

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ALEXANDRE MÜLLER

**EMPREGO DE MCM-41 CONTENDO LÍQUIDOS IÔNICOS NA FIXAÇÃO
QUÍMICA DE CO₂ EM CARBONATOS CÍCLICOS**

Porto Alegre, dezembro de 2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ALEXANDRE MÜLLER

**EMPREGO DE MCM-41 CONTENDO LÍQUIDOS IÔNICOS NA FIXAÇÃO
QUÍMICA DE CO₂ EM CARBONATOS CÍCLICOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof^a Dr^a Michèle Oberson de Souza
Orientadora

Alexander Kurt Josef Sachse (PhD)
Co-Orientador

Porto Alegre, dezembro de 2013.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai Ereneu, minha mãe Ioni e meu irmão Marden por serem a base de que preciso.

À professora Michèle pelo carinho e pela orientação de um projeto que se mostrou um desafio pelo aparente pouco tempo em ser realizado

Ao Alex pela orientação e pela amizade criada ao longo desse curto período.

Agradeço a todos meus amigos e colegas, em especial aos do laboratório K123, Edson, Fernanda, Cristiano, Isabel, entre tantos outros, pela sempre disposição em ajudar no que fosse preciso.

Ao professor Roberto que com grande interesse pelo projeto contribuiu com conselhos imprescindíveis e cuja ausência será agora sentida, mas sua presença sempre lembrada.

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo sintetizar e investigar o uso do catalisador heterogêneo Al-MCM-41 na produção de carbonatos orgânicos cíclicos, usando dióxido de carbono supercrítico como matéria-prima e como solvente.

A confecção do catalisador envolve a síntese de um líquido iônico que age como *template* para a formação de uma estrutura inorgânica ao seu redor, num mecanismo conhecido como Liquid Crystal Templating. Parâmetros como pH do meio sintético, razão Si/Al e comprimento da molécula de líquido iônico são variados a fim de otimizar a síntese do material. Num segundo momento, os catalisadores são testados a 50 bar e 145 °C, obtendo-se conversões superiores a 99% em 3,5 h de reação.

Os catalisadores contendo [C₈MI]Cl e [C₁₆MI]Cl apresentaram a mesma taxa de conversão, porém perderam consideravelmente a atividade catalítica após 3 ciclos de reação, atingindo conversão inferior a 1%.

Palavras-chave: MCM-41; carbonatos orgânicos; catálise; líquido iônico.

LISTA DE ABREVIATURAS

[C₁₆MI]Cl: Cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio

[C₈MI]Cl: Cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio

AGC: Carbonato de alil glicidila

AGE: Epóxido de alil glicidila

BET: método de Brunauer-Emmett-Teller

BPA: Bisfenol-A

CMC: Concentração Micelar Crítica

CPMAS: Cross-Polarization Magic Angle Spinning

DMC: Dimetil carbonato

DRX: Difração de Raios-X

FTIR-ATR: Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Refletância Total Atenuada

LCT: Liquid Crystal Templating

LI: Líquido(s) Iônico(s)

MCM: Mobil Composition of Matter

PC: Propileno carbonato

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

scCO₂: Dióxido de Carbono Supercrítico

TGA: Análise termogravimétrica

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Conteúdo variável de sulfato de alumínio nas amostras de Al-MCM-41.....	28
Tabela 2: Conteúdo de ácido sulfúrico adicionado aos géis de síntese das amostras de Al-MCM-41.....	28
Tabela 3: Quantidade de líquidos iônicos usados na síntese de Al-MCM-41.....	29
Tabela 4: Propriedades físico-químicas de Al-MCM-41 com diferentes razões Si/Al em pH=4.....	33
Tabela 5: Propriedades físico-químicas de Al-MCM-41 sintetizados em diferentes pHs.....	36
Tabela 6: Propriedades físico-químicas de Al-MCM-41 sintetizados usando líquidos iônicos [C ₈ MI]Cl e [C ₁₆ MI]Cl.....	39
Tabela 7: Relação dos custos dos insumos.....	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação de alguns materiais mesoporosos ordenados da família M41S: MCM-41 (a) de estrutura hexagonal, MCM-48 de estrutura cúbica (b) e MCM-50 (c) de estrutura lamelar.....	12
Figura 2: Mecanismo LCT.....	13
Figura 3: Modelo proposto para explicar a formação de SiO ₂ mesoporosa usando LI como template. Neste modelo, ânions interagem com os grupos silanóis, orientando as moléculas ao longo do poro e formando interações π - π adjacentes entre os anéis aromáticos.....	13
Figura 4: Alguns exemplos comuns de cátions orgânicos.....	15
Figura 5: Exemplos de carbonatos orgânicos.....	17
Figura 6: Mecanismo de síntese de carbonato cíclico catalisado por líquido iônico.....	19
Figura 7: Balança comercial brasileira de produtos nas categorias "catalisadores em suporte".....	23
Figura 8: Síntese do cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio.....	27
Figura 9: Síntese do cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio.....	27
Figura 10: Isotermas de adsorção de N ₂ de amostras calcinadas de Al-MCM-41 com diferentes razões S/Al em pH=4.....	32
Figura 11: Padrões de DRX de amostras calcinadas de Al-MCM-41 com diferentes razões Si/Al.....	33
Figura 12: Isotermas de adsorção de N ₂ de amostras calcinadas de Al-MCM-41 sintetizadas em pHs diferentes.....	34
Figura 13: Padrões de DRX de amostras calcinadas de Al-MCM-41 sintetizadas em pHs diferentes.....	34
Figura 14: Correlação entre espessura da parede, diâmetro do poro e pH do meio sintético.....	35
Figura 15: Isotermas de adsorção de N ₂ de amostras calcinadas de Al-MCM-41 usando [C ₈ MI]Cl e [C ₁₆ MI]Cl.....	36
Figura 16: Padrões de DRX de amostras calcinadas de Al-MCM-41 usando [C ₈ MI]Cl e [C ₁₆ MI]Cl.....	37
Figura 17: Análise termogravimétrica do líquido iônico C ₁₆ MI.Cl (a), Al-MCM-41 contendo [C ₁₆ MI]Cl (b), Al-MCM-41 contendo [C ₁₆ MI]Cl após 3 h de reação (c) e do Al-MCM-41 sem líquido iônico (d).....	38

Figura 18: Espectro de ^{27}Al MAS RMN do catalisador sintetizado com $\text{Si}/\text{Al} = 20$, $\text{pH} = 11$ e líquido iônico $[\text{C}_{16}\text{MI}]\text{Cl}$	39
Figura 19: Espectro de ^{29}Si CPMAS RMN do catalisador sintetizado com $\text{Si}/\text{Al} = 20$, $\text{pH} = 11$ e líquido iônico $[\text{C}_{16}\text{MI}]\text{Cl}$	40
Figura 20: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H a 300MHz em CDCl_3 do líquido iônico $[\text{C}_{16}\text{MI}]\text{Cl}$	41
Figura 21: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H a 300MHz em CDCl_3 do líquido iônico $[\text{C}_8\text{MI}]\text{Cl}$	41
Figura 22: Curva de condutividade do $[\text{C}_{16}\text{MI}]\text{Cl}$	41
Figura 23: Curva de condutividade do $[\text{C}_8\text{MI}]\text{Cl}$	42
Figura 24: Espectro na região do infravermelho do carbonato de alil glicidila (AGC).....	43
Figura 25: Reator Parr com volume interno de 100 mL.....	44
Figura 26: Reação de acoplamento entre AGE e CO_2 na presença de catalisador.....	44
Figura 27: Conversão de AGE em função do tempo de reação a $145\text{ }^\circ\text{C}$ e 50 bar CO_2	45
Figura 28: Efeito da reciclagem do catalisador Al-MCM-41 contendo $[\text{C}_{16}\text{MI}]\text{Cl}$ na conversão de AGE.....	46
Figura 29: Representação esquemática da produção de líquido iônico.....	48
Figura 30: Representação esquemática da produção de Al-MCM-41 contendo líquido iônico.....	49

SUMÁRIO

1. APRESENTAÇÃO.....	10
2. ESTADO DA ARTE.....	11
2.1. MATERIAIS MESOPOROSOS ORDENADOS.....	11
2.1.1. MCM-41.....	11
2.1.1.1. Mecanismo de síntese de MCM-41.....	12
2.1.1.1.1. Influência da incorporação de alumínio ao sistema MCM-41.....	14
2.1.1.1.2. Influência do pH.....	14
2.2. LÍQUIDOS IÔNICOS.....	14
2.3. CARBONATOS ORGÂNICOS.....	16
2.3.1. Síntese de carbonatos orgânicos.....	17
2.4. DIÓXIDO DE CARBONO.....	20
2.4.1. Dióxido de carbono supercrítico.....	21
3. SITUAÇÃO ATUAL.....	22
4. OBJETIVOS.....	24
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA.....	25
6. METODOLOGIA.....	26
6.1. MATERIAIS.....	26
6.2. SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	26
6.2.1. Síntese dos líquidos iônicos.....	26
6.2.1.1. Síntese do cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio [C8MI]Cl.....	26
6.2.1.2. Síntese do cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio [C16MI]Cl.....	27
6.2.2. Síntese de Al-MCM-41 utilizando líquidos iônicos como direcionadores de estrutura.....	27
6.2.2.1. Síntese de Al-MCM-41 variando a razão Si/Al.....	28
6.2.2.2. Síntese de Al-MCM-41 variando o pH do gel de síntese.....	28
6.2.2.3. Síntese de Al-MCM-41 utilizando líquidos iônicos C _x MI.Cl (x =8 ou 16).....	29
6.3. CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS.....	29
6.4. CARACTERIZAÇÃO DO Al-MCM-41.....	29
6.4.1. Isotermas de adsorção de nitrogênio.....	29
6.4.2. Difração de raios-X.....	30

6.4.3. RMN de estado sólido.....	30
6.4.4. Análise Termogravimétrica.....	31
6.5. CARACTERIZAÇÃO DO CARBONATO CÍCLICO.....	31
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
7.1. EXPERIMENTOS DE ADIÇÃO DE CO ₂ A EPÓXIDOS.....	43
8. FABRICAÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL.....	47
8.1. OBTENÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO [C16MI]Cl.....	47
8.2. OBTENÇÃO DO CATALISADOR Al-MCM-41.....	48
8.3. ANÁLISE DE CUSTOS DE INSUMOS.....	49
9. CONCLUSÕES.....	51
10. REFERÊNCIAS.....	53

1. APRESENTAÇÃO

Ao longo das últimas décadas, indústrias vêm modificando suas estratégias para se adequarem aos apelos de um mercado exigente por produtos e processos que ofereçam impactos ambientais reduzidos ao decorrer do seu ciclo de vida. A captura, o armazenamento e o uso de dióxido de carbono como matéria-prima em escala industrial aparece como uma proposta atuante sobre a questão da mitigação do efeito estufa e como estratégia de produção mais limpa. Tal medida representa um alto custo de implementação, mas se mostra econômica e ambientalmente proveitosa ao se incorporar um refugo de processo a uma cadeia de valor em paralelo. Entretanto, devido à baixa reatividade deste gás, a conversão do CO₂ em produtos de valor agregado requer um grande aporte de energia ou a inserção de um catalisador ao sistema. Para que tais iniciativas se tornem viáveis, a catálise em processos químicos industriais vem de encontro a essa questão.

Líquidos iônicos são conhecidos por características e aplicações peculiares. Propriedades físico-químicas tais como baixa pressão de vapor e seu caráter iônico conferem aplicações diversas e vantagens sobre solventes orgânicos. Entre essas aplicações, destacam-se o uso como solvente e como catalisador em sistemas homogêneos. Apesar da alta seletividade e do rendimento desses sistemas, a separação de produtos e catalisador do meio reacional ainda é um problema a ser contornado. Diversos estudos ao longo das últimas décadas vêm buscando heterogeneizar líquidos iônicos a fim de facilitar o processo de reciclagem, introduzindo-os em sistemas bifásicos ou ainda através de imobilização em suportes inorgânicos.

Nesse contexto, suportes mesoporosos eficientes, como o MCM-41 surgem como materiais relativamente novos e com grande potencial de emprego na indústria química, o que confere relativa importância a essa área de estudo e conseqüentemente ao presente projeto.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. MATERIAIS MESOPOROSOS ORDENADOS

A IUPAC classifica os materiais porosos de acordo com o diâmetro dos poros da seguinte forma:

- Microporosos (<2 nm);
- Mesoporosos (2-50 nm);
- Macroporosos (>50 nm).

