de conversão, em que verifica-se que o catalisador DBTO não perdeu atividade nos três primeiros ciclos catalíticos, pois a conversão manteve-se constante. No entanto, a partir do quarto ciclo ocorreu a desativação do catalisador, podendo isso ser devido à formação de água como subproduto, que provoca a desativação do alcóxido intermediário e formação de oxocomplexos de estanho oligomérico (SAKAKURA *et al.*, 2000 apud FERREIRA, 2013, p. 119). A reciclagem do catalisador homogêneo foi facilmente realizada sem a perda de atividade catalítica.



Figura 21. Gráfico da conversão obtida após cinco ciclos catalíticos para o catalisador DBTO. Fonte: FERREIRA, 2013.

Ferreira (2013) também analisou o catalisador DBTO por microscopia eletrônica de varredura (MEV) antes dos testes catalíticos e após 3 e 6 horas de reação. O catalisador foi filtrado e seco a pressão reduzida em uma linha de vácuo a uma temperatura de 70 °C ao final dos testes catalíticos.

A Figura 22 mostra o MEV em diferentes ampliações do catalisador DBTO antes dos testes catalíticos, nota-se que o mesmo apresenta-se em uma forma esférica com tamanhos de partícula de aproximadamente 500 µm.



Figura 22. Microscopia Eletrônica de Varredura do catalisador DBTO antes dos testes catalíticos. Fonte: FERREIRA, 2013.

As análises de MEV para catalisador DBTO após 3 e 6 horas de reação (Figura 23) mostraram formação de cristais em forma de agulha, o que se acredita ser o catalisador efetivo.



Figura 23. Microscopia Eletrônica de Varredura do catalisador DBTO após 3 (a) e 6 (b) horas reacionais. Condições reacionais: 170 °C, 700 psi de CO₂, 20 mL de MeOH e 500 mg de DBTO. Fonte: FERREIRA, 2013.

3.3 TERMODINÂMICA REACIONAL DO CO2

Diante do cenário das emissões de CO₂, verifica-se a necessidade de desenvolver processos químicos que o empreguem como matéria-prima. Como relatado anteriormente, uma possibilidade para o CO₂ capturado, além do armazenamento, é a sua conversão. Por meio da conversão, o CO₂ é funcionalizado em compostos de maior valor agregado tais como formaldeído, metanol, carbonatos orgânicos, entre outros.

Porém, o principal desafio das pesquisas de conversão de CO_2 é a grande estabilidade termodinâmica dessa molécula (HIROSE *et al.*, 2003), que apresenta energia livre de formação igual a -394 kJmol⁻¹ a 298 K e é altamente oxidada, sendo necessário o uso de CO_2 em alta pressão e no seu estado supercrítico (HONDA *et al.*, 2009).

A grande dificuldade associada com a síntese de DMC, por exemplo, a partir da reação direta de dióxido de carbono e metanol, além da limitação termodinâmica (Figura 24), é a natureza reversível da reação e, desativação do catalisador e hidrólise do DMC devido a água coproduzida.

$2CH_3OH + CO_2 \Rightarrow (CH_3O)_2CO + H_2O \quad \Delta G = +26 \text{ kJ/mol}$

Figura 24. Limitação termodinâmica da síntese direta de DMC a partir de CO₂ e metanol. Fonte: ETA *et al.*, 2010.

Uma maneira mais eficiente de contornar essa situação é o emprego de supressores químicos de água no meio reacional, a fim de deslocar o equilíbrio da reação para o produto. No item a seguir, serão descritos alguns tipos de supressores químicos utilizados para conversão de CO₂ em DMC.

3.4 SUPRESSORES QUÍMICOS

Apesar de várias tentativas relatadas na literatura em converter o CO₂ em DMC por via direta a partir da reação com metanol, o produto obtido apresenta baixo rendimento. Isto pode ser atribuído às limitações termodinâmicas do CO₂ e baixa capacidade de desidratação à temperatura elevada de reação resultando na hidrólise do carbonato devido à água coproduzida.

Uma forma de contornar esse problema é adicionando ao meio reacional um supressor químico de água. Segundo Leino *et al.* (2011), ao aplicar agentes de desidratação ou aditivos, também chamados de supressores de água, tais como agentes inorgânicos como zeólita ou MgSO₄ (sulfato de magnésio) à síntese de DMC com catalisadores homogêneos ou heterogêneos, há uma melhora significativa no rendimento do produto. Os autores ainda citam que outro método mais razoável de remoção de água é a utilização de compostos orgânicos, tais como os epóxidos etileno, óxido de butileno e óxido de propileno.

Eta *et al.* (2011) estudaram a conversão de CO_2 com metanol na presença do catalisador ZrO₂-MgO e do óxido de butileno como supressor químico. Como se pode observar no esquema da Figura 25, butileno glicol é formado por meio da reação do óxido de butileno com a água, limitando a hidrólise do DMC formado. O rendimento de DMC obtido após 26 h de reação, com temperatura de 150 °C, foi de 6.2 % com 11.7 % de conversão de metanol.



Figura 25. Esquema de reação de conversão de CO₂ na presença de óxido de butileno como supressor de água.
Fonte: ETA *et al.*, 2011.

Em outro estudo, BALLIVET-TKATCHENKO *et al.* (2003) utilizaram o catalisador óxido de dibutilestanho, com o aditivo tetrametóxido de silício (Si(OMe)₄) a fim de facilitar a formação de dimetóxido de dibutilestanho "*in situ*". A razão Si/Sn dos catalisadores na conversão do CO₂ a DMC foi estudada, em que se obteve um TON (*Turn Over Number;* Frequência de rotação da reação; razão em mols de DMC obtido pelo número de mols do catalisador) máximo de 3 em uma razão molar Si/Sn de 12, em meio metanólico, a uma pressão de 580 bar de CO₂ e a uma temperatura de 142 °C por 12 horas.

Diciclo-hexilcarbodiimida (DCC) foi usado como agente de desidratação no meio reacional para síntese de DMC, na presença de alcóxidos à base de estanho $(Sn(OEt)_4)$ como catalisador (KIZLINK e PASTUCHA, 1995). Os autores utilizaram uma autoclave de 250 mL em aço-inoxidável arrefecida com agitação magnética e aquecimento elétrico, abastecida com 150 mL (120 g, 3,8 mol) de metanol, 10 mmol de alcóxido metálico, 5 mmol de um iniciador (iodo, mercúrio e iodeto de metila), seguido por 50 mmol do agente desidratante. Em seguida, 44 g (1,0 mol) de gelo seco foram adicionados em porções, sendo este utilizado como fonte de CO₂. A temperatura foi de 150 °C e o tempo reacional de 12 h, obtendo TON de 1,27 sem adição do agente de desidratação e, 1,85 TON com a adição. Já para a reação na qual foi utilizado o CO₂ em fase gasosa, foi obtido um TON de 1,59 e 2,33 sem e com adição do agente de desidratação, respectivamente, nas condições reacionais de 150 °C, 363 psi de CO₂ e 20 h.

Os autores Sakakura *et al.* (1999) descreveram que com a adição de agentes de desidratação, como o 2,2-dimetoxipropano, obteve-se um TON de 30, com uma pressão reacional de 4351 psi a uma temperatura de 180 °C por 72 horas e dimetóxido de dibutilestanho (IV) como catalisador.

Sakakura *et al.* (2007) também citam que o uso de agentes de desidratação inorgânicos, como zeólitas e MgSO₄, possuem vantagens quanto aos orgânicos devido a facilidade de separação por filtração da mistura reacional e da reciclagem do agente por secagem. Porém, a capacidade de desidratação é baixa em temperaturas elevadas, sendo portanto necessária a adição de peneiras moleculares 3A para que haja um aumento significativo na produção de DMC.

