

Universidade Federal do Rio de Janeiro Escola de Química Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos



FERNANDO GABRIEL DE SOUZA FELDMAN

USO DE TRIFLUOROACETATO DE ETILA COMO SUPRESSOR QUÍMICO DE ÁGUA NA SÍNTESE DE CARBONATO DE DIETILA A PARTIR DE CO2 E ETANOL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

RIO DE JANEIRO

2018

FERNANDO GABRIEL DE SOUZA FELDMAN

USO DE TRIFLUOROACETATO DE ETILA COMO SUPRESSOR QUÍMICO DE ÁGUA NA SÍNTESE DE CARBONATO DE DIETILA A PARTIR DE CO2 E ETANOL

Dissertação de Mestrado Profissional apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia 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 em Tecnologia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Orientador:

Claudio José de Araújo Mota

Rio de Janeiro

2018

Feldman, Fernando Gabriel de Souza Uso de trifluoroacetato de etila como supressor químico de água na síntese de carbonato de dietila a partir de CO2 e etanol / Fernando Gabriel de Souza Feldman. -- Rio de Janeiro, 2018. 98 f.
Orientador: Claudio José de Araújo Mota. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2018.
1. CO2. 2. carbonato de dietila. 3. supressor de água. 4. trifluoroacetato de etila. I. Mota, Claudio José de Araújo, orient. II. Título.

ii

FERNANDO GABRIEL DE SOUZA FELDMAN

USO DE TRIFLUOROACETATO DE ETILA COMO SUPRESSOR QUÍMICO DE ÁGUA NA SÍNTESE DE CARBONATO DE DIETILA A PARTIR DE CO₂ E ETANOL

Dissertação de Mestrado Profissional apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia 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 em Tecnologia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Data: 22/08/2018

Clu Claudio José de Araújo Mota, D. Sc., EQ-UFRJ Marie Litan Much Ville Maria Letícia Murta Valle, D. Sc., EQ-UFRJ Elizabeth Roditi Lachter, D. Sc., IQ-UFRJ

Banca Examinadora:

Rio de Janeiro, 2018

AGRADECIMENTOS

Este trabalho de pesquisa foi realizado no Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise (LARHCO), como parte das atividades do Pólo de Xistoquímica "Professor Claudio Costa Neto" (PXQ - IQ/UFRJ).

Agradeço ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da UFRJ, pela oportunidade de realizar um sonho antigo. Aproveito para agradecer a todo o corpo docente do Programa e, também, aos professores membros da Banca Examinadora, por aceitarem prontamente o convite.

Gostaria de expressar minha mais profunda gratidão ao Prof. Claudio José de Araújo Mota por me conceder a oportunidade de trabalhar no laboratório e por sua orientação científica e apoio. Além disso, gostaria de agradecer especialmente à amiga Aryane Marciniak por sua disponibilidade, conselhos científicos e discussões interessantes durante todos os meses que estivemos juntos no laboratório.

Sou igualmente grato à toda a equipe do LARHCO pela assistência que prestaram: com algum equipamento do laboratório, na aquisição de reagentes, na preocupação em reservar o reator para o meu uso, entre outros. Uma equipe unida e disposta a cooperar.

Agradeço a todos os amigos da Braskem que me apoiaram nesta jornada. Inicialmente, durante as aulas e, posteriormente, durante o desenvolvimento dos ensaios experimentais e escrita da dissertação. Em especial, agradeço ao supervisor José Augusto Bordim e a todo o meu grupo de trabalho, o "turno E": Alexandre Corbo, Leandro Lima, Thiago Castro, Gabriel Nath, Ismael Albuquerque e Carlos Antônio Thiago.

Finalmente, não posso deixar de agradecer ao meu companheiro Alexandre e a minha família. Entenderam que foi necessário estar ausente em vários momentos para me dedicar a este trabalho.

RESUMO

USO DE TRIFLUOROACETATO DE ETILA COMO SUPRESSOR QUÍMICO DE ÁGUA NA SÍNTESE DE CARBONATO DE DIETILA A PARTIR DE CO2 E ETANOL

FERNANDO GABRIEL DE SOUZA FELDMAN

Orientador: Professor Dr. Claudio José de Araújo Mota

O dióxido de carbono (CO₂) é um reagente atrativo na síntese orgânica, pois é uma fonte de carbono altamente abundante, não tóxico e ambientalmente favorável. Entre os produtos que o CO₂ pode gerar, os carbonatos orgânicos, especialmente o carbonato de dietila (DEC), têm sido objeto de inúmeros estudos devido às suas inúmeras aplicações industriais. A síntese direta de DEC a partir de CO₂ e etanol é uma rota interessante, mas a reação possui limitações termodinâmicas que prejudicam a formação de DEC em altos rendimentos. A remoção de água do meio reacional é uma maneira de deslocar o equilíbrio. Neste estudo, relata-se o uso do supressor químico trifluoroacetato de etila (TFE) na síntese direta de DEC utilizando o óxido de dibutilestanho (IV) (Bu₂SnO) como catalisador. As proporções molares de TFE para etanol anidro foram 0,1, 0,25, 0,50 e 1. O rendimento de DEC foi guantificado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Os resultados mostraram que um aumento na quantidade de TFE aumentou o rendimento de DEC, devido à hidrólise do éster, que desloca o equilíbrio da reação. Acetato de etila e acetaldeído foram os principais coprodutos encontrados na análise das fases líquida e gasosa, respectivamente. Devido as suas propriedades básicas, o catalisador 0,02AgCeO₂ apresentou melhor rendimento de DEC (0,311 mmol) do que o Bu₂SnO (0,125 mmol), nas seguintes condições reacionais: 170 °C, 3 h e 200 mg de catalisador. O uso de 2-cianopiridina como supressor de água exibiu excelentes resultados, mas produz a 2-picolinamida e a amônia como subprodutos.

Palavras chaves: CO₂, carbonato de dietila, supressor de água, trifluoroacetato de etila.

ABSTRACT

Synthesis of Diethyl Carbonate from CO₂ and Ethanol using Ethyl Trifluoroacetate as Water Suppressor

FERNANDO GABRIEL DE SOUZA FELDMAN

<u>Advisor</u>: Professor Dr. Claudio José de Araújo Mota

Carbon dioxide is an attractive reagent in organic synthesis, as it is an abundant and sustainable carbon source. Among the products that CO₂ can generate, organic carbonates, especially diethyl carbonate (DEC), have been the subject of numerous studies due to its many industrial applications. The direct synthesis of DEC from CO₂ and ethanol is an interesting route, but the reaction has thermodynamic limitations, which impair the formation of DEC in high yields. The removal of water from the reaction system is a way to shift the equilibrium. In this study, we report the use of the chemical suppressor ethyl trifluoroacetate (TFE) in the direct synthesis of DEC using dibutyltin oxide (IV) (Bu₂SnO) as catalyst. The molar ratios of TFE to anhydrous ethanol was 0.1, 0.25, 0.50 and 1. DEC was quantified by gas chromatography equipped with mass spectrometry. The results showed that an increase in the amount of TFE increased the yield of DEC, due to the hydrolysis of the ester, which shifts the equilibrium of the reaction. Ethyl acetate and acetaldehyde were the main co-products analyzed by liquid and gas phase, respectively. The 0.02AgCeO₂ catalyst showed better DEC yield (0.311 mmol) than Bu₂SnO (0.125 mmol) due to its basic properties, under following reaction conditions: 170 °C, 3 h and 200 mg of catalyst. Using 2cyanopyridine as water suppressor exhibited excellent results, but 2-picolinamide and ammonia are subproducts.

Keywords: CO₂, diethyl carbonate, water suppressor, ethyl trifluoroacetate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico de diagrama de fases do CO ₂ .	05
Figura 2. Concentração mundial de CO ₂ no ar atmosférico, de 2014 a janeiro de 2018.	06
Figura 3. Imagens do Templo do Céu em Pequim, na China	06
Figura 4. Esquema de captura de CO ₂ . A: Pós-combustão, B: Oxicombustão e C: Pré-combustão.	08
Figura 5. Esquema representativo da injeção WAG (<i>Water Alternating Gas</i>) para a recuperação avançada de petróleo.	10
Figura 6. Esquema dos produtos formados a partir do CO ₂ .	12
Figura 7. Implantação e fechamento de usinas de etanol no Brasil entre 2005 e 2014.	15
Figura 8. Aplicações dos carbonatos lineares (dialquilcarbonatos)	16
Figura 9. Aplicações dos carbonatos cíclicos.	17
Figura 10. Número de publicações relacionadas à síntese de DMC na base de dados Science Direct, com busca da palavra chave "dimethyl carbonate"	18
Figura 11. Possíveis aplicações industriais do carbonato de dietila (DEC)	20
Figura 12. Rotas tecnológicas para síntese de DEC.	21
Figura 13. Número de publicações relacionadas à síntese de DEC	22
Figura 14. Síntese de carbonato a partir de ureia e álcool	25
Figura 15. Síntese direta de DEC a partir de etanol e CO ₂ .	27
Figura 16. Mecanismo da síntese de DEC a partir de CO2 e etanol.	28
Figura 17. Possível esquema reacional para formação de DEC a partir de etanol, CO ₂ e catalisadores M:Cu, M:Ni ou M:Cu-Ni.	38
Figura 18. Esquema reacional da conversão de etanol a acetaldeído	40
Figura 19. Esquema reacional para a formação de acetato de etila e ácido acético a partir da desidrogenação do etanol.	41
Figura 20. Aparato para preparo do catalisador CeO2.	50
Figura 21. Reator batelada modelo Parr® (pressão máxima = 3000 psi, temperatura máxima = 275 °C), com volume de 100 mL e agitação magnética	52

Figura 22. Centrífuga para separação do catalisador	53
Figura 23. Curva analítica do DEC	54
Figura 24. Aparato, bolsa coletora e seringa para coleta do gás pós-reação	57
Figura 25. Cromatograma dos reagentes (padrão).	58
Figura 26. Gráfico do efeito da proporção do supressor TFE na síntese direta de DEC.	59
Figura 27. Cromatograma da análise do gás pós-reação do experimento nº 3, com razão molar etanol:TFE de 2:0,25.	59
Figura 28. Cromatograma da análise do gás pós-reação do experimento n° 5, com razão molar etanol:TFE de 2:1.	60
Figura 29. Gráfico do efeito da variação de temperatura no rendimento de DEC.	61
Figura 30. Gráfico do efeito das diferentes quantidades do catalisador Bu ₂ SnO no rendimento de DEC.	62
Figura 31. Gráfico do efeito da variação do tempo de reação no rendimento de DEC, utilizando o supressor TFE.	64
Figura 32. Gráfico do efeito de diferentes catalisadores, com e sem o uso de TFE, no rendimento de DEC.	65
Figura 33. Proposta de esquema mecanístico para a síntese de DEC a partir de etanol e CO ₂ , mostrando a importância dos sítios básicos (B) e sítios ácidos (A).	66
Figura 34. Gráfico do efeito da variação do tempo de reação no rendimento de DEC, utilizando o supressor 2-cianopiridina.	67
Figura 35. Soluções pós reação usando o supressor químico 2-cianopiridina em diferentes tempos de reação: da esquerda para a direita, 6 h, 12 h e 24 h	68
Figura 36. Gráfico comparativo do efeito da variação do tempo de reação no rendimento de DEC, utilizando os supressores TFE e 2-cianopiridina.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas do dióxido de carbono	04
Tabela 2.Mercado dos produtos químicos obtidos a partir do CO2 e respectivosconsumos de CO2	11
Tabela 3. Produção mundial de etanol em 2017	14
Tabela 4. Propriedades físicas do DEC	19
Tabela 5. Dados termodinâmicos de cada substância presente na síntese diretade DEC a partir de CO2 e etanol	29
Tabela 6. Dados termodinâmicos da reação de síntese direta de DEC a partir deCO2 e etanol	29
Tabela 7. Dados termodinâmicos da síntese direta de DEC a partir de CO2 eetanol, conforme a temperatura	30
Tabela 8. Efeito de diferentes catalisadores no rendimento de DEC	33
Tabela 9. Fórmula química e estrutura molecular do Bu2SnO	35
Tabela 10. Propriedades de hidratos cristalinos de sais inorgânicos comuns	45
Tabela 11. Variação das quantidades de TFE	55
Tabela 12. Experimentos com variação da temperatura, massa de catalisador,tempo de reação e tipo de catalisador	56
Tabela 13. Área dos produtos formados (DEC e acetato de etila) utilizando o TFEcomo supressor de água, com variação da razão molar etanol:TFE	60
Tabela 14. Resultados obtidos para área superficial (A _{BET}), densidade de sítios ácidos fracos + médios (A _{f+m}), densidade de sítios básicos médios + fortes (B _{m+F}) e sítios básicos fortes (B _F)	66
Tabela 15. Desempenho de diferentes catalisadores e supressores químicos deágua no rendimento de DEC a partir de CO2 e etanol	69

LISTA DE SIGLAS E ABREVIAÇÕES

- **ABET -** Área superficial
- AcH Acetaldeído
- AcOEt Acetato de etila
- AcOH Ácido acético
- Af+m Densidade de sítios ácidos fracos + médios
- ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- BET Brunauer-Emmett-Teller
- BF Densidade de sítios básicos fortes
- B_{m+F} Densidade de sítios básicos médios + fortes
- Bu₂SnO Óxido de dibutilestanho (IV)
- CE Carbamato de etila
- CFC Clorofluorcarbono
- CG Cromatografia gasosa
- **DBTO -** Óxido de dibutilestanho (IV)
- DEC Carbonato de dietila
- DEE Éter dietílico
- DMC Carbonato de dimetila
- EOR Enhanced oil recovery
- EtOH Etanol
- GEE Gases de efeito estufa
- ICP OES Espectrometria de emissão óptica com plasma
- K Velocidade da reação
- LARHCO Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise
- mg/Kg Miligrama por quilograma

- Mpa Megapascal
- MS Espectrometria de massas
- Mt Megatonelada
- MTBE Methyl tert-butyl ether (Éter metil-terc-butílico)
- NIST National Institute of Standards and Technology
- NOAA National Oceanic & Atmospheric Administration
- PC Ponto crítico
- Pt Ponto triplo
- Pc Pressão crítica
- Tc Temperatura crítica
- TFE Trifluoroacetato de etila
- TPD Dessorção à temperatura programada
- t_R Tempo de retenção
- u.a. Unidade adimensional
- UNICA União da Indústria de Cana-de-Açúcar
- **WAG -** Water Alternating Gas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	01
1.1 OBJETIVOS	02
1.1.1 Objetivo geral	02
1.1.2 Objetivos específicos	03
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1 DIÓXIDO DE CARBONO (CO2)	04
2.1.1 Aquecimento global	05
2.1.2 Captura e armazenamento de CO2	07
2.1.3 Uso do CO $_2$ para a recuperação avançada de petróleo	08
2.1.4 CO ₂ como matéria-prima	10
2.2 ETANOL	13
2.3 CARBONATOS ORGÂNICOS	15
2.3.1 Carbonato de dietila (DEC)	18
2.3.1.1 Aplicações industriais do DEC	19
2.3.1.2 Rotas tecnológicas para síntese de DEC	20
2.3.1.2.1 Fosgenação do etanol	22
2.3.1.2.2 Carbonilação oxidativa do etanol	23
2.3.1.2.3 Carbonilação do nitrato de etila	24
2.3.1.2.4 Etanólise catalítica da ureia	25
2.3.1.2.5 Rota de estudo: síntese direta de DEC a partir de CO_2 e etanol	26
2.4 CATALISADORES	30
2.4.1 Catalisadores na síntese direta de DEC	31
2.4.2 Catalisadores a base de estanho na conversão direta de CO ₂ em carbonatos	34

2.4.2.1 Óxido de dibutilestanho (IV) - DBTO (Bu2SnO)	35
2.4.3 Céria (CeO ₂)	36
2.4.4 Efeito da acidez e basicidade do catalisador no mecanismo de reação	37
2.4.5 Subprodutos provenientes de reações paralelas	38
2.5 SUPRESSORES DE ÁGUA	41
2.5.1 Supressores físicos	42
2.5.2 Supressores químicos inorgânicos	44
2.5.3 Supressores químicos orgânicos	45
2.5.3.1 Trifluoroacetato de etila (TFE)	46
2.5.3.2 2-Cianopiridina	47
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	49
3.1 MATERIAIS	49
3.2 PREPARO DOS CATALISADORES	49
3.2.1 Catalisador CeO ₂	49
3.2.2 Catalisador 0,02AgCeO ₂	50
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	51
3.3.1 Área superficial pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET)	51
3.3.2 Acidez e basicidade pelo método TPD (dessorção à temperatura programada)	51
3.3.2.1 TPD de amônia (NH ₃)	51
3.3.2.2 TPD de CO ₂	51
3.4 TESTES REACIONAIS	52
3.4.1 Estudo do efeito da proporção de supressor TFE na síntese direta de DEC	54
3.4.2 Estudo experimental de variáveis	55
3.4.3 2-cianopiridina como supressor químico de água	56

	3.5 ANÁLISE QUALITATIVA DO GÁS PÓS-REAÇÃO	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
	4.1 EFEITO DA PROPORÇÃO DE SUPRESSOR TFE NA SÍNTESE DIRETA DE DEC	58
	4.2 EFEITO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO	61
	4.3 EFEITO DA QUANTIDADE DE CATALISADOR (Bu ₂ SnO)	62
	4.4 EFEITO DO TEMPO DE REAÇÃO	63
	4.5 USO DE DIFERENTES CATALISADORES	64
	4.6 2-CIANOPIRIDINA COMO SUPRESSOR QUÍMICO DE ÁGUA	67
	4.7 RESUMO DOS RESULTADOS E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA	69
5	CONCLUSÕES	71
6	PERSPECTIVAS PARA O FUTURO	73
R	EFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

1 INTRODUÇÃO

Com a crescente preocupação quanto ao agravamento do aquecimento global causado pela alta concentração de gases de efeito estufa (GEE) no ar atmosférico, vários acordos internacionais, tais como o Protocolo de Kyoto em 1997 e o Rio +20 em 2012, têm sido realizados entre os países. A discussão sobre as questões ambientais visam, sobretudo, conscientizar a sociedade e implantar projetos sustentáveis que venham reduzir as emissões destes gases.

Os principais gases de efeito estufa são: dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O). Destes, CO₂ se destaca por ser o que mais contribui para o agravamento do GEE devido às suas fontes de emissões, assim como a queima de combustíveis fósseis e o desmatamento.

Muitos estudos e projetos com o intuito de minimizar a emissão de CO₂ no ar atmosférico estão sendo desenvolvidos, como a captura e armazenamento deste gás proveniente de indústrias petroquímicas e de geração de energia, e utilização do CO₂ como matéria-prima para geração de produtos de valor agregado.

Os carbonatos orgânicos estão incluídos nos produtos que podem ser formados a partir da conversão de CO₂ e são alvos de interesse da comunidade científica devido à crescente demanda comercial por solventes. Neste caso, solventes mais "verdes", pois, além de apresentarem estabilidade sob condições ambientais, não serem inflamáveis e nem tóxicos, possuem caráter biodegradável (SCHAFFNER *et al.,* 2010).

Dentre os carbonatos orgânicos, o carbonato de dietila (DEC), além de ser proveniente do CO₂, também utiliza o etanol que pode ser obtido a partir da biomassa, como a cana-de-açúcar, tornando a sua rota de produção ainda mais sustentável. O alvo de interesse neste trabalho é a síntese do DEC.

O DEC é um carbonato orgânico linear que pode ser usado como aditivo de combustível pois possui teor de oxigênio maior do que o éter metil-terc-butílico (MTBE, do inglês methyl tert-butyl ether); intermediário na produção de policarbonatos (plástico resistente) e como solvente na produção de fármacos e fertilizantes (SHUKLA e SRIVASTAVA, 2016).

Apesar do CO₂ ser um reagente facilmente disponível, não apresentar toxicidade e ter baixo valor econômico, a sua estabilidade termodinâmica faz com que

a aplicação do mesmo em processos químicos e bioquímicos não atinja, ainda, uma escala industrial devido aos elevados custos e baixas taxas de conversão.

Na síntese direta de DEC, por exemplo, além da alta estabilidade do CO₂, o equilíbrio químico é deslocado para os reagentes devido à água formada como subproduto. Devendo, portanto, ser estudado o uso de agentes de remoção ou supressores de água que venham a reagir com esta, evitando a hidrólise do carbonato de interesse e deslocando o equilíbrio para obtenção de maiores rendimentos.

Recentemente, no LARHCO (Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise), foi observado que ao se utilizar ésteres metílicos (trifluoroacetato e tricloroacetato) como supressores químicos de água, o rendimento do carbonato de dimetila (DMC), sintetizado a partir de CO₂ e metanol, mais que dobrou quando comparado a valores sem adição dos mesmos. A presença de grupos de remoção de elétrons, como CF₃ ou CCl₃, adjacentes ao grupo carboxílico aumenta a reatividade do éster em direção à hidrólise. Portanto, o éster é hidrolisado mais rapidamente que o carbonato orgânico, deslocando o equilíbrio da reação (MARCINIAK e MOTA, 2017).