Silicatos porosos constituem uma família de materiais inorgânicos que possuem estrutura de poro aberto e grande área superficial. Da mesma forma, materiais microporosos convencionais (zeólitas) apresentam estrutura e distribuição de poros uniformes, sendo largamente empregados nas indústrias química, petroquímica, de separação de gases entre outras áreas. No entanto, o diâmetro reduzido dos poros de uma zeólita representa uma limitação à difusão e à conversão de macromoléculas no seu interior, passando a ser relevantes a criação e o desenvolvimento de materiais mesoporosos (CARTER, C.B., 2007). Estes materiais de elevada área superficial e distribuição de poros estreita e ordenada os torna adequados para aplicações industriais e científicas, como catálise heterogênea, processos de separação, controle de poluição ambiental, adsorventes, entre diversas outras (DAI, W., et al. 2010).

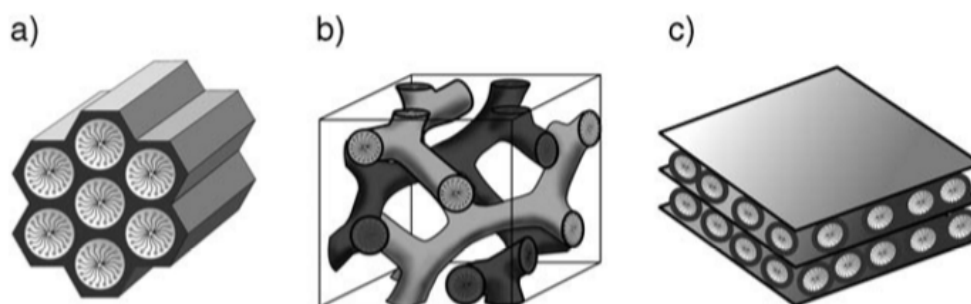
Desde a descoberta de sílicas mesoporosas nos anos 1990, o campo tem sido extensivamente pesquisado. Podem ser citados como os representantes mais conhecidos dessa classe de materiais: MCM-41 (Mobil Composition of Matter), SBA-15 (Santa Bárbara Assembly) e HMS (Hexagonal Mesoporous Silica).

2.1.1. MCM-41

O MCM-41, material da família M41S, é a peneira molecular mesoporosa de estrutura simples e, junto com o SBA-15, uma das mais representativas dentre as mesoestruturas 2D. Foi primeiramente sintetizado pelos pesquisadores da Mobil Oil Company usando surfactantes a base de haletos e hidróxidos de trimetilalquilamônio como template (ZHAO, D.; WAN, Y.; ZHOU, W., 2013).

Patenteado em 1992, MCM-41 possui um arranjo hexagonal de mesoporos produzindo canais de 1,5-10 nm de diâmetro e uma área superficial superior a $700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (CARTER, C.B., 2007).

Figura 1: Representação de alguns materiais mesoporosos ordenados da família M41S: MCM-41 (a) de estrutura hexagonal, MCM-48 de estrutura cúbica (b) e MCM-50 (c) de estrutura lamelar.



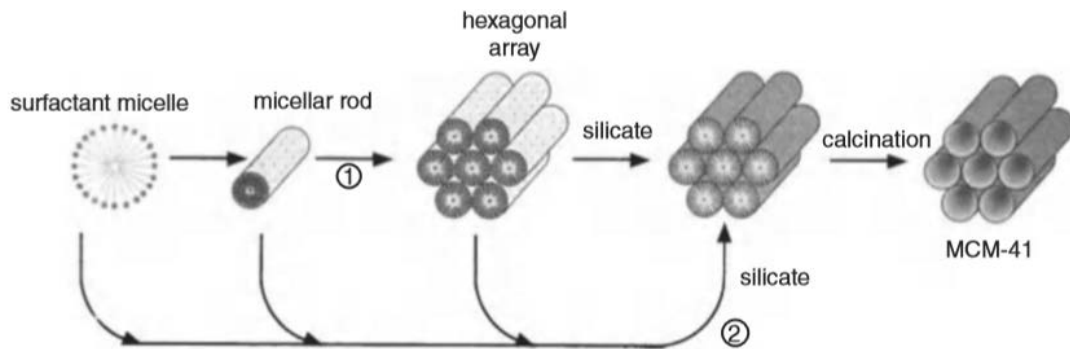
FONTE: FRÖBA, M. et al., 2006

2.1.1.1. Mecanismo de síntese de MCM-41

Os modelos existentes que explicam a formação de silicatos mesoporosos consensualizam com relação ao fenômeno de agregações supramoleculares de surfactantes, o que provê o molde para a estrutura porosa de uma matriz inorgânica. Um aumento na concentração acima da micelar crítica (CMC) de um surfactante produz arranjos hexagonais empacotados, logo antes do incremento dessa concentração produzir arranjos lamelares. A formação de fases de M41S é, portanto, dependente da razão molar surfactante/silício. Um dos mecanismos propostos mais conhecidos para a formação do MCM-41 é o Liquid Crystal Templating (LCT).

No LCT, admite-se que ocorre a deposição de precursores inorgânicos sobre as micelas cilíndricas da fase líquida cristalina pré-formada. A subsequente condensação do precursor por um processo sol-gel leva à formação de uma estrutura orgânico-inorgânica, contendo micelas de surfactantes inseridas numa matriz de sílica com arranjo hexagonal. A remoção desses surfactantes por extração ou calcinação gera uma estrutura de mesoporos abertos. (GHOSH, N.N.; NAIK, B., 2009).

Figura 2: Mecanismo LCT

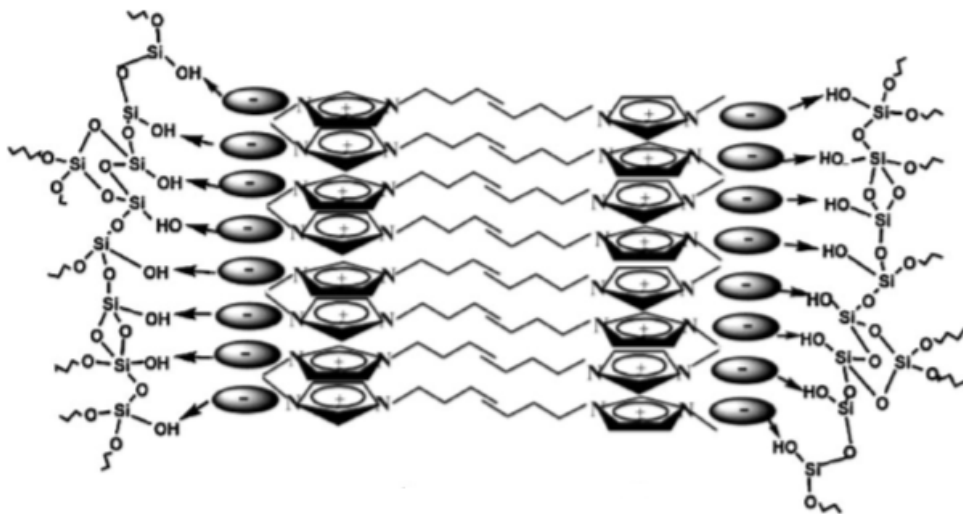


FONTE: FRÖBA, M. et al., 2006

Devido às propriedades físico-químicas ímpares de líquidos iônicos, seu uso geralmente se volta para a síntese de novos materiais com morfologias e propriedades interessantes que não são acessíveis pelo uso de solventes convencionais como água ou solventes orgânicos (MA, Z.; YU, J.; DAI, S., 2010).

A preparação com sucesso de SiO_2 usando LI como meio não somente representa uma nova idéia para síntese, mas também pavimenta o caminho para o preparo de sílicas mesoporosas e outros materiais porosos. No entanto, embora os processos de síntese usando LI sejam fáceis, eles não têm sido utilizados na indústria para a produção em larga escala de materiais a base de sílica, em parte devido ao alto custo de LI.

Figura 3: Modelo proposto para explicar a formação de SiO_2 mesoporosa usando LI como template. Neste modelo, ânions interagem com os grupos silanóis, orientando as moléculas ao longo do poro e formando interações π - π adjacentes entre os anéis aromáticos.



FONTE: MA, Z., YU, J., DAI, S., 2010.

2.1.1.1.1. Influência da incorporação de alumínio ao sistema MCM-41

A introdução de heteroátomos na estrutura do MCM-41 contendo puramente sílica altera seu ordenamento e estabilidade hidrotérmica. A estabilidade hidrotérmica do aluminossilicato MCM-41 (Al-MCM-41) é de especial interesse, pois a incorporação de Al^{+3} às paredes do material gera sítios ativos ácidos para adsorção, troca iônica e catálise, processos que podem ser conduzidos em meio aquoso. A adição de Al^{+3} reduz o ordenamento estrutural, mas aumenta a resistência do material resultante em água fervente.

A presença de pequenas quantidades de alumínio (Si/Al=50) favorece a presença da espécie sobre ou próxima à parede do poro e a atividade catalítica devido aos sítios ácidos mais expostos. Por outro lado, a presença de quantidades mais elevadas de alumínio favorece a incorporação deste no interior das paredes da estrutura e o melhoramento da estabilidade hidrotérmica (MOKAYA, R., 2000).

2.1.1.1.2. Influência do pH

Devido ao alto valor de pH do meio sintético, precursores inorgânicos negativamente carregados interagem preferencialmente com as porções catiônicas do surfactante resultando na condensação de íons silicato numa estrutura sólida mesoporosa orgânico-inorgânica. A mudança de pH pode levar à transformação de fases da sílica de lamelar a hexagonal (MA, Z., YU, J., DAI, S., 2009).

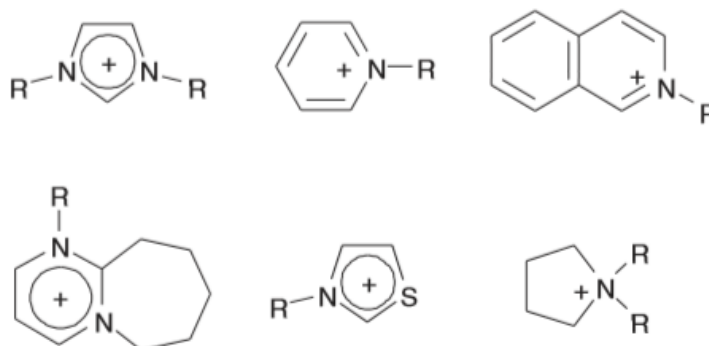
É reconhecido que num meio sintético básico, o valor ótimo de pH situa-se entre 9,5-11,5 para a formação de MCM-41. Quando ácido sulfúrico é usado para ajustar a concentração de OH^- resultante das reações e controlar o valor de pH em 11,0-11,5, pode-se obter MCM-41 de alta qualidade (ZHAO, D., WAN, Y., ZHOU, W., 2013).

2.2. LÍQUIDOS IÔNICOS

A definição de líquidos iônicos oscila na literatura existente. Segundo Wasserscheid e Welton (2002), líquidos iônicos são sais com ponto de fusão abaixo do ponto de ebulição da água. Em outro estudo, Wasserscheid, Welton et al. (2001) definem líquidos iônicos como sais/ mistura de sais com ponto de fusão abaixo da temperatura ambiente. Estas são definições

baseadas na temperatura e pouco dizem sobre a composição destes materiais, senão que são compostos puramente iônicos. Estes líquidos iônicos são em sua maioria constituídos por um cátion orgânico e um ânion inorgânico poliatômico (WASSERSCHEID, P.; WELTON, T., 2002).

Figura 4: Alguns exemplos comuns de cátions orgânicos.



FONTE: WASSERSCHEID, P., WELTON, T., 2002.

A maioria dos LI é monovalente, e seu caráter líquido é devido à fraca tendência de se coordenarem com íons de carga oposta, baixa interação intermolecular e estruturas químicas assimétricas. Os líquidos iônicos mais comuns incluem imidazólio, piridínio, alquilamônio, alquilfosfônio, pirrolidínio e guanidínio como espécies catiônicas. Acredita-se que o ânion influencia as propriedades de um líquido iônico substancialmente, sendo que dentre os inorgânicos, os mais frequentemente usados são haletos (Cl^- , Br^- , I^-), ânions ácidos minerais, ânions poliatômicos (BF_4^- , PF_6^-), polioxometalatos, etc. A expansão do interesse em pesquisa de LI origina-se de suas propriedades únicas, como alta condutividade iônica, estabilidade térmica, não-flamabilidade, alta capacidade calorífica, volatilidade negligenciável a temperatura ambiente, forte polarizabilidade e efeitos de solubilidade (YUAN, J., ANTONIETTI, M., 2011).