No ano de 2009, HONDA *et al.* estudaram o uso da acetonitrila como agente de desidratação. O estudo relata a reação direta de CO₂ e metanol para a formação

de DMC, na presença do catalisador heterogêneo CeO₂. Acetamida, acetato de metila e amônia são formados como subprodutos da reação de acetonitrila com a água. As reações foram realizadas num reator autoclave com volume de 190 mL e as condições reacionais foram: 0,17 g do catalisador CeO₂, 3,2 g de CH₃OH (100 mmol) e 12,3 g de acetonitrila (300 mmol). Com tempo de reação de 2 h, na temperatura de 150 °C e 725 psi de CO₂, os autores obtiveram um TON de 1,48 para DMC.

Na Tabela 2 encontra-se um resumo de alguns dos trabalhos descritos acima que utilizaram supressores de água na reação de conversão de CO₂ a DMC em diferentes condições reacionais e com diferentes catalisadores.

Supressor	Catalisador	Condições	Rendimento de DMC	Referência
•		reacionais	(TON)	
DCC*	Sn(OEt) ₄	150°C, 12h,	2,33	KIZLINK e
		363 psi		PASTUCHA,
				1995
2,2-	Bu ₂ Sn(OMe) ₂	180°C, 20h,	30	SAKAKURA et
dimetoxipropano		4351 psi		<i>al</i> . (1999)
Si(OMe) ₄	Bu₂SnO	142°C, 12h,	3	BALLIVET-
		580 psi		TKATCHENKO
				<i>et al.</i> , 2003
Acetonitrila	CeO ₂	150°C, 2h,	1,48	HONDA et al.,
		735 psi		2009

Tabela 2. Trabalhos que utilizam supressores de água na reação de conversão de CO₂ a DMC em diferentes condições reacionais e com diferentes catalisadores.

*Diciclo-hexilcarbodiimida

O grande problema de alguns supressores químicos citados é a formação de subprodutos, que por não serem facilmente recicláveis, produzem resíduos, o que vai contra os princípios da química verde. Um exemplo é o da acetonitrila, em que há a formação da acetamida, produto esse que não pode ser reciclado no meio reacional e portanto, é descartado.

3.4.1 Supressores químicos em estudo

Como o foco deste trabalho é seguir uma pesquisa mais ambientalmente correta, voltada para os princípios da química verde, os supressores químicos em estudo foram escolhidos com os seguintes objetivos: ao sofrerem hidrólise produzam mais metanol, favorecendo o deslocamento do equilíbrio e aumentando o rendimento de DMC e, o subproduto gerado possa facilmente ser reciclado.

A partir disso, os ésteres formiato de metila, trifluoroacetato de metila e tricloroacetato de metila, sendo esses inéditos como supressores na reação de conversão de CO₂ a DMC, foram estudados.

Os supressores também foram escolhidos devido aos fatores estéricos e eletrônicos contribuírem no aumento da reatividade da carbonila. Um éster normalmente apresenta maior carga parcial positiva em seu carbono carbonílico do que um carbonato; isso faz com que o ataque nucleofílico da água aconteça preferencialmente no éster, diminuindo a chance de ataque à carbonila do dimetilcarbonato, evitando sua hidrólise e, portanto, aumentando o rendimento da reação (BRUICE, 2006).

O carbono carbonílico do formiato de metila (FM) está mais acessível ao ataque nucleofílico do que o carbono carbonílico do carbonato de metila, pois o hidrogênio ligado ao carbono carbonílico do FM é menor que o grupo ⁻OCH₃ ligado ao do carbonato. A reação de hidrólise do formiato de metila encontra-se na Figura 26.



Figura 26. Reação de hidrólise do formiato de metila.

No caso dos supressores trifluoroacetato de metila (TFM) e tricloroacetato de metila (TCLM), em que o carbono carbonílico está ligado a um carbono fazendo três ligações com um grupo retirador de elétron por indução, como o caso do flúor e do cloro, que são fortemente eletronegativos, há um aumento da eletrofilicidade do carbono carbonílico, deixando-o mais acessível ao ataque nucleofílico comparado ao carbono carbonílico do DMC. As Figuras 27 e 28 ilustram as reações de hidrólise dos supressores TFM e TCLM, respectivamente.



Figura 27. Reação de hidrólise do trifluoroacetato de metila.



Figura 28. Reação de hidrólise do tricloroacetato de metila.

Capítulo 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para a elaboração desta dissertação, foram utilizados os reagentes, listados na Tabela 3, sem tratamento prévio.

Tabela 3. Reagentes utilizados na elaboração desta dissertação.

Reagente	Fabricante	Massa molar	Pureza
		(g/mol)	(%)
Àcido Fórmico	Vetec	46,03	85
Amberlyst-15	Sigma - Aldrich		
1-Butanol	Vetec	74,12	99,4
Dimetilcarbonato	Acrós Organics	90,08	99
Formiato de metila	Sigma - Aldrich	60,05	99
Gás dióxido de	Linde	44,01	
carbono			
Óxido de	Aldrich	248,94	98
dibutilestanho (IV)			
Tricloroacetato de	Sigma - Aldrich	177,41	99
metila			
Trifluoroacetato de	Sigma - Aldrich	128	99
metila			
Metanol	Vetec	32,04	99,8

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Análise por Cromatografia Gasosa (Gas Chromatography-GC)

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás AGILENT, modelo 6850, com detector por ionização em chama (FID), sendo utilizada uma coluna capilar HP-PONA composta por metil siloxano (50 m x 200 µm x 0,50 µm de filme), com hidrogênio (H₂) como gás de arraste e injeção manual (Fig. 29). A temperatura inicial da rampa foi de 30 °C, sendo essa mantida constante por três minutos após a injeção da amostra, seguida de uma rampa de 20 °C/min até uma temperatura de 130 °C, permanecendo por dois minutos nessa temperatura. O tempo de corrida foi de 10 minutos.



Figura 29. Cromatógrafo a gás AGILENT, modelo 6850, com coluna capilar HP-PONA composta por metil siloxano (50 m x 200 μm x 0,50 μm de filme), detector de ionização de chama (FID) e H₂ como gás de arraste.

Todas as amostras foram diluídas na proporção 1 % (m/v) em 1-butanol. Cada amostra foi analisada em duplicata. Uma alíquota de 100 µL da solução foi diluída em um frasco de 1,5 mL, gerando 1 mL de solução em 1-butanol.

4.2.2 Hidrólise de éster

O efeito da água na reação de hidrólise ácida dos ésteres usados como supressores químicos foi investigado. Com isso, é possível determinar se esses reagirão rapidamente com a água, evitando a quebra da molécula de DMC e resultando em melhores rendimentos.

4.2.2 (a) Formiato de metila

O estudo foi realizado em um reator batelada PARR® de 100 mL (sistema fechado) com agitação mecânica de 200 rpm, de acordo com o procedimento descrito na Figura 30. Ao final da reação, o aquecimento no reator foi cessado e o mesmo submerso em banho de gelo por aproximadamente 20 minutos.



Figura 30. Rota de procedimento do estudo da hidrólise do supressor formiato de metila.

Alíquotas de 1,0 mL do produto foram tituladas, em triplicata, com solução padronizada de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 molL⁻¹ utilizando fenolftaleína como indicador, para quantificar a conversão. Por meio de cálculos analíticos de titulação ácido/base foi determinada a hidrólise de formiato de metila em ácido fórmico.