Seguindo a mesma linha, este trabalho por sua vez, apresenta um significativo conjunto de resultados inéditos que propõem o uso de éster de etila, mais especificamente o trifluoroacetato de etila (TFE), como supressor químico de água na síntese direta de DEC a partir de uma rota sustentável, utilizando CO₂ e etanol como reagentes. Além disso, foi realizado um estudo das condições reacionais e teste com diferentes catalisadores na síntese de interesse.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral estudar o efeito da adição do éster trifluoroacetato de etila (TFE) como supressor químico de água, na síntese direta de carbonato de dietila (DEC) a partir de etanol e CO₂.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito da quantidade molar de TFE na síntese direta de DEC, utilizando o catalisador homogêneo Bu₂SnO, e verificar se ocorrem melhorias no rendimento de DEC;
- Testar o efeito de diferentes temperaturas de reação, massa de catalisador (Bu₂SnO) e tempo de reação na síntese de interesse;
- iii. Comparar o uso do catalisador homogêneo (Bu₂SnO) e heterogêneos (CeO₂ e 0,02AgCeO₂), assim como suas propriedades químicas e físicas, avaliando o rendimento de DEC;
- iv. Testar o uso de 2-cianopiridina como supressor químico de água.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

O dióxido de carbono ou gás carbônico, cuja fórmula molecular é CO₂, é um gás incolor a temperatura e pressão ambiente (25°C e 1 atm), inodoro, inerte, não tóxico, não inflamável e levemente ácido (AIR PRODUCTS, 2018). A Tabela 1 apresenta as propriedades físicas do CO₂. Suas aplicações variam desde o uso em bebidas chamadas carbonatadas, ou seja, bebidas que possuem efervescência, até a utilização em extintores de incêndios com o objetivo de isolar o oxigênio do combustível (ARESTA; DIBENEDETTO; HE, 2013).

Fórmula estrutural	0=C=0
Massa molar (g/mol)	44,01
Ponto de sublimação (°C)	-78,5
Densidade em relação ao ar (0°C e 1 atm)	1,53
Ponto de fusão (°C)	-56,6 a 5,2 atm
Temperatura crítica (°C)	31.06
Pressão critica (MPa)	7,383
Volume crítico (m ³ /kmol)	0,094

 Tabela 1. Propriedades físicas do dióxido de carbono

Fonte: Green e Perry, 2007.

Embora a molécula de CO₂ contenha duas ligações polares, a molécula em si é apolar. Além disso, é considerado um reagente bifuncional por apresentar um átomo com caráter nucleófilo (oxigênio) e um átomo de caráter eletrofílico (carbono) (ARESTA e DIBENEDETTO, 2007).

Como fluido supercrítico, o CO₂ pode ser utilizado para extração de óleos essenciais e nicotina, descafeinação de café e chás, entre outros. Por ser um solvente não polar e não tóxico, o CO₂ supercrítico é muito aplicado em indústrias alimentícias na extração de pimentas, aromas e sabores (CHEMICAL ENGINEERING, 2010). O gráfico da Figura 1 apresenta o diagrama de fases do CO₂, o qual mostra que as condições para fluido supercrítico são 32,1 °C e 73,8 bar de pressão.



Figura 1. Gráfico de diagrama de fases do CO₂. Fonte: adaptado de Chemical Engineering, 2010.

Outras aplicações do CO₂ supercrítico se encontram na formação de polímeros, produção de compósitos poliméricos, produção de partículas e formação de espuma microcelular. A vantagem de utilizar CO₂ em sua fase supercrítica é que os processos envolvem baixas pressões, comparado aos solventes líquidos convencionais, pois não requerem mudanças de pressão relativamente grandes para afetar a densidade (CHEMICAL ENGINEERING, 2010).

2.1.1 Aquecimento global

Ações decorrentes de atividades humanas têm causado alterações ambientais que provocam sérias consequências, como exemplo, a elevação da concentração de gases de efeito estufa (GEE) no ar atmosférico, que resultam no aumento do aquecimento global e da poluição (NOOA, 2018).

Dentre os gases causadores do efeito estufa (metano - CH₄, óxido nitroso - N₂O, clorofluorcarbonos - CFCs), o CO₂ é um dos principais contribuintes devido a sua origem incluir a queima de combustíveis fósseis, queimadas e/ou desmatamentos. Segundo o *National Oceanic & Atmospheric Administration - NOAA* (2018), de janeiro de 2017 a janeiro de 2018, a concentração de CO₂ na atmosfera passou de 405,06 mg/Kg para 407,54 mg/Kg.

O gráfico da Figura 2 mostra a média global da concentração de CO₂ na atmosfera, o qual aponta um aumento gradual da concentração ao longo dos anos, e em ritmo mais acelerado do que nos anos anteriores.



Figura 2. Concentração mundial de CO₂ no ar atmosférico, de 2014 a janeiro de 2018. Fonte: adaptado de NOAA, 2018.

A China, um dos países mais poluidores do mundo, tem emitido vários alertas de poluição do ar nos últimos anos. Em 2015, um alerta vermelho (nível mais alto em uma escala que vai até quatro) foi emitido devido ao aumento da quantidade de partículas de poluição no ar (BBC, 2015). A Figura 3 mostra imagens da cidade de Pequim, antes e exatamente no dia do alerta em 2015.



Figura 3. Imagens do Templo do Céu em Pequim, na China. A imagem à esquerda é do dia 14 de junho de 2015 (sem poluição) e, à direita, do dia 8 de dezembro de 2015 (com poluição). Fonte: UOL, 2018.

Dados atuais mostram que os níveis de CO₂ são inéditos na história e estão caminhando para um aumento gradual que causará, no futuro, danos irreversíveis ao planeta. Passaram-se 21 anos desde que entrou em vigor o Protocolo de Kyoto, no Japão, e, infelizmente, não houve êxito na redução das emissões dos GEE (NOOA, 2018)

Entretanto, ainda existe conscientização quanto à implementação de projetos sustentáveis que visam prevenir e reverter a situação do aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, tais como, captura e armazenamento de CO₂, utilização de CO₂ como gás de perfuração de rochas petrolíferas e conversão de CO₂ em produtos de valor agregado (ZHANG *et al.*, 2015).

2.1.2 Captura e armazenamento de CO₂

Como visto anteriormente, CO_2 é um dos gases causadores do efeito estufa e sua alta concentração no ar atmosférico, juntamente com outros gases, pode desenvolver graves problemas para o meio ambiente e para os seres vivos. Devido a isso, conferências e acordos mundiais foram realizados no intuito de diminuir o lançamento de CO_2 na atmosfera (ZHANG *et al.*, 2015).

Uma forma de controlar o lançamento do CO₂ é sequestrá-lo em usinas termoelétricas que queimam carvão, pois estas apresentam o maior potencial de emissão, e de petroleiras, que realizam a queima de combustível fóssil em seus processos. Após a captura, o gás pode ser comprimido e transportado para armazenamento em formações geológicas, no subsolo de oceanos, em rochas minerais, ou usado como matéria-prima para processos industriais, sendo convertido em produtos de interesse (WANG *et al.*, 2017). Segundo Song *et al.* (2018), a captura pode ser realizada na pós-combustão, oxicombustão e na pré-combustão.

A captura pós-combustão é, basicamente, remover o CO_2 do gás após a combustão sob baixa pressão e com baixo teor de CO_2 . No processo de oxicombustão, o combustível é queimado com oxigênio de alta pureza, resultando em CO_2 e vapor, que pode ser facilmente separado por condensação. Já na précombustão, o CO_2 é sequestrado a partir do gás de síntese (H₂ + CO) produzido no processo de reforma à vapor ou na oxidação parcial do gás natural, ou gaseificação do carvão. Após isso, o H₂ é queimado (DAMEN *et al.*, 2006). A Figura 4 mostra um esquema de todos os processos de captura citados.



Figura 4. Esquema de captura do CO₂. A: Pós-combustão, B: Oxicombustão e C: Pré-combustão. Fonte: adaptado de Damen *et al.*, 2006.

Para a separação do CO₂ dos demais gases na pós-combustão, é necessário o uso de métodos de captura física e química, tais como membranas, absorção, adsorção, criogenia, hidratos, entre outros (KOYTSOUMPA; BERGINS; KAKARAS, 2018). Nas indústrias, tradicionalmente, o processo de absorção com solventes básicos como aminas é o mais aplicado, sobretudo com o uso da monoetanolamina. Após a absorção de CO₂ em amina, há a formação de uma solução denominada solução rica, que é bombeada para uma coluna. Na coluna, pelo aquecimento com vapor, as ligações de CO₂ e amina são quebradas, resultando no CO₂ com alta pureza (99%) (WANG *et al.*, 2017).

2.1.3 Uso do CO₂ para a recuperação avançada de petróleo

Uma utilização do CO₂ com grande potencial para reduzir a sua emissão na atmosfera é o processo de recuperação de petróleo. O CO₂ é capturado e injetado em poços de petróleo já explorados, para completa retirada em rochas subterrâneas, pois diminui a viscosidade do petróleo bruto, bem como sua tensão superficial (COONEY *et al.*, 2015).

Os métodos de recuperação de petróleo são classificados em primário, secundário ou terciário e, para a maior parte dos campos petrolíferos, tal classificação pode estar associada à sua vida útil produtiva (THOMAS, 2001). A recuperação primária é referente à produção espontânea que ocorre em função da elevada pressão no interior do reservatório de petróleo ou, ainda, com o auxílio de métodos facilitadores de elevação do petróleo, por exemplo, bomba centrífuga submersa. (KOKAL e AL-KAABI, 2010).

A recuperação secundária envolve a injeção de água ou gás no reservatório, a partir de um poço injetor. É um processo convencional de recuperação, onde o fluido injetado apresenta a finalidade exclusiva de deslocamento do óleo para fora dos poros da rocha.

Um método de recuperação que vem sendo cada vez mais utilizado mundialmente é a injeção de WAG (do inglês, *Water Alternating Gas*). Esse método não requer altos investimentos e utiliza os fluidos normalmente aplicados na recuperação secundária: água e gás. A injeção de água alternada com gás (WAG) é um método de recuperação de óleo classificado como terciário (DA ROSA *et al.*, 2016).

A vantagem do método WAG está na modificação das permeabilidades relativas dos fluidos ao se introduzir uma terceira fase no meio poroso e na maior estabilidade da frente de avanço. O fluxo simultâneo de óleo, gás e água resulta no deslocamento de parte do óleo residual, antes imóvel (DA ROSA *et al.*, 2016), conforme demonstrado na Figura 5.

O que faz o CO₂ ser um bom gás de injeção é a sua miscibilidade em óleo, que ao se misturar com o petróleo, o traz à superfície com eficiência. De acordo com Cooney *et al.* (2015), a injeção de CO₂ deve ser continuadamente alternada com a injeção de salmoura, com um esquema de injeção terciária de gás e água quente, evitando assim a indesejável canalização do CO₂ que, consequentemente, resultaria em contornar o óleo armazenado.



Figura 5. Esquema representativo da injeção WAG (*Water Alternating Gas*) para a recuperação avançada de petróleo. Fonte: Da Rosa *et al.*, 2016.

2.1.4 CO₂ como matéria-prima

A utilização química do CO₂ não é, de fato, uma ação inovadora. Entre 1880 -1893, foram desenvolvidos diversos processos industriais, tais como: síntese de ureia (BAZAROV, 1870), processo Solvay de soda, síntese de carbonatos hidrogenados (STEINHAUSER, 2008) e produção de ácido salicílico (KOLBE, 1874). Nos anos 1900, não houve um grande interesse no desenvolvimento de novas aplicações. Na verdade, desde o final do século XIX, a química do CO (derivada do carbono fóssil) foi desenvolvida para a síntese de produtos químicos e combustíveis, e, ainda hoje, desempenha um papel fundamental neste setor.

Apenas na década de 1970, houve um renascimento na exploração de CO₂ como aditivo ao CO na síntese de metanol (LIU *et al.*, 2003) e como co-monômero na produção de carbonatos orgânicos a partir de epóxidos (TSUDA; CHUJO; SAEGUSA, 1976), por carboxilação.

A Tabela 2 mostra o uso real do dióxido de carbono na síntese de produtos químicos, além do mercado (em megatoneladas/ano) para cada composto no ano de 2016 e a perspectiva para 2030. Ainda, o consumo de CO₂ (em megatoneladas/ano) para a produção dos compostos nos respectivos anos. A projeção para 2030 foi calculada considerando o crescimento esperado do mercado para os produtos

químicos e assumindo que novas tecnologias para a conversão de CO₂ serão desenvolvidas (ARESTA; DIBENEDETTO; HE, 2013).

Compostos	Fórmula/Estrutura	Mercado 2016 (Mt/ano)	Consumo de CO ₂ em 2016 (Mt/ano)	Mercado 2030 (Mt/ano)	Consumo de CO ₂ em 2030 (Mt/ano)
Ureia	(H ₂ N) ₂ CO	180	132	210	154
Carbonatos lineares	OC(OR)2				
Carbonatos cíclicos	R	> 2	0,5	10	5
Policarbonatos	$-[OC(O)OCH_2CHR]_n -$	5	1	9-10	2-3
Carbamatos	RNH – COOR	> 6	1	11	4
Acrilato	$CH_2 = CHCOOH$	5	1,5	8	5
Ácido fórmico	НСООН	1	0,9	> 10	> 9
Carbonatos inorgânicos	M2CO3 M'CO3, CaCO3	250	70	400	100
Metanol	CH₃OH	60	10	80	> 28

Tabela 2. Mercado dos produtos químicos obtidos a partir do CO2 e respectivos consumos de CO2

Fonte: adaptado de Aresta; Dibenedetto; He, 2013.

Na Tabela 2, é possível observar que a ureia e os carbonatos inorgânicos ocupam lugar de destaque entre os produtos químicos obtidos a partir do CO₂. Em 2016, destes produtos, apenas cerca de 0,4 % corresponde aos carbonatos lineares e cíclicos. Em 2030, a previsão é um aumento para, aproximadamente, 1,35 %, evidenciando que o desenvolvimento de rotas que utilizam o CO₂ para a produção de carbonatos orgânicos ainda é um campo a ser explorado.

O CO₂ é um reagente atrativo na síntese orgânica, pois é uma fonte de carbono altamente abundante, não tóxico e ambientalmente favorável. A sua conversão em outros produtos, ao contrário do armazenamento, é mais atraente, especialmente se for convertido para produtos economicamente viáveis (TAMBOLI; CHAUGULE; KIM, 2017). A cada dia surgem novas opções e o tema tem sido motivo de muitas revisões

12

(MOTA *et al.*, 2014). A Figura 6 mostra um esquema dos possíveis produtos formados a partir do CO₂ (já estudados ou que ainda têm sido estudados).



Figura 6. Esquema dos produtos formados a partir do CO₂. Fonte: Tamboli; Chaugule; Kim, 2017.

Segundo MOTA *et al.* (2014), umas das melhores opções para a conversão do CO₂ é sua hidrogenação a metanol. Atualmente, o metanol é produzido a partir do gás natural, que, inicialmente, é transformado em gás de síntese (uma mistura de CO e H₂) com o uso de vapor d'água e catalisadores à base de níquel. O gás de síntese, com o auxílio de catalisadores a base de Cu e Zn, é transformado em metanol.

A utilização de CO₂ na desidrogenação oxidativa de alcanos recebeu considerável atenção nos últimos anos. O CO₂ tem o potencial de atuar como receptor de hidrogênio e como oxidante. Como gás co-alimentado na desidrogenação oxidativa de alcanos leves, desloca o equilíbrio da reação em direção à produção de mais olefinas (RAJU; REDDY; PARK, 2014). A reação de desidrogenação oxidativa de alcanos desperta grande interesse porque representa uma reação direta para a produção de olefinas como eteno, propeno e buteno, a partir dos respectivos hidrocarbonetos. Essas olefinas são classificadas como blocos de construção na indústria petroquímica (QIAO *et al.*, 2014).

No entanto, o CO₂ é um composto altamente oxidado e termodinamicamente estável e, consequentemente, não é muito reativo. Mas, alguns sistemas de catalisadores eficientes para sua utilização econômica estão sendo investigados, considerando condições favoráveis à conversão de CO₂, tais como, pressão e temperatura (RIDUAN e ZHANG, 2010).

2.2 ETANOL

No Brasil, a produção de etanol é quase que totalmente oriunda da fermentação da cana de açúcar (MILANEZ; FAVERET FILHO; DA ROSA, 2008). Nesse processo, agentes biológicos são responsáveis pela quebra da molécula de glicose (açúcar) presente no bagaço da cana, gerando etanol e CO₂, conforme a Equação 1:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 CH_3CH_2OH + 2 CO_2$$
 Equação 1

Os gases liberados nesse processo contêm CO₂ em alto grau de concentração, à pressão atmosférica. A captura do CO₂ liberado na fermentação vem sendo estudada, no entanto existem incertezas sobre a viabilidade econômica desse projeto, principalmente pela dificuldade de se contabilizar os custos de transporte (SANTOS; REBELATO; RODRIGUES, 2012).

Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor mundial de etanol (RENEWABLE FUELS ASSOCIATION, 2018), como mostrado na Tabela 3. O país conta com 373 plantas produtoras de etanol ratificadas na Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2015).

País	Produção (milhões de galões)	Produção Mundial
Estados Unidos	15.800	58 %
Brasil	7.060	26 %
União Europeia	1.415	5 %
China	875	3 %
Canadá	450	2 %
Tailândia	395	2 %
Argentina	310	1 %
Índia	280	1 %
Demais países	465	2 %
Total	27.050	

Tabela 3. Produção mundial de etanol em 2017

Fonte: adaptado de Renewable Fuels Association, 2018.

Do etanol produzido no Brasil, cerca de 80% é destinado ao uso como combustível, 5% ao uso alimentar, perfumaria e alcoolquímica e 15% para exportação (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, 2007). Esses dados indicam que apesar de ser o segundo maior produtor mundial, o mercado que absorve essa produção não é diversificado.

As usinas produzem etanol anidro e etanol hidratado. O anidro é usado na produção da denominada gasolina C, que é a única gasolina que pode ser comercializada no território nacional para abastecimento de veículos automotores. As distribuidoras de combustíveis adquirem o etanol anidro das destilarias e a gasolina A ("pura") das refinarias, fazendo uma mistura desses dois na proporção que pode variar entre 20% e 25% de etanol. O etanol hidratado é usado diretamente no abastecimento de veículos automotores (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, 2007).

Segundo dados publicados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e compilados pela União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA), o volume de etanol consumido no Brasil em fevereiro totalizou 2,09 bilhões de litros, sendo o maior volume já registrado na série histórica para o mês. Desse total, foram 1,24 bilhões de litros de etanol hidratado e 845,73 milhões de litros de etanol anidro (o aditivo misturado à gasolina) (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, 2018). No Brasil, o preço da gasolina influencia a demanda de etanol anidro ou hidratado. Um aumento no preço da gasolina resulta em uma queda na demanda de etanol anidro, que é consumido em conjunto com a gasolina. Entretanto, considerando os consumidores com veículos *flex*, o aumento no preço da gasolina resulta em um aumento na demanda de etanol hidratado (MELO e SAMPAIO, 2014).

Essa fragilidade é notável ao se observar o efeito das políticas de governo para controlar o preço da gasolina, que enfraqueceram a competitividade do etanol e fizeram com que mais de 50 usinas de etanol fechassem no Brasil desde 2010 (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2015), como mostra a Figura 7.



Figura 7. Implantação e fechamento de usinas de etanol no Brasil entre 2005 e 2014. Fonte: Ministério de Minas e Energia, 2015.

De forma a proteger a infraestrutura da indústria nacional de etanol e reduzir o impacto das flutuações do preço da gasolina, são necessárias novas alternativas para o seu uso (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇUCAR, 2007). Visando a diversificação nas aplicações do etanol, é possível utilizá-lo como reagente na produção de carbonatos. Conforme será discutido nos tópicos a seguir, a partir do etanol o carbonato derivado é o carbonato de dietila (DEC) (SHUKLA e SRIVASTAVA, 2016).

2.3 CARBONATOS ORGÂNICOS

Os carbonatos orgânicos podem ser classificados em carbonatos cíclicos e lineares. Entre os cíclicos, os mais importantes são o carbonato de etileno, carbonato

de propileno, carbonato de butileno e carbonato de glicerol. Dentre os carbonatos lineares mais importantes, estão o carbonato de dimetila (DMC) e o carbonato de dietila (DEC) (SCHAFFNER *et al.*, 2010). São compostos industrialmente importantes devido as suas excelentes propriedades. Encontram aplicação comercial como solventes apróticos polares, reagentes seletivos, intermediários e substituintes para o fosgênio na fabricação de policarbonatos e poliuretanos.

Dentro dos princípios da química verde, os carbonatos orgânicos são adequados e favoráveis por não apresentarem toxicidade e serem biodegradáveis; além disso, podem facilmente substituir solventes inflamáveis e tóxicos. Com a crescente demanda de carbonatos orgânicos, o uso do CO₂ como matéria-prima para sintetizá-los vem sendo amplamente estudado (DAI *et al.*, 2009).

Os carbonatos orgânicos lineares e cíclicos terão uma grande expansão de seu mercado durante os próximos anos, devido a sua utilização para obtenção de diversos produtos químicos, tais como, solventes, reagentes (DELLEDONNE; RIVETTI; ROMANO, 2001), farmacêuticos (SHAIKH e SIVARAM, 1996) e polímeros (BUYSCHM, 1992). As Figuras 8 e 9 apresentam algumas aplicações para os carbonatos lineares e cíclicos, respectivamente.



Figura 8. Aplicações dos carbonatos lineares (dialquilcarbonatos). Fonte: adaptado de Aresta; Dibenedetto; Quaranta, 2016.



Figura 9. Aplicações dos carbonatos cíclicos. Fonte: adaptado de Aresta; Dibenedetto; Quaranta, 2016.