LI são largamente empregados como solventes “verdes”, eletrólitos, sensores, cristais líquidos, etc. Uma das principais áreas de aplicação de LI atualmente é a catálise. A variedade de reações onde são utilizados como solventes incluem oxidação e redução, oligomerização, polimerização, hidroformilação e acoplamento cruzado (ONISCHENKO, M.I., et al., 2012). Devido a seu elevado custo e propriedades físicas bastante específicas (alta viscosidade e baixos coeficientes de difusão), o uso prático de LI é de certa forma limitado. Para minimizar a quantidade de LI usado como meio reacional e suas restrições de difusão, estudos propõem

que LI sejam aplicados na superfície de suportes porosos, nos quais poderiam ser fixados através de enxerto covalente ou fisissorção. Os suportes mais frequentemente usados são sílicas, polímeros e matriz de carbono. O interesse em sílicas ordenadas como suporte é compreensível, tendo em vista suas altas áreas específicas ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$) e seus sistemas ordenados de mesoporos (ONISCHENKO, M.I., et al., 2012).

O primeiro uso de líquidos iônicos em catálise homogênea foi reportado em 1990 para reações de dimerização e polimerização. Desde então, um número crescente de reações catalisadas por metais de transição têm sido descritas em vários LI. A primeira publicação descrevendo um líquido iônico data de 1914, por Paul Walden, que observou as propriedades físicas especiais do nitrato de etilamônio de ponto de fusão entre 13 e 14 °C (YUAN, J., ANTONIETTI, M., 2011).

Desde o primeiro relato sobre LI estáveis em água baseados em cátion imidazólio, tetrafluorborato de etilmetilimidazólio, por Wilkes e Zaworotko em 1992, vários sais 1,3-dialquilimidazólio contendo uma grande variedade de ânions têm sido sintetizados (LEE, S., 2006).

2.3. CARBONATOS ORGÂNICOS

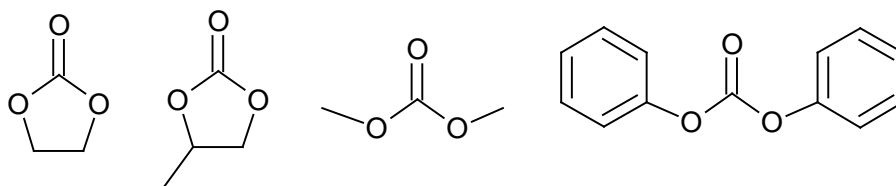
Carbonatos orgânicos, também conhecidos como ésteres de ácido carbônico, constituem uma classe de compostos contendo uma carbonila flanqueada por dois grupos alcóxi ou ariloxi. Tais grupos podem ser iguais, diferentes ou ainda formarem uma estrutura cíclica, sendo este último o produto termodinamicamente favorecido a partir da reação de epóxidos com dióxido de carbono (PESCARMONA, P.P.; TAHERIMEHR, M., 2012).

São compostos altamente polares, com elevado ponto de centelha, elevado ponto de ebulição, baixa toxicidade e biodegradáveis (KLEIN, H.; MARQUIS, T., 2009).

Carbonatos orgânicos são matérias-primas importantes para a síntese de poliuretana, produção de derivados da uréia, e como alternativa ao fosgênio ou ao dimetil sulfato para reações de metilação. Além disso, podem ser usados como solventes ecológicos, aditivos para gasolina, espessantes cosméticos e eletrólitos para baterias de lítio (NORTH, M.; PASQUALE, R.; YOUNG, C., 2010).

Os principais representantes dessa classe de compostos orgânicos industrialmente relevantes são dimetil carbonato (DMC), difenil carbonato (DPC), etileno carbonato (EC) e propileno carbonato (PC) (NORTH, M.; PASQUALE, R.; YOUNG, C., 2010).

Figura 5: Exemplos de carbonatos orgânicos



A presença de PC reduz a quantidade de solventes orgânicos voláteis necessária na formulação de tintas e revestimentos, mantendo inalterada o desempenho de gelificação. Além da função de compatibilizantes, carbonatos orgânicos são reativos com aminas, álcoois, ácidos carboxílicos e água, permitindo seu uso como aditivo para reduzir a presença de pequenas quantidades desses compostos indesejados em tintas (KLEIN, H., MARQUIS, T., 2004).

O DMC é considerado um monômero verde e não corrosivo para a produção de policarbonatos e outros manufaturados químicos. Ainda, devido ao seu elevado número de octano tem aplicações interessantes como aditivo de óleos combustíveis, reduzindo a emissão de particulados a partir de motores de combustão (HE, L.N., WANG, J.Q., WANG, J.L., 2009).

A produção anual de carbonatos cíclicos é ainda pequena, correspondendo a aproximadamente 0,1 Mton/ano. À relação produção/demanda no caso dos demais carbonatos orgânicos também é dado destaque. O uso do difenil carbonato como intermediário na manufatura de plásticos é estimada em cerca de 2 Mton ao ano, e a demanda potencial por DMC como aditivo combustível é maior que 30 Mton/ano, embora isso requeira que o custo de produção seja reduzido em cerca de 20% (NORTH, M., PASQUALE, R., YOUNG, C., 2010).

2.3.1. Síntese de carbonatos orgânicos

Numa escala industrial, a síntese de carbonatos cíclicos é usualmente realizada usando bases ou ácidos de Lewis, o que requer altas pressões e temperaturas. Essas condições são um aspecto limitante do processo em termos de energia e economia.

Ao longo das últimas décadas, várias rotas sintéticas vêm sendo propostas para a síntese desses compostos, visando seguir os princípios da química verde em detrimento do uso de reagentes potencialmente tóxicos e processos de iminente risco ambiental. Dentre os

mecanismos já consagrados industrialmente para a obtenção de carbonatos orgânicos, destacam-se:

- Método da fosgenação

Nesse método, compostos hidroxilados são dissolvidos em solvente anidro com excesso de piridina e fosgenados à temperatura ambiente ou abaixo desta. A piridina age como um aceptor ácido e reage com fosgênio, gerando um aduto iônico. Quanto mais ácidos os compostos hidroxilados, menos reativos são frente o fosgênio. Bons rendimentos de carbonatos cíclicos de 5 ou 6 membros de 1,2- e 1,3- dihidróxi compostos são também obtidos por este método. Altos rendimentos de carbonatos, inclusive funcionalizados, podem ser preparados. Porém, o método requer o uso de reagentes tóxicos como piridina e fosgênio, neutralização do excesso de piridina utilizado e a remoção e descarte do subproduto salino formado.

- Carbonilação oxidativa de álcoois e fenóis

A formação de dialquil carbonatos a partir da reação de álcoois e monóxido de carbono é frequentemente promovida por complexos de metais de transição como paládio, cobre e mercúrio (SIVARAM, S, SHAIKH, A.G., 1996), sendo que o cobre é o único que pode ser diretamente re-oxidado. É um método conveniente para alquil carbonatos, mas de baixo rendimento para os demais carbonatos (RAMIN, M.O., 2006).

- Reação de uréia com álcoois ou fenóis;

A reação de uréia com álcoois em combinação com sais metálicos como acetato de zinco ou acetato de chumbo leva à formação de carbamatos. Esses carbamatos podem reagir com carbonatos usando trifenilfosfina como co-catalisador. Os principais subprodutos são ácido isocianúrico e similares, enquanto a amônia gerada pode realimentar o processo para produzir uréia. Catalisadores homogêneos adequados são óxido de dibutil estanho e cloreto de trifenil estanho. Catalisadores heterogêneos como trióxido de antimônio e trióxido de alumínio também podem ser usados (RAMIN, M.O., 2006)

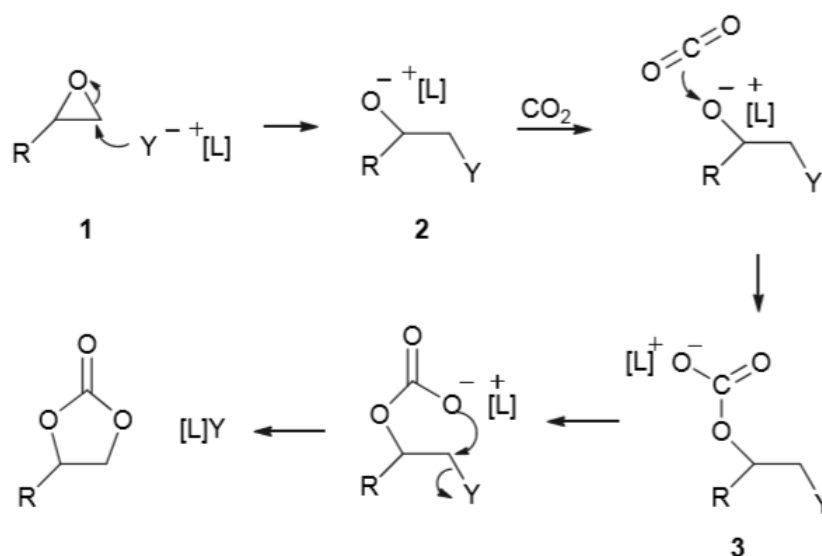
- Reações de intercâmbio de carbonatos

Podem ser definidas como processos catalíticos onde um carbonato é convertido com um álcool apropriado a outro carbonato. Geralmente, o álcool mais nucleofílico substitui o composto menos nucleofílico. Uma grande variedade de catalisadores podem ser empregados nesse tipo de reação (RAMIN, M.O., 2006).

- Síntese de carbonatos cíclicos pela fixação de CO₂

Os processos atuais para síntese de PC a partir de óxido de propileno e CO₂ usam metais alcalinos ou brometo como catalisador e etileno glicol como solvente. A alta razão substrato/catalisador de 1/100 e a substituição de glicol ou outro solvente por CO₂ (agindo como reagente e solvente) desencadeou a procura por sistemas catalíticos alternativos. Sais de metais alcalinos com coroas de éter ou compostos de amônio, haletos com nitrogênio ou fósforo como co-catalisadores, metais de transição ou alumínio com nitrogênio ou fósforo contendo ligantes, complexos multimetálicos, e sistemas envolvendo líquidos iônicos têm sido pesquisados (RAMIN, M.O., 2006).

Figura 6: Mecanismo de síntese de carbonato cíclico catalisado por líquido iônico



FONTE: SUN, J. et al, 2011

2.4. DIÓXIDO DE CARBONO

O dióxido de carbono é um gás atóxico, inodoro, incolor, não inflamável, abundante e renovável, encontrando aplicações nos mais diversos segmentos da indústria. No setor alimentício, é usado para refrigeração, como fonte de atmosfera inerte e adicionado a bebidas carbonatadas. Na indústria química, é matéria-prima para fabricação do ácido salicílico e do carbonato de sódio. Seu processo de obtenção provém de dois principais métodos: através da combustão de materiais carbonáceos (óleo combustível, gás combustível ou coque), como co-produto das operações dos fornos de cal, e como co-produto das indústrias de fermentação, sendo este último obtido com maior grau de pureza (SHREVE, R.N., BRINK, J.A., 1980).

A queima de combustíveis fósseis é a fonte primária das emissões não-naturais de CO₂ e a base da produção primária de energia mundial: 85% da produção de energia mundial compreende óleo, carvão e gás, enquanto os 15% restantes incluem energia nuclear, e fontes alternativas renováveis, como aquecimento solar, vento e biomassa.

CO₂ é uma fonte renovável de carbono e tem as vantagens de ser abundante, econômico e não tóxico. Preocupações envolvendo emissões antropogênicas têm despertado o interesse na transformação química do CO₂, embora o alto custo e a falta de processos efetivos e viáveis frequentemente limitem a aplicabilidade comercial.

Atualmente, a transformação industrial utiliza cerca de 110 Mton de CO₂ por ano como um bloco de construção sintético, o que representa menos de 1% das emissões globais. O maior uso se encontra na síntese da uréia ($\Delta H_r = -101 \text{ kJ mol}^{-1}$), que é momentaneamente conduzida numa escala de cerca de 90 Mton ao ano e tem sido um processo comercial desde 1922. A síntese do ácido salicílico a partir de fenol e CO₂ tem sido um processo comercial desde 1890. Outras aplicações são: fluido refrigerante, extintor de incêndio, solvente supercrítico e meio de extração, embora essas contribuições para a redução das emissões de CO₂ ainda sejam negligenciáveis.