4.2.2 (b) Trifluoroacetato de metila

A reação de hidrólise do supressor trifluoroacetato de metila foi realizada seguindo o mesmo procedimento realizado para a reação de hidrólise do formiato de metila, bem como as mesmas condições reacionais e equipamentos como mostra a Figura 31.



Figura 31. Rota de procedimento do estudo da hidrólise do supressor trifluoroacetato de metila.

Como a hidrólise do trifluoroacetato de metila gera ácido, alíquotas de 1,0 mL do produto foram tituladas, em triplicata, com solução padronizada de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 molL⁻¹ utilizando fenolftaleína como indicador, para quantificar a conversão.

4.2.2 (c) Tricloroacetato de metila

Devido o ácido tricloroacético, produto resultante da hidrólise do supressor tricloroacetato de metila, possuir elevada acidez ($pK_a = 0,77$) e ser altamente corrosivo em aço inox, foi necessário realizar a reação num sistema em refluxo (sistema aberto) com balão de destilação, em condições reacionais mais brandas, para evitar a degradação do metal do agitador mecânico do reator ao entrar em contato com o ácido. O procedimento está descrito na Figura 32.

Apesar do ácido trifluoroacético, produto da hidrólise do supressor trifluoroacetato de metila, apresentar acidez mais elevada que o ácido

tricloroacético, (pK_a= 0,23), fazendo uma pesquisa bibliográfica, Carbó (2001) cita que o ácido trifluoroacético não é um agente tão agressivo ao aço inox quanto a ácidos que apresentam íon cloreto. Por isso, optou-se em utilizar sistema em refluxo apenas para a reação de hidrólise do tricloroacetato de metila.



Figura 32. Rota de procedimento do estudo da hidrólise do supressor tricloroacetato de metila.

Ao final da reação, foi observado que o produto obtido resultou em duas fases, conforme é visto na Figura 33.



Figura 33. Produto da reação de hidrólise do tricloroacetato de metila.

Fazendo um breve estudo quanto à solubilidade e densidade dos produtos presentes na reação de hidrólise do tricloroacetato de metila (Tabela 4) e considerando que o reagente não tenha hidrolisado 100 %, verificou-se que a fase

contendo o produto hidrolisado é a superior, pois o ácido tricloroacético é solúvel em água e esta possui menor densidade que o tricloroacetato de metila.

Líquido	Densidade (g/cm³)	Solubilidade em água
Tricloroacetato de metila	1,49	Insolúvel
Ácido tricloroacético	1,63	Solúvel
Água	1,00	

Tabela 4. Dados de densidade e solubilidade em água dos produtos presente na reação de hidrólise do tricloroacetato de metila.

Com isso, uma alíquota de 40 µL da fase inferior do produto foi diluído em 1butanol até o volume de 1,0 mL em um frasco de 1,5 mL, foi injetada no GC-6850 a fim de confirmar a presença do tricloroacetato de metila na solução.

A análise quantitativa foi realizada com alíquotas de 1,0 mL da fase superior contendo o ácido e tituladas, em triplicata, com solução padronizada de NaOH 0,5 molL⁻¹ e fenolftaleína como indicador. Cálculos analíticos determinaram a conversão.

4.2.3 Hidrólise do DMC

A metodologia utilizada, para o estudo da hidrólise do DMC, foi a mesma aplicada aos supressores formiato de metila e trifluoroacetato de metila da sessão 4.2.2, conforme a Figura 34.



Figura 34. Rota de procedimento do estudo da hidrólise do DMC.

Como o produto da hidrólise do DMC não apresenta acidez, não é possível calcular a conversão mediante a titulação ácido/base e, como ao final da reação a pressão é aliviada, logo todo CO₂ é descartado, impossibilitando a determinação da conversão. De tal forma, se fez necessária a quantificação de DMC por meio de curva de calibração com DMC padrão.

A curva de calibração foi construída sugerindo o quanto de DMC havia sido hidrolisado, partindo-se da concentração inicial do reagente de 5,71 mol/L, conforme verificado na Tabela 5. As áreas de DMC nos cromatogramas foram utilizadas como resposta, de acordo com a Figura 35.

Amostra	Conversão	Massa de DMC	Concentração	Área DMC
	(%)	padrão (g)	final de DMC	
			(mol/L)	
Ponto 1	90	1,29	0,60	280
Ponto 2	80	2,57	1,14	724
Ponto 3	70	3,86	1,71	1016
Ponto 4	60	5,18	2,30	1300
Ponto 5	50	6,53	2,90	1692
Ponto 6	40	7,71	3,42	2185
Ponto 7	20	10,27	4,62	2948

Tabela 5. Dados para a construção da curva de calibração para a quantificação de DMC na reação de hidrólise do DMC.



Figura 35. Curva de calibração para a quantificação de DMC da reação de hidrólise.

As amostras foram analisadas em duplicata, com injeções manuais de 2 µL feitas no mesmo dia no GC-6850, sendo utilizada uma coluna capilar HP-PONA composta por metil siloxano (50 m x 200 µm x 0,50 µm de filme) e H₂ como gás de arraste. A temperatura inicial da rampa foi de 30 °C, sendo esta mantida constante por três minutos após a injeção da amostra, seguida de uma rampa de 20 °C/min até uma temperatura de 130 °C. O tempo de corrida foi de 10 minutos.

Com a curva de calibração, foi possível determinar a quantidade de DMC que foi hidrolisado e posteriormente, comparar com os valores obtidos com os supressores químicos.

4.3 CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA QUANTIFICAÇÃO DE DMC NA REAÇÃO DE CONVERSÃO DE CO₂

Para a quantificação do DMC presente na fase líquida obtida em cada experimento, uma curva de calibração foi construída a partir de cinco concentrações diferentes do padrão DMC. As áreas de DMC nos cromatogramas foram utilizadas como resposta (Figura 36). A Tabela 6 apresenta os valores utilizados para a construção da curva.

Amostras	Massa de DMC (padrão)	Concentração	Área DMC
	(g)	(mol/L)	
Ponto 1	0,0146	0,0064	2,9220
Ponto 2	0,0218	0,0097	4,7256
Ponto 3	0,0254	0,0113	5,2581
Ponto 4	0,0313	0,0139	7,0454
Ponto 5	0,0429	0,0190	9,1853

Tabela 6. Valores para a construção da curva de calibração para a quantificação de DMC presente na fase líquida resultante da reação de conversão de CO₂.



Figura 36. Curva de calibração para a quantificação de DMC na reação de conversão de CO₂.

4.4 REAÇÕES DE CONVERSÃO DE CO_2 COM SUPRESSORES QUÍMICOS

A metodologia utilizada empregou supressores químicos de água no meio reacional para deslocar o equilíbrio para formação de DMC, objetivando o aumento do rendimento da reação pela inibição da hidrólise do carbonato, ou seja, do produto principal.

O catalisador da reação foi o óxido de dibutilestanho (IV) (Bu₂SnO). A escolha do catalisador foi baseada em uma pesquisa bibliográfica que o indicou como um dos catalisadores mais utilizados na conversão direta de CO₂ a DMC por apresentar bons resultados (CHOI *et al.*, 2008 e FERREIRA, 2013).

As reações foram realizadas variando a pressão inicial de CO₂, tempo, temperatura e proporção de supressor químico. O volume de metanol e a massa de catalisador foram fixados. Ao final de cada reação, o aquecimento no reator foi cessado e o mesmo submerso em banho de gelo por aproximadamente 20 minutos. Após o resfriamento, a pressão foi aliviada, o conteúdo foi retirado e uma filtração foi realizada para a separação do catalisador. O produto foi diluído em 1-butanol para posterior análise por GC.