Os carbonatos orgânicos de cadeias menores: carbonato de dimetila (DMC), carbonato de dietila (DEC) e carbonatos de dibutila (DBC) foram avaliados como componentes de gasolina (PACHECO e MARSHALL, 1997), à qual podem ser adicionados em até 5-10%.

A maior parte do DMC produzido atualmente é para uso na indústria de policarbonatos: apenas cerca de 10% atinge outros mercados. Nos próximos anos, o consumo de policarbonatos deverá manter uma taxa de crescimento rápido, particularmente na Ásia (incluindo 4,9% para a China e 8,0% para a Índia) (IHS MARKIT, 2016). Entretanto, é esperado que o mercado de carbonatos orgânicos cresça mais de duas ordens de magnitude a partir do atual, que está próximo de 0,1 Mt/ano (megatonelada/ano) (ARESTA; DIBENEDETTO; QUARANTA, 2016).

Em 1990, a capacidade mundial total para produção de DMC foi estimada em cerca de 47,7 m³/dia, com apenas oito ou nove plantas comerciais em operação. Atualmente, a maior fábrica o mundo parece ser a planta da ENIChem, em Ravenna - Itália, com produção de 28,6 m³/dia. Esta planta de última geração é baseada na carbonilação oxidativa de metanol, utilizando catalisador de CuCl (PACHECO e MARSHALL, 1997).

A busca da palavra chave "*dimethyl carbonate*" (em português, carbonato de dimetila) na base de dados "*Science Direct*" mostrou um aumento significativo de publicações referentes à produção de DMC, de ano 2010 até agosto de 2018 (SCIENCE DIRECT, 2018), conforme mostrado na Figura 10.



Figura 10. Número de publicações relacionadas à síntese de DMC na base de dados *Science Direct*, com busca da palavra chave "*dimethyl carbonate*". Fonte: Science Direct, 2018.

A necessidade de processos mais seguros e seletivos causou o crescente interesse pela produção de DMC, comprovado por um número substancial de artigos na literatura. Em contraste, o DEC, segundo homólogo na família de dialquilcarbonato de cadeia curta, desempenhou apenas um papel secundário (LEINO, 2015).

2.3.1 Carbonato de dietila (DEC)

O carbonato de dietila, cuja sigla é DEC, derivado do inglês *diethyl carbonate*, é o principal produto de interesse desta dissertação. Em temperatura ambiente, é um líquido transparente, leve e tóxico. Entretanto, é biodegradado em produtos benignos, como o dióxido de carbono e o etanol, dois compostos que apresentam um impacto ambiental relativamente baixo. Por esse motivo, é considerado um dos carbonatos mais importantes da química verde (BRUNO *et al.*, 2011). Suas propriedades físicas estão descritas na Tabela 4.

Fórmula estrutural	H ₃ C O O CH ₃
Fórmula molecular	$C_5H_{10}O_3$
Massa molar (g/mol)	118,13
Ponto de fusão (°C)	-74,3
Ponto de ebulição (°C)	128
Densidade (g/mL)	0,975
Pressão de vapor (mmHg a 23,8°C)	10
Ponto de fulgor (°C)	33

Tabela 4. Propriedades físicas do DEC (SIGMA-ALDRICH, 2018)

Segundo Chen *et al.* (2015), comparado aos outros carbonatos orgânicos, por exemplo, o carbonato de dimetila (DMC), o DEC apresenta menor volatilidade e maior coeficiente de distribuição gasolina/água; isso o torna um excelente aditivo de combustível com grande potencial no mercado competitivo. Além disso, o DEC pode ser produzido a partir do bioetanol proveniente da cana-de-açúcar, o que o faz ser um produto quimicamente sustentável devido a sua origem de fonte renovável.

2.3.1.1 Aplicações industriais do DEC

O carbonato de dietila apresenta uma grande importância industrial devido as suas aplicações comerciais únicas (Figura 10). É um carbonato que pode ser amplamente utilizado em lubrificantes; na indústria de cosméticos, devido a sua característica como plastificante; em produtos farmacêuticos; como solvente de poliamida na indústria de fibras; e como eletrólito em baterias de íon de lítio (PRYMAK *et al.*, 2015), por ser um excelente solvente (POISOT *et al.*, 2000).

O DEC pode ser utilizado como aditivo no óleo diesel, devido ao seu alto teor de oxigênio (40,6%) (SHUKLA e SRIVASTAVA, 2017). É um importante aditivo para combustíveis porque apresenta excelente miscibilidade e teor de oxigênio maior que do que o éter metil-terc-butílico (MTBE) ou dimetil éter (BRUNO *et al.*, 2011), melhorando a performance de motores. O uso de apenas 5% em solução de DEC poderia reduzir as emissões de partículas de um combustível em até 50% (PRYMAK *et al.*, 2015).

O carbonato de dietila ainda pode ser usado como agente de carbonilação e etilação devido à presença dos grupos CH₃CH₂O e –CO– (UDAYAKUMAR; PANDURANGAN; SINHA, 2004). Também pode ser utilizado como matéria-prima para a síntese de policarbonatos. A Figura 11 mostra algumas possíveis aplicações do DEC.



Figura 11. Possíveis aplicações industriais do carbonato de dietila (DEC). Fonte: PRYMAK *et al.*, 2015; POISOT *et al.*, 2000.

2.3.1.2 Rotas tecnológicas para síntese de DEC

Até a década de 1980, a síntese industrial tradicional de DEC era o processo de fosgenação do etanol. Apesar do alto rendimento de DEC, esta rota apresenta desvantagens como o uso de gases corrosivos de cloro e excesso de piridina, produzindo grandes quantidades de sais residuais de NaCl. Mais importante, o fosgênio é um composto extremamente perigoso que se decompõe nos pulmões formando monóxido de carbono (CO) e ácido clorídrico (HCl), o que ameaça seriamente a saúde humana. Atualmente, em todo o mundo, o processo de fosgenação foi totalmente abandonado (PENG *et al.*, 2012).

Considerando os princípios da química verde, que utiliza produtos mais seguros à saúde humana e ao meio ambiente, várias rotas livres de fosgênio para a produção do carbonato de dietila foram apresentadas e atraíram muita atenção das comunidades acadêmicas e industriais. Entre elas, como mostra a Figura 12, merecem destaque: carbonilação oxidativa do etanol; carbonilação de nitrato de etila; etanólise catalítica da ureia e síntese direta a partir de CO₂ e etanol (SHUKLA e SRIVASTAVA, 2016).



Figura 12. Rotas tecnológicas para síntese de DEC. Fonte: adaptado de Prymak *et al.*, 2015.

Há um crescimento no número de publicações relacionadas à síntese de DEC (CHEN *et al.*, 2015). Como mostra o gráfico da Figura 13, de 2011 a 2017, o número de publicações sobre a síntese de DEC duplicou, com destaque na publicação de artigos sobre a síntese direta a partir de CO₂, que apresentou um aumento significativo, enquanto a rota a partir da etanólise da ureia se manteve constante (SCIENCE DIRECT, 2017). No entanto, esse número é bem inferior ao número de publicações para a síntese de DMC, comparando com os dados apresentados no gráfico da Figura 10.


Figura 13. Número de publicações relacionadas à síntese de DEC. Fonte: Science Direct, 2017.

2.3.1.2.1 Fosgenação do etanol

O fosgênio (COCl₂) é amplamente utilizado na produção de isocianatos, tais como diisocianato de tolueno e metileno difenil diisocianato, sendo os precursores para poliuretanos. Outra aplicação significativa do fosgênio é a produção de carbonatos orgânicos.

A fosgenação do etanol, proposta por Muskat e Franlin (1941), já foi o método mais conhecido e aplicado para a fabricação do carbonato de dietila (PPG INDUSTRIES INC., 1941). As indústrias SNPE (França) e Bayer AG (Alemanha) eram conhecidas como grandes produtoras de carbonato de dialquil pela rota do fosgênio (MATSUZAKI e NAKAMURA, 1997).

O COCl₂ reage com um álcool para formar cloroformatos. Estes, reagem ainda com outra molécula de álcool para formar carbonato. O processo ocorre em solventes anidros como tolueno, diclorometano ou benzeno, e com excesso de piridina, que age como um sequestrante de ácido clorídrico para direcionar o equilíbrio da reação no sentido da formação de dialquilcarbonatos (PPG INDUSTRIES INC., 1941).

A maioria dos processos de produção de dialquilcarbonatos pode seguir uma rota semelhante, de acordo com as Equações 2 e 3.

$$ROH + COCl_2 \rightarrow ROC(O)Cl + HCl$$
 Equação 2
 $ROC(O)Cl + ROH \rightarrow (RO)_2CO + HCl$ Equação 3

A principal desvantagem deste método é o uso do fosgênio. Dessa forma, devido à toxicidade do processo e aos custos financeiros para a purificação póssíntese, além de utilizar princípios contrários à indústria da química verde, a atenção foi voltada para novas tecnologias (SHUKLA e SRIVASTAVA, 2016).

2.3.1.2.2 Carbonilação oxidativa do etanol

Em 1970, uma tecnologia não-fosgênica para a síntese de DMC foi desenvolvida pela EniChem (Itália), baseada na carbonilação oxidativa do metanol em fase líquida. Analogamente, processo semelhante foi aplicado à obtenção de DEC (NAKAMURA e MATSUZAKI, 1998).

Segundo DUNN *et al.* (2002), a carbonilação oxidativa do etanol, em comparação com a síntese direta de DEC a partir de CO₂ e etanol, é um método favorável e promissor para produção em escala industrial devido à alta seletividade para DEC. A reação é demonstrada da Equação 4

$$2CH_3CH_2OH + CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow (OC_2H_5)_2CO + H_2O$$
 Equação 4

A reação pode ocorrer nas fases líquida e gasosa. Na líquida, são encontradas dificuldades tais como a difícil separação dos produtos dos catalisadores, corrosão de equipamentos, uso de CO em excesso e desativação de catalisadores. Em fase gasosa, o DEC é obtido na quantidade estequiométrica de CO, sob temperatura e pressão baixas (DUNN *et al.*, 2002).

Desde 1980, vêm sendo realizadas muitas pesquisas para o desenvolvimento de catalisadores à base de cobre na síntese de DMC, pela carbonilação oxidativa do metanol. Catalisadores já foram preparados impregnando-se solução de CuCl₂ em carvão ativado, óxidos (MnO, ZnO, TiO₂, SiO₂ e Al₂O₃) ou sílica. Todos os catalisadores testados foram desativados rapidamente devido à perda do ânion Cl⁻ e à remodelação das espécies ativas de cobre na superfície (ZHANG *et al.*, 2007).

Essa rota de síntese de DEC também já foi bastante estudada utilizando diversos tipos de catalisadores (BRIGGS; LAWRENCE; BELL, 2009). Similarmente ao DMC, altas quantidades de DEC foram produzidas com o catalisador homogêneo cloreto de cobre, em excesso de monóxido de carbono. A maior desvantagem deste método é o efeito altamente corrosivo dos catalisadores de CuCl ou CuCl₂ em reatores constituídos de materiais metálicos devido à presença do Cl⁻ e à reação redox entre Cu (II) / Cu (I) e Cu (0) (ZHANG *et al.*, 2007).

Apesar de ser uma reação de fácil operação devido à sua termodinâmica favorável, o que dá uma vantagem sobre todas as outras rotas, ainda não existem relatos de estudos cinéticos e termodinâmicos, o que é essencial para a sua comercialização (SHUKLA e SRIVASTAVA, 2016).

A carbonilação oxidativa do etanol evita o uso de fosgênio, mas o uso de catalisadores clorados causa os problemas de corrosão, conforme mencionado anteriormente. Além disso, possuem vida útil reduzida devido à perda de íons Cl⁻ ao longo do tempo (ZHANG *et al.*, 2007). Catalisadores à base de PdCl₂ - CuCl₂ mostraram boa atividade, mas o problema da corrosão ainda precisa ser solucionado (DUNN *et al.*, 2002). Consequentemente, o desenvolvimento de catalisadores sem cloro tornou-se uma nova direção de pesquisa a seguir (HUANG *et al.*, 2016).

2.3.1.2.3 Carbonilação do nitrato de etila

Na década de 1980, as reações oxidativas usando nitratos de alquila como agente oxidante foram desenvolvidas pela Ube Industries Ltd, no Japão (DELLEDONNE; RIVETTI; ROMANO, 2001). Os substratos, tais como, CO e/ou compostos insaturados e/ou carbonilados são oxidados pelo nitrato de alquila, utilizando-se catalisador de paládio e na ausência de oxigênio.

Esta rota é eficiente para formação de dialquil carbonatos, dialquil oxalatos e outros produtos químicos úteis. A síntese de DEC a partir do nitrato de etila foi desenvolvida utilizando-se catalisadores de Pd. Entretanto, poucos estudos foram relatados sobre esta rota (HAO; WANG; MA, 2009).

A síntese acontece em duas etapas. Primeiramente, o etanol é oxidado na presença de óxido nítrico e oxigênio para formar nitrato de etila. Este, por sua vez, reage com o monóxido de carbono para formar DEC. O intermediário nitrato de etila

atua como oxidante e mantém a atividade do catalisador (HAO; WANG; MA, 2009). Estas etapas são mostradas nas Equações 5 e 6.

$$2C_2H_5OH + 2NO + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow 2C_2H_5ONO + H_2O \qquad \text{Equação 5}$$

$$CO + 2C_2H_5ONO \leftrightarrow (OC_2H_5O)_2CO + 2NO \qquad \text{Equação 6}$$

2.3.1.2.4 Etanólise catalítica da ureia

A produção de carbonatos por alcoólise da ureia foi proposta pela primeira vez por Peter Ball *et al.*, em 1980. Neste processo (Figura 14), a ureia reage com álcoois para formar carbonatos e amônia. A amônia liberada na síntese do carbonato é reciclada e reage com o CO₂ para produção de ureia. Portanto, apenas CO₂ e álcool são consumidos (BALL; FÜLLMANN; HEITZ, 1980).



Figura 14. Síntese de carbonato a partir de ureia e álcool. Fonte: adaptado de Ball, Füllmann e Heitz, 1980.

Essa reação, na verdade, ocorre em duas etapas. Na Equação 7, o etanol e a ureia reagem para formar o carbamato de etila (CE) e amônia. O primeiro passo é rápido e o CE pode ser facilmente obtido mesmo sem um catalisador. Na Equação 8, o CE reage com o etanol para formar DEC e amônia. Mas, a subsequente etanólise do CE no segundo passo é de difícil execução (ZHAO *et al.*, 2014).



A alcoólise da ureia para produzir carbonato de dialquil é um processo que vem sendo aprimorado recentemente. As reações de alcoólise da ureia são realizadas em temperaturas acima de 180 °C e pressões acima de 25 bar, de modo a manter o etanol, o CE e o DEC em fase líquida. As duas equações da reação da ureia com o etanol para obtenção de DEC e amônia estão descritas nas Equações 9 e 10.

$$C_2H_5OH + NH_2CONH_2 \rightarrow C_2H_5OCONH_2 + NH_3$$
 Equação 9
 $C_2H_5OH + C_2H_5OCONH_2 \rightarrow C_2H_5OCOOC_2H_5 + NH_2$ Equação 10

O processo envolvendo ureia e etanólise é economicamente favorável devido as suas matérias-primas baratas e não tóxicas. A própria ureia é formada pela reação entre CO₂ e amônia. É um processo limpo e eficiente e, como não há formação de água, a separação do DEC é mais fácil em comparação com outros processos (BALL; FÜLLMANN; HEITZ, 1980). Entretanto, ainda é necessário encontrar um catalisador que apresente melhor atividade. Parâmetros cinéticos e termodinâmicos também precisam ser estudados para projetar e comercializar esta rota (SHUKLA e SRIVASTAVA, 2016).

2.3.1.2.5 Rota de estudo: síntese direta de DEC a partir de CO₂ e etanol

Entre diferentes abordagens, a síntese direta de carbonatos orgânicos provenientes de álcoois e CO₂ vem ganhando enorme interesse devido a sua importância comercial (SCHAFFNER *et al.*, 2010). O etanol é altamente abundante, não tóxico, mas, em comparação ao metanol, é menos ácido e, portanto, menos reativo. A reação desta síntese é dada pela Equação 11 (SHUKLA e SRIVASTAVA, 2016).

$$2C_2H_5OH + CO_2 \rightarrow (C_2H_5O)_2CO + H_2O$$
 Equação 11

Esta rota, além de apresentar caráter sustentável devido à utilização de CO₂ (um dos principais gases do efeito estufa), reduzindo a sua emissão, também tem como reagente o etanol, proveniente de fonte renovável (biomassas), por processo fermentativo realizado nas biorrefinarias (MANOCHIO *et al.*, 2017).

A reação entre estes dois reagentes forma água como subproduto (Figura 15), o que pode causar a hidrólise do DEC formado, deslocando o equilíbrio para o sentido dos reagentes e obtendo menores rendimentos de DEC. Devido a isso, na tentativa de melhoria do processo, estão sendo pesquisados sistemas catalíticos e parâmetros operacionais (LEINO, 2015).



Figura 15. Síntese direta de DEC a partir de etanol e CO₂.

A Figura 16 ilustra a síntese direta de DEC a partir de CO₂ como relatado por Arbelaez *et al.* (2012), utilizando catalisador bimetálico de Cu-Ni. Primeiramente, o catalisador (M) origina o grupamento $C_2H_5O^-$ proveniente do etanol. O CO₂ é ativado formando espécies CO₂–M. Os grupos $C_2H_5O^-$ –M e CO₂–M interagem, transformando-se no complexo M–O(C₂H₅)–C(O)–M. Finalmente, outra molécula de etanol ativada reage com esse complexo para formar DEC e sítios M regenerados.



Figura 16. Mecanismo da síntese de DEC a partir de CO₂ e etanol. Fonte: Arbelaez *et al.*, 2012.

Nos últimos anos, a maioria dos trabalhos de pesquisa se concentra na carbonilação direta para a síntese de carbonatos de dialquil. No entanto, existem três principais restrições para conseguir um alto rendimento de carbonatos por esta rota: (1) ativação do CO₂ devido a sua inércia cinética; (2) limitação termodinâmica e reversibilidade da reação; (3) hidrólise dos carbonatos produzidos e desativação do catalisador (HUANG *et al.*, 2015).

O CO₂ é uma molécula linear e com centro simétrico, sendo um composto muito estável. Assim, as reações que envolvem o CO₂ não são termodinamicamente favoráveis. A Tabela 5 mostra os dados termodinâmicos das substâncias envolvidas nesta reação. A Tabela 6 traz a entalpia padrão (Δ H°), a entropia padrão (Δ S°) e a entalpia de Gibbs (Δ G°) para a reação (SHUKLA e SRIVASTAVA, 2016).

Substância	∆H° _F (KJ.mol⁻¹)	S° _F (J.mol⁻¹.K⁻¹)
C₅H₅OH	-234,8	281,6
CO ₂	-393,5	213,8
DEC	-637,9	412,2
H ₂ O	-241,8	188,8

Tabela 5. Dados termodinâmicos de cada substância presente na síntese direta de DEC a partir deCO2 e etanol

Fonte: adaptado de Shukla e Srivastava, 2016.

Tabela 6. Dados termodinâmicos da reação de síntese direta de DEC a partir de CO2 e etanol

Variável	Valores
$\Delta \mathbf{H^{o}}$	-16,60 kJ.mol ⁻¹
$\Delta {f S}^{f o}$	-175,99 kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹
$\Delta \mathbf{G}^{\mathbf{o}}$	35,84 kJ.mol ⁻¹

Fonte: adaptado de Shukla e Srivastava, 2016.

Por se tratar de uma reação exotérmica, o aumento da temperatura favorece a reação no sentido dos produtos para os reagentes. Como pode ser visto pelo ΔG° (entalpia de Gibbs) da Tabela 6, a reação não ocorre espontaneamente ($\Delta G^{\circ} > 0$). Quando a temperatura é fixada em 100 °C, torna-se espontânea somente quando a pressão ultrapassa 7,25 x 10⁵ Mpa, o que, tecnicamente, não é factível (LEINO *et al.*, 2010).

Segundo Leino (2015) e com base nos cálculos termodinâmicos, a formação de DEC via síntese direta não é favorecida pelo aumento da temperatura, conforme mostra a Tabela 7. Os cálculos foram realizados considerando CO₂ como gás ideal e a velocidade da reação segundo as Equações 12 e 13. Não foram utilizados supressores químicos na reação.

$$\Delta G_r^{ heta} = -RTlnk$$
 Equação 12

$$k = \frac{[DEC]. [H_2O]}{[C_2H_5OH]. [CO_2]}$$
Equação 13

T (°C)	80	100	150	170	200
Δ _R G _T ° (KJ/mol)	45,44	48,90	57,47	60,84	65,89
К	1,89x10 ⁻⁷	1,42x10 ⁻⁷	8,04x10 ⁻⁸	6,70x10 ⁻⁸	5,29x10 ⁻⁸
DEC (mmol) ^a	1,02	0,89	0,61	0,55	0,47
^a pressão constante de 9,3 Mpa					

Tabela 7. Dados termodinâmicos da reação de síntese direta de DEC a partir de CO2 e etanol,
conforme a temperatura

Fonte: adaptado de Leino, 2015.

Até a presente data, esta rota ainda é explorada e investigada apenas em escala laboratorial (HUANG *et al.*, 2015). Portanto, espera-se que o desenvolvimento de catalisadores, co-reagentes, supressores e sistemas de remoção de água favoreçam a utilização desta rota em produção industrial.