Em geral, o elevado estado de oxidação do carbono no CO₂ resulta numa elevada estabilidade termodinâmica e, portanto a utilização do CO₂ requer reações com substratos de alta energia ou processos alternativos como eletro-redução. As maiores questões investigadas para a transformação do CO₂ envolvem:

- Uso de materiais de partida de alta energia, como hidrogênio, compostos insaturados ou organometálicos;
- Síntese de moléculas alvo de baixa energia, como carbonatos orgânicos;

- Design de processos nos quais o equilíbrio é deslocado em direção aos produtos pela remoção de subprodutos.

2.4.1. CO₂ supercrítico

O uso do dióxido de carbono como solvente ou como matéria prima tem sido investigado desde meados dos anos 1950. Atinge o estado supercrítico em temperaturas superiores a 304 K e pressões maiores que 71 atm (LUCIEN, F.P., FOSTER, N.R., 2000). Nessas condições, propriedades físicas peculiares, intermediárias dos estados líquido e gasoso. Além da evidente questão do reuso e mitigação de gases de efeito estufa, podem-se elencar algumas vantagens operacionais relacionadas com o uso do scCO₂ como solvente, tais como: incapacidade de ser oxidado, ser um solvente aprótico, ser imune à química de radicais livres, ser miscível com outros gases e compostos orgânicos.

Apesar do exposto anteriormente, o custo de operação de fábricas que o utilizam ainda é elevado, limitando seu uso por razões econômicas. O número de plantas de processamento existentes que empregam scCO₂ como solvente é pouco maior que 100 e crescem de maneira estável. A maioria destas usa CO₂ para processamento de alimentos por extração ou fracionamento (BECKMAN, E.J., 2004).

3. SITUAÇÃO ATUAL

A demanda global crescente por carbonatos orgânicos, é expressa facilmente pela demanda por policarbonatos, termoplásticos de engenharia com aplicações ópticas, automotivas, eletrônicas e de revestimento. Em 2009, girava em torno de 3 milhões de toneladas (maior que o mercado do nylon) e crescendo de 5 a 7% ao ano. Historicamente, desde o desenvolvimento do Makrolon[®] nos laboratórios da Bayer[®] em 1953, a produção de policarbonatos se baseia na reação de fosgênio com bisfenol A (BPA). Tal reação é, porém, ineficiente e possui diversas desvantagens, incluindo riscos ambientais e à saúde, alta complexidade e elevado consumo energético.

Atualmente, unidades da Shell[®] nos EUA e na Holanda, trabalham no desenvolvimento de um processo para produção de DPC a partir de CO₂, fenol e epóxido (óxido de propileno ou óxido de etileno). Esse processo gera DPC e um glicol em um processo contínuo com condições relativamente brandas e 99% de seletividade. Está previsto para 2013 o início das atividades de uma planta piloto de produção de DPC nessas condições na ilha de Jurong, em Singapura.

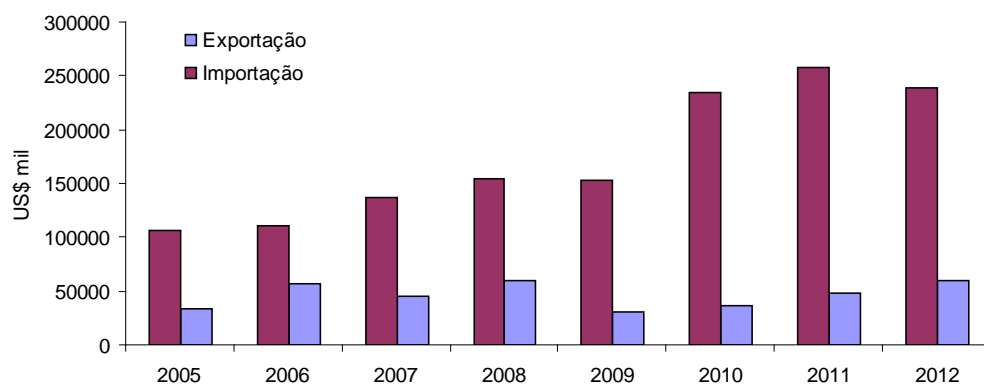
A transformação industrial utiliza cerca de 110 Mt de CO₂ por ano como bloco de construção sintético, o que representa menos de 1% das emissões globais. O maior uso se encontra na síntese da uréia ($\Delta H_r = -101 \text{ kJ mol}^{-1}$), que é momentaneamente conduzida numa escala de cerca de 90 Mton ao ano e tem sido um processo comercial desde 1922 (NORTH, M., PASQUALE, R., YOUNG, C., 2010).

Na Alemanha, um consórcio envolvendo uma fornecedora de CO₂ (RWE), fornecedores de energia alternativa (Siemens) e um fabricante de polímeros (Bayer) recebeu um financiamento de €18M para geração de poliuretana em escala comercial, num processo conhecido como química DREAM.

Empresas como a americana Novomer[®] buscam reduzir a pegada de carbono ao alimentar o processo com CO ou CO₂ para obter polímeros contendo até 50% desses gases na composição através de um sistema catalítico desenvolvido pela universidade de Cornell, atuante em condições brandas.

No Brasil, iniciativas de inovação de processos químicos ainda são tímidas. No que tange o mercado de catalisadores (homogêneos e heterogêneos), a balança comercial pende para um déficit, causado provavelmente pelo fato da demanda interna representar um volume maior que a produção. Os principais fabricantes do país possuem um portfólio de catalisadores voltados ao processo de craqueamento e beneficiamento de petróleo.

Figura 7: Balança comercial brasileira de produtos nas categorias "catalisadores em suporte"



FONTE: MDIC, 2013.

4. OBJETIVOS

Objetivo geral

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

Objetivos específicos

- Sintetizar uma sílica mesoporosa usando líquidos iônicos como direcionadores de estrutura;
- Avaliar as condições de síntese (pH, teor de alumínio, tipo de líquido iônico impregnado, fonte de sílica);
- Testar uma sílica mesoporosa contendo líquidos iônicos na síntese de carbonatos cíclicos;
- Analisar os catalisadores e relacionar as propriedades à eficiência na síntese de carbonatos cíclicos.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

A proposta tecnológica deste trabalho consiste na confecção de um suporte heterogêneo mesoporoso de composição zeolítica empregando líquidos iônicos imidazólicos como direcionadores de estrutura e como catalisadores. Tal catalisador deve apresentar graus de conversão e seletividade satisfatórios para a reação a que se destina em comparação com diferentes catalisadores heterogêneos e, preferencialmente, manter a atividade catalítica inalterada a cada reciclo.

O mecanismo de produção é de baixa complexidade e pode ser customizado para conter metais ou complexos organometálicos específicos visando produtos específicos.

A proposta ainda procura atender aos princípios da química verde ao dispensar o uso de fosgênio nas reações convencionais de síntese de carbonatos orgânicos e ao promover o uso racional de $scCO_2$ simultaneamente como bloco de construção e como solvente.

Caso os resultados esperados sejam atingidos, teremos um processo de produção ambientalmente mais favorável, passivos ambientais reduzidos e com possibilidades de aplicação industrial.

6. METODOLOGIA

6.1. MATERIAIS

Para a síntese do catalisador foi utilizada solução de silicato de sódio (26,5% SiO₂, 10,6% Na₂O) (Sigma-Aldrich) como fonte de sílica, sulfato de alumínio octadecahidratado (Merck) como fonte de alumínio, ácido sulfúrico (Vetec), 1-metilimidazol (Sigma-Aldrich), 1-cloro-octano (Fluka), 1-hexaclorodecano (Sigma-Aldrich) e acetato de etila (Tedia). Para os testes catalíticos foi utilizado epóxido de alil glicidila (Sigma-Aldrich, >99%) e dióxido de carbono usado adquirido da empresa Linde com grau de pureza superior a 98%.

6.2. SÍNTESE DOS CATALISADORES

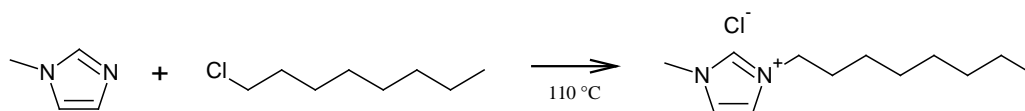
Os catalisadores são produzidos em duas etapas: síntese do líquido iônico e produção do suporte inorgânico que o envolve. Apesar de somente o líquido iônico ter atividade catalítica, para fins práticos será denominado neste trabalho de catalisador o sistema heterogêneo composto por líquido iônico e suporte inorgânico.

6.2.1. Síntese dos líquidos iônicos

6.2.1.1. Síntese do cloreto de 1-octil-3metilimidazólio [C₈MI]Cl

O líquido iônico é obtido da reação de 1-metilimidazol (70 mL) com 1-cloro-octadecano (148 mL) em balão de fundo redondo e a mistura é mantida sob aquecimento a 110 °C e agitação magnética vigorosa durante 72 h. Após esse período, retira-se o balão do aquecimento, deixando-o atingir a temperatura ambiente. O produto resultante é um líquido alaranjado de elevada viscosidade, o qual foi lavado 3 vezes com 50 mL de acetato de etila e o sobrenadante desprezado após cada lavagem. Procede-se à secagem do líquido sob vácuo por 48 h, até que não seja mais observada ebulição a pressão reduzida do solvente. O rendimento obtido é de 83%.

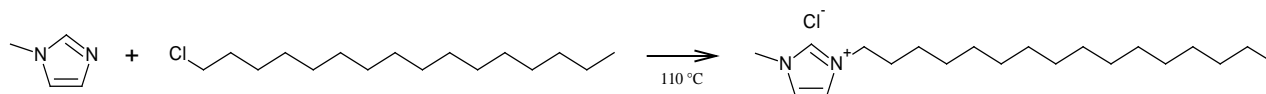
Figura 8: Síntese do cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio



6.2.1.2. Síntese do cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio

O líquido iônico é obtido da reação de 1-metilimidazol (47 mL) com 1-clorohexadecano (177 mL) em balão de fundo redondo. A mistura é mantida sob aquecimento a 110 °C e agitação magnética vigorosa durante 48 h. Retira-se o balão do aquecimento, deixando-o atingir a temperatura ambiente, período durante o qual é observada uma transição na consistência do líquido iônico, antes viscoso e amarelado, para um sólido esbranquiçado. O sal é moído em cápsula de porcelana, lavado com acetato de etila e seco a vácuo durante 48 h, resultando em 91% de rendimento.

Figura 9: Síntese do cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio



6.2.2. Síntese de Al-MCM-41 utilizando líquidos iônicos como direcionadores de estrutura

Com a finalidade de se aperfeiçoar as condições de reação, são conduzidos testes preliminares alterando-se a quantidade de alumínio presente na estrutura da sílica mesoporosa, o pH do meio e o comprimento da cadeia alquílica do líquido iônico usado como template, na ordem em que aparecem neste trabalho. Estabelecidos os melhores parâmetros de síntese, avalia-se a atividade dos catalisadores na reação de conversão de oxiranas a carbonatos cíclicos.

Os catalisadores utilizados no presente estudo foram sintetizados como descrito por Yang et al. (2007) obedecendo as seguintes proporções:



O gel é preparado misturando-se 3,40 g (2,443 mL) de solução de silicato de sódio, massas variáveis de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Tabela 1), 30,1 g de H_2O e quantidades variáveis de líquido iônico ($[\text{C}_8\text{MI}]\text{Cl}$ e $[\text{C}_{16}\text{MI}]\text{Cl}$) e de ácido sulfúrico constantes na Tabela 2. Os reagentes são mantidos sob agitação magnética durante cerca de 5 minutos para garantir a dissolução total e homogeneização da solução e então transferido para autoclaves de aço inoxidável revestidas com câmara de teflon de 50 mL. As autoclaves permanecem em estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 7 dias em regime estático.