4.4.1 (a) Formiato de metila

Utilizaram-se 493 mmol de metanol e 500 mg de catalisador (condições otimizadas no estudo de FERREIRA, 2013). As reações foram realizadas em reator batelada de 100 mL (P_{max} = 5000 psi, T_{max} = 375 °C), fabricante PARR®, equipado com um agitador mecânico, chicanas e uma linha de amostragem controlada por um sistema de válvulas, com ajustes de temperatura, agitação e pressão (Figura 37). O agitador foi operado com um sistema de quatro impulsores de pás rotativos a 200 rpm. Na Tabela 7 encontram-se os parâmetros para a reação de conversão de CO₂ para diferentes proporções do supressor formiato de metila em relação ao metanol.



Figura 37. Reator batelada PARR® de 100 mL com agitação mecânica.

Experimento	Temperatura (°C)	Proporção de formiato de metila (%) [*]	Pressão inicial (psi)	Tempo reacional (min)
1	170	0	700	180
2	170	10	700	180
3	170	25	700	180
4	170	50	700	180
5	170	100	700	180
6	170	0	700	360
7	170	10	700	360
8	170	25	700	360
9	170	50	700	360
10	170	100	700	360
11	200	0	900	360
12	200	10	900	360
13	200	25	900	360
14	200	50	900	360
15	200	100	900	360

Tabela 7. Parâmetros para a reação de conversão de CO₂ com o uso do supressor formiato de metila.

em relação ao metanol

Primeiramente foram realizados 10 experimentos sob pressão inicial de CO₂ (P_{CO_2}) de 700 psi na temperatura de 170 °C, com proporções de formiato de metila em 10, 25, 50 e 100 % e variando o tempo reacional em 180 e 360 min para otimização da variável. Após isso, mais 5 experimentos foram conduzidos no tempo otimizado, no entanto, os valores de temperatura e pressão foram modificados para 200 °C e 900 psi, respectivamente, para verificar se essas variáveis influenciavam no rendimento da reação.

4.4.1 (b) Trifluoroacetato de metila

Devido a baixa quantidade de reagente disponível, foram reduzidas as quantidades do supressor trifluoroacetato de metila e, consequentemente, as do metanol e do catalisador. Nesse caso foram utilizados 73 mmol de metanol, 100 mg de catalisador e supressor nas proporções de 10, 25, 50 e 100 % em relação ao metanol. As reações foram realizadas em reator batelada de 100 mL, fabricante PARR® (P_{máx}= 3000 psi, T_{máx}= 275 °C) (Fig. 38). No entanto, diferente da reação com o supressor formiato de metila, a reação foi realizada com agitação magnética

pois no reator com agitação mecânica, é necessário que haja um volume mínimo para o agitador alcançar o meio reacional. Os parâmetros para a reação de conversão de CO₂ com o uso do supressor trifluoroacetato de metila estão dispostos na Tabela 8.



Figura 38. Reator batelada PARR® de 100 mL com agitação magnética.

Tabela 8. Parâmetros para a reação de conversão de CO₂ com o uso do supressor trifluoroacetato de metila.

Experimento	Temperatura (°C)	Proporção de trifluoroacetato de metila (%) [*]	Pressão inicial (psi)	Tempo reacional (min.)
1	170	0	700	180
2	170	10	700	180
3	170	25	700	180
4	170	50	700	180
5	170	100	700	180
6	170	0	700	360
7	170	10	700	360
8	170	25	700	360
9	170	50	700	360
10	170	100	700	360

em relação ao metanol

4.4.1 (c) Tricloroacetato de metila

As condições reacionais foram as mesmas utilizadas para o supressor trifluoroacetato de metila, decorrente da quantidade de reagente, em que se utilizaram 73 mmol de metanol, 100 mg de catalisador DBTO e supressor nas proporções de 10, 25, 50 e 100 % em relação ao metanol.

As reações foram realizadas em reator batelada PARR® de 100 mL (P_{max} = 3000 psi, T_{max} = 275 °C), com agitação magnética e com um revestimento de Teflon® (Fig. 39) para evitar que o ácido tricloroacético, resultante da hidrólise do supressor tricloroacetato de metila, degradasse o reator devido a sua elevada corrosividade.



Figura 39. Revestimento de Teflon®.

Os parâmetros para a reação de conversão de CO₂ com o uso do supressor tricloroacetato de metila estão dispostos na Tabela 9. Decorrente da falta de reagente, não foi testado o uso do supressor TCLM na reação com tempo reacional de 180 min.

Tabela 9. Parâmetros para a reação de conversão de CO₂ com o uso do supressor tricloroacetato de metila.

Experimento	Temperatura (°C)	Proporção de tricloroacetato de metila (%) [*]	Pressão inicial (psi)	Tempo reacional (min.)
1	170	0	700	360
2	170	10	700	360
3	170	25	700	360
4	170	50	700	360
5	170	100	700	360

em relação ao metanol

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 HIDRÓLISE

5.1.1 Hidrólise de éster

5.1.1 (a) Formiato de metila

Por meio da titulação ácido/base, calculou-se o rendimento da hidrólise do formiato de metila em ácido fórmico com solução de NaOH 0,5 molL⁻¹ padronizada e fenolftaleína como indicador. A conversão foi de 80 %.

A conversão foi elevada devido ao carbono carbonílico do formiato de metila estar mais acessível ao ataque nucleofílico, pois o hidrogênio ligado ao carbono carbonílico quase não apresenta impedimento estérico, facilitando assim o ataque (Fig. 26). Uma alíquota do produto diluída em 1-butanol foi injetada no GC-6850 e a Figura 40 mostra o cromatograma. Injeções de soluções padrão foram realizadas para a identificação dos reagentes segundo o seu tempo de retenção (t_R).



Figura 40. Análise qualitativa no GC-6850 do produto da hidrólise do supressor formiato de metila.

De acordo com o cromatograma da Figura 40, a hidrólise do supressor é confirmada devido a formação dos picos de metanol (t_R = 3,8 min) e ácido fórmico (t_R = 8,7 min). O pico em t_R = 7,2 min é referente ao formiato de butila, provavelmente resultante da reação do solvente com o ácido fórmico.

5.1.1 (b) Trifluoroacetato de metila

A hidrólise do trifluoroacetato de metila em ácido trifluoroacético foi determinada quantitativamente pela titulação ácido/base com solução padronizada de NaOH 0,5 molL⁻¹ e fenolftaleína, na qual apresentou conversão de 89 %.

A conversão foi maior comparada com a do formiato de metila pelo fato do carbono carbonílico do TFM estar ligado a um carbono fazendo três ligações com um grupo fortemente eletronegativo, ou seja, bom grupo retirador de elétron, deixando o carbono carbonílico mais eletrofílico (Fig. 27).

O cromatograma para análise qualitativa do produto da reação de hidrólise do trifluoroacetato de metila encontra-se na Figura 41.



Figura 41. Análise qualitativa no GC-6850 do produto de hidrólise do supressor trifluoroacetato de metila.

Observando a Figura 41, os picos referentes aos tempos de retenção 3,8 e 9,2 minutos representam metanol e ácido trifluoroacético, respectivamente, confirmando a hidrólise do supressor.

5.1.1 (c) Tricloroacetato de metila

A análise quantitativa do produto da reação de hidrólise do tricloroacetato de metila em ácido tricloroacético foi determinada pela titulação ácido/base com solução padronizada de NaOH 0,5 molL⁻¹ e fenolftaleína, resultando numa conversão de 73 %.

Entre os supressores, o TCLM apresentou o menor rendimento. No entanto, considerando que a reação foi realizada em condições mais brandas e em sistema com refluxo, ou seja, sistema aberto, a conversão obtida foi satisfatória.