2.4 CATALISADORES

Catalisadores heterogêneos têm sido amplamente aplicados, mas, normalmente, possuem menor atividade em comparação aos catalisadores homogêneos, pois apresentam menor grau de exposição dos sítios ativos aos reagentes. Com isso, existe o interesse no desenvolvimento de estratégias para reciclagem de catalisadores homogêneos, mas a reciclagem é complicada. Recentemente, em função do interesse na química sustentável, os catalisadores heterogêneos têm recebido muita atenção pela facilidade na operação e recuperação (LIU *et al.*, 2012).

Muitos catalisadores são alvo de estudos na síntese direta de DEC a partir de CO₂ e etanol. Entre os vários catalisadores, compostos organometálicos oferecem os melhores rendimentos e seletividade, mas sendo homogêneos com o sistema, apresentam problemas de separação e desativação, o que para um processo industrial não é economicamente viável.

Portanto, catalisadores heterogêneos ganham mais viabilidade nos processos de síntese de DEC. Durante a última década, os catalisadores heterogêneos foram estudados devido a sua facilidade de separação e regeneração (SHUKLA e SRIVASTAVA, 2016). No próximo tópico, será discutido o uso de catalisadores na reação de formação de DEC.

2.4.1 Catalisadores na síntese direta de DEC

O estudo da síntese direta de DEC a partir de etanol e CO₂ ainda está sendo investigado e existem poucos relatos sobre esse tema. Por esse motivo, poucos são os catalisadores estudados e citados na literatura (LEINO *et al.*, 2011). Kumar *et al.* (2012) sintetizaram catalisadores mesoporosos de Ce-H-MCM-41, Ce-Si-MCM-41 e K-MCM, e catalisadores microporosos de Cs-ZSM-12 e Na-ZSM-12. Esses catalisadores a base de zeólitas foram empregados na síntese de DEC a partir de etanol e CO₂. A máxima formação de DEC foi observada com o Ce-H-MCM-41 e Ce-Si-MCM-41. Isso foi atribuído à presença dos sítios básicos fracos e fortes desses catalisadores.

Catalisadores de Cu-Ni suportados em carvão ativado foram sintetizados por Arbelaez *et al.* (2012). Suas atividades na síntese direta de carbonato de dietila a partir de CO₂ e CH₃CH₂OH também foram avaliadas. Com base nos resultados experimentais, os catalisadores bimetálicos Cu-Ni mostraram-se mais ativos para a síntese direta de DEC do que os catalisadores monometálicos. Nas condições experimentais da reação (90 °C e 13 bar), os maiores rendimentos foram obtidos com uma razão molar Cu:Ni de 3:1 e 2:1.

Leino *et al.* (2011) apresentaram o uso de CeO₂ (óxido de cério) calcinado em 600 °C e 800 °C na síntese direta de DEC, nas seguintes condições reacionais: 1 g de catalisador CeO₂, 18 mL de etanol, 4.5 MPa de CO₂, 170 °C e 23 h de reação. Não foi observada diferença significativa na atividade do óxido de cério com o aumento da temperatura de calcinação de 600 °C e 800 °C. Em ambas, o rendimento de DEC ficou em torno de 0,4 mmol.

Leino *et al.* (2013) utilizaram o catalisador CeO₂ sintetizado com método de precipitação para estudar os efeitos de vários parâmetros na síntese de catalisadores e tempo de síntese no rendimento de DEC. Verificou-se que o catalisador CeO₂ sintetizado a pH 11 resultou no maior rendimento de DEC.

A síntese de DEC a partir de CO₂ e etanol, óxido de propileno como agente desidratante, e CeO₂ e KBr-KNO₃-CeO₂ como catalisadores, foi investigada por Wang *et al.* (2016). As condições reacionais foram: 0,3 g de catalisador, 10 mL de etanol, 5 MPa de CO₂, 10 mL de óxido de propileno, 150 °C e 2 horas. Após análise pelo método CG-MS, os principais produtos da reação foram: carbonato de propileno, DEC, 1,2-

propanodiol e 1-etóxi-2-propanol. As possíveis reações para obtenção destes podem ser visualizadas nas Equações 14, 15 e 16.



Com o catalisador KBr-KNO₃-CeO₂ e utilizando o óxido de propileno como agente desidratante, o rendimento de DEC foi de 13 %, com uma seletividade de 38,5%, aplicando as Equações 17 e 18. Em comparação com a síntese direta de DEC empregando o catalisador CeO₂, nas mesmas condições reacionais, o rendimento de DEC aumentou cerca de 10 vezes (WANG *et al.*, 2016).

Zhang *et al.* (2014) investigaram o uso de diferentes catalisadores na síntese de interesse, utilizando as seguintes condições reacionais: 0,5 g de catalisador, 20 mL de etanol, 7 MPa de CO₂, 150 °C e 2 horas de reação. Observaram um aumento de 2,5 vezes no rendimento de DEC quando peneiras moleculares 3A foram usadas como agente desidratante, juntamente com ZrO₂ (zircônia) como catalisador.

Segundo os autores, o tamanho do poro da peneira molecular e as propriedades ácido-básicas do ZrO₂ foram os principais fatores responsáveis pela atividade do catalisador. O catalisador ZrO₂ apresentou melhor desempenho catalítico que os demais catalisadores, como pode ser visualizado na Tabela 8.

Catalisador	Rendimento de DEC (mmol)
ZrO ₂	0,150
La ₂ O ₃	0,003
Nu ₂ O ₃	0,004
K ₂ O/ZrO ₂	0,005
$H_{3}O_{40}PW_{12}.xH_{2}O$	0,007
H ₃ O ₄₀ PMO ₁₂ .xH ₂ O	0,008
$H_3O_{40}PW_{12}/ZrO_2$	0,063

 Tabela 8. Efeito de diferentes catalisadores no rendimento de DEC

Fonte: adaptado de Zhang et al., 2014.

Wang *et al.* (2009) utilizaram o o óxido misto (céria e zircônia) Ce_xZr_{1-x}O₂ como catalisador para a síntese de DEC. Foi demonstrado que o catalisador Ce_xZr_{1-x}O₂ possui sítios ácidos e básicos, que desempenham um papel importante na atividade catalítica. Além disso, dependendo das razões Ce/Zr e da temperatura de calcinação durante o preparo do catalisador, diferentes estruturas cristalinas de Ce_xZr_{1-x}O₂ são observadas.

O grupo de Wang relatou que as propriedades catalíticas do $Ce_xZr_{1-x}O_2$ estão relacionadas com a estrutura cristalina e os sítios ácido-base da superfície, conforme as variações na razão Ce/Zr. Quando 0,15 < x < 0,8, a atividade dos catalisadores diminuiu devido à formação de sítios ácido-base muito fortes, o que foi desfavorável para a formação de DEC. Ce_{0.07}Zr_{0.93}O₂ e CeO₂ apresentaram maior atividade na síntese direta de carbonato de dietila a partir de etanol e CO₂, em comparação com outros catalisadores baseados em Ce-Zr.

YOSHIDA *et al.* (2006) avaliaram a dependência do rendimento de DEC a partir de C₂H₅OH e CO₂ em relação aos catalisadores Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ e CeO₂, variando a massa do catalisador. Quando foram utilizados 0,1 g, 0,5 g, 1,4 g do Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂ ou 0,1 g do CeO₂, o rendimento de DEC foi quase o mesmo (0,4 mmol).

Prymak *et al.* (2015) prepararam o Ce_xZr_{1-x}O₂ e avaliaram seu desempenho na carbonilação de etanol para obtenção de DEC. Verificaram que a introdução de mais zircônia no CeO₂ aumentou o número de sítios ácido-base. A eficácia deste catalisador foi atribuída à presença dos sítios ácido-base na superfície, que consistem em cátions metálicos coordenadamente insaturados M⁴⁺ (receptores de elétrons -

ácido de Lewis), ânions de óxido O²⁻ (doadores de elétrons - base de Lewis) e grupos hidroxila, provavelmente, atuando como centros de bases de Brønsted durante a formação de água.

2.4.2 Catalisadores a base de estanho na conversão direta de CO₂ em carbonatos

Os compostos organometálicos de estanho possuem diversas aplicações devido à grande afinidade do estanho por uma base de Lewis, tais como, os átomos de oxigênio, nitrogênio, fósforo ou enxofre, e devido às propriedades biocidas dos organoestânicos contra bactérias, fungos, insetos, moluscos e pequenos animais (FILGUEIRAS, 1998).

Na produção industrial de polímeros e outros insumos químicos, os compostos a base de estanho (IV) são empregados como catalisadores homogêneos ou heterogêneos nas reações de esterificação, transesterificação e policondensação (FERREIRA, 2007; MENDONÇA *et al.*, 2009).

Há muito tempo, alcóxidos de metais são conhecidos por adsorver facilmente CO₂ para formar carbonatos de alquis metálicos, o que atraiu atenção para a possibilidade de utilizá-los como catalisadores na conversão de CO₂ (WAKAMATSU; ORITA; OTERA, 2010). Em 1975, a formação de DMC a partir de CO₂ e metanol utilizando catalisador de organoestanho foi proposto, pela primeira vez, por Sakai *et al.* (1975).

Existem dois requisitos principais para esta reação: ativação do CO₂, promovida pela nucleofilicidade do oxigênio do alcóxido, e a forte interação das ligações Sn-O. Os organometálicos baseados em Sn, Ti e Nb, incluindo R¹₂Sn(OR²)₂, Sn(OR)₄, Ti(OR)₄, [Nb(OR)₅]₂, entre outros, foram intensificamente estudados na literatura. Dentre os catalisadores alcóxidos metálicos, o R¹₂Sn(OR²)₂ foi considerado como o mais promissor (SAKAI *et al.*, 1975).

Apesar de sua atividade catalítica muito alta, os compostos orgânicos de alcóxidos metálicos possuem desvantagens inerentes, tais como, toxicidade e instabilidade. A instabilidade ocorre, principalmente, devido à decomposição dos catalisadores pela água do produto secundário. Entretanto, algumas estratégias foram propostas para resolver esses problemas, incluindo a heterogeneização de

organoestanhos e desenvolvimento de novos sistemas homogêneos de catalisadores (HUANG *et al.*, 2015).

Toshiyasu e Satito demonstraram que o rendimento e a seletividade do DMC foram aumentados pelo aumento na pressão do CO₂, tendo R₂Sn(OMe)₂ como catalisador homogêneo. Mas, ainda assim, o catalisador apresentou instabilidade na água gerada como subproduto da reação. Então, alguns supressores químicos orgânicos foram usados neste sistema de reação e o rendimento de DMC chegou a 70% (TOSHIYASU e SATITO, 1998 *apud* MA *et al.*, 2009).

2.4.2.1 Óxido de dibutilestanho (IV) - DBTO (Bu₂SnO)

Na literatura científica, existem vários trabalhos que utilizam complexos a base de estanho (IV) como catalisadores em diversos tipos de processos. O óxido de dibutilestanho (IV), também conhecido como ou DBTO (Bu₂SnO), pode ser empregado em reações de transesterificação para a obtenção de policarbonatos (LEE *et al.*, 2003; DU *et al.*, 2006; CHEN, 2007).

Apesar do DBTO (Bu₂SnO) ser insolúvel no meio reacional em temperatura ambiente, sob temperaturas mais severas, como a temperatura de reação deste trabalho (170 °C), o mesmo é homogeneizado (SAKAKURA *et al.*, 2000). Devido a isso, ele é classificado como catalisador homogêneo, mas pode ser facilmente separado da fase líquida após o término da reação.

Não é termicamente estável, uma vez que começa a se decompor em torno de 200 °C. Entre 200 °C e 300 °C, a degradação é progressiva e se torna cada vez mais efetiva à medida que a temperatura é aumentada (BRUNEAU; SOYER ; ANGER, 1989). A Tabela 9 mostra a fórmula química e a estrutura molecular do Bu₂SnO.



Tabela 9. Fórmula química e estrutura molecular do Bu₂SnO.

2.4.3 Céria (CeO₂)

O catalisador CeO₂ (óxido de cério), também conhecido como céria, tem propriedades ácido-base e redox, e tem sido usado como catalisador efetivo para várias reações orgânicas: desidratação de álcoois; alquilação de compostos aromáticos; dimerização de álcoois, aldeídos, ésteres e ácidos carboxílicos a cetonas; ciclização de dióis e redução de ácido benzóico. A maioria das reações catalisadas por CeO₂ são realizadas em altas temperaturas (geralmente 200 °C - 500 °C) (TAMURA *et al.*, 2012).

O CeO₂ tem sido utilizado em muitos estudos de síntese do carbonato de metila (DMC) por apresentar propriedades químicas e físicas essenciais para o mecanismo de reação a partir de metanol e CO₂ (YOSHIDA *et al.*, 2006; STOIAN *et al.*, 2016; HONDA *et al.*, 2009). Além de possuir sítios básicos em sua estrutura, é facilmente sintetizado e apresenta vacâncias de oxigênio que também podem conter sítios básicos fortes (METIU *et al.*, 2012). A céria é conhecida por sua basicidade (possui baixa acidez).

Leino *et al.* (2013) empregaram o uso da céria na síntese direta de DEC a partir de CO₂ e etanol em diferentes métodos de preparo do catalisador, tais como, precipitação homogênea e método hidrotérmico sob condições supercríticas. Os autores prepararam um catalisador de céria suportado em sílica mesoporosa para efeito de comparação. Os resultados mostraram que a céria preparada pelo método de precipitação exibiu maior área superficial (139 m²/g) e uma quantidade maior de sítios básicos (7,7 mmol/g). Consequentemente, apresentou melhores rendimentos de DEC (0,34 mmol DEC/Ce mmol).

Em vista da síntese orgânica e da química verde, devido ao menor consumo de energia, é importante estudar reações orgânicas catalisadas por CeO₂ abaixo de 200 °C. Quanto às reações catalisadas por CeO₂ a baixa temperatura (<200 ° C), Honda *et al.* (2011) relataram a síntese de carbonatos a partir de CO₂ e álcoois, a 150 ° C. No tópico a seguir, será discutida a importância dos sítios básicos na superfície de um catalisador para o mecanismo da reação de DEC a partir do etanol e CO₂.

2.4.4 Efeito da acidez e basicidade do catalisador no mecanismo de reação

A eficácia de um catalisador no mecanismo de reação de DEC foi atribuída por Prymak *et al.* (2015) à presença de sítios ácido-básicos na superfície do catalisador. No caso da céria, os cátions metálicos (Ce⁴⁺) consistem em receptores de elétrons do ácido de Lewis, os ânions (O²⁻) são os doadores de elétrons da base de Lewis e os grupos hidroxila, provavelmente, podem atuar como centros da base de Brønsted durante a formação de água, conforme mencionado no tópico 2.4.1.

A dissociação do etanol adsorvido na superfície do catalisador leva à formação do grupo etóxido (CH₃CH₂O⁻) nos sítios ácidos, acompanhados por uma subtração de prótons, que reage com um grupo hidroxila na superfície para produzir água. Então, o CO₂ é inserido na ligação M-O da espécie C₂H₅O – M para produzir um carbonato como intermediário (C₂H₅OCOO – M) (PRYMAK *et al.*, 2015).

Essa última etapa é facilitada pelas interações de átomos de C e O com os pares ácido-base de Lewis dos sítios ($O^{2-} - M^{4+} - O^{2-}$). As espécies de C₂H₅OCOO – M reagem com o etanol ativado nos sítios ácidos do catalisador para produzir DEC. Os autores sugerem que a alta seletividade de DEC resultante ocorre devido à rápida conversão das espécies de etóxidos em espécies de carbonato de etila, sob alta pressão de CO₂ (PRYMAK *et al.*, 2015).

Tomishige *et al.* (1999) sintetizaram dialquilcarbonato a partir de CO₂ e álcool, usando H₃PO₄/ZrO₂ como catalisador heterogêneo. Ao final do estudo, demonstraram que o catalisador bi-funcional, com sítios ácidos e básicos, melhora a seletividade para este tipo de reações.

Arbeláez *et al.* (2016) também estudaram o efeito da acidez e basicidade de catalisadores de Cu-Ni/ZrO₂ com diferentes razões molares (Cu:Ni) no rendimento de DEC, na síntese direta a partir de etanol e CO₂. Por meio de técnicas de caracterização, tais como, temperatura programada de dessorção (TPD) de NH₃ e CO₂, foi investigada a acidez e basicidade dos catalisadores.

Os autores observaram que a adição de Cu e Ni à zircônia melhoraram as propriedades ácidas e básicas do catalisador. Amostras com maior acidez e basicidade apresentaram a melhor atividade catalítica; ou seja, aumentaram o rendimento de DEC.

Com isso, observou-se que os sítios ácidos e básicos do catalisador possuem um papel importante no desempenho catalítico na síntese direta de DEC. Também foi proposto um possível mecanismo de reação, como mostra o esquema da Figura 17, no qual o etanol é adsorvido no metal formando grupos etóxidos (CH₃CH₂O⁻) e reage com o CO₂ adsorvido nos sítios básicos do catalisador para gerar DEC.



Figura 17. Possível esquema reacional para formação de DEC a partir de etanol, CO₂ e catalisadores M:Cu, M:Ni ou M:Cu-Ni (Arbeláez *et al.*, 2012).

2.4.5 Subprodutos provenientes de reações paralelas

Dunn *et al.* (2002) investigaram a formação de subprodutos provenientes de reações paralelas à síntese de DEC a partir de etanol e CO (monóxido de carbono). A atividade dos catalisadores heterogêneos CuCl₂ e PdCl₂ foi testada na presença ou não do CO. Os autores observaram que quando não foi utilizado monóxido de carbono na reação, foram produzidas quantidades substanciais dos subprodutos dietóxietano, acetaldeído e acetato de etila.

Entretanto, ao pressurizar o reator com CO, houve uma diminuição no rendimento dos subprodutos, indicando que todos os três subprodutos são produzidos em um mecanismo de reação que é competitivo ao da geração de DEC, e não se trata de um mecanismo sequencial. Além disso, ao aumentar-se a quantidade de CO no meio reacional, ocorreu uma diminuição mais efetiva no rendimento dos subprodutos, pois a formação de DEC aumentou (DUNN *et al.*, 2002).

Em 1998, Cosimo *et al.* estudaram a conversão de etanol usando diferentes catalisadores e suas composições quanto à acidez e basicidade. Os autores

verificaram que na presença do catalisador Mg-AI (hidrotalcita), o etanol pode ser convertido em 3 diferentes grupos de reações: desidrogenação, acoplamento e desidratação. O primeiro grupo formou acetaldeído como produto; o segundo juntamente com o primeiro, formou n-butanol; o segundo com o terceiro, dietil éter (DEE); por fim, o terceiro formou etileno.

Phung e Busca (2015) observaram algo semelhante ao usar catalisadores ácidos como zeólitas, alumina e sílica-alumina, sendo estes ativos na faixa de temperatura 180 °C - 300 °C para a conversão de etanol (desidratação) em DEE e etileno. A desidratação do etanol para o DEE ocorre seletivamente em temperaturas mais baixas com um mecanismo "bimolecular", envolvendo reação de grupos etóxidos com o etanol não dissociado.

Nas aluminas, por exemplo, a formação de DEE a partir da desidratação do etanol é iniciada com a adsorção dissociativa nas ligações ácido-base de Lewis (Equações 19 e 20) (PHUNG e BUSCA, 2015):

$$C_2H_5OH_{(g)} + Al^{3+} + O^{2-} \rightarrow C_2H_5O^-Al^{3+} + OH^-$$
 Equação 19
 $C_2H_5OH_{(g)} + Al^{3+}OH^- \leftrightarrows C_2H_5O^-Al^{3+} + H_2O_{(g)}$ Equação 20

Ambos os mecanismos de adsorção sofrem competição pela presença de vapor de água. De fato, o último é um equilíbrio reversível sendo as propriedades ácido-básicas e de volatilidade da água comparáveis às do etanol. O primeiro compete com a adsorção dissociativa de água (Equação 21) nos mesmos sítios ácido-básicos.

$$H_2O_{(q)} + Al^{3+} + O^{2-} \rightarrow HO^-Al^{3+} + OH^-$$
 Equação 21

Grupos etóxidos são estáveis em alumina abaixo de 177 °C. A partir desta temperatura, o DEE é produzido com uma seletividade muito elevada e os grupos etóxidos são consumidos concomitantemente (Equação 22).

$$C_2 H_5 O^- A l^{3+} + C_2 H_5 O H \iff (C_2 H_5)_2 O_{(g)} + A l^{3+} O H^-$$
 Equação 22

Quando o etanol, em forma gasosa, não está mais disponível e a temperatura é alta (maior que 200 °C), os grupos etóxidos se decompõem em etileno gasoso e um grupo hidroxila (Equação 23).

$$C_2H_5O^-Al^{3+} \rightarrow Al^{3+}OH^- + H_2C = CH_{2(g)} \qquad \text{Equação 23}$$

A reação de craqueamento do DEE pode ocorrer, provavelmente, a partir do reverso da Equação 13 ou pela decomposição das ligações ácido-bases (Equação 24).

$$(C_2H_5)_2O_{(g)} + Al^{3+} + O^{2-} \rightarrow (C_2H_5O^-)_2Al^{3+}$$
 Equação 24

O mecanismo de formação do acetaldeído a partir de etanol está representado na Figura 18, na qual o sítio básico forte de Brønsted (B) captura um próton do etanol adsorvido no sítio ácido de Lewis (A), formando, portanto, um etóxi como intermediário.