A consolidação da estrutura é seguida de filtração a vácuo e lavada cinco vezes com 50 mL de água deionizada. O material é então seco em estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

6.2.2.1. Síntese de Al-MCM-41 variando a razão Si/Al

Preliminarmente aos demais testes, buscou-se variar a proporção de alumínio em relação ao teor de sílica mantendo a proporção:



Tabela 1: Conteúdo variável de sulfato de alumínio nas amostras de Al-MCM-41

Teste	x Al_2O_3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (g)	Si/Al
1	0,050	0,333	10
2	0,025	0,166	20
3	0,0125	0,0832	40
4	0,010	0,0666	50
5	0,005	0,0333	100

6.2.2.2. Síntese de Al-MCM-41 variando o pH do gel de síntese

A alteração do pH foi feita variando a quantidade de ácido sulfúrico nas seguintes proporções:

Tabela 2: Conteúdo de ácido sulfúrico adicionado aos géis de síntese das amostras de Al-MCM-41

Teste	H ₂ SO ₄ (μL)	y H ₂ SO ₄	pH
6	0	0	11,6
7	53	0,1	11,1
8	160	0,3	6,3
9	266	0,5	5,5
10	373	0,7	4,0

6.2.2.3. Síntese de Al-MCM-41 utilizando líquidos iônicos C_xMI.Cl (x = 8 ou 16).

Tabela 3: Quantidade de líquidos iônicos usados na síntese de Al-MCM-41

Teste	LI	Massa LI (g)
11	[C ₈ MI]Cl	1,729
12	[C ₁₆ MI]Cl	2,569

6.3. CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H) e pelos valores de concentração micelar crítica (CMC) retornados e comparados com os constantes na literatura.

A concentração micelar crítica foi determinada pelo método condutimétrico utilizando um condutivímetro Hach calibrado com solução padrão de 25 μS a 25 °C.

Análises de Ressonância Magnética Nuclear foram utilizadas nas caracterizações dos líquidos iônicos. Foi utilizado o aparelho Varian XL 300 que opera na frequência de 300 MHz para o núcleo de hidrogênio. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm e posicionados em relação ao padrão interno tetrametilsilano (TMS).

6.4. CARACTERIZAÇÃO DO Al-MCM-41

Os catalisadores sintetizados com líquido iônico foram caracterizados por métodos espectroscópicos, de análise de superfícies e calorimétrico.

6.4.1. Isotermas de adsorção de nitrogênio

Para a caracterização da porosidade do material obtido, aproximadamente um quarto de amostra sintetizada foi submetida a um processo de calcinação a 550 °C durante 8 h. Previamente à adsorção, 20 a 50 mg de cada amostra calcinada foram degaseificadas por 12h a 350 °C sob vácuo. As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas a 77 K usando um analisador Micromeritics Tristar II. Áreas específicas foram calculadas a partir da porção linear da plotagem BET. O diâmetro dos poros foi calculado pelo método BJH enquanto o volume dos poros foi obtido do máximo de adsorção das isotermas.

6.4.2. Difração de Raios-X

O método caracteriza-se pelo espalhamento elástico de fótons de raios X, convencionalmente emitidos por uma fonte de Cu K α ($\lambda=0,154$ nm), pelos átomos de uma rede cristalina. Os raios X monocromáticos refletidos com fases coincidentes produzem uma interferência construtiva (NIEMANTSVERDIET, J.W., 2007). A técnica é útil para se confirmar a formação da estrutura ordenada do MCM-41 através dos picos característicos dos planos 100, 110 e 200 registrados nos ângulos de 2° e próximos de 4° respectivamente (YANG, J. et al., 2007). As distâncias interplanares relativas aos planos (100) foram obtidas da equação de Bragg.

$$d = \lambda / (2 \sin \theta) \quad \text{eq. (1)}$$

Os padrões de difração de raios-X foram coletados num difratômetro operando com goniômetro tipo D500 Siemens. O gerador opera numa voltagem de 40 kV e corrente de 17,5 mA. Todas amostras passaram por varredura na região de $1^\circ > 2\theta > 8^\circ$ a uma taxa de $0,05^\circ/2s$ e os dados foram analisados através do software Origin.

6.4.3. RMN de Estado Sólido

RMN de estado sólido de núcleos de ^{27}Al (MAS) e ^{29}Si (CPMAS) foram medidos num espectrômetro Agilent 500 DD2 usando 11,7 T e 500MHz para ^1H os parâmetros do campo. As análises foram realizadas a temperatura ambiente sob 99,3 MHz para Si e 130,24 MHz

para alumínio como frequências de ressonância. Os dados foram analisados através do software MestReC.

6.4.4. Análise Termogravimétrica

Análise termogravimétrica é empregada para o estudo do grau de hidratação e do teor de orgânicos de uma amostra. A programação de temperatura segue uma rampa de 10 °C por minuto até 800 °C, partindo de 25 °C. Os dados foram analisados através do software TA Analysis.

6.5. CARACTERIZAÇÃO DO CARBONATO CÍCLICO

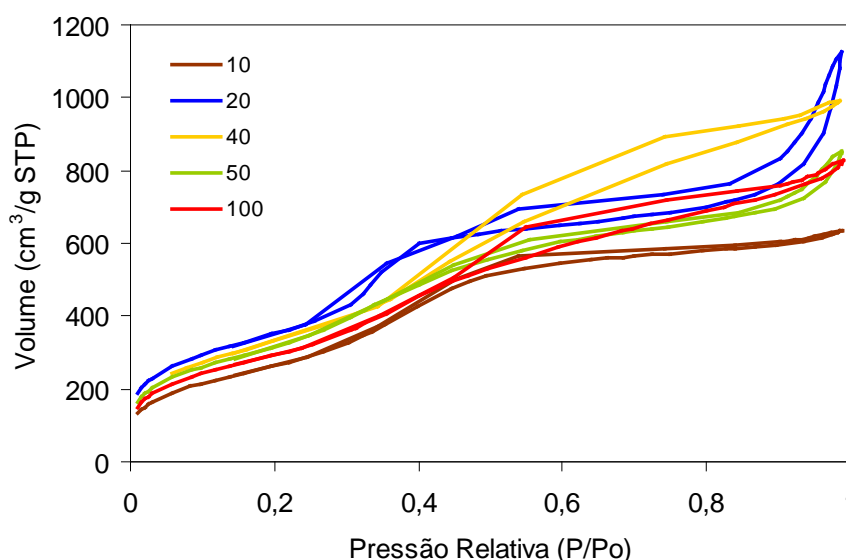
A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma ferramenta importante para caracterizar os carbonatos cíclicos. Foi utilizado o espectrômetro Bruker modelo Alpha Platinum ATR, operando no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , sendo o número de onda calibrado em relação à banda em 1601 cm^{-1} de um filme padrão de poliestireno.

Para determinar a conversão do epóxido em carbonato, procedeu-se a análises cromatográficas usando um cromatógrafo HP 5890, equipado com coluna cromatográfica HP-1, operando no modo split.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A área superficial e a porosidade são propriedades importantes a serem determinadas em catálise heterogênea. A área superficial total determina a acessibilidade de sítios ativos, enquanto a arquitetura dos poros controla os fenômenos de transporte e governa a seletividade em reações catalíticas. Lança-se mão desse tipo de investigação a fim de se obter conhecimento do volume dos poros, proporcional ao volume de líquido iônico contido. Da mesma forma, é relevante relacionar o comprimento da molécula direcionadora de estrutura com o diâmetro médio dos poros e com a eficiência do template em formar a estrutura.

Figura 10: Isotermas de adsorção de N₂ de amostras calcinadas de Al-MCM-41 com diferentes razões Si/Al em pH=4



O primeiro objetivo foi variar a razão Si/Al para a síntese do material mesoporoso com valores entre 10 e 100 visando analisar qual razão corresponde ao material com os melhores parâmetros estruturais. Como pode ser visto na Figura 10, as isotermas obtidas são do tipo IV e acusam a formação de materiais adsorventes mesoporosos com adsorção capilar. A relação Si/Al parece ser crucial para a natureza do sistema poroso formado. Os extremos (10 e 100) atingem áreas específicas e volumes de poro menores que razões intermediárias (Tabela 4). O perfil das isotermas também é influenciado pelo teor de alumínio presente. O material com Si/Al=20 mostra a distribuição mais estreita de poros. Uma possível explicação para esta constatação pode advir da influência da maior estabilidade dos materiais e/ou da maior

quantidade de alumínio na superfície, com um máximo de área específica e volume de poro na razão de 20.

Figura 11: Padrões de DRX de amostras calcinadas de Al-MCM-41 com diferentes razões Si/Al

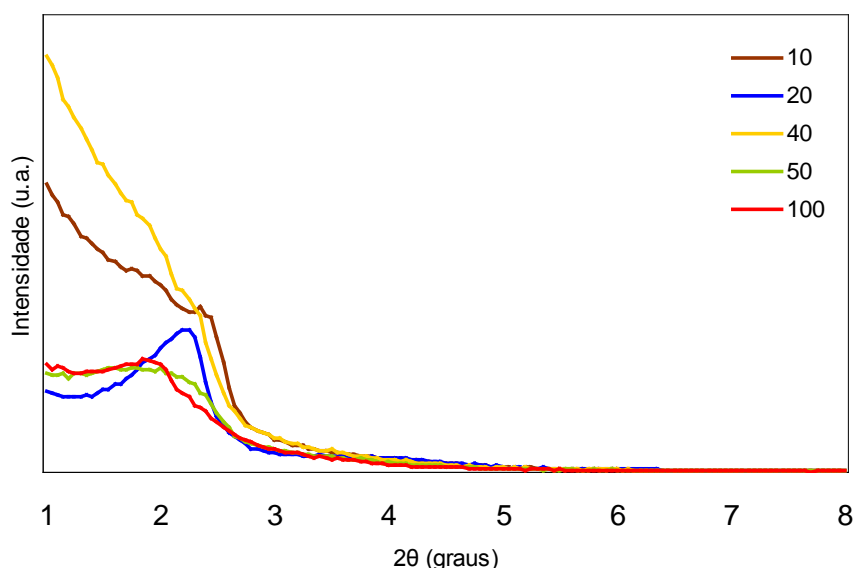


Tabela 4: Propriedades físico-químicas de Al-MCM-41 com diferentes razões Si/Al em pH 4

Teste	Si/Al	DRX	BET		
		d_{100} (nm)	$A(m^2/g)$	^a D_p (nm)	^b V_p (cm ³ /g)
1	10	-	957	3,0	0,851
2	20	3,92	1299	3,1	0,929
3	40	-	1248	4,0	1,39
4	50	-	1209	3,4	0,898
5	100	4,77	1103	3,5	0,960

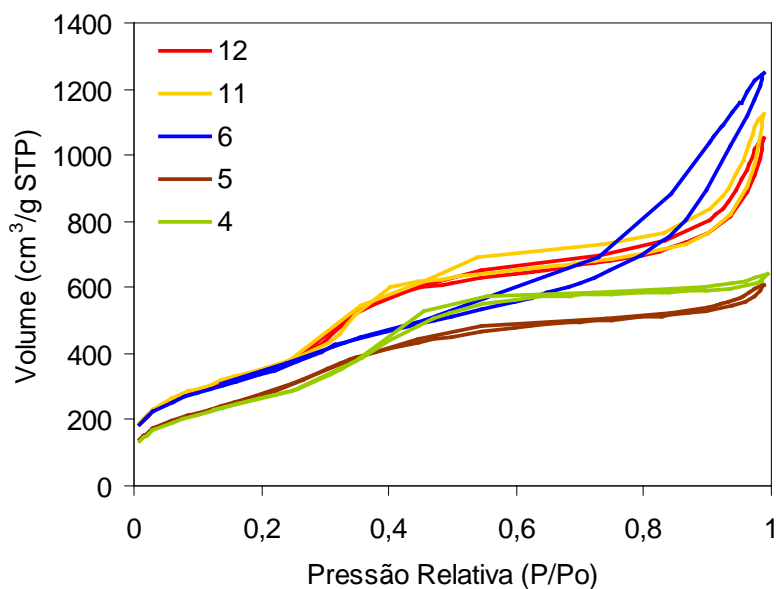
^a Diâmetro do poro

^b Volume do poro

Os dados de DRX confirmam as conclusões aventadas a partir das isotermas de nitrogênio. Algumas das estruturas de Al-MCM-41 não foram devidamente consolidadas, visto a falta de padrões de difração das amostras, em especial as de razão Si/Al iguais a 10, 40 e 50, o que impossibilitou o cálculo de d_{100} . Suspeita-se que a acidez do meio seja demasiadamente alta ou que possa ter ocorrido inclusão de impurezas presentes nas autoclaves no catalisador.