A Figura 42 mostra o cromatograma obtido para uma amostra contida na fase inferior do produto da reação de hidrólise do TCLM.



Figura 42. Análise qualitativa no GC-6850 do produto de hidrólise do supressor tricloroacetato de metila.

O pico referente ao tempo de retenção em 7,3 min na Figura 42 é referente ao supressor TCLM presente na solução contida na fase inferior do produto da reação de hidrólise.

5.1.2 Hidrólise do DMC

Uma alíquota do produto da reação de hidrólise foi injetada no GC-6850 e por meio da curva obteve-se uma conversão de 73 %. No cromatograma da Figura 43 é possível visualizar o pico de metanol resultante da hidrólise, no tempo de retenção de 3,8 min.



Figura 43. Análise qualitativa no GC-6850 do produto de hidrólise do DMC.

A Tabela 10 mostra o resumo dos resultados das reações de hidrólise dos três supressores químicos e do DMC, em que se observa que o TFM demonstrou maior reatividade com a água que os demais supressores, convertendo 89% do éster em ácido. Com excessão do TCLM, todos os supressores apresentaram elevada conversão comparado com o DMC, confirmando que os supressores em estudo possuem maior afinidade com a água. Isso faz com que haja aumento do rendimento do produto, pois evita a hidrólise do carbonato e desativação do catalisador.

Reagente	mmol de	H ₂ O:reagente	Tempo	Temperatura	Conversão
	reagente		(min)	(°C)	(%)
DMC	100	9 mL:8,5 mL (5:1)	360	100	73
FM	100	9 mL:6,5 mL (5:1)	360	100	80
TFM	100	9 mL:10 mL (5:1)	360	100	89
TCLM	50	4,5 mL:6 mL (5:1)	360	80	73

Tabela 10. Valores de conversão das reações de hidrólise do DMC e dos supressores químicos (formiato de metila, trifluoroacetato de metila e tricloroacetato de metila).

Embora a conversão de TCLM tenha sido igual ao do DMC e a reação de hidrólise tenha sido realizada em sistema aberto (em refluxo), sendo a única diferença entre sistema fechado e aberto a pressão gerada, e considerando que esse tipo de reação não é influenciada pela pressão; deve-se verificar que a reação foi realizada em condições mais brandas que os demais reagentes, como pode ser analisado na Tabela 10, em que nota-se que a temperatura foi menor.

Com isso, pode-se sugerir que, na temperatura de 100 °C, o TCLM apresente maior conversão em relação ao DMC e aos demais supressores. Quanto ao DMC, a conversão maior era esperado já que o ataque nucleofílico da água acontece com maior facilidade no carbono carbonílico do TCLM comparado ao do DMC, devido ao aumento da eletrofilicidade do carbono carbonílico decorrente do efeito indutivo por retirada de elétrons.

Quanto ao supressor FM, espera-se que o TCLM forneça o melhor resultado pois, segundo Bruice (2006), átomos de halogênio são mais eletronegativos que o hidrogênio pelo fato de atrair elétrons por meio de uma ligação sigma (σ). Já quanto ao TFM, o átomo de CI é menos eletronegativo que o F, e teoricamente o supressor TFM tem maior facilidade em sofrer ataque nucleofílico da água ao invés do TCLM, no entanto, acredita-se que o TCLM conceda a maior conversão.

Deve-se lembrar que o meio reacional é ácido devido ao uso do catalisador Amberlyst-15, aumentando a velocidade de reação e, conforme pode ser visualizado no mecanismo da Figura 44, em meio ácido, primeiramente ocorre uma protonação do oxigênio carbonílico.



Figura 44. Mecanismo de reação de hidrólise do tricloroacetato de metila catalisada em meio ácido.

Logo após a protonação do oxigênio, o nucleófilo (H₂O) ataca o grupo carbonílico protonado, seguida da saída do metanol (base mais fraca) após a reconstituição da ligação dupla.

De acordo com a literatura, a afinidade protônica, em fase gasosa, do TFM é 740,5 kJ/mol e do TCLM, 790,4 kJ/mol, apresentando uma diferença significativa de 49,9 kJ/mol (NIST-National Institute of Standards and Technology, 2015). Com base nesse dado espera-se que a protonação do oxigênio carbonílico do TCLM ocorra mais facilmente.

Além disso, como o Cl⁻ é menos eletronegativo que o F⁻, o carbono carbonílico do TCLM está com densidade de carga positiva menor, assim, o oxigênio carbonílico fica mais acessível à protonação pois não precisa estabilizar tanto a carga parcial positiva da carbonila como no caso do TFM.

5.2 REAÇÕES DE CONVERSÃO DE CO_2 COM SUPRESSORES QUÍMICOS

5.2.1 (a) Formiato de metila

Os resultados de rendimento de DMC em relação ao metanol para diferentes proporções de formiato de metila e tempos reacionais, estão representados no gráfico da Figura 45. Foi observado que, ao adicionar o supressor no meio reacional, ocorre um aumento no rendimento de DMC, resultado do sequestro da água. O rendimento é diretamente proporcional à quantidade de supressor FM e do tempo. Ocorreu um decaimento no rendimento ao adicionar 10 % de supressor no meio reacional no tempo de 180 min. É possível que tenha acontecido algum vazamento no reator.



Figura 45. Gráfico do rendimento de DMC em relação ao metanol obtido para diferentes proporções de formiato de metila e tempos reacionais. Condições reacionais: MeOH (493 mmol), DBTO (500 mg), 170 °C e P_{CO_2} (700 psi).

Como os resultados apontaram que quanto maior o tempo reacional, maior o rendimento, mais 5 experimentos foram conduzidos no tempo de 360 min. No entanto, os valores de temperatura e pressão foram modificados para verificar se essas variáveis também influenciavam no rendimento da reação. Os valores do rendimento de DMC em relação ao metanol obtido para diferentes proporções de FM e condições reacionais, se encontram no gráfico da Figura 46.



Figura 46. Gráfico do rendimento de DMC em relação ao metanol obtido para diferentes proporções de formiato de metila e condições reacionais.

Os resultados também foram calculados em TON (*Turn Over Number;* Frequência de rotação da reação; razão em mols de DMC obtido pelo número de mols do catalisador) e estão representados no gráfico da Figura 47.


Figura 47. Gráfico do rendimento de DMC em TON (calculado pela razão de mols de DMC obtido pelo número de mols de catalisador utilizado) obtido para diferentes proporções de formiato de metila e condições reacionais.

De acordo com os resultados deste trabalho, conclui-se que o aumento do tempo e da pressão é positivo para o rendimento de DMC, pois ao aumentar essas variáveis, notou-se que o rendimento passou de 0,7 TON com tempo reacional de 180 min e 700 psi de pressão, para 1,75 TON (360 min e 900 psi), ambos utilizando 100 % de supressor. O efeito da pressão no rendimento está relacionado com os fatores cinético e termodinâmico da reação.

Sob condições eficazes de desidratação, o rendimento de DMC é quase linearmente dependente do tempo de reação, da quantidade de supressor, da temperatura e da pressão de CO₂.

Uma vez que a coprodução da água durante a reação limita a síntese de DMC em rendimentos elevados, a remoção da mesma com um supressor químico desloca o equilíbrio da reação para maiores rendimentos (Figura 48). De acordo com o esquema reacional da Figura 48, ácido fórmico é formado a partir da reação de formiato de metila com a água, impedindo assim a hidrólise do DMC.



Figura 48. Esquema reacional para a síntese de DMC a partir de metanol e de CO₂ na presença do supressor químico formiato de metila e do catalisador DBTO.