Figura 18. Esquema reacional da conversão de etanol a acetaldeído. Fonte: Cosimo *et al.*, 1998.

No caso da formação do acetato de etila (AcOEt), Inui *et al.* (2004) observaram que para os catalisadores de Cu-Zn-Zr-Al-O, que possuem sítios ácidos fortes, o etanol (EtOH) é absorvido nestes e um hidrogênio é abstraído da hidroxila (OH) gerando acetaldeído (AcH), também relatado por Cosimo *et al.* (1998) e demonstrado na Figura 18. Em seguida, assim como mostra a Figura 19, devido ao excesso de etanol, hemiacetal é formado como intermediário e, após uma nova desidrogenação, acetato de etila (AcOEt) é produzido e facilmente hidrolisado para ácido acético (AcOH).



Figura 19. Esquema reacional para a formação de acetato de etila e ácido acético a partir da desidrogenação do etanol. Fonte: adaptado de Inui *et al.* (2004).

Existem poucos artigos na literatura científica que tratam sobre a análise dos subprodutos de reações paralelas, considerando a formação de subprodutos que competem com a síntese de DEC. Sobretudo, há falta de estudos quanto à fase gasosa pós reação, para analisar se existem outros subprodutos formados além dos supracitados.

2.5 SUPRESSORES DE ÁGUA

A água é um subproduto de muitas reações catalíticas. A sua presença pode inibir a reação catalítica porque limita o equilíbrio termodinâmico e/ou envenena o catalisador (PRASAD *et al.*, 2012). Nas reações reversíveis de conversão de CO₂, nas quais a água é produzida em grandes quantidades como subproduto, a conversão é limitada e pode ocorrer a desativação dos catalisadores (ILIUTA *et al.*, 2011).

Segundo o princípio de Le Chatelier, a remoção seletiva de água *in situ* no reator pode ser um meio efetivo de superar as limitações dos efeitos termodinâmicos, permitindo o aumento da conversão de CO₂ e o rendimento do produto desejado (ILIUTA *et al.*, 2011). De acordo com esse princípio, o rendimento e seletividade do composto alvo são impulsionados pela remoção dos subprodutos da reação, que, no presente estudo, é a água.

A água é um subproduto em várias reações químicas, como na formação de ésteres (KHAJAVI *et al.*, 2010); na obtenção de combustíveis alternativos, por exemplo, o metanol (GALLUCCI *et al.*, 2004); na formação de dimetil éter (LEE *et al.*, 2006) e parafinas lineares (C1-C120) (RHODE *et al.*, 2008).

A remoção de água é importante em várias aplicações industriais, como a secagem de gás natural e ar comprimido, a desidratação de solventes ou monômeros para reações de polimerização, e a separação de misturas azeotrópicas (PRASAD *et al.*, 2012).

Diferentes tipos de supressores podem ser utilizados para a remoção de água do meio reacional. Honda *et al.* (2014) realizaram grandes esforços na investigação da síntese catalítica direta de carbonatos orgânicos a partir de CO₂ e álcoois, combinados com sistemas de desidratação. Os autores categorizaram os sistemas de desidratação em não-reativos e reativos para discutir as características e efeitos desses sistemas.

No presente estudo, os supressores foram classificados como: físicos, quando não existe reação química, e químicos inorgânicos ou orgânicos, quando a supressão está relacionada a uma reação química com a água.

2.5.1 Supressores físicos

A introdução de agentes desidratantes, de fato, facilita a produção de carbonatos de dialquila. No entanto, agentes desidratantes químicos inorgânicos ou orgânicos têm limitações inevitáveis. Portanto, estratégias de remoção de água voltadas para a utilização de supressores físicos foram desenvolvidas (HUANG *et al.*, 2015).

Muitos estudos têm sido realizados para aprimorar a remoção física da água formada em meios reacionais (GIACOMETTI *et al.*, 2001). As tecnologias mais conhecidas envolvem destilação heteroazeotrópica (Gubicza *et al.*, 2000), aspersão de gás inerte seco através do meio reacional (JEONG e LEE, 1997), adsorção e reatores de membrana (KISS e BILDEA, 2012).

A destilação requer alto consumo de energia e é limitada porque certas misturas de água/álcool levam à formação azeotrópica (Gubicza *et al.*, 2000). Na literatura, a remoção de água foi estudada usando vários adsorventes como: sílica-gel, dessecantes poliméricos, carvão ativado, argilas e materiais mesoporosos (GHODHBENE *et al.*, 2017).

A sílica-gel é um material muito hidrofílico, mas a água é totalmente dessorvida a 150 °C e começa a se decompor acima de 200 °C (YUAN *et al.*, 2016). Os dessecantes poliméricos são muito instáveis, degradáveis e são regenerados em torno de 100°C. Carvão ativado, argilas e materiais mesoporosos geralmente são regenerados em baixas temperaturas: 150 °C, 120 °C e inferiores a 100 °C, respectivamente. O conhecimento das condições reacionais é essencial para a seleção de um adsorvente apropriado. A temperatura de reação é um dos principais parâmetros a serem considerados, pois reações de síntese podem ocorrer em torno de 250 °C, que é uma temperatura alta para um processo de adsorção. O adsorvente deve, portanto, ter uma boa capacidade de adsorção e seletividade a esta temperatura, requer cinética adequada, e o material deve oferecer boa estabilidade estrutural durante a adsorção/dessorção (GHODHBENE *et al.*, 2017).

Uma das desvantagens da adsorção é a exigência do reator de leito fixo de dimensões maiores, com consequente queda de pressão e problemas de projeto. Além disso, não existindo a possibilidade de regeneração do adsorvente, são gerados resíduos com a complicação adicional da separação seletiva quando a reação é catalisada de forma heterogênea. Certos adsorventes podem reagir com o catalisador ácido, no caso de reações homogêneas (GUBICZA *et al.*, 2000), desativando o adsorvente.

Reatores de membrana, em particular, são os reatores mais promissores, pois combinam a reação e a separação do produto, reduzindo custos financeiros e melhorando o desempenho reacional. Entretanto, estudos sobre remoção de água *in situ* com reatores de membrana para aplicações petroquímicas são escassas. A principal desvantagem da utilização desses reatores neste campo é a exigência de membranas hidrotermicamente estáveis sob altas pressões (10 bar - 40 bar), altas temperaturas (200 °C - 300 °C), e na presença de vapor de água (DIBAN *et al.*, 2013).

IWAKABE *et al.* (2005) relataram um sistema de combinação de peneira molecular 3A com o catalisador Bu₂Sn(OMe)₂, na síntese de DMC. Empregaram um método que separou o sistema reacional (à 180 °C) do processo de desidratação (à temperatura ambiente), recirculando a mistura reacional entre estas duas partes. Em 72 h, o rendimento de DMC foi drasticamente melhorado em até 45%. Este é o primeiro relato em que o DMC foi produzido com bom rendimento sem quaisquer subprodutos, exceto a água. No entanto, o processo não é econômico, pois necessita de um consumo extra de energia para aquecer e resfriar o reator, além de pressurizar e despressurizar o CO₂.

Também existem estudos de utilização de polímeros absorventes para a remoção de água. Estes já são amplamente utilizados para conservação de água no solo, tratamento de esgoto, e secagem de minérios e drogas (MA *et al.*, 2011). O polímero absorvente demonstra rápida absorção de água e alta capacidade de

retenção, e tem sido empregado para remover a água formada durante a transesterificação do óleo de milho e carbonato de dimetila (GU *et al.*, 2015).

Nguyen *et al.* (2018) utilizaram poliacrilato de sódio como polímero absorvente para remoção de água na reação de esterificação catalisada por lipase líquida de ácidos graxos com metanol para produção de biodiesel. O polímero aprimorou significativamente o rendimento da conversão quando comparado com a reação sem a sua adição.

2.5.2 Supressores químicos inorgânicos

Entre os adsorventes de água identificados, apenas as zeólitas são candidatas potenciais para utilização em altas temperaturas (GHODHBENE *et al.*, 2017). As membranas de zeólita são as mais adequadas para suportar condições de trabalho restritivas, mas a falta de reprodutibilidade na fabricação dessas membranas tem sido, até o momento, um fator limitante à sua comercialização. A produção do aditivo de combustível 1,1-dimetoxibutano empregando a membrana de sílica híbrida a uma temperatura amena (70 °C) é o único exemplo com uma aplicação industrial promissora (DIBAN *et al.*, 2013).

No desenvolvimento de uma nova técnica analítica de cromatografia gasosa em *headspace* (HS-GC) baseada na remoção de água da amostra, HU *et al.* (2014) observaram que a água líquida pode ser rapidamente incorporada em cristais de hidratos, formados pela mistura da amostra com um excesso de sal anidro. E, através das suas fórmulas químicas, é possível calcular a quantidade máxima de água que pode ser incorporada em cada um dos hidratos. Assim, é possível selecionar a quantidade apropriada de sal anidro a ser utilizada.

A aplicação de hidratos de sal também é utilizada para a remoção de água de sistemas reacionais (WEHTJE *et al.*, 1997). Os sais anidros reagem com a água líquida para formar hidratos cristalinos, sob temperaturas abaixo dos seus pontos de fusão (HU *et al.*, 2014) e retêm a água mesmo em temperaturas elevadas (PATNAIK, 2002). Para a maioria dos sais, essa reação é exotérmica, resultando em um rápido aumento de temperatura no sistema, o que pode não ser desejável.

Como alternativa, o hidrato pode ser formado mais lentamente pela reação do sal com vapor de água, ao invés de água na forma líquida. Neste caso, a reação de hidratação não é acompanhada pela liberação rápida de calor (HU *et al.*, 2014). A

Tabela 10 a seguir apresenta uma lista de sais inorgânicos comuns, e as respectivas fórmulas químicas e pontos de fusão dos hidratos que formam.

Sal anidro	Sal hidratado	Hidratos formados em 1 g de sal anidro (g)	Pontos de fusão (℃)	Propriedade ácido-base
K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃ .H ₂ O K ₂ CO ₃ .1,5H ₂ O	0,130 0,196	273 235	alcalino
Na ₂ CO ₃	Na2CO3.H2O Na2CO3.10H2O	0,171 1,71	100 34	alcalino
Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ .7H ₂ O Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	0,887 1,27	- 32	neutro
CuSO₄	CuSO4.H2O CuSO4.5H2O	0,113 0,563	200 110	ácido
CaSO₄	CaSO4.1,5H2O CaSO4.2H2O	0,199 0,265	- 150	neutro
MgSO₄	MgSO4.H2O MgSO4.7H2O	0,150 1,05	200 150	ácido
CaCl₂	CaCl ₂ .H ₂ O CaCl ₂ .2H ₂ O CaCl ₂ .6H ₂ O	0,162 0,324 0,973	260 175 30	neutro
LiCI	LiCI.H ₂ O	0,429	98	alcalino
CoCl ₂	CoCl ₂ .2H ₂ O CoCl ₂ .6H ₂ O	0,277 0,831	- 87	ácido

Tabela 10. Propriedades de hidratos cristalinos de sais inorgânicos comuns

Fonte: adaptado de LIDE, 2005.

O uso de sais higroscópicos é limitado devido à dissolução sob condições altamente úmidas e à tendência de aglomeração. Eles também são instáveis e se decompõem em alta temperatura. Por exemplo, acima de 190 °C, MgCl₂ libera HCl e, acima de 132 °C, Ca(NO₃)₂ libera oxigênio e nitritos carcinogênicos (GHODHBENE *et al.*, 2017).

2.5.3 Supressores químicos orgânicos

A adição de agentes desidratantes inorgânicos, como zeólita ou MgSO₄, em sistemas homogêneos ou heterogêneos, não melhora o rendimento do DMC porque

a capacidade de desidratação é baixa. Ao contrário, a desidratação do sistema reacional empregando moléculas orgânicas como o 2,2-dimetóxipropano e acetonitrila tem sido realizada (HONDA *et al.*, 2009).

O óxido de butileno foi usado como desidratante para a síntese direta de DEC usando o catalisador de CeO₂. De acordo com os resultados, o rendimento de DEC aumentou nove vezes em comparação à reação com o uso de CeO₂ sem desidratante, mas ainda não foi um resultado satisfatório (LEINO *et al.*, 2013). Acetonitrila (HONDA *et al.*, 2010) e aminas também foram relatadas como desidratantes para a síntese de DEC, mas seus co-produtos são complexos (HONDA *et al.*, 2011).

A acetonitrila reage com a água formando acetamida. Honda *et al.* (2009) relataram que a síntese direta de DMC a partir de metanol e CO₂, catalisada pelo CeO₂, é promovida drasticamente pela desidratação *in situ* utilizando a acetonitrila como supressor de água. Ainda, sob pressão de CO₂ muito menor (5 bar) do que relatada em outros estudos, onde o rendimento do DMC no equilíbrio foi muito baixo sem a adição da acetonitrila.

A benzonitrila reage com a água formando benzamida. Honda *et al.* (2011) empregaram a benzonitrila como supressor de água na síntese de carbonato de dimetila (DMC) a partir de metanol e CO₂, utilizando o CeO₂ como catalisador. A adição da benzonitrila aumentou bruscamente o rendimento de DMC, mesmo em baixas pressões de CO₂ (1 bar). Os autores concluíram que este sistema de reação pode ser aplicado à síntese de outros dialquilcarbonatos a partir de CO₂ e seus álcoois correspondentes.

Na reação da síntese de carbonato de dimetila (DMC), acetais (CHOI *et al.*, 2008) e ortoésteres (SAKAKURA *et al.*, 1998) foram usados como supressores orgânicos e ambos aumentaram o rendimento de DMC acima de 20 vezes. Entretanto, o alto custo dos acetais e ortoésteres dificultam a produção industrial.

No presente estudo, foram utilizados dois supressores químicos orgânicos: trifluoroacetato de etila (TFE) e a 2-cianopiridina. Ambos serão discutidos nos próximos tópicos.

2.5.3.1 Trifluoroacetato de etila (TFE)

Com o objetivo de empregar um supressor mais sustentável, que ao se hidrolisar não formasse muitos produtos e, consequentemente, resíduos, Marciniak e

Mota (2017) mostraram que o uso de etil ésteres na síntese direta de carbonato de dimetila (DMC) a partir de CO₂ e metanol é eficiente para a remoção da água do meio.

A presença de grupos de remoção de elétrons, como CF₃ ou CCl₃ adjacentes à carbonila, aumenta a reatividade do éster em direção à hidrólise. Portanto, o éster é hidrolisado mais rapidamente que o carbonato orgânico, deslocando o equilíbrio da reação no sentido dos produtos (aumentando o rendimento de DMC), além de gerar mais metanol ao meio, ocorrendo uma reciclagem de reagentes (Figura 24) (MARCINIAK e MOTA, 2017). A Equação 25 mostra a reação de hidrólise do TFE, gerando ácido trifluoroacético e etanol.



2.5.3.2 2-Cianopiridina

A síntese de DMC a partir de CO₂ e metanol usando 2-cianopiridina como supressor químico de água já foi muito estudada na literatura. Mas, a sua utilização na síntese de DEC é algo inédito. A hidrólise da 2-cianopiridina forma como um dos subprodutos principais a 2-picolinamida, ou seja, a quebra do supressor amina leva à geração de amida, conforme as Equações 26, 27 e 28 (HONDA *et al.*, 2014).



TAMURA *et al.* (2011) relataram que o CeO₂ apresenta especificidade de substrato para nitrilas que possuem um heteroátomo (N ou O) adjacente ao átomo de carbono α do grupo CN, que é o caso da 2-cianopiridina. Entretanto, a fim de obter um maior rendimento de DMC, a desativação do CeO₂ por adsorção de amida deve ser evitada.

Nesse contexto, segundo Honda *et al.* (2014), a 2-cianopiridina tem dois papéis importantes: a alta capacidade de hidratação e a dessorção da 2-picolinamida produzida a partir da superfície do CeO₂. Provavelmente, isso ocorre porque a 2-picolinamida forma ligações intermoleculares entre os átomos de H dos grupos amida e os átomos de N dos anéis de piridina vizinhos aos grupos amida. Esta ligação enfraquece a interação entre os grupos NH₂ e os sítios básicos na superfície do catalisador CeO₂, evitando, portanto, o envenenamento do CeO₂.

A conversão quase completa de metanol em DMC usando CO₂ como fonte de carbonila foi alcançada pela primeira vez: a combinação de 2-cianopiridina com CeO₂ alcançou um alto rendimento de DMC (94%, com 96% de seletividade). Além disso, as nitrilas com um grupo CN- na posição 2 do anel de piridina têm um efeito drástico no rendimento de DMC. Por exemplo, 2-cianopiridina, pirazina-2-carbonitrila e 2-cianopirimidina produziram DMC em 94%, 91% e 39% de rendimento, respectivamente (TAMURA *et al.*, 2012).

Esta propriedade única do CeO₂ também foi aplicada com sucesso em várias sínteses orgânicas em fase líquida. É esperado que este sistema catalítico composto por CeO₂ e 2-cianopiridina seja expandido para várias sínteses de carbonato (TAMURA *et al.*, 2012).

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Álcool etílico (99%) e 1-butanol (99,4%) foram adquiridos pela VETEC. Óxido de dibutilestanho (IV), carbonato de dietila (DEC) (99,9%), trifluoroacetato de etila (99,9%) e 2-cianopiridina (99,9%) foram adquiridos pela Sigma Aldrich Chemicals. Para o preparo dos catalisadores CeO₂ e 0,02AgCeO₂, foram utilizados os precurssores [(NH₄)₂Ce(NO₃)₆] (98,5%) e AgNO₃ (99,0%), que também foram adquiridos pela empresa Sigma Aldrich Chemicals. Todos os produtos químicos utilizados foram de grau analítico, sem purificação adicional.

3.2 PREPARO DOS CATALISADORES

A etapa de preparo e caracterização dos catalisadores heterogêneos utilizados neste trabalho ocorreu, previamente, no Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise (LARHCO), durante tese de Doutorado em desenvolvimento por Marciniak (2018). Esses catalisadores a base de céria foram preparados pela autora para uso em testes reacionais da síntese direta de DMC a partir de CO₂ e metanol. A metodologia desta etapa será descrita nos tópicos a seguir.

3.2.1 Catalisador CeO₂

Catalisadores heterogêneos de óxidos metálicos, como o CeO₂, conhecido como céria, têm mostrado eficiência na síntese direta de DMC e de DEC. Devido a isso, o mesmo foi sintetizado pelo método de precipitação e testado para fins de comparação.

O catalisador CeO₂ foi preparado por meio do método de precipitação. Conforme De Lima *et al.* (2017), pesou-se 31,90 g do precursor nitrato amoniacal de cério [(NH₄)₂Ce(NO₃)₆] para obtenção de, aproximadamente, 10 g do catalisador final. Em um erlenmeyer de 500 mL, foi diluído o nitrato em 156 mL de água destilada, de forma que a solução possuísse a concentração de 0,4 mol.L⁻¹ de íons Ce⁴⁺. Hidróxido de amônio (NH₄OH) concentrado (26-32%), em excesso (92 mL), foi adicionado lentamente à solução, com agitação vigorosa (Figura 20).



Figura 20. Aparato para preparo do catalisador CeO₂.

Após a formação do precipitado de coloração amarelada, a suspensão foi filtrada a vácuo e o sólido lavado com água destilada até pH neutro. Depois de atingir o pH desejado e toda água filtrada ser removida, o sólido foi calcinado em mufla a 500 °C, por 1 hora, a uma taxa de 10 °C.min⁻¹, sem fluxo de ar.

3.2.2 Catalisador 0,02AgCeO₂

O catalisador 0,02AgCeO₂ foi preparado a partir dos precursores [(NH₄)₂Ce(NO₃)₆] e nitrato de prata (AgNO₃) (80,8 mg), por meio do método de coprecipitação. Os nitratos foram diluídos em água destilada, de forma que a concentração da solução fosse de 0,4 mol.L⁻¹ de íons Ce⁴⁺ e de Ag. Hidróxido de amônio (NH₄OH) concentrado (26% - 32%), em excesso (92 mL), foi adicionado lentamente à solução, com agitação vigorosa.

O valor nominal de Ag deveria ser de 0,5% em massa do metal, mas, devido à complexação com a amônia, observou-se que o valor real de Ag foi de 0,02%, com o auxílio de análise elementar por espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP OES).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.3.1 Área superficial pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

A área específica dos catalisadores foi determinada via adsorção de N₂, a -196 °C, no equipamento ASAP 2420, da Micromeritics. As amostras foram pré-tratadas em estufa a 100 °C, por um período de 24 h, e, em seguida, submetidas a tratamento *in situ* sob vácuo a 150 °C, por 2 h.

3.3.2 Acidez e basicidade pelo método TPD (dessorção à temperatura programada)

3.3.2.1 TPD de amônia (NH₃)

Para identificação dos sítios ácidos dos catalisadores, realizou-se a dessorção de amônia à temperatura programada. As análises foram realizadas em uma unidade multipropósito utilizando um detector de condutividade térmica. As moléculas foram adsorvidas por 30 min, sob fluxo de 60 mL.min⁻¹ de 4% NH₃/He. A dessorção foi conduzida a 10 °C.min⁻¹, sob fluxo de 50 mL.min⁻¹ de gás Hélio, até a temperatura de 500 °C.