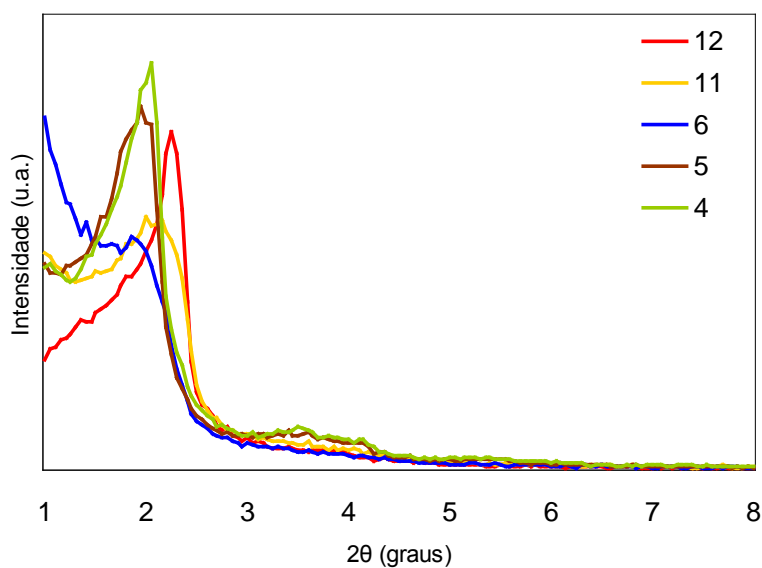
Em seguida o pH de síntese para uma composição constante Si/Al (20) foi variado na faixa de 12 a 4, para a análise do valor mais adequado de pH para as sínteses futuras.

Figura 12: Isotermas de adsorção de N₂ de amostras calcinadas de Al-MCM-41 sintetizadas em pHs diferentes.



Todas isotermas, com exceção da referente ao pH 6 são do tipo IV, características de materiais mesoporosos. A distribuição do tamanho do poro altera para valores discretamente maiores no caso da síntese em meio ácido. Para a síntese em pH=6, não há formação de uma estrutura ordenada, o que pode ser explicado pelo fato de que tal condição de pH não catalisa de forma eficiente a hidrólise da espécie precursora de sílica.

Figura 13: Padrões de DRX de amostras calcinadas de Al-MCM-41 sintetizadas em pHs diferentes



O deslocamento dos picos para ângulos maiores revela a redução na distância interplanar d_{100} após a calcinação. Calculou-se a relação existente entre o diâmetro do poro e a espessura da parede do poro, através da Equação 2 (UDAYAKUMAR et al., 2008). O primeiro termo da equação refere-se ao parâmetro de célula unitária, admitindo a formação de uma estrutura com distribuição de poros idealmente hexagonal, a partir dos valores de d_{100} dos materiais calcinados. A esse é subtraído o diâmetro dos poros também dos materiais calcinados, obtidos pelo método BJH. Obtém-se no menor valor de pH, o diâmetro máximo e uma espessura mínima de parede, enquanto em pH=6, os valores máximo e mínimo se invertem (Figura 14).

$$E_p = (2d_{100}/3^{1/2}) - D_p \quad \text{Eq. (2)}$$

Figura 14: Correlação entre espessura da parede, diâmetro do poro e pH do meio sintético.

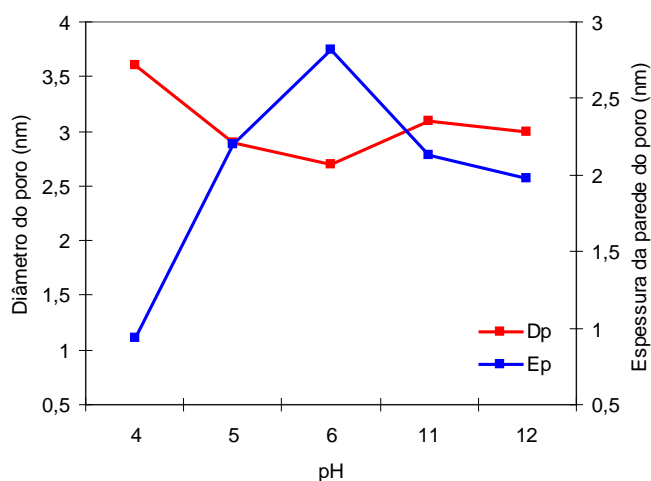


Tabela 5: Propriedades físico-químicas de Al-MCM-41 sintetizados em diferentes pHs

Teste	pH	DRX		BET		
		d_{100} (nm)		$A(m^2/g)$	$^a D_p$ (nm)	$^b V_p$ (cm ³ /g)
		NC	C			
6	12	4,31	4,31	1292	3,0	0,929
7	11	4,53	3,93	1299	3,1	0,960
8	6	4,78	4,53	1259	2,7	0,696
9	5	4,42	4,21	1054	2,9	0,712
10	4	3,93	3,84	1003	3,6	0,882

^a Diâmetro do poro

^b Volume do poro

Numa etapa posterior os espectros de DRX das amostras calcinadas e não-calcinadas foram comparados. Como pode ser visto na Tabela 5, ocorre uma redução na distância interplanar d_{100} após a calcinação, em parte devido à remoção do conteúdo orgânico dos poros.

Investigou-se também a influência da cadeia alquílica do LI durante a síntese, mantendo fixos os parâmetros de razão Si/Al (20) e pH (11).

Figura 15: Isotermas de adsorção de N_2 de amostras calcinadas de Al-MCM-41 usando [C8MI]Cl e [C16MI]Cl

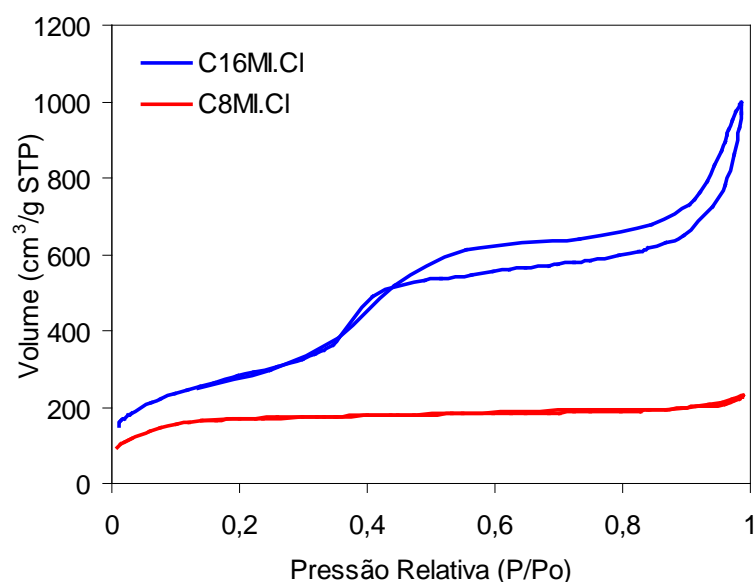


Figura 16: Padrões de DRX de amostras calcinadas de Al-MCM-41 usando [C₈MI]Cl e [C₁₆MI]Cl

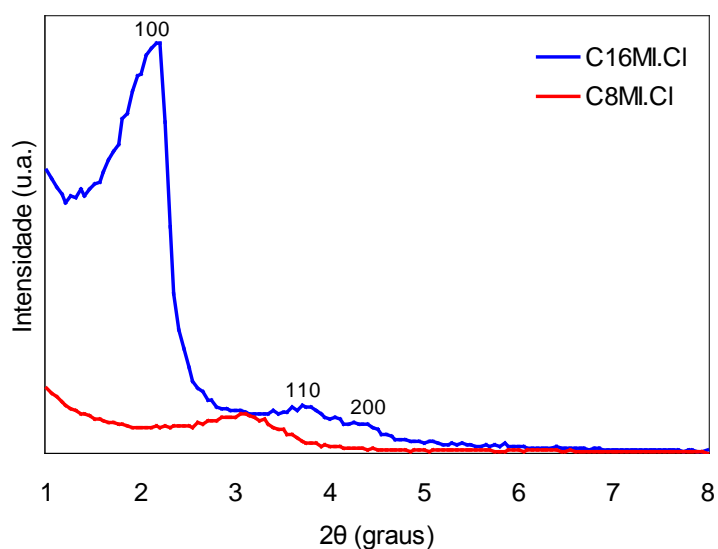


Tabela 6: Propriedades físico-químicas de Al-MCM-41 sintetizados usando líquidos iônicos [C₈MI]Cl e [C₁₆MI]Cl

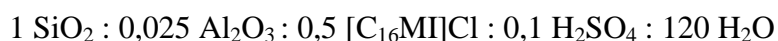
Teste	LI	DRX / d ₁₀₀ (nm)	BET		
			A(m ² /g)	^a Dp (nm)	^b Vp (cm ³ /g)
11	[C ₈ MI]Cl	2,85	549	1,5	0,258
12	[C ₁₆ MI]Cl	4,11	1026	3,3	0,822

^a Diâmetro do poro

^b Volume do poro

Como poderia ser esperado, o diâmetro médio dos poros aumenta com o alongamento da cadeia alifática do líquido iônico utilizado como template. Em consequência disso, observa-se também um aumento na distância interplanar d₁₀₀, no volume do poro e na área superficial específica. Os planos (110) e (200) característicos do MCM-41 também podem ser identificados no difratograma do material formado com [C₁₆MI]Cl.

A partir dos dados obtidos, determinou-se a proporção molar de reagentes abaixo como a mais promissora para os testes catalíticos que se seguem:



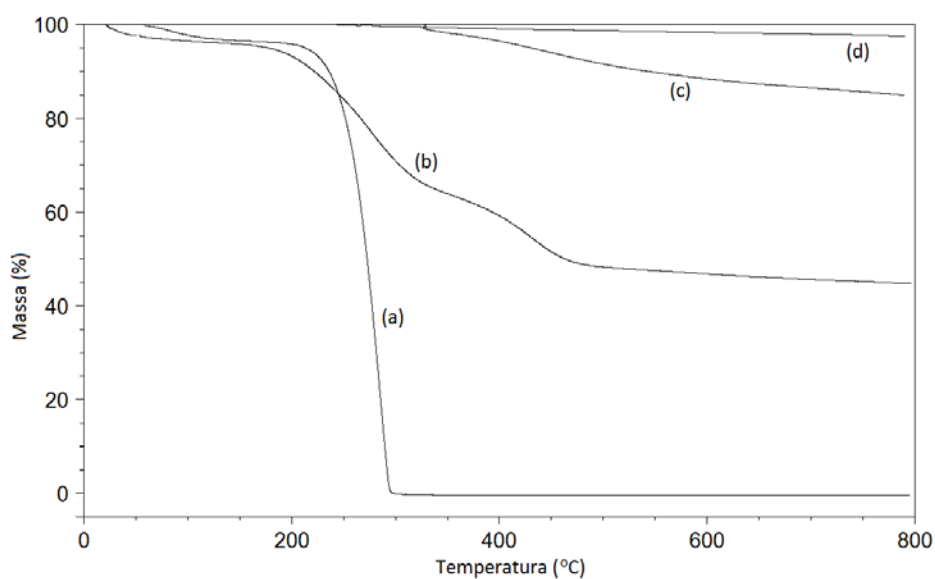
A análise termogravimétrica acusou o início do processo de decomposição do líquido iônico (a) a 206 °C, valor compatível com o da literatura (ZHANG, S. et al, 2006), e término a 300 °C, verificado pela ausência de resíduo de líquido iônico remanescente.

A decomposição do líquido iônico em (b) apresentou dois regimes, sendo que o primeiro teve início a 175 °C. Após um breve patamar em 330 °C, a decomposição tem continuidade e se encerra a 500 °C. Tal fato se deve a dois possíveis fenômenos: à desidroxilação dos silanóis presentes na superfície da sílica e à liberação de LI contido nos poros. O segundo fenômeno envolve a dificuldade de liberação do líquido iônico aprisionado no interior dos poros do material, por interações físicas ou químicas entre o LI e a sílica. Seguindo este raciocínio, conclui-se que o material sintetizado contém 47% de líquido iônico, sendo que 19% encontra-se imobilizado e o restante constitui o líquido iônico livre, ou seja, sem interações com o suporte. O mesmo comportamento iniciado em 330 °C é observado para a amostra (c), a qual praticamente não contém líquido iônico. O catalisador recuperado após 3 h de reação acusou perda de massa apenas a partir de 330 °C totalizando 14,5% da massa

inicial ao final da análise. Devido ao alto ponto de decomposição de carbonatos orgânicos, é provável que a lixiviação do líquido iônico antes contido nos poros tenha dado lugar ao aprisionamento do carbonato formado durante a reação.