5.2.1 (b) Trifluoroacetato de metila

Devido a baixa quantidade de supressor, a massa do catalisador DBTO e o volume de metanol foram menores comparado aos da reação de conversão de CO₂ a DMC com o supressor FM. Os valores do rendimento de DMC em relação ao metanol para diferentes proporções de trifluoroacetato de metila e tempos reacionais estão dispostos no gráfico da Figura 49.



Figura 49. Gráfico do rendimento de DMC em relação ao metanol obtido para diferentes proporções de trifluoroacetato de metila e tempos reacionais. Condições reacionais: MeOH (73 mmol), DBTO (100 mg), 170°C e *P*_{*CO*2} (700 psi).

Os resultados também foram calculados em TON (razão em mols de DMC obtido pelo número de mols do catalisador) e estão representados no gráfico da Figura 50.



Figura 50. Gráfico do rendimento de DMC em TON (calculado pela razão de mols de DMC obtido pelo número de mols de catalisador utilizado) obtido para diferentes proporções de trifluoroacetato de metila e tempos reacionais.

Analisando o gráfico da Figura 50, ao adicionar o supressor no meio reacional ocorre um aumento no rendimento, resultado esse decorrente do sequestro da água. O rendimento é diretamente proporcional à quantidade de supressor TFM e do tempo.

Nas proporções de 10 a 50 % de TFM no tempo reacional de 360 min, o rendimento manteve-se constante com 1,81 TON de DMC. Com 100 % de TFM obteve-se um rendimento de 4,28 TON.

Um esquema reacional para a síntese de DMC, a partir de metanol e de CO₂ na presença do supressor químico TFM e do catalisador DBTO, foi construído e encontra-se na Figura 51. Ácido trifluoroacético é formado a partir da reação de trifluoroacetato de metila com a água, impedindo assim a hidrólise do DMC.



Figura 51. Esquema reacional para a síntese de DMC a partir de metanol e de CO₂ na presença do supressor químico trifluoroacetato de metila e do catalisador DBTO.

5.2.1 (c) Tricloroacetato de metila

Primeiramente, foram realizadas duas reações nas condições de 170 °C, 700 psi de CO₂, 360 min, nas proporções de 10 e 25 % do supressor TCLM, resultando em rendimentos de DMC de 0,16 e 0,20 % em relação ao metanol (15,1 e 18,4 TON), respectivamente.

No entanto, ao adicionar 50 % do supressor, foi verificado que o ácido tricloroacético, resultante da hidrólise do TCLM (Figura 52), atacou corrosivamente o reator, conforme pode ser visto na Figura 53, causando contaminação da solução e o impedimento da síntese de DMC devido a degradação do metal e formação de uma camada espessa de óxido de cromo, estando esse presente na superficie do aço.



Figura 52. Esquema reacional para a síntese de DMC a partir de metanol e de CO₂ na presença do supressor químico tricloroacetato de metila e do catalisador DBTO.



Figura 53. Degradação do aço presente no reator Parr® após o ataque do ácido tricloroacético.

Uma maneira de contornar essa situação seria neutralizar o ácido com uma base (OH⁻). No entanto o produto da reação produziria água, deslocando o equilíbrio. Assim, optou-se por adicionar o sal carbonato de sódio (Na₂CO₃).

Considerando que o supressor TCLM tenha sido totalmente hidrolisado em ácido tricloroacético, um excesso de carbonato foi adicionado na garantia de que todo o ácido fosse neutralizado (Figura 54).



Figura 54. Reação de neutralização do ácido tricloroacético com carbonato de sódio em excesso.

Após a adição do Na₂CO₃ nas reações com 50 % e 100 % de TCLM, notou-se que não houve degradação do reator, resultado esse da neutralização do ácido tricloroacético, apresentando rendimentos de 0,21 % e 0,23 % de DMC em relação ao metanol (TON de 19,6 e 21,5).

Os valores do rendimento de DMC em relação ao metanol para diferentes proporções de TCLM no tempo de 360 min, estão dispostos no gráfico da Figura 55.



Figura 55. Gráfico do rendimento de DMC em relação ao metanol obtido para diferentes proporções de tricloroacetato de metila. Condições reacionais: MeOH (73 mmol), DBTO (100 mg), 170 °C, 360 min e *P*_{CO2} (700 psi).

Os resultados também foram calculados em TON (razão em mols de DMC obtido pelo número de mols do catalisador) e estão representados no gráfico da Figura 56.



Figura 56. Gráfico do rendimento de DMC em TON (calculado pela razão de mols de DMC obtido pelo número de mols de catalisador utilizado) obtido para diferentes proporções de tricloroacetato de metila no tempo reacional de 360 min.

Assim como os demais supressores, ao adicionar TCLM no meio reacional, ocorreu um aumento significativo no rendimento, resultado esse decorrente do sequestro da água. O gráfico da Figura 56 mostra que o rendimento de DMC é diretamente proporcional à quantidade de supressor adicionada no meio reacional.

Também é possível observar no gráfico, que ao adicionar 10 % do supressor, o rendimento passa de 1,43 TON (sem adição do supressor) para 15,1 TON, obtendo um aumento em aproximadamente 11 vezes. Numa proporção de 100 % do TCLM, o rendimento foi de 21,5 TON, resultado esse promissor se comparado com os resultados obtidos em outros estudos na literatura, como será comentado na sessão 5.3 a seguir.

Foi construído um gráfico (Figura 57) para comparar os melhores resultados de rendimento de DMC em relação ao metanol entre os supressores TFM e TCLM.



Figura 57. Gráfico de comparação dos melhores resultados obtidos de rendimento de DMC em relação ao metanol, para diferentes proporções dos supressores TFM e TCLM. Condições reacionais: MeOH (73 mmol), 170 °C, 360 min e P_{co2} (700 psi).

Segundo o gráfico acima (Fig. 57), utilizando como catalisador o Bu₂SnO, o supressor TCLM apresentou melhores resultados comparado ao TFM, apresentando um rendimento de DMC 10 vezes maior. Isso indica que o supressor TCLM é muito mais promissor como sequestrante de água, obtendo uma melhora significativa no rendimento do produto.

Assim como na reação de hidrólise dos supressores, o meio reacional favoreceu o ataque nucleofílico da água no carbono carbonílico do TCLM ao invés do TFM. Sabendo que nos compostos organometálicos a densidade de carga positiva encontra-se sobre o metal, o átomo de estanho (Sn), presente no catalisador, exerceu efeito catalítico por coordenação com o oxigênio carbonílico do supressor, atuando como ácido de Lewis, o que resultou no aumento da velocidade de reação, e assim, provocando o mesmo efeito catalítico que um próton (Fig. 58).



Figura 58. Esquema do efeito catalítico por coordenação do Sn com o oxigênio carbonílico.

A eficácia da desidratação usando supressores foi mostrada de forma significativa pela dependência da quantidade de supressor. Na ausência deste, o rendimento de DMC é baixo, concluindo então que o rendimento do produto depende da eficiência com que a água é removida.

5.3 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS COM DADOS DA LITERATURA

Embora os valores de conversão de CO₂ a DMC obtidos neste trabalho tenham sido baixos, os mesmos mostraram-se promissores, uma vez que, comparado aos da literatura, o tempo reacional foi menor e as condições utilizadas foram subcríticas.

Na Tabela 11, encontra-se a comparação de alguns trabalhos descritos na literatura, que utilizaram supressores de água na reação de conversão de CO₂ a DMC em diferentes condições reacionais e com diferentes catalisadores, com os resultados obtidos neste trabalho.