A quantificação da amônia dessorvida dos catalisadores foi realizada pela integração da área sob a curva intensidade *versus* tempo (cálculos foram realizados por meio do programa computacional ORIGIN 7.0). Os perfis de TPD foram decompostos em curvas gaussianas para quantificar os sítios fracos, médios e fortes. Os sítios ácidos fracos, segundo De Lima *et al.* (2017), equivalem à curva de temperatura máxima até 200 °C, os ácidos médios, entre 200 °C e 350 °C, e, os sítios ácidos fortes, acima de 350 °C.

3.3.2.2 TPD de CO₂

Para a identificação dos sítios básicos dos catalisadores preparados, realizouse a dessorção de CO₂ à temperatura programada (TPD CO₂) no equipamento AutoChem II 2920 Micromeritics. Os catalisadores foram submetidos a um prétratamento de secagem a 130 °C, com fluxo de gás inerte (He) a 30 mL.min⁻¹, por 30 minutos. Em seguida, redução a 500°C, por uma hora (para retirada de impurezas como carbonatos), sob fluxo de H₂-N₂ com vazão de 30 mL.min⁻¹, em reator de quartzo com 200 mg de amostra.

Então, foi realizada uma purga com N₂ na vazão de 30 mL.min⁻¹, a 500 °C, por 10 min. Posteriormente, a amostra foi calcinada a 500 °C com ar sintético, na vazão de 30 mL.min⁻¹, por 10 min, seguida de uma nova purga com N₂, na vazão de 30 mL.min⁻¹, a 500 °C, durante 10 min.

A adsorção de CO₂ foi realizada à temperatura ambiente com fluxo contínuo de CO₂, a 20 mL/min, por 1 hora. Por fim, a dessorção foi conduzida pelo aquecimento da amostra de 25 °C até 500 °C, sob uma taxa de 20 °C/min, e permanecendo nessa condição por 30 min, sob fluxo de He de 50 mL/min. Os perfis foram decompostos em curvas gaussianas (ORIGIN 7.0) para quantificar os sítios básicos fracos, médios e fortes. Curva de temperatura até 170 °C foi considerada como sítios básicos fracos; entre 127 °C e 307 °C, médios; e, acima de 307 °C, sítios fortes (DE LIMA *et al.*, 2017).

3.4 TESTES REACIONAIS

Os testes reacionais foram realizados em reator batelada modelo Parr® (pressão máxima = 3000 psi, temperatura máxima = 200 °C), com volume de 100 mL e agitação magnética (aproximadamente, 600 rpm), mostrado na Figura 21. A pressão de CO₂ foi fixada em 700 psi para um maior aproveitamento do cilindro de CO₂, sabendo-se que sua pressão, quando adquirido, é de 900 psi.



Figura 21. Reator batelada modelo Parr® (pressão máxima = 3000 psi, temperatura máxima = 275 °C), com volume de 100 mL e agitação magnética.

Após a reação, resfriou-se o reator em banho de gelo até alcançar temperatura ambiente e a solução foi separada do catalisador por método de centrifugação no equipamento modelo Novatécnica NT 810 (Figura 22), aplicando rotação de 2500 rpm, durante 10 minutos.



Figura 22. Centrífuga para separação do catalisador.

Os produtos de cada reação foram identificados utilizando a cromatografia gasosa (CG), com detector de espectrometria de massas (MS). Os fragmentos e o tempo de retenção de cada espécie, dados pela MS, foram identificados por meio da biblioteca NIST (National Institute of Standards and Technology). Uma alíquota de 100 µL da solução foi adicionada em *vial* de 1mL e completado até o volume total com solvente (1-butanol).

Para as análises por CG, utilizou-se o cromatógrafo Agilent modelo 6850 acoplado a um detector MS Agilent modelo 5973, com ionização por impacto de elétrons a 70 eV no módulo varredura. Hélio (0,7 mL.min⁻¹) foi usado como gás de arraste, com razão de *split* de 1:50. A temperatura do forno foi aumentada de 33 para 200 °C, a uma taxa de 30 °C/min, com tempo de corrida de 9,60 min. O volume de injeção foi de 1 μ L, com 1-butanol como solvente. A coluna utilizada foi HP-5 MS, 5% fenil metil siloxano, com 30m x 250 μ m x 0,25 μ m de dimensões.

A concentração de DEC na amostra foi determinada pela curva analítica da área de DEC *versus* a concentração de DEC (pré determinada). A curva encontra-se na Figura 23.



Figura 23. Curva analítica do DEC.

Todas as reações foram realizadas em duplicata, para verificar a repetibilidade dos resultados no rendimento de DEC. Na ocorrência de dois valores discrepantes, um terceiro teste foi executado. O resultado final encontrado foi o cálculo da média entre os dois valores semelhantes, permitindo margem de erro de até 5% entre eles. A partir do valor da concentração de DEC, determinada por meio da curva analítica, calculou-se o rendimento de DEC, em mmol, para 1 μ L (volume de injeção da amostra no cromatógrafo).

3.4.1 Estudo do efeito da proporção de supressor TFE na síntese direta de DEC

Foram realizados testes para avaliar a eficiência do supressor químico de água (trifluoroacetato de etila) quanto à produção de DEC, aplicando diversas proporções de supressor. Utilizou-se 100 mg do catalisador comercial óxido de dibutilestanho (IV), 20 mL de EtOH (etanol) e razões molares EtOH:TFE de 2:0, 2:0,1, 2:0,25, 2:0,5 e 2:1 (considerando a relação estequiométrica 2:1; 2 mols de etanol – 1 mol de TFE).

Em seguida, o reator foi pressurizado com CO₂ a 700 psi e realizada purga para retirada de oxigênio. Por fim, o reator foi aquecido até a temperatura de 170 °C, durante 3 h. Foram realizados 5 experimentos, conforme a Tabela 11.

Exp. (nº)	Massa TFE (g)	Razão Molar (EtOH:TFE)
1	0	2:0
2	2,43	2:0,10
3	6,12	2:0,25
4	12,17	2:0,50
5	24,35	2:1

Tabela 11. Variação das quantidades de TFE

3.4.2 Estudo experimental de variáveis

Após o estudo do rendimento de DEC conforme a quantidade de TFE adicionada (descrito no tópico anterior), fixou-se a pressão de 700 psi de CO₂, o volume de 20 mL de etanol e a razão molar de 0,1 de TFE em relação ao etanol (considerando a relação estequiométrica 2:1; 2 mols de etanol – 1 mol de TFE), para avaliar outros parâmetros reacionais.

Fatores, tais como, temperatura, massa de catalisador (Bu₂SnO), tempo de reação e diferentes catalisadores (CeO₂ e 0,02 AgCeO₂), com e sem TFE, foram testados com a finalidade de encontrar as melhores condições de reação em função do rendimento de DEC. Os testes realizados podem ser visualizados na Tabela 12 (o experimento nº 2 da Tabela 12 foi apresentado no tópico anterior e consta, também, da Tabela 11).

	EXP. (n⁰)	MASSA TFE (g)	MASSA CATALISADOR (mg)	TEMP. (°C)	TEMPO (h)
VARIAÇÃO DA TEMPERATURA	6	2,43	100	140	3
DE REAÇÃO, COM 100 mg DE	2	2,43	100	170	3
ADIÇÃO DE TFE	7	2,43	100	200	3
	8	2,43	100	170	3
VARIAÇAO DA QUANTIDADE DE CATALISADOR Bu₂SnO , COM	9	2,43	200	170	3
ADIÇÃO DE TFE	10	2,43	400	170	3
200 mg DE CATALISADOR BU₂SnO , SEM ADIÇÃO DE TFE	11	0	200	170	3
	9	2,43	200	170	3
	12	2,43	200	170	6
BU₂SnO E ADIÇÃO DE TFE	13	2,43	200	170	12
	14	2,43	200	170	24
VARIAÇÃO DO TIPO DE	15	0	200	170	3
CATALISADOR (CEO₂), COM E SEM ADIÇÃO DE TFE	16	2,43	200	170	3
VARIAÇÃO DO TIPO DE	17	0	200	170	3
CATALISADOR (0,02 AgCeO ₂), COM E SEM ADIÇÃO DE TFE	18	2,43	200	170	3

Tabela 12. Experimentos com variação da temperatura, massa de catalisador, tempo de reação e tipode catalisador

3.4.3 2-cianopiridina como supressor químico de água

Além do TFE como supressor, utilizou-se a 2-cianopiridina para efeito de comparação com os resultados obtidos com o TFE. Foram mantidos o volume de 20 mL de etanol, massa de 100 mg do catalisador Bu₂SnO, pressão de 700 psi de CO₂ e 170 °C. Foi utilizada a razão molar de 2_(etanol): 0,1_(2-cianopiridina) (considerando a relação estequiométrica 2:1), adicionando-se 1,78 g de 2-cianopiridina. Os testes reacionais foram realizadas nos tempos: 3 h, 6 h, 12 h e 24 h.

3.5 ANÁLISE QUALITATIVA DO GÁS PÓS-REAÇÃO

A análise do gás pós-reação foi realizada somente nas duas reações que possuíam valores extremos do supressor TFE (Experimentos nº 3 e 5), com razão molar etanol:TFE de 2:0,25 e 2:1, respectivamente. Esses experimentos foram selecionados para fins de investigação de subprodutos na fase gasosa e comparação da relação entre a formação de subprodutos e rendimento de DEC, nas diferentes

quantidades de supressor. As condições reacionais desses experimentos foram: tempo de reação de 3h, temperatura de 170 °C, 700 psi de CO₂ e 100 mg do catalisador homogêneo Bu₂SnO.

Após finalizadas as reações, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente com pressão final de 435 psi (aproximadamente 30 bar) para coleta do gás. Para isso, utilizou-se uma bolsa coletora de polipropileno SKC SamplePro® (Figura 24), contendo uma válvula com encaixe de septo para amostragem de seringa. A bolsa possui capacidade para 1 litro de gás e boa estabilidade para os gases: CO, CO₂, CH₄, SF₆ e alguns compostos de enxofre.



Figura 24. Aparato, bolsa coletora e seringa para coleta do gás pós-reação.

Os produtos contidos na fase gasosa foram identificados por meio da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Foi realizada injeção manual de 0,8 mL do gás coletado e, através da base de dados NIST, foi possível analisar todos os produtos presentes. Utilizou-se o mesmo equipamento descrito no tópico 3.4, bem como o mesmo método de injeção (temperatura, rampa, coluna e tempo de passagem do gás na coluna).

A identificação dos produtos foi realizada por comparação dos fragmentos dados pelo espectro de massas (experimental), obtidos com os espectros dos padrões existentes no banco de dados NIST.
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EFEITO DA PROPORÇÃO DE SUPRESSOR TFE NA SÍNTESE DIRETA DE DEC

A Figura 25 mostra os tempos de retenção (t_R) de cada elemento participante do meio reacional (reagente ou produto) por meio da injeção de soluções padrões. Os mesmos foram identificados através da espectrometria de massas e confirmados pela base de dados NIST.



Figura 25. Cromatograma dos reagentes (padrão).

Este estudo é pioneiro em reações de conversão de CO₂ em DEC usando etil éster como supressor químico de água. A Figura 26 mostra o efeito da quantidade de supressor no rendimento de DEC, nas seguintes condições reacionais: 20 mL de etanol, 100 mg de Bu₂SnO, 700 psi de CO₂, 170 °C, 3 h. O rendimento de DEC aumenta proporcionalmente ao aumento da quantidade de supressor.

No entanto, na razão molar etanol:TFE de 2:1 nota-se uma diminuição significativa do rendimento de DEC. Essa diminuição pode ter ocorrido devido ao aumento da presença de ácido trifluoroacético no meio reacional, sendo este resultante da hidrólise do éster (TFE). O meio ácido favorece a conversão do etanol para formação de éter dietílico (DEE), etileno ou acetato de etila, sendo este último proveniente da formação de acetaldeído (INUI *et al.*, 2004).



Figura 26. Gráfico do efeito da proporção do supressor TFE na síntese direta de DEC.

Neste estudo, foi observada apenas a formação de acetaldeído e acetato de etila como subprodutos das reações, decorrentes da desidrogenação do etanol, assim como mostrado na Figura 19. Para a fase gasosa dos experimentos 3 e 5, com razão molar etanol:TFE de 2:0,25 e 2:1, respectivamente, somente acetaldeído foi identificado. As condições reacionais foram: 20 mL de etanol, 700 psi de CO₂, 100 mg de catalisador Bu₂SnO, 170 °C, 3 h. Nas Figuras 27 e 28, observa-se o pico de acetaldeído no tempo de retenção de 1,49 min.



Figura 27. Cromatograma da análise do gás pós-reação do experimento nº 3, com razão molar etanol:TFE de 2:0,25.



Figura 28. Cromatograma da análise do gás pós-reação do experimento nº 5, com razão molar etanol:TFE de 2:1.

Para a fase líquida, somente acetato de etila foi identificado como subproduto. Na Tabela 13, é possível comparar os experimentos nº 3 e 5, com razão molar etanol:TFE de 2:0,25 e 2:1, respectivamente. Nota-se uma maior formação do acetato de etila ao invés de DEC usando razão molar 2:1 (comparado à razão molar 2:0,25), o que está de acordo com o que foi discutido anteriormente devido à maior quantidade de ácido trifluoroacético no meio reacional.

Tabela 13. Área dos produtos formados (DEC e acetato de etila) utilizando o TFE como supressor deágua, com variação da razão molar etanol:TFE

Área de produto gerado (u.a.)

		•	0 ()		
Exp. (nº)	Razão Molar (EtOH:TFE)	DEC	Acetato de etila		
3	2:0,25	436279	18039		
5	2:1	193371	92678		

Acetaldeído e ácido acético (produzidos pela hidrólise do acetato de etila) não foram observados na fase líquida, mas o acetaldeído foi identificado na fase gasosa. Já o ácido acético não foi identificado em ambas as fases, sendo necessário um estudo futuro por meio de titulação ácido-base ou de curva analítica do TFE para verificar a quantidade do éster que foi hidrolisada. No geral, a análise dos resultados da variação nas quantidades do supressor TFE mostrou a necessidade da retirada de água do meio reacional para que haja o deslocamento do equilíbrio no sentido de formação dos produtos, aumentando o rendimento de DEC. Porém, um aumento drástico de TFE ocasiona também o aumento de ácido trifluorocético decorrente da hidrólise do supressor, o que poderá proporcionar reações paralelas para a formação de acetaldeído e acetato de etila.

No estudo experimental de variáveis, como temperatura de reação, quantidade de catalisador e tipo de catalisador, que serão discutidos nos tópicos a seguir, foi fixada a razão molar etanol:TFE em 2:0,1.

4.2 EFEITO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO

A Figura 29 apresenta os valores de rendimento de DEC em relação à variação da temperatura de reação, nas seguintes condições reacionais: 20 mL de etanol, 100 mg de Bu₂SnO, razão molar etanol:TFE de 2:0,1 (2,43 g de TFE), 700 psi de CO₂, 3 h. Observa-se que o rendimento de DEC é dependente da temperatura e que, a 170 °C, o rendimento de DEC aumenta em comparação à temperatura de 140 °C . Mas, sob temperatura de 200 °C, diminui significativamente. Isso mostra que, entre as temperaturas testadas, a melhor temperatura de reação é 170 °C.



Figura 29. Gráfico do efeito da variação de temperatura no rendimento de DEC.

De acordo com a termodinâmica da reação visto na Tabela 7, em que a reação é não espontânea e a entalpia é exotérmica, um aumento da temperatura é desvantajoso para a reação. Na Figura 35, é possível observar que a temperatura ótima encontra-se entre 170 °C e 200 °C.

Contudo, deve-se considerar que neste estudo há a presença do supressor TFE no meio reacional, por isso os valores de k (velocidade da reação) podem variar comparando aos resultados encontrados por Leino (2015) e, além disso, os cálculos realizados pela autora foram uma aproximação, pois considerou o CO₂ como gás ideal e Cp não variando com a temperatura.

4.3 EFEITO DA QUANTIDADE DE CATALISADOR (Bu₂SnO)

Fixando a temperatura de reação em 170 °C, o efeito da variação da quantidade de catalisador Bu₂SnO no rendimento de DEC, a partir de CO₂ e etanol, foi avaliado. As demais condições reacionais foram: 20 mL de etanol, 700 psi de CO₂, razão molar etanol:TFE de 2:0,1 (2,43 g de TFE), 3 h. Conforme o gráfico da Figura 30, nota-se que há um aumento no rendimento de DEC ao aumentar a quantidade de catalisador de 100 para 200 mg. No entanto, com 400 mg de catalisador, o rendimento passa de 0,125 mmol para 0,057 mmol de DEC.



Figura 30. Gráfico do efeito das diferentes quantidades do catalisador Bu₂SnO no rendimento de DEC.

O efeito da quantidade de catalisador também foi estudado por Shukla e Srivastava (2017) e Wang *et al.* (2016) na reação de síntese de DEC a partir da etanólise da ureia, usando catalisadores óxidos, e na síntese de DEC a partir de CO₂ e etanol, usando óxido de propileno, respectivamente. Os autores Shukla e Srivastava (2017) observaram que houve um aumento no rendimento de DEC devido ao aumento da quantidade de catalisador de 5 a 10%, favorecendo o aumento de sítios ativos. No entanto, o rendimento de DEC diminuiu com o aumento na concentração de catalisador além de 10%, o que pode ser devido ao aumento da reação de etilação do DEC e aceleração de possíveis reações paralelas, o que suprimiu o rendimento de DEC.

Wang *et al.* (2016) observaram que o rendimento de DEC aumentou de 0,1 a 0,3 g, e depois diminuiu com o aumento da quantidade de catalisador. Segundo os autores, o rendimento de DEC atingiu o valor máximo quando a quantidade do catalisador KNO₃-CeO₂ foi de 0,3 g. Com isso, pode-se concluir que o aumento na massa de catalisador leva a baixos rendimentos de DEC e, provavelmente, favorece reações paralelas.

Além disso, foi observado nos cromatogramas que pouco TFE foi hidrolisado quando foram utilizadas 400 mg de Bu₂SnO, acarretando em maior quantidade de água no meio e, possivelmente, levando ao deslocamento do equilíbrio para o sentido dos reagentes e hidrólise do carbonato de interesse (DEC).

4.4 EFEITO DO TEMPO DE REAÇÃO

Fixando a massa de catalisador Bu₂SnO em 200 mg (quantidade que apresentou melhor rendimento de DEC no tópico anterior) e a temperatura em 170 °C, a reação foi submetida a diferentes tempos para a avaliação do rendimento de DEC. As demais condições reacionais foram: 20 mL de etanol, 700 psi de CO₂ e razão molar etanol:TFE de 2:0,1 (2,43 g de TFE).

A análise das fases líquidas obtidas nos testes apontou uma dimuição gradativa no rendimento de DEC ao passo que o tempo de reação foi aumentado, sendo o melhor rendimento no tempo de 3 h. Entretanto, não é possível afirmar que este é o melhor tempo para o rendimento de DEC, pois não foram realizados testes com tempo de reação inferior a 3 h. O gráfico da Figura 31 mostra os resultados.



Figura 31. Gráfico do efeito da variação do tempo de reação no rendimento de DEC, utilizando o supressor TFE.

Alguns autores como Xin *et al.* (2014) e Wang *et al.* (2016), utilizando os catalisadores óxido de lantânio e KNO₃-CeO₂, respectivamente, também observaram um efeito negativo no rendimento de DEC ao utilizarem tempo de reação maior do que 3 h. Os mesmos concluíram que houve desativação ou decomposição do catalisador conforme o aumento no tempo de reação.

É possível que isto tenha ocorrido neste estudo, pois o catalisador homogêneo (Bu₂SnO) não se mostrou ser o mais ativo para a síntese direta de DEC a partir de CO₂ e etanol, utilizando TFE como supressor (será discutido nos tópicos a seguir). Além disso, é possível que o catalisador tenha sido desativado pela água contida no meio reacional (SAKAKURA *et al.*, 2000).

4.5 USO DE DIFERENTES CATALISADORES

Já existem muitos estudos que relatam o uso de diferentes catalisadores para a conversão de CO₂ em produtos com valor agregado. Entretanto, os desafios nesta área ainda incluem a variação dos seguintes itens: catalisadores, condições reacionais e supressores de água, no intuito de alcançar um percentual de conversão satisfatório devido à estabilidade do CO₂.

Neste trabalho, foram utilizados os catalisadores Bu₂SnO, CeO₂ e 0,02AgCeO₂ na síntese direta de DEC a partir de CO₂ e etanol. O Bu₂SnO é um catalisador homogêneo e os demais, heterogêneos. Os resultados obtidos nas seguintes condições reacionais: 20 mL de etanol, 700 psi de CO₂, 200 mg de catalisador, 170 °C e 3 h, com e sem o uso do supressor TFE, encontram-se na Figura 32.



Figura 32. Gráfico do efeito de diferentes catalisadores, com e sem o uso de TFE, no rendimento de DEC.

Conforme demonstram os resultados, para os três diferentes catalisadores, quando é adicionado TFE ao meio reacional, o rendimento de DEC aumenta devido ao deslocamento do equilíbrio reacional e pelo fato de evitar a hidrólise do produto de interesse, no caso, o DEC. Mas, ao realizar a comparação entre os catalisadores, sem supressor, nota-se que o CeO₂ mostrou atividade catalítica semelhante ao Bu₂SnO, porém, ao dopar o CeO₂ com Ag, o rendimento de DEC aumentou significativamente em relação aos demais catalisadores. Isso está relacionado às propriedades físicoquímicas destes catalisadores, o que interfere no mecanismo da reação.