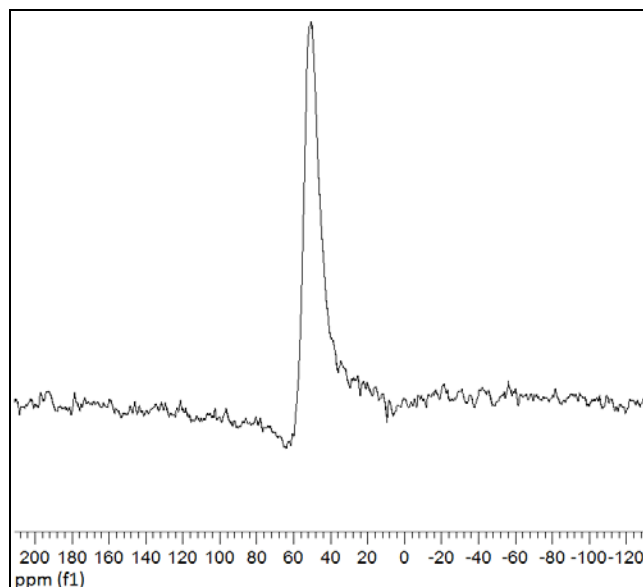
O material calcinado (d) mostrou perda de aproximadamente 2,4% da sua massa inicial devido a porção de água adsorvida, confirmando a eficiência das condições de calcinação para a remoção do líquido iônico.

Figura 17: Análise termogravimétrica do líquido iônico [C₁₆MI]Cl (a), Al-MCM-41 contendo [C₁₆MI]Cl (b), Al-MCM-41 contendo [C₁₆MI]Cl após 3 h de reação (c) e do Al-MCM-41 sem líquido iônico (d).



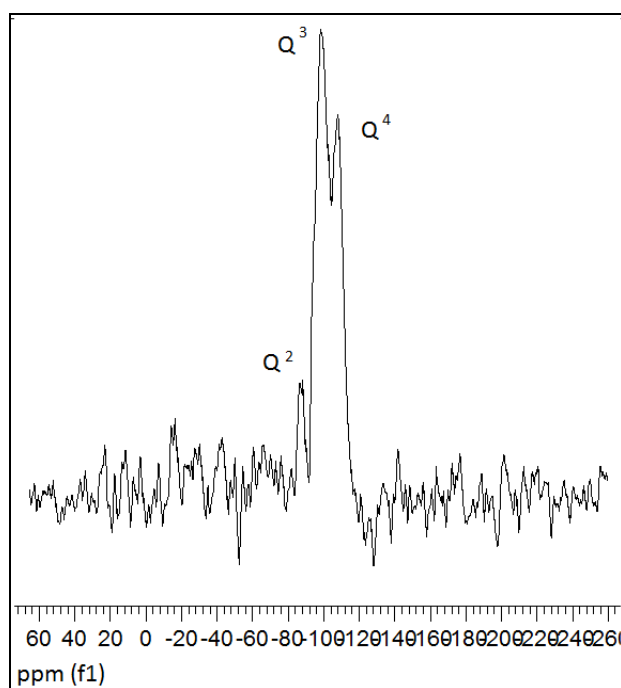
Uma análise qualitativa do espectro de ²⁷Al MAS RMN do catalisador sugere um máximo de sítios ácidos de alumínio tetracoordenados em 50 ppm.

Figura 18: Espectro de ^{27}Al MAS RMN do catalisador sintetizado com $\text{Si}/\text{Al} = 20$, $\text{pH} = 11$ e líquido iônico $[\text{C}_{16}\text{MI}]\text{Cl}$.



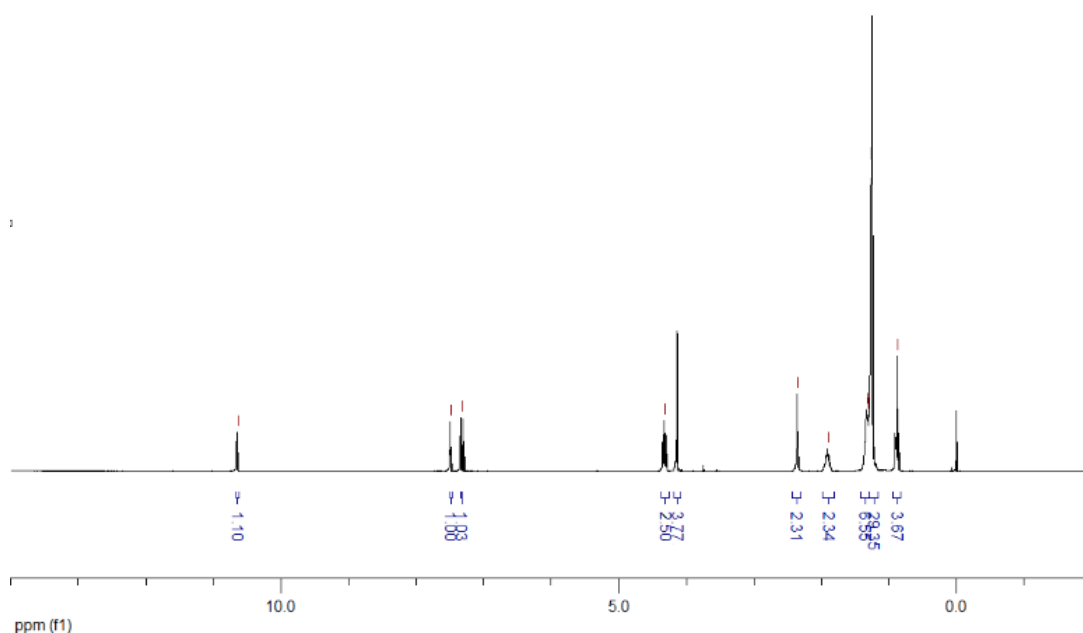
O espectro de ^{29}Si CPMAS RMN sugere um alto grau de condensação dos silicatos, com espécies $\text{Q}^4=\text{Si}(\text{OSi})_4$ incluídas nas paredes e $\text{Q}^3=\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$ e $\text{Q}^2=\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$ presentes nas superfícies.

Figura 19: Espectro de ^{29}Si CPMAS RMN do catalisador sintetizado com $\text{Si}/\text{Al} = 20$, $\text{pH} = 11$ e líquido iônico $[\text{C}_{16}\text{MI}]\text{Cl}$.



Análise de ressonância magnética do núcleo ^1H foi realizada a fim de analisar a estrutura dos líquidos iônicos. Os valores e deslocamentos foram comparados com a literatura (FEDER-KUBIS, J., 2011). Confirma-se a presença dos hidrogênios ligados ao imidazólio e os que integram a cadeia alifática. Na Figura 20 podemos perceber a presença de hidrogênios excedentes na região de 1,2 ppm, o que tornaria necessária uma análise complementar de ^{13}C para a confirmação da estrutura.

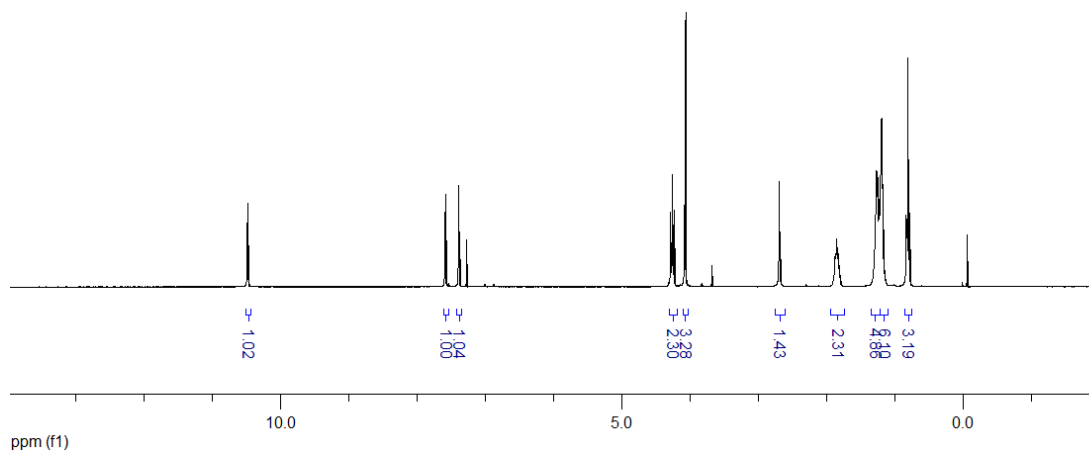
Figura 20: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H a 300MHz em CDCl_3 do líquido iônico $[\text{C}_{16}\text{MI}]\text{Cl}$



Os sinais integrados são atribuídos: δ 0,874 (3H, C- CH_3), δ 1,25 (28H, $-\text{CH}_2$), δ 1,32 (6H, $-\text{CH}_2$), δ 1,90 (2H, $-\text{CH}_2$), δ 4,13 (3H, N- CH_3), δ 4,31 (2H, N- CH_2), δ 7,33 (1H, C= CH), δ 7,48 (1H, C= CH), δ 10,64 (1H, N= CH).

Aqui novamente se confirma a presença dos hidrogênios ligados ao imidazólio e os que integram a cadeia alifática. Na Figura 21 verifica-se a presença dos 23 hidrogênios do $[\text{C}_8\text{MI}]\text{Cl}$.

Figura 21: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H a 300MHz em CDCl_3 do líquido iônico $[\text{C}_8\text{MI}]\text{Cl}$



Os sinais integrados são atribuídos: δ 0,799 (3H, C- CH_3), δ 1,18 (6H, - CH_2), δ 1,25 (4H, - CH_2), δ 1,84 (2H, - CH_2), δ 4,06 (3H, N- CH_3), δ 4,25 (2H, N- CH_2), δ 7,38 (1H, C= CH), δ 7,57 (1H, C= CH), δ 10,47 (1H, N= CH).

A concentração micelar crítica (CMC) é um fator importante para caracterizar a agregação de compostos anfifílicos. A partir de soluções aquosas de 1000 mmol/L de $[\text{C}_8\text{MI}]\text{Cl}$ e 15 mmol/L de $[\text{C}_{16}\text{MI}]\text{Cl}$ à temperatura ambiente, as concentrações críticas foram determinadas pela mudança na taxa de condutividade.

Figura 22: Curva de condutividade do $[\text{C}_{16}\text{MI}]\text{Cl}$

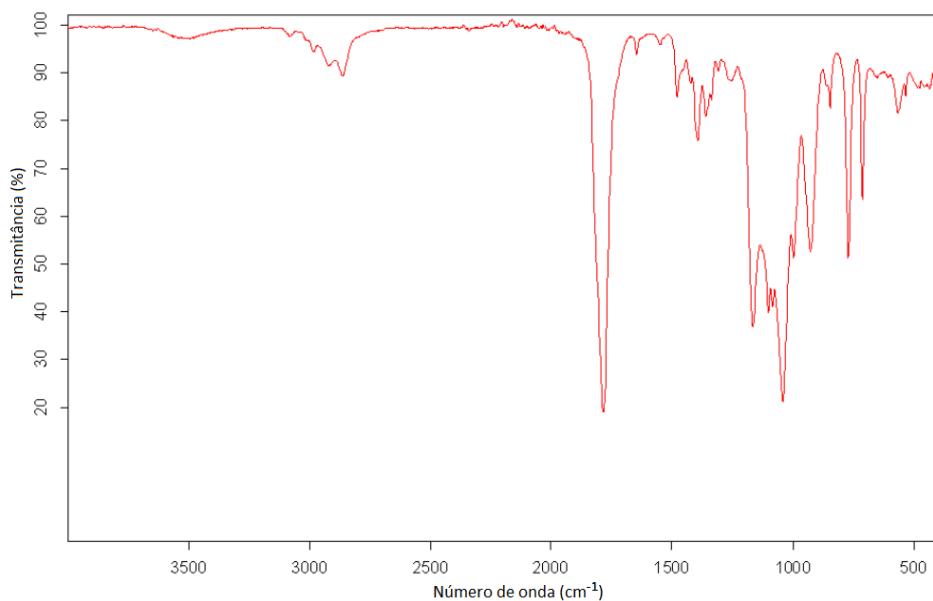
A CMC determinada para o $[C_{16}MI]Cl$ é de $0,81 \text{ mmol/L} \pm 0,04$, próximo dos $0,86 \text{ mmol/L}$ divulgado por Jungnickel et al. (2007).