Supressor	Catalisador	Condições	Rendimento de DMC	Referência
		Reacionais	(TON)	
DCC	Sn(OEt) ₄	150°C, 12h,	2,33	KIZLINK e
		363 psi		PASTUCHA,
				1995
2,2-	Bu ₂ Sn(OMe) ₂	180°C, 20h,	30	SAKAKURA et
dimetoxipropano		4351 psi		<i>al</i> . (1999)
Si(OMe) ₄	Bu ₂ SnO	142°C, 12h,	3	BALLIVET-
		580 psi		TKATCHENKO
				<i>et al.</i> , 2003
Acetonitrila	CeO ₂	150°C, 2h,	1,48	HONDA et al.,
		735 psi		2009
FM	Bu₂SnO	200°C, 6h,	1,75	Neste trabalho
		900 psi		
TFM	Bu₂SnO	170°C, 6h,	4,28	Neste trabalho
		700 psi		
TCLM	Bu₂SnO	170°C, 6h,	21,5	Neste trabalho
		700 psi		

Tabela 11. Comparação dos trabalhos que utilizaram supressores de água na reação de conversão de CO₂ a DMC com os resultados obtidos neste trabalho.

Nos trabalhos da literatura, empregando supressores químicos tais como o DCC, Si(OMe)₄ e acetonitrila, o TON fica em torno de 2,2, com exceção do uso do supressor 2,2-dimetoxipropano, que de acordo com Sakakura *et al.* (1999), observou-se um rendimento de DMC de 30 TON. No entanto, deve-se considerar que a pressão utilizada pelos autores foi elevadíssima, 4351 psi, e o tempo reacional foi de 20 horas, condições estas bem maiores comparadas com as usadas neste trabalho para os supressores FM, TFM e TCLM.

Para confirmar que o tempo reacional influencia diretamente no rendimento de DMC, foi realizada uma reação de 12 horas com o supressor TFM, segundo supressor que obteve melhores rendimentos, nas condições otimizadas de 700 psi de pressão, na temperatura de 170 °C e 100 % de supressor. O rendimento de DMC foi de 14,9 TON, resultado esse três vezes maior que com o tempo reacional de 6 horas nas mesmas condições.

Os resultados alcançados neste trabalho mostraram que sem o emprego de supressores químicos de água, o rendimento fica em torno de 1 TON. Contudo, ao adicioná-los, são obtidos valores de até 21,5.

Capítulo 6

CONCLUSÃO

DMC pode ser diretamente sintetizado a partir de CO_2 e metanol. Três fatores importantes, observados neste trabalho, para a obtenção de resultados satisfatórios são: (1) remoção de água a partir do uso de supressores químicos, (2) tempo de reação e (3) elevada pressão de CO_2 .

Em relação aos supressores químicos pode-se concluir que:

 Foi proposto o uso inédito dos ésteres formiato de metila (FM), trifluoroacetato de metila (TFM) e tricloroacetato de metila (TCLM) como sequestrantes de água.
Esses são mais atraentes em comparação com os outros supressores encontrados na literatura por serem facilmente recicláveis, não produzindo resíduos, seguindo assim os princípios da química verde.

 Investigou-se o comportamento dos supressores e do DMC em água por meio da reação de hidrólise ácida. Na temperatura de 100 °C sugere-se que o TCLM apresente maior conversão em relação ao DMC e aos demais supressores.

 O emprego dos supressores químicos na síntese direta de DMC a partir de CO₂ e metanol, na presença do catalisador óxido de dibutilestanho (IV), obteve resultados muito promissores, uma vez que, até o momento, a literatura não relata o uso desses ésteres na reação estudada.

 Os maiores rendimentos de DMC foram encontrados com o uso do supressor TCLM, apresentando um TON máximo de 21,5, mesmo utilizando baixas quantidades molares de reagente. Já os demais supressores, mesmo apresentando rendimento menor, alcançaram bons resultados, chegando a 4,28 TON para TFM e 1,75 TON para FM.

O trabalho apresentou uma grande possibilidade em utilizar CO₂ como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos de valor agregado, diminuindo a emissão de GEE. Otimização no método de desidratação e na velocidade de reação por meio do desenvolvimento de catalisadores altamente ativos são os próximos desafios.

Capítulo 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARESTA, M. Carbon Dioxide Recovery and Utilization, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2003.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; NOCITO, F.; PASTORE, C. Comparison of the behaviour of supported homogeneous catalysts in the synthesis of dimethylcarbonate from methanol and carbon dioxide: Polystyrene-grafted tin-metallorganic species versus silesquioxanes linked Nb-methoxo species. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, p. 3215–3220, 2008.

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

BALLIVET-TKATCHENKO, D.; JERPHAGNON, T.; LIGABUE, R.; PLASSERAUD, L.; POINSOT, D. The role of distannoxanes in the synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide, **Applied Catalysis A: General**, v. 255, p. 93, 2003.

BANSODE, A.; URAKAWA, A. Continuous DMC Synthesis from CO₂ and Methanol over a CeO₂ Catalyst in a Fixed Bed Reactor in the Presence of a Dehydrating Agent. **ACS Catal**. v. 4, p. 3877–3880, 2014.

BARBOSA, L. C. *Captura de CO*₂ e H_2 S com soluções aquosas de alcanolaminas via destilação reativa. 2010. 266 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

BHANAGE, B. M.; FUJITA, S.; IKUSHIMA, Y.; ARAI, M. Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides, and methanol using heterogeneous basic metal oxide catalysts with high activity and selectivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 219, p. 259–266, 2001.

BLOMEN, E.; HENDRIKS, C.; NEELE, F. Capture technologies: Improvements and Promising Developments. **Energy Procedia**, v. 1, p. 1505–1512, 2009.

BRUICE, P. Y. Química Orgânica – Volume 2. Quarta edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 641 p.

CARBÓ, H. M. "**Aço Inoxidável Aplicações e Especificação".** Núcleo Inox. Disponível em:

http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/Acesita_Aplica_Especifica. pdf> Acesso em: 04 mar. 2015, 18h54.

CAO, M.; MENG, Y.; LU, Y. Synthesis of dimethyl carbonate (DMC) from CO₂, ethylene oxide and methanol using heterogeneous anion exchange resins as catalysts. **React. Kinet. Catal. Lett**., v. 88, n. 2, p. 251-259, 2006.

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

CHOI, J. C; KOHNO, K.; OHSHIMA, Y.; YASUDA, H.; SAKAKURA, T. Tin- or titanium-catalyzed dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol: Large promotion by a small amount of triflate salts. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 1527-1684, 2008.

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

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

DIAS, F. R. F.; FEREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma visão geral dos diferentes tipos de catálise em síntese orgânica. **Rev. Virtual Quim.,** v. 4, p. 840-871, 2012.

EL FADEL, M.; RACHID, G.; EL-SAMRA, R.; BOUBOUTROS, G.; HASHISHO, J. Emissions reduction and economic implications of renewable energy market penetration of power generation for residential consumption in the MENA region. **Energy Policy Journal**, v. 52, p. 618–627, 2013.

ESTIMATIVAS ANUAIS DE EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA NO BRASIL. Il Inventário Brasileiro do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, Brasília, 2013.

ETA, V.; MÄKI-ARVELA, P.; LEINO, A.; KORDÁS, K.; SALMI, T.; MURZIN, D.; MIKKOLA, J. Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide: Circumventing Thermodynamic Limitations. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, p. 9609-9617, 2010.