Em relação aos resultados com o supressor, já era de se esperar que os catalisadores heterogêneos (CeO₂ e 0,02AgCeO₂) apresentassem melhores desempenhos catalíticos do que o homogêneo (Bu₂SnO), pois possuem vantagens como a presença tanto de sítios básicos como ácidos em sua superfície. A céria (CeO₂) é conhecida por sua basicidade, mas apresenta sítios ácidos fracos (CHEN *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2015); propriedade importante para o mecanismo que, associado ao uso do TFE, melhora o rendimento da reação.

A partir dos resultados obtidos nas caracterizações dos catalisadores CeO₂ e 0,02AgCeO₂, preparados pelos métodos de precipitação e coprecipitação, respectivamente, nota-se que, ao dopar o CeO₂ com 0,02% de Ag, a área superficial do catalisador aumenta de 52 para 76 m².g⁻¹, assim como a densidade de sítios básicos. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 14.

CATALISADOR	А_{ВЕТ} (m ² .g ⁻¹)	Α_{F+M} (µmol _{NH₃} .g⁻¹)	B_{M+F} (µmol _{CO₂} .g ⁻¹)	B _F (µmol _{CO₂} .g⁻¹)
CeO ₂	52	90	83	46
0,02AgCeO ₂	76	99	116	58

Tabela 14. Resultados obtidos para área superficial (A_{BET}), densidade de sítios ácidos fracos + médios (A_{f+m}), densidade de sítios básicos médios + fortes (B_{m+F}) e sítios básicos fortes (B_F)

Segundo Arbeláez *et al.* (2016), tanto a acidez como a basicidade do catalisador possuem um papel importante no desempenho catalítico na síntese direta de DEC a partir de etanol e CO₂. A maior densidade de sítios básicos fortes presente no catalisador dopado com 0,02% de Ag tornou o CeO₂ mais ativo na retirada do próton na molécula de etanol, que se encontra adsorvida nos sítios ácidos (Cosimo *et al.,* 1998), conforme mostra a Figura 33.

Já o CO₂, por possuir caráter de ácido de Lewis, é adsorvido nos sítios básicos. Em seguida, o CO₂ reage com o grupo etóxido gerado na primeira etapa, produzindo, então, o hemicarbonato que, subsequente a isso, e devido à presença de mais uma molécula de etanol adsorvida, forma o produto DEC.



Figura 33. Proposta de esquema mecanístico para a síntese de DEC a partir de etanol e CO₂, mostrando a importância dos sítios básicos (B) e sítios ácidos (A).

4.6 2-CIANOPIRIDINA COMO SUPRESSOR QUÍMICO DE ÁGUA

Os resultados do rendimento de DEC encontram-se no gráfico da Figura 34. Pode-se observar que variando-se o tempo de reação entre 3 e 12 horas há um aumento significativo no rendimento, nas seguintes condições reacionais: 20 mL de etanol, 700 psi de CO₂, 100 mg de Bu₂SnO, razão molar etanol:2-cianopiridina de 2:0,1 (1,78 g de 2-cianopiridina), 170 °C.

Porém, ao aumentar o tempo para 24 h, nas mesmas condições reacionais, há uma diminuição significativa, mostrando, portanto, que, entre os experimentos realizados, o melhor tempo de reação é 12 h - obtendo, aproximadamente, 2,5 mmol de DEC.



Figura 34. Gráfico do efeito da variação do tempo de reação no rendimento de DEC, utilizando o supressor 2-cianopiridina.

Na Figura 35, que apresenta as soluções pós reação, observa-se que a solução do meio, a mais escura, após 12 h de reação, apresentou melhor resultado com bom rendimento de DEC. Isso ocorreu, provavelmente, devido à maior presença de 2-picolinamida, um produto de hidrólise da 2-cianopiridina.

A coloração mais escura pode estar associada com a maior eficiência de hidrólise do supressor, o que acarretou em maior rendimento de DEC devido à retirada de água do meio reacional.



Figura 35. Soluções pós reação usando o supressor químico 2-cianopiridina em diferentes tempos de reação: da esquerda para a direia, 6 h, 12 h e 24 h.

Comparando os resultados obtidos para ambos os supressores (TFE e 2cianopiridina), nas mesmas condições reacionais: 20 mL de etanol, 700 psi de CO₂, 100 mg de Bu₂SnO, razão molar etanol:supressor de 2:0,1, 170 °C), pode-se notar no gráfico da Figura 36, que, independente do tempo de reação, o supressor 2cianopiridina mostrou ser mais eficiente na desidratação do meio reacional evitando a hidrólise do DEC, obtendo, portanto, maiores rendimentos deste. A sua eficiência para retirada de água do meio reacional também pode ter contribuído para evitar a desativação do catalisador Bu₂SnO. Portanto, a 2-cianopiridina apresentou resultados ainda melhores após 03 horas de reação.



Figura 36. Gráfico comparativo do efeito da variação do tempo de reação no rendimento de DEC, utilizando os supressores TFE e 2-cianopiridina.

Entretanto, apesar de sua eficiência, a hidrólise da 2-cianopiridina gera a 2picolinamida e a amônia, subprodutos que necessitam de um tratamento adequado para o descarte final. Ainda, o supressor deve ser manuseado com cuidado devido ao seu forte odor de amônia e forte coloração vermelha-amarelada que mancha facilmente vidrarias e objetos, tais como pipetas.

Já no caso do TFE, os produtos gerados na hidrólise, ácido trifluoroacético e etanol, são facilmente recicláveis. O excesso de etanol no meio reacional, consequentemente, produzirá mais DEC. Portanto, a hidrólise do TFE não gera vários produtos que precisam ser descartados após a reação. O ácido trifluoroacético, caso não seja reciclado *in situ*, pode ser facilmente neutralizado com base e recuperado para síntese do éster em estudo.

4.7 RESUMO DOS RESULTADOS E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA

Os resultados obtidos com o supressor TFE mostraram eficiência na desidratação do meio reacional. Dessa forma, ficou evidente a importância da adição de um agente desidratante na síntese direta de DEC a partir de CO₂ e etanol. Na ausência do supressor, o rendimento de DEC é relativamente baixo, concluindo-se, então, que o rendimento depende da eficiência com que a água é removida. Poucos são os estudos direcionados para a adição de supressores químicos de água na síntese direta de DEC. A Tabela 15 mostra alguns dos mais relevantes e compara com os resultados encontrados no presente estudo.

Tempo (h)	Temp (°C)	Etanol (mmol)	Supressor	Cat.	Cat. (g)	DEC (mmol _{DEC} / mmol _{cat})	Referência
02	150	343	Peneira molecular 3A (0,2g)	ZrO ₂	0,5	0,128	Zhang <i>et al.</i> (2014)
23	170	314	Óxido de butileno (19 mmol)	CeO ₂	1,0	0,400	Leino <i>et al.</i> (2015)
25	180	314	Óxido de butileno (19 mmol)	CeO ₂ -SiO ₂	1,0	0,160	Leino <i>et al.</i> (2018)
03	170	343	TFE (17 mmol)	CeO ₂	0,2	0,150	Neste estudo
03	170	343	TFE (17 mmol)	0.02AgCeO ₂	0,2	0,270	Neste estudo
12	170	343	2-cianopiridina (17 mmol)	Bu ₂ SnO	0,2	2,910	Neste estudo

Tabela 15. Desempenho de diferentes catalisadores e supressores químicos de água no rendimentode DEC a partir de CO2 e etanol

De acordo com o que é mostrado na Tabela 15, os resultados apresentados na literatura estão muito semelhantes aos apresentados neste trabalho: em relação à temperatura, quantidade de supressor e rendimento de DEC. No entanto, Leino *et al.* (2015) utilizaram tempo de reação bem superior - 23 horas, tendo um rendimento de 0,40 mmol_{DEC}/mmol_{cat}. Além disso, a partir do supressor óxido de butileno, muitos subprodutos podem ser gerados *in situ*, tais como: carbonato de butileno, 1,2-butanodiol; 1-etóxi-2-butanol, 2-etóxi-1-butanol e dibutileno glicol, o que resulta em muitos resíduos, não sendo muito sustentável e exigindo um tratamento adequado antes de realizar o descarte (LEINO *et al.*, 2015).

O uso do TFE como supressor apresentou resultados tão satisfatórios quanto aos vistos na literatura, pois, além de ser mais sustentável por não gerar resíduos, utilizou-se apenas 0,2 grama de catalisador e 3 h de reação, o que significa maior economia em relação ao gasto de material e energia. De todos, o destaque foi o uso do supressor 2-cianopiridina, que apresentou o melhor resultado com um rendimento de DEC de 2,91 mmol_{DEC}/mmol_{cat}; aproximadamente, 7 vezes maior do que o apresentado por Leino *et al.* (2015).

5 CONCLUSÕES

Na presença do catalisador Bu₂SnO, o aumento da quantidade molar de TFE aumentou a obtenção de DEC. O melhor rendimento (0,090 mmol DEC) foi alcançado na razão molar etanol:TFE de 2:0,5. Entretanto, o excesso de TFE (razão molar etanol:TFE de 2:1) ocasionou menor rendimento de DEC (0,040 mmol DEC). Este fato pode estar relacionado à maior concentração de ácido trifluoroacético resultante da hidrólise do TFE que, por tornar o meio ácido, provavelmente favoreceu a formação de acetato de etila, um subproduto da desidrogenação do etanol.

Quanto ao efeito da temperatura, observou-se que o rendimento de DEC é dependente da temperatura e que, quando a temperatura aumentou de 140 para 170 °C, o rendimento de DEC aumentou de 0,036 para 0,063 mmol. Mas, aplicando a temperatura de 200 °C, diminuiu significativamente para 0,040 mmol. De acordo com os dados termodinâmicos da reação, já era esperado encontrar uma queda no rendimento com o aumento da temperatura.

O acréscimo do catalisador Bu₂SnO de 200 para 400 mg reduziu o rendimento de DEC em 50%, aproximadamente. Com isso, pode-se concluir que o aumento na massa de catalisador leva a baixos rendimentos de DEC porque, provavelmente, favorece reações paralelas.

O rendimento de DEC diminuiu ao passo que o tempo de reação foi aumentado, sendo o melhor no tempo de 3 h (0,125 mmol DEC). Então, entre os tempos aplicados, tempo de reação maior do que 3 h mostrou ser desvantajoso para a síntese de DEC utilizando 200 mg de Bu₂SnO, 170 °C e razão molar etanol:TFE de 2:0,1. É possível que tenha ocorrido desativação ou decomposição do catalisador conforme o aumento no tempo de reação. Além disso, o catalisador pode ter sido desativado pela água formada no meio reacional.

O catalisador heterogêneo 0,02AgCeO₂ apresentou o melhor desempenho catalítico, com rendimento de 0,311 mmol DEC, nas seguintes condições reacionais: 170 °C, 3 h, 200 mg de catalisador e razão molar etanol:TFE de 2:0,1. Sem a adição do supressor TFE, o rendimento de DEC ainda foi maior (0,271 mmol DEC) se comparado aos rendimentos obtidos com os catalisadores CeO₂ e Bu₂SnO (0,191 e 0,125 mmol DEC, respectivamente), com a adição do TFE. Este acontecimento foi atribuído à maior densidade de sítios básicos do 0,02AgCeO₂, que, devido ao mecanismo reacional, proporciona maior formação de DEC.

O uso de 2-cianopiridina como supressor exibiu excelentes resultados (2,465 mmol DEC) nas condições reacionais: 170 °C, 12 h, 100 mg do catalisador Bu₂SnO e razão molar etanol:2-cianopiridina de 2:0,1. Comparando os resultados obtidos para ambos os supressores (TFE e 2-cianopiridina), em qualquer tempo de reação, o supressor 2-cianopiridina mostrou ser mais eficiente na desidratação do meio.

A eficiência da 2-cianopiridina para retirada de água do meio reacional pode ter contribuído para evitar a hidrólise do DEC formado, assim como a desativação do catalisador Bu₂SnO. Devido a isso, a 2-cianopiridina apresentou resultados ainda melhores após 3 h de reação. Entretanto, a 2-cianopiridina gera subprodutos como 2-picolamina e amônia, que precisam receber tratamento adequado antes do descarte.

Foi observado que a utilização do TFE como supressor químico de água na síntese direta de DEC, a partir de CO₂ e etanol, apresentou resultados muito promissores. Os dois produtos gerados na hidrólise do TFE, ácido trifluoroacético e etanol, são facilmente recicláveis. A escolha do TFE como supressor integra o conceito de processo sustentável que envolve a síntese de DEC a partir de etanol e CO₂.

6 PERSPECTIVAS PARA O FUTURO

Apesar da escolha do catalisador e agente de desidratação ser difícil, porque esses fatores devem funcionar simultaneamente sob as mesmas condições reacionais, espera-se, futuramente, desenvolver um sistema de desidratação eficiente para maiores rendimentos de DEC. Foi observado que a utilização do TFE como supressor químico de água na síntese direta de DEC, a partir de CO₂ e etanol, apresentou resultados muito promissores, uma vez que, até o momento, a literatura não relata o uso desse supressor nesta rota.

Espera-se, futuramente, desenvolver um sistema de desidratação eficiente para maiores rendimentos de DEC. Portanto, novos estudos empregando o TFE como supressor de água serão necessários para o desenvolvimento de condições reacionais cada vez mais favoráveis na síntese de interesse, com maiores rendimentos de DEC. Por exemplo, podem ser testados outros teores de prata no catalisador céria, quantificação da hidrólise do TFE e ainda realizar um planejamento experimental para encontrar os valores ótimos de temperatura, massa de catalisador e tempo de reação, além da razão molar etanol:TFE, verificando a interação entre estas variáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIR PRODUCTS: "*Gases - dióxido de carbono*". 2018. Disponível em: <http:// http://www.airproducts.com.br/Products/Gases/Carbon-Dioxide.aspx>. Acesso em 10 mai. 2018, 16h30.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Boletim do etanol nº 3/2015. 2015. Disponível em: <<u>http://www.anp.gov.br/?dw=74079</u>>. Acesso em 06 de ago. 2018, 19h20.

ARBELAEZ, O.; ORREGO, A.; BUSTAMANTE, F.; VILLA, A. L. Direct synthesis of diethyl carbonate from CO₂ and CH₃CH₂OH over Cu-Ni/AC catalyst. **Topics in Catalysis**, v. 55, p. 668-672, 2012.

ARBELÁEZ, O.; ORREGO, A.; BUSTAMANTE, F.; VILLA, A. L. Effect of Acidity, Basicity and ZrO₂ Phases of Cu-Ni/ZrO₂ Catalysts on the Direct Synthesis of Diethyl Carbonate from CO₂ and Ethanol. **Catalysis Letters**, v. 146, p. 725-733, 2016.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A. Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges. **Dalton Transactions**, v. 28, p. 2975-2992, 2007.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; HE, L. N. Analysis of demand for captured CO₂ and products from CO₂ conversion. **TCGR report**, 2013.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; QUARANTA, E. State of the art and perspectives in catalytic processes for CO₂ conversion into chemicals and fuels: The distinctive contribution of chemical catalysis and biotechnology. **Journal of Catalysis**, v. 343, p. 2-45, 2016.

BALL, P.; FÜLLMANN, H.; HEITZ, W. Carbonates and polycarbonates from urea and alcohol. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 19, n. 9, p. 718, 1980.

BAZAROV, A. I. Obtaining urea directly from carbon dioxide and ammonia. **Journal für praktische Chemie**, v. 2, p. 283-312, 1870.

BBC. News - Brasil. Antes e depois: Pequim declara alerta vermelho por poluição. 2015. Disponível em: <<u>https://www.bbc.com/portuguese/noticias/2015/12/151208</u> antes depois pequim lgb>. Acesso em 31. jul. 2018, 20h30.

BRIGGS, D. N.; LAWRENCE, K. H.; BELL, A. T. An investigation of carbon-supported CuCl₂/PdCl₂ catalysts for diethyl carbonate synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 366, n. 1, p. 71-83, 2009.

BRUNEAU, C.; SOYER, N.; ANGER, J. P. Thermal degradation of dibutyltin oxide. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 16, p.183-190, 1989.

BRUNO, T. J.; LOVESTEAD, T. M.; RIGGS, J. R.; JORGENSON, E. L.; HUBER, M. L. Comparison of diesel fuel oxygenate additives to the composition-explicit distillation curve method. Part 1: linear compounds with one to three oxygens. **Energy Fuel**, v. 25, p. 2493-2507, 2011.

BUYSCHM, H. J. *Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: VCH Publishers, v. A5, p. 197, 1992.

CHEMICAL ENGINEERING: "Separation processes - Supercritical CO₂: a green solvent". 2010. Disponível em: <<u>http://www.chemengonline.com/supercritical-co2-a-green-solvent/?printmode=1</u>>. Acesso em 07 mai. 2018, 10h55.

CHEN, L.; WANG,S.; ZHOU, J.; SHEN, Y.; ZHAO, Y.; MA, X. Dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol over CeO₂ versus over ZrO₂: comparison of mechanisms. **RSC Advances**, v. 4, n. 59, p. 30968-30975, 2014.

CHEN, T.; HAN, H.; YAO, J.; WANG, G. The transesterification of dimethyl carbonate and phenol catalyzed by 12- molybdophosphoric salts. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 1361-1365, 2007.

CHEN, P.; HUANG, S.; ZHANG, J.; WANG, S.; MA, X. Enhanced CuCl dispersion by regulating acidity of MCM-41 for catalytic oxycarbonylation of ethanol to diethyl carbonate. **Frontiers of Chemical Science and Engineering.**, v. 9, n. 2, p. 224-231, 2015.

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

COONEY, G.; LITTLEFIELD, J.; MARRIOTT, J.; SKONE, T. J. Evaluating the climate benefits of CO₂ enhanced oil recovery using life cycle analysis. **Environmental science & technology**, v. 49, n. 12, p. 7491-7500, 2015.

COSIMO, J. I. D.; DÍEZ, V. K.; XU, M.; IGLESIA, E.; APESTEGUÍA, C. R. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. **Journal of Catalysis**, v. 178, p. 499-510, 1998.

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.

DAMEN, K.; TROOST, M. V.; FAAIJ, A.; TURKENBURG, W. A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: review and selection of promising conversion and capture technologies. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 32, p. 215-246, 2006.

DA ROSA, K. R. S. A.; BEZERRA, M. C. M.; PONZIO, E. A.; ROCHA, A. A. recuperação avançada de petróleo: potencialidades da injeção WAG (Water Alternating Gas). **Revista Virtual de Quimica**, v. 8, n. 3, p. 723-738, 2016.

DE LIMA, A. F. F.; ZONETTI, P. C.; RODRIGUES, C. P.; APPEL, L. G. The first step of the propylene generation from renewable rawmaterial: acetone from ethanol employing CeO₂doped by Ag. **Catalysis Today**, v. 279, p. 252-259, 2017.

DELLEDONNE, D.; RIVETTI, F.; ROMANO, U. Developments in the production and application of dimethylcarbonate. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, n. 1-2, p. 241-251, 2001.

DIBAN, N.; AGUAYO, A. T.; BILBAO, J.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Membrane reactors for in situ water removal: A Review of Applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 31, p. 10342-10354, 2013.

DU, Z.; KANG, W.; CHENG, T.; YAO, J.; WANG, G. Novel catalytic systems containing n-BuSn(O)OH for the transesterification of dimethyl carbonate and phenol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, p. 200-205, 2006.

DUNN, B. C.; GUENNEAU, C.; HILTON, S. A.; PAHNKE, J.; EYRING, E. M.; DWORZANSKI, J.; MEUZELAAR, H. L. C.; HU, J. Z.; SOLUM, M. S.; PUGMIRE, R. J. Production of diethyl carbonate from ethanol and carbon monoxide over a heterogeneous catalyst. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 177-181, 2002.

DWORZANSKI, J.; MEUZELAAR, H. L. C.; HU, J. Z.; SOLUM, M. S.; PUGMIRE, R. J. Production of diethyl carbonate from ethanol and carbon monoxide over a heterogeneous catalyst. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 177-181, 2002.

FERREIRA, D. A. C.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Methanolysis of soybean oil in the presence of tin(IV) complexes. **Applied Catalysis A: General**, v. 317, p. 58-61, 2007.

FILGUEIRAS, C. A. L. A nova química do estanho. **Química Nova**, n. 2, v. 21, p. 176-192, 1998.

GALLUCCI, F.; PATURZO, L.; BASILE, A. An experimental study of CO₂ hydrogenation into methanol involving a zeolite membrane reactor. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 43, n. 8, p. 1029, 2004.

GHODHBENE, M.; BOUGIE, F.; FONGARLAND, P.; ILIUTA, M. C. Hydrophilic Zeolite Sorbents for In-Situ Water Removal in High Temperature Processes. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, p. 1842-1849, 2017.

GIACOMETTI, J.; GIACOMETTI, F.; MILIN, C.; VASIC-RACKI, D. A. Kinetic characterisation of enzymatic esterification in a solvent system: Adsorptive control of water with molecular sieves. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 11, n. 4-6, p. 921-928, 2001.

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. Perry's Chemical Engineers'Handbook. Oitava edição. McGraw-Hill, 2007.

GU, J.; XIN, Z.; MENG, X.; SUN, S.; QIAO, Q.; DENG, H. Studies on biodiesel production from DDGS-extracted corn oil at the catalysis of Novozym 435/super absorbent polymer. **Fuel**, v. 146, p. 33-40, 2015.

GUBICZA, L.; KABIRI-BADR, A.; KEOVES, E.; BAKO-BELAFI, K. Largescale enzymatic production of natural flavor esters in organic solvent with continuous water removal. **Journal of Biotechnology**, v. 84, n. 2, p. 193, 2000.

HAO, C.; WANG, S.; MA, X. Gas phase decarbonylation of diethyl oxalate to diethyl carbonate over alkali-containing catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 306, n. 1-2, p. 130-135, 2009.

HONDA, M.; KUNO, S.; BEGUM, N.; FUJIMOTO, K.; SUZUKI, K.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Catalytic synthesis of dialkyl carbonate from low pressure CO₂ and alcohols combined with acetonitrile hydration catalyzed by CeO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 384, n. 1-2, p. 165-170, 2010.

HONDA, M.; KUNO, S.; SONEHARA, S.; FUJIMOTO, K. -I.; SUZUKI, K.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Tandem carboxylation-hydration reaction system from methanol, CO₂ and benzonitrile to dimethyl carbonate and benzamide catalyzed by CeO₂. **ChemCatChem**, v. 3, n. 2, p. 365-370, 2011.

HONDA, M.; SONEHARA, S.; YASUDA, H.; NAKAGAWAA, Y.; TOMISHIGE, K. Heterogeneous CeO₂ catalyst for the one-pot synthesis of organic carbamates from amines, CO₂ and alcohols. **Green Chemistry**, v. 13, n. 12, p. 3406-3413, 2011.

HONDA, M.; SUZUKI, A.; NOORJAHAN, B.; FUJIMOTO, K. -I., SUZUKIB, K., TOMISHIGE, K. Low pressure CO₂ to dimethyl carbonate by the reaction with methanol promoted by acetonitrile hydration. **Chemical Communications**, v. 30, p. 4596-4598, 2009.

HONDA, M.; TAMURA, M.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Catalytic CO₂ conversion to organic carbonates with alcohols in combination with dehydration system. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 9, p. 2830-2845, 2014.

HU, H. C.; CHAI, X. S.; WEI, C. H.; BARNES, D. Increasing the sensitivity of headspace analysis of low volatility solutes through water removal by hydrate formation. **Journal of Chromatography A**, v. 1343, p. 42-46, 2014.

HUANG, S.; YAN, B.; WANG, S.; MA, X. Recent advances in dialkyl carbonates synthesis and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 10, p. 3079, 2015.

HUANG, S.; DONG, Y.; WANG, S.; XINBIN MA, X. Chlorine-free catalysis for the synthesis of dialkyl carbonate via oxidative carbonylation of alcohols. Chemistry Beyond Chlorine, Chapter 7, p.221-238. Switzerland: Springer, 2016.

ILIUTA, I.; ILIUTA, M. C.; LARACHI, F. Sorption-enhanced dimethyl ether synthesismultiscale reactor modeling **Chemical Engineering Science.**, v. 66, n. 10, p. 2241-2251, 2011.

INUI, K.; KURABAYASHI, T.; SATO, S.; ICHIKAWA, N. Effective formation of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.**, v. 216, n. 1, p. 147-156, 2004.

IHS MARKIT: "*Polycarbonate Resins - Chemical Economics Handbook*". 2016. Disponível em: <<u>https://ihsmarkit.com/products/polycarbonate-resins-chemical-</u> <u>economics-handbook.html</u>>. Acesso em 04. ago. 2018, 08h30.

IWAKABE, K.; NAKAIWA, M.; SAKAKURA, T.; CHOI, J. -C.; YASUDA, H.; TAKAHASHI, T.; OOSHIMA, Y. Reaction rate of the production of dimethyl carbonate directly from the supercritical CO₂ and methanol. **Journal of chemical engineering of Japan**, v. 38, n. 12, p. 1020-1024, 2005.

KHAJAVI, S.; JANSEN, J. C.; KAPTEIJN, F. Application of a sodalite membrane reactor in esterification - Coupling reaction and separation. **Catalysis Today**, v. 156, p. 132, 2010.

KISS, A. A.; BILDEA, C. S. A review of biodiesel production by integrated reactive separation technologies. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 87, n. 7, p. 861, 2012.

KOKAL, S.; AL-KAABI, A. Enhanced oil recovery: challenges and opportunities. **World Petroleum Council: Official Publication**, p. 64-69, 2010.

KOLBE, H. Ueber eine neue Darstellungsmethode und einige bemerkenswerte Eigenschaften der Salicylsäure. **Journal für praktische Chemie**, v. 10, n. 1, p. 89-112, 1874.

KOYTSOUMPA, E. I.; BERGINS, C.; KAKARAS, E. The CO₂ economy: review of CO₂ capture and reuse technologies. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 132, p. 3-16, 2018.

KUMAR, N.; LEINO, E.; ARVELA, P.; AHO, A.; KALDSTROM, M.; TUOMINEN, M.; LAUKKANEN, P.; ERANEN, K.; MIKKOLA, J. P.; SALMI, T.; MURZIN, D. Y. Synthesis and characterization of solid base mesoporous and microporous catalysts: Influence of the support, structure and type of base metal. **Microporous Mesoporous Mater**, v. 152, p. 71-77, 2012.

JEONG, J. C.; LEE, S. B. Enzymatic esterification reaction in organic media with continuous water stripping: effect of water content on reactor performance and enzyme agglomeration. **Biotechnology techniques**, v. 11, n. 12, p. 853, 1997.

LEE, H.; KIM, S. J.; AHN, B. S.; LEE, W. K.; KIM, H. S. Role of sulfonic acids in the Sn-catalyzed transesterification of dimethyl carbonate with phenol. **Catalysis Today**, v. 87, p. 139-144, 2003.

LEE, K. H.; YOUN, M. Y.; SEA, B. Preparation of hydrophilic ceramic membranes for a dehydration membrane reactor. **Desalination**, v. 191, p. 296, 2006.

LEINO, E. Transformation of carbon dioxide to diethyl carbonate over ceria and ceria supported catalysts. Turku: Åbo Akademi University, 2015. Disponível em: <<u>http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/104312/leino_ewelina.pdf?sequence=2& isAllowed=y</u>>. Acesso em 21 de jul. 2018, 16h52.

LEINO, E.; KUMAR, N.; MÄKI-ARVELA, P.; RAUTIO, A.; DAHL, J.; ROINE, J.; MIKKOLA, J. Synthesis and characterization of ceria-supported catalysts for carbon dioxide transformation to diethyl carbonate. **Catalysis Today**, v. 306, p. 128-137, 2018.

LEINO, E.; MÄKI-ARVELA, P.; ERÄNEN, K.; TENHO, M.; MURZIN, D. Y.; SALMI, T.; MIKKOL, J.-P. 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.

LEINO, E.; MÄKI-ARVELA, P.; ETA, V.; KUMAR, N.; DEMOISSON, F.; SAMIKANNU, A.; LEINO, A. R.; SHCHUKAREV, A.; MURZIN, D. Y.; MIKKOLA, J. P. The influence of various synthesis methods on the catalytic activity of cerium oxide in one-pot synthesis of diethyl carbonate starting from CO₂, ethanol and butylene oxide. **Catalysis Today**, v. 210, p. 47-54, 2013.

LEINO, E.; MÄKI-ARVELA, P.; ETA, V.; MURZIN, D. Y.; SALMI, T.; MIKKOLA, J.-P. Conventional synthesis methods of short-chain dialkylcarbonates and novel production technology via direct route from alcohol and waste CO₂. **Applied Catalysis A**, v. 383, p. 1-13, 2010.

LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Octagésima sexta edição. BocaRaton: CRC Press, 2005.

LIU, F.; WANG, L.; SUN, Q.; ZHU, L.; MENG, X.; XIAO, F. Transesterification Catalyzed by Ionic Liquids on Superhydrophobic Mesoporous Polymers: Heterogeneous Catalysts That Are Faster than Homogeneous Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 141, p. 16948-16950, 2012.

LIU, X. M.; LU, G. Q.; YAN, Z. F.; BELTRAMINI, J. Recent advances in catalysts for methanol synthesis via hydrogenation of CO and CO₂. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 42, n. 25, p. 6518-6530, 2003.

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

MA, Z.; LI, Q.; YUE, Q.; GAO, B.; XU, X.; ZHONG, Q. Synthesis and characterization of a novel super-absorbent based on wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2853-2858, 2011.

MANOCHIO, C.; ANDRADE, B. R.; RODRIGUEZ, R. P.; MORAES, B. S. Ethanol from biomass: A comparative overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 743–755, 2017.

MARCINIAK, A. Catalisadores a base de céria na síntese direta de DMC a partir de CO₂ e metanol. 2018. Tese (Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) — Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018 (Pesquisa em Andamento).

MATSUZAKI, T.; NAKAMURA, A. Dimethyl carbonate synthesis and other oxidative reactions using alkyl nitrites. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 1, n. 1, p. 77-88, 1997.

MELO, A. S.; SAMPAIO, Y. S. B. impactos dos preços da gasolina e do etanol sobre a demanda de etanol no brasil. **Revista de Economia Contemporânea**, v. 18, n. 1, p. 56-83, 2014.

MENDONÇA, D. R.; SILVA, J. P. V.; ALMEIDA, R. M.; WOLF, C.R.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Transesterification of soybean oil in the presence of diverse alcoholysis agents and Sn(IV) organometalic complexes as catalysts,

employing two different types of reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 365, p. 105-109, 2009.

METIU, H.; CHRÉTIEN, S.; HU, Z.; LI, B.; SUN, X. Y. Chemistry of Lewis acid-base pairs on oxide surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 19, p. 10439-10450, 2012.

MILANEZ, A. Y.; FAVERET FILHO, P. S. C.; DA ROSA, S. E. S. Perspectivas para o etanol brasileiro. **BNDES Setorial**, v. 27, p. 18, 2008.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis - 2014. 2015. Disponível em: <<u>http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-167/An%C3%A1lise%20de%2</u> <u>0Conjuntura%20dos%20Biocombust%C3%ADveis%20-%20Ano%202014.pdf</u>>. Acesso em 08 de ago. 2018, 07h30.

MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, R. S.; MAIA, E. B. V.; PIMENTEL, A. F.; MIRANDA, J.; L.; ALVES, R. M. B.; COUTINHO, P. L. A. O dióxido de carbono como matéria-prima para a indústria química. Produção do metanol verde. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 44-59, 2014.

NAKAMURA, A; MATSUZAKI, T. A new oxidation system using nitrite oxidants. **Research on chemical intermediates**, v. 24, n. 2, p. 213-225, 1998.

NGUYEN, H. C.; HUONG, D. T. M.; JUAN, H. Y.; SU, C. H.; CHIEN, C. C. Liquid Lipase-Catalyzed Esterification of Oleic Acid with Methanol for Biodiesel Production in the Presence of Superabsorbent Polymer: Optimization by Using Response Surface Methodology. **Energies**, v. 11, p. 1085, 2018.

PACHECO, M. A.; MARSHALL, C. L. Review of dimethyl carbonate (DMC) manufacture and its characteristics as a fuel additive. **Energy & Fuels**, v. 11, n. 1, p. 2-29, 1997.

PATNAIK, P. *Handbook of Inorganic Chemicals*. New York: McGraw-Hill, 2002. PENG, W. C.; ZHAO, N.; XIAO, F.; WEI, W.; SUN, Y. Recent progress in phosgenefree methods for synthesis of dimethyl carbonate. **Pure and Applied Chemistry**, v. 84, n. 3, p. 603-620, 2012.

POIZOT, P.; LARUELLE, S.; GRUGEON, S.; DUPONT, L.; TARASCON, J. Nanosized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. **Nature**, v. 407, p. 496-499, 2000.

PPG INDUSTRIES INC. Irving E. Muskat; Strain Franklin. **Preparation of carbonic** acid esters. US Patent 2379250, 28 mar. 1941.

PRASAD, C. V.; YERISWAMY, B.; SUDHAKAR, H.; SUDHAKARA, P.; SUBHA, M. C. S.; SONG, J. I.; RAO, K. C. Preparation and characterization of nanoparticle-filled, mixed-matrix membranes for the pervaporation dehydration of isopropyl alcohol. **Journal of applied Polymer science**, v. 125, n. 5, p. 3351-3360, 2012.

PRYMAK, I.; KALEVARU, V. N.; WOHLRAB, S.; MARTIN, A. Continuous synthesis of diethyl carbonate from ethanol and CO₂ over Ce-Zr-O catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 4, p. 2322-2331, 2015.

QIAO, A.; KALEVARU, V. N.; RADNIK, J.; DUVEL, A.; HEITJANS, P.; KUMAR, A. S. H.; PRASAD, P. S. S.; MARTIN, A. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over V₂O₅/Al₂O₃ catalysts: effect of source of alumina on the catalytic performance. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 49, p. 18711-18721, 2014.

RAJU, G.; REDDY, B. M.; PARK, S. CO₂ promoted oxidative dehydrogenation of nbutane over VO_x/MO₂–ZrO₂ (M = Ce or Ti) catalysts. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 5, p. 41-46, 2014.

RENEWABLE FUELS ASSOCIATION. 2018 ethanol industry outlook. 2018. Disponível em: <<u>http://www.ethanolresponse.com/wp-content/uploads/2018/02/2018-</u> <u>RFA-Ethanol-Industry-Outlook.pdf</u>>. Acesso em 06 de ago. 2018, 20h30.

RIDUAN, S. N.; ZHANG, Y. Recent developments in carbon dioxide utilization under mild conditions. **Dalton Transactions**, v. 39, p. 3347-3357, 2010.

ROHDE, M. P.; SCHAUB, G.; KHAJAVI, S.; JANSEN, J. C.; KAPTEIJN, F. Fischer-Tropsch synthesis with in situ H2O removal - Directions of membrane development. **Microporous Mesoporous Mater**, v. 115, p. 123, 2008.

SAKAI, S.; FUJINAMI, T.; YAMADA, T.; FURUSAWA, S. Reaction of organotin aikoxides with carbon disulfide, carbony sulfide or carbon dioxide. **Nippon Kagaku Kaishi**, v. 10, p.1789-1794, 1975.

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.; SAITO, Y.; OKANO, M.; CHOI, J.C.; SAKO, T. Selective conversion of carbon dioxide to dimethyl carbonate by molecular catalysis. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 63, n. 20, p. 7095-7096, 1998.

SANTOS, L. D. F.; REBELATO, M. G.; RODRIGUES, A. M. Análise da viabilidade econômica de uma planta para captura de CO₂ na indústria alcooleira. **Revista Gestão e Tecnologia**, v. 12, n. 2, p. 64-88, 2012.

SCHAFFNER, B.; SCHAFFNER, F.; VEREVKIN, S. P.; BORNER, A. Organic carbonates as solvents in synthesis and catalysis. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 8, p. 4554-4581, 2010.

SCIENCE DIRECT. Disponível em: <<u>https://www.sciencedirect.com/</u>>. Acesso em 11 ago. 2018, 14h12. SHAIKH, A. A. G.; SIVARAM, S. Organic carbonates. **Chemical Reviews**, v. 96, n. 3, p. 951-976, 1996.

SHUKLA, K.; SRIVASTAVA, V. C. Diethyl carbonate: critical review of synthesis routes, catalysts used and engineering aspects. **RSC Advances**, v. 6, n. 39, p. 32624-32645, 2016.

SHUKLA, K.; SRIVASTAVA, V. C. Diethyl carbonate synthesis by ethanolysis of urea using Ce-Zn oxide catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 161, p. 116-124, 2017.

SIGMA-ALDRICH. Diethyl carbonate: properties. 2018. Disponível em: <<u>https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/517135?lang=pt®ion=BR</u>>. Acesso em 08 ago. 2018, 10h30.

SONG, C.; LIU, Q.; JI, N. A.; DENG, S.; ZHAO, J.; LI, Y.; SONG, Y.; LI, H. Alternative pathways for efficient CO₂ capture by hybrid processes: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 215-231, 2018.

STEINHAUSER, G. Cleaner production in the Solvay process: general strategies and recent developments. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, n. 7, p. 833-841, 2008.

STOIAN, D.; BANSODE, A.; MEDINA, F.; URAKAWA, A. Catalysis under microscope: unraveling the mechanism of catalyst de- and re-activation in the continuous dimethyl carbonate synthesis from CO₂ and methanol in the presence of a dehydrating agent. **Catalysis today**, v. 283, p. 2-10, 2017.

TAMBOLI, A. H.; CHAUGULE, A. A.; KIM, H. Catalytic developments in the direct dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and metanol. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 530-544, 2017.

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. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology,** v. 89, n. 1, p. 19-33, 2014.

TAMURA, M.; TONOMURA, T.; SHIMIZU, K.; SATSUMA, A. CeO₂-catalyzed one-pot selective synthesis of N-alkyl amides from nitriles, amines and water. **Applied Catalysis A: General**, v. 417, p. 6-12, 2012.

TAMURA, M.; WAKASUGI, H.; SHIMIZU, K.; SATSUMA, A. Efficient and substratespecific hydration of nitriles to amides in water by using a CeO₂ catalyst. **Chemistry -A European Journal**, v. 17, n. 41, p. 11428, 2011.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

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

TSUDA, T.; CHUJO, Y.; SAEGUSA, T. Copper (I) cyanoacetate as a carrier of activated carbon dioxide. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 11, p. 415-416, 1976.

UDAYAKUMAR, S.; PANDURANGAN, A.; SINHA, P. K. Para-selective ethylation of phenol with diethyl carbonate over mesoporous AI-MCM-41 molecular sieves. **Applied Catalysis A: General**, v. 272, p. 267-279, 2004.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. Etanol - Consumo recorde de etanol em fevereiro. 2018. Disponível em: <<u>http://www.unica.com.br/noticia/7209404920</u> 329360726/consumo-recorde-de-etanol-em-fevereiro/>. Acesso em 06 de ago. 2018, 15h30.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. Produção e uso do Etanol combustível no Brasil. 2007. Disponível em: <<u>http://arquivos.ambiente.sp.gov.br/etanolverde/producao_etanol_unica.pdf</u>>. Acesso em 07 de ago. 2018, 19h30.

UOL. UOL notícias: Ciência e Saúde. Ambiente. 2018. Disponível em: <<u>https://noticias.uol.com.br/meio-ambiente/album/2015/12/08/poluicao-transforma-paisagem-da-china-veja-antes-e-depois.htm#fotoNav=1</u>>. Acesso em 31 de jul. 2018, 19h30.

WAKAMATSU, K.; ORITA, A.; OTERA, J. DFT study on activation of carbon dioxide by dimethytin dimethoxide for synthesis of dimethyl carbonate. **Organometallics**, v. 29, p. 1290-1295, 2010.

WANG, L.; AMMAR, M.; HE, P.; LI, Y.; CAO, Y.; LI, F.; HAN, X.; LI, H. The efficient synthesis of diethyl carbonate via coupling reaction from propylene oxide, CO₂ and ethanol over binary PVEImBr/MgO catalyst. **Catalysis Today**, v. 281, p. 360-370, 2016.

WANG, Y.; JIA, D.; ZHU, Z.; SUN, Y. Synthesis of diethyl carbonate from carbon dioxide, propylene oxide and ethanol over KNO₃-CeO₂ and KBr-KNO₃-CeO₂ catalysts. **Catalysts**, v. 6, p. 52, 2016.

WANG, Y.; ZHAO, L.; OTTO, A.; ROBINIUS, M.; STOLTEN, D. A review of postcombustion CO₂ capture technologies from coal-fired power plants. **Energy Procedia**, v. 114, p. 650-665, 2017.

WANG, W.; WANG, S.; MA, X.; GONG, J. Crystal structures, acid–base properties, and reactivities of Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts. **Catalysis Today**, v. 148, p. 323-328, 2009. WEHTJE, E.; KAUR, J.; ADLERCREUTZ, P.; CHAND, S.; MATTIASSON, B. Water activity control in enzymatic esterification processes. **Enzyme and microbial technology**, v. 21, n. 7, p. 502-510, 1997.

XIN, S.; WANG, L.; LI, H.; HUANG, K.; LI, F. Synthesis of diethyl carbonate from urea and ethanol over lanthanum oxide as a heterogeneous basic catalyst. **Fuel Processing Technology,** v. 126, p. 453-459, 2014.

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

YUAN, Y.; ZHANG, H.; YANG, F.; ZHANG, N.; CAO, X. Inorganic composite sorbents for water vapor sorption: A research progress. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 54, p. 761-776, 2016.

ZHANG, L.; LI, D.; EZEKIEL, J.; ZHANG, W.; MI, H.; REN, S. CO₂ geological storage into a lateral aquifer of an offshore gas field in the south China sea: storage safety and project design. **Frontiers of Earth Science**, v. 9, n. 2, p. 286-299, 2015.

ZHANG, X.; JIA, D.; ZHANG, J.; Y. SUN, Y. Direct synthesis of diethyl carbonate from CO₂ and ethanol catalyzed by ZrO₂/molecular sieve. **Catalysis Letters**, v. 144, p. 2144-2150, 2014.

ZHAO, L. C.; HOU, Z. Q.; LIU, C. Z.; WANG, Y. Y.; DAI, L. Y. A catalyst-free novel synthesis of diethyl carbonate from ethyl carbamate in supercritical ethanol. **Chinese Chemical Letters**, v. 25, p. 1395-1398, 2014.

ZHANG, P.; ZHANG, Z.; WANG, S.; MA, X. A new type of catalyst PdCl2/Cu-HMS for synthesis of diethyl carbonate by oxidative carbonylation of ethanol. **Catalysis Communications**, n. 8, p. 21-26, 2007.