ETA, V.; MÄKI - ARVELA, P.; WÄRNA, J.; SALMI, T.; MIKKOLA, J.; MURZIN, D. Kinetics of dimethyl carbonate synthesis from methanol and carbon dioxide over ZrO₂–MgO catalyst in the presence of butylene oxide as additive. **Applied Catalysis A: General**, v. 404, p. 39– 46, 2011.

FAN, B.; LI, H.; FAN, W.; ZHANG, J.; LI, R. Organotin compounds immobilized on mesoporous silicas as heterogeneous catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide. **Applied Catalysis A: General**, v.372, p. 94–102, 2010.

FERREIRA, H. B. P. *Estudo da conversão do CO₂ a dimetilcarbonato utilizando catalisadores de estanho e nióbio.* 2013. 180 f. Tese (Doutorado no Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

FERREIRA, H. B. P.; VALE, D. L.; ANDRADE, L. S.; MOTA, C. J. A.; MIRANDA, J. L. Dimetilcarbonato: Uma Rota para a Conversão de CO₂. **Rev. Virtual Quím.**, Rio de Janeiro, v. 5, n. 2, p. 188-200, 2013.

GARCIA, R. "Concentração de CO₂ sofreu maior aumento anual dos últimos 30 anos"; Público: Comunicação Social. Disponível em:

http://www.publico.pt/ecosfera/noticia/novo-recorde-de-gases-com-efeito-de-estufa-em-2013-1669069 Acesso em: 12 jan. 2015, 16h40.

HENRIQUES JUNIOR, M. F. Potencial de redução de emissão de gases de efeito estufa pelo uso de energia no setor industrial brasileiro. 2010. 309 f. Tese (Doutoradoem Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

HIROSE, T.; MAENO, Y.; HIMEDA, Y. Photocatalytic carbon dioxide photoreduction by $Co(bpy)_3^{2+}$ sensitized by $Ru(bpy)_3^{2+}$ fixed to cation exchange polymer. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.193, p. 27-32, 2003.

HONDA, M.; SUZUKI, A.; NOORJAHAN, B.; FUJIMOTO, K.; SUZUKI, K.; TOMISHIGE, K. Low pressure CO₂ to dimethyl carbonate by the reaction with methanol promoted by acetonitrile hydration. **Chem. Commun.**, p. 4596–4598, 2009.

IPCC, 2006. Carbon dioxide capture and storage: technical summary (2006).

KIZLINK, J.; PASTUCHA, I. Preparation of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide in the presence of Sn(IV) and Ti(IV) alkoxides and metal acetates. **Collect Czech. Chem. Commun.**, v. 60, p. 687-692, 1995.

KOHNO, K.; CHOI, J.; OHSHIMA, Y.; YASUDA, H.; SAKAKURA, T. Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide Catalyzed by Titanium Alkoxides with Polyether-type Ligands. **Chem Sus Chem**, v. 1, p. 186 – 188, 2008.

LEINO, E.; MAKI-ARVELA, P.; ERANEN, K.; TENHO, M.; YU.MURZIN, D.; SALMI, T.; MIKKOLA, J. Enhanced yields of diethyl carbonate via one-pot synthesis from ethanol, carbon dioxide and butylene oxide over cerium (IV) oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 176, p. 124-133, 2011.

LI, Y.; ZHAO, X.; WANG, Y. Synthesis of dimethyl carbonate from methanol, propylene oxide and carbon dioxide over KOH/4A molecular sieve catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 279, p. 205–208, 2005.

MA, J.; SUN, N.; ZHANG, X.; ZHAO, N.; XIAO, F.; WEI, W.; SUN, Y. A short review of catalysis for CO₂ conversion. **Catalysis Today**, v. 148, p. 221–231, 2009.

MAROTO-VALER, M. M. Developments and innovation in carbon dioxide (CO₂): Capture and Storage Technology. Vol. 1: Carbon dioxide (CO₂) capture, transport and industrial applications. Woodhead Publishing Limited, 2010. Great Abington, Cambridge.

NIST - National Institute of Standards and Technology. "Base de dados de Referência padrão do NIST número 69".

Disponivel em: <webbook.nist.gov/chemistry> Acesso em: 07 fev. 2015, 17h03.

OLIVEIRA, E. Sílicas hexagonais mesoporosas modificadas com aminas para a adição de nitrometano em ciclopentenona, 2006. 76 f. Tese (Mestrado)-Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

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

QINGDAO SHINA CHEMICAL CO., LTD. **Dimethylcarbonate** (DMC). Disponível em: http://www.shidachemical.com/products01en/id/6.html Acesso em: 05 set. 2014, 10h14.

SAKAKURA, T.; SAITO, Y.; OKANO, M.; CHOI, J.C.; SAKO, T. Selective Conversion of Carbon Dioxide to Dimethyl Carbonate by Molecular Catalysis, **J. Org. Chem.**, v.63, p. 7095, 1998.

SAKAKURA, T.; CHOI, J.C.; SAITO, Y., MASUDA, T.; SAKO, T.; ORIYAMA, T. Metal-Catalyzed Dimethyl Carbonate Synthesis from Carbon Dioxide and Acetals, **J. Org. Chem.**, v.64, p.4506, 1999.

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

SAKAKURA, T.; CHOI, J.; YASUDA, H. Transformation of Carbon Dioxide. **American Chemical Society**, v.107, p. 2365-2387, 2007. SANKARANARAYANAN, S.; SRINIVASAN, K. Carbon dioxide – a potencial raw material for the production of fuel, fuel additives and bio-derived chemicals. **Indian Journal of Chemistry**, v. 51A, p. 1252-1262, 2012.

SCHÄFFNER, B.; SCHÄFFNER, F.; VEREVKIN, S.; BÖRNER, A. Organic Carbonates as Solvents in Synthesis and Catalysis. **Chem. Rev.**, v. *110*, p. 4554–4581, 2010.

SCHMIDT, K. "Relatório mostra que a temperatura da Terra continua aumentando"; Jornal Hoje. Disponível em:

http://g1.globo.com/jornal-hoje/noticia/2013/09/relatorio-mostra-que-temperatura-da-terra-continua-aumentando.html Acesso em: 16 set. 2014, 15h39.

SHEILAN, M.H., SPOONER, B.H., HOORN, E.; Amine Treating and Sour Water Stripping. 3th, Ed, 2007.

SKUNK PHARM RESEARCH, LLC. **"DIY CO₂ Extraction?"**. Disponível em: http://skunkpharmresearch.com/affordable-diy-co2-extraction/ Acesso em: 09 out. 2014, 10h45.

TAMURA, M.; HONDA, M.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Direct conversion of CO2 with diols, aminoalcohols and diamines to cyclic carbonates, cyclic carbamates and cyclic ureas using heterogeneous catalysts. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 89, p. 19–33, 2014.

TEIXEIRA, M. "Agropecuária lidera emissão de CO2 no Brasil e plano de redução patina". [S.I.]: Reuters Brasil, 2013. Disponível em:

http://br.reuters.com/article/domesticNews/idBRSPE95A06120130611> Acesso em: 08 abr. 2014, 14h27.

THE ESSENTIAL CHEMICAL INDUSTRY. "**Polycarbonates**". Disponível em: http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polycarbonates.html Acesso em: 23 nov. 2014, 11h02.

UBE INDUSTRIES, LTD. **"Specialty Chemicals & Products: Battery Materials"**. Disponível em: < http://www.ube-ind.co.jp/english/products/fine/fine_03.htm> Acesso em: 16 jan. 2015, 12:09.

XU, W.; JI, S.; QUAN, W.; YU, J. One-Pot Synthesis of Dimethyl Carbonate over Basic Zeolite Catalysts. **Modern Research in Catalysis**, v. 2, p. 22-27, 2013.