Figura 23: Curva de condutividade do $[C_8MI]Cl$

A CMC determinada para o $[C_8MI]Cl$ é maior que a do $[C_{16}MI]Cl$, acompanhando a tendência de aumento da concentração crítica à medida em que o comprimento da molécula é reduzido. O valor obtido é de $135,1 \text{ mmol/L} \pm 7,5$, em comparação com os 227 mmol/L descritos por Jungnickel et al. (2007).

O carbonato formado nos testes catalíticos foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho. O espectrograma (Figura 24) apresenta os seguintes sinais: deformação axial (C-O-C) em 1166 cm^{-1} , deformação axial (C=C) em 1646 cm^{-1} , deformação axial (C=O) em 1783 cm^{-1} , deformação angular (-O-CH₂) em 2865 cm^{-1} .

Figura 24: Espectro na região do infravermelho do carbonato de alil glicidila (AGC)



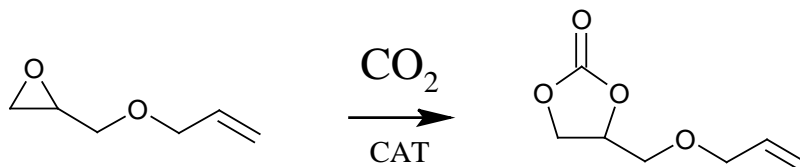
7.1. EXPERIMENTOS DE ADIÇÃO DE CO₂ A EPÓXIDOS

Os testes são conduzidos em reator Parr[®] de aço inoxidável com capacidade para 100 mL, equipado com controle de temperatura módulo 4842, termopar, e manta de aquecimento envolvendo o corpo do reator. Ao reator são adicionados 50mg do catalisador, 4,75 mL de epóxido de alil-glicidila (40 mmol) e pressurizado a 50 bar de CO₂, admitindo-se o gás no reservatório a 25 °C. A temperatura é ajustada para 145 °C e o teste é conduzido sob agitação mecânica.

Figura 25: Reator Parr com volume interno de 100mL

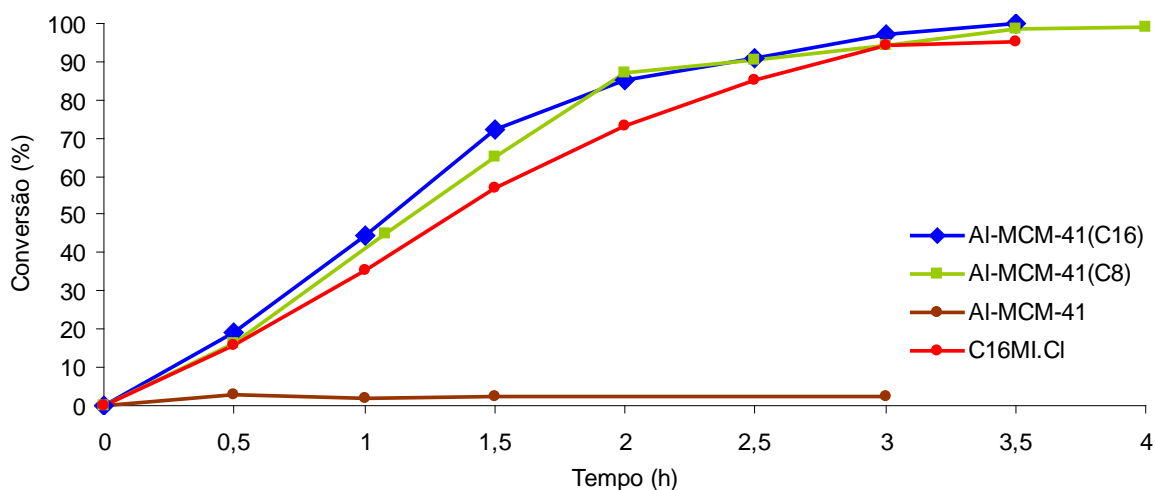


Na figura 26 estão representadas as estruturas químicas do epóxido de alil-glicidila e do carbonato de alil-glicidila formado durante a reação.

Figura 26: Reação de acoplamento entre AGE e CO₂ na presença de catalisador

Alíquotas foram retiradas do reator a cada 0,5 h para traçar o perfil de conversão em função do tempo, como representado na Figura 27.

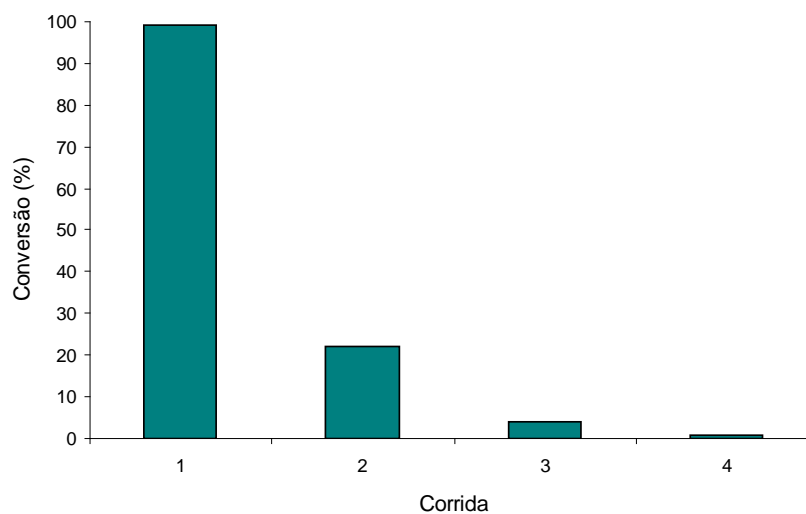
Figura 27: Conversão de AGE em função do tempo de reação a 145 °C e 50 bar CO₂



A conversão é quase completa em 3,5 h de reação para ambos os catalisadores. As curvas mantêm aproximadamente o mesmo perfil, evidenciando que é negligenciável a influência do comprimento da cadeia alquílica do líquido iônico na taxa de conversão do substrato. Testou-se a atividade catalítica de uma quantidade aleatória (~15 mg) de líquido iônico [C₁₆MI]Cl sem a presença do suporte inorgânico. O desempenho do LI sozinho é comparável ao do LI contido em sílica mesoporosa, porém o sistema homogêneo ainda apresenta o inconveniente da separação de produtos e catalisador. Adicionou-se 50 mg de Al-MCM-41 calcinado ao reator como teste em branco. Neste ocorre uma pequena formação de carbonato no início da reação, mas nenhum epóxido é convertido além disso, mantendo dessa forma um patamar de conversão em torno de 2% ao longo de 3 h de reação.

Foram executados testes de reciclagem utilizando 250 mg do catalisador Al-MCM-41 contendo [C₁₆MI]Cl submetido a 50 bar de pressão de CO₂, temperatura de 145 °C e 1,5 h de reação a cada ciclo. Após cada ciclo de reação, o catalisador foi recuperado por filtração e diretamente reutilizado para outra reação.

Figura 28: Efeito da reciclagem do catalisador Al-MCM-41 contendo $[C_{16}MI]Cl$ na conversão de AGE.



A baixa recuperação de catalisador entre filtrações fez necessário o emprego de cinco vezes mais catalisador do que a quantidade usada para a construção do perfil de conversão, mantendo a proporção de 6,25 mg de catalisador/ mmol de epóxido. As conversões de AGE estão representadas na Figura 28. Em cada corrida nota-se uma acentuada perda de atividade do catalisador, chegando a apenas 0,7% na terceira reciclagem, evidenciando a remoção da espécie ativa do catalisador (o líquido iônico) pelo fenômeno de lixiviação.

8. FABRICAÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL

Nesta fase do projeto é proposto um processo de produção em escala industrial em batelada, sem escalonamento por planta piloto, a partir dos resultados obtidos e dos passos obedecidos em laboratório.

Tomou-se como base uma produção de 50 kg por dia útil, gerando assim 1 tonelada mensal.

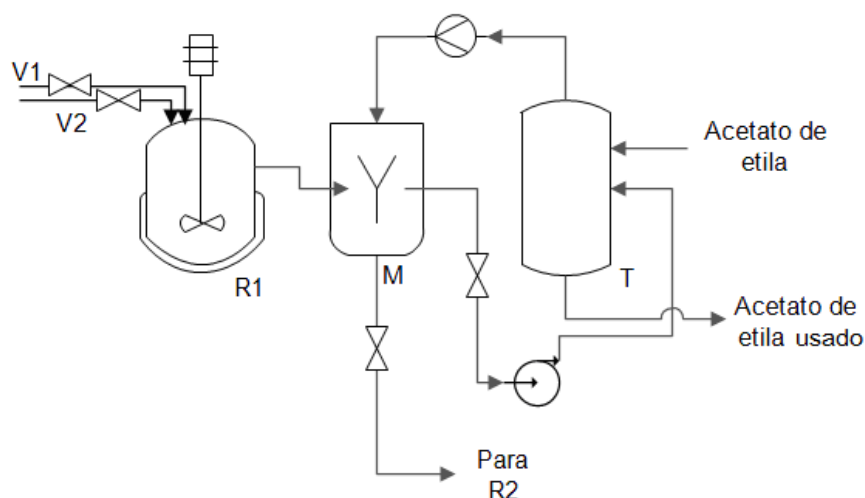
Os fluxogramas de processo foram desenvolvidos utilizando o software EDraw Max.

8.1. Obtenção do líquido iônico $C_{16}MI.Cl$

A escolha pelo líquido iônico cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio se dá pelo fato de que líquidos iônicos de cadeia mais curta (na faixa do C_8) apresentam viscosidade elevada, propriedade indesejada em complexos industriais devido à dificuldade de transferência de calor e o escoamento através das tubulações. Além do mais, os MCM-41 obtidos a partir deste líquido apresentaram maior área superficial, difratogramas resolutos e por conseguinte melhor formação das fases.

A etapa inicial é provavelmente a mais onerosa, a qual requer a síntese do líquido iônico em reator encamisado com controle de temperatura, mantendo-se a reação sob leve agitação mecânica e aquecimento a 110 °C durante 48 h e pressão atmosférica. O líquido iônico $[C_{16}MI]Cl$, em função do comprimento da sua cadeia alquílica tende a solidificar à temperatura ambiente. Portanto, o conteúdo ainda líquido do reator é transferido para um misturador, onde é permitido que resfrie à medida que acetato de etila recirculado é adicionado para purificação. Ao atingir consistência e granulometria adequada, o líquido iônico é transferido manualmente para o reator seguinte. O rendimento obtido nessa etapa é de 91%.

Figura 29: Representação esquemática da produção de líquido iônico



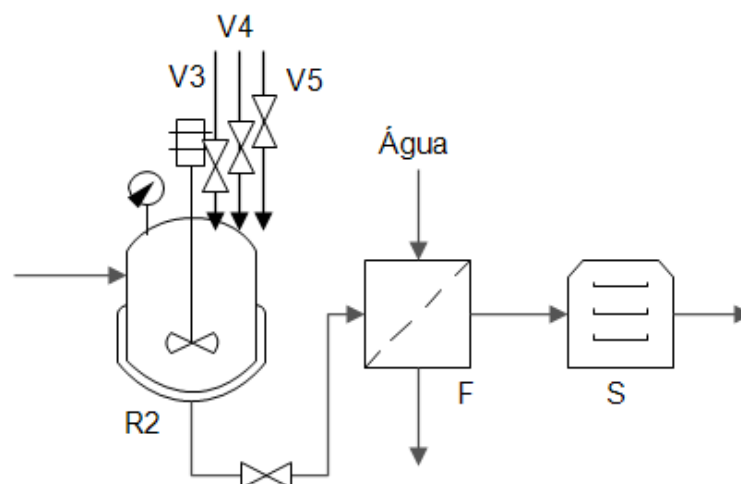
8.2. Obtenção do catalisador Al-MCM-41

O passo seguinte consiste na síntese hidrotérmica do catalisador em reator de aço inoxidável encamisado operado sob controle de temperatura e pressão. Neste são introduzidas as fontes de sílica e de alumínio, água, ácido sulfúrico e líquido iônico nas quantidades especificadas na Tabela 7. A agitação é imprescindível nos primeiros vinte minutos, podendo ser suspensa após, quando o aquecimento a 80 °C tem início e mantido por um período ótimo para a condensação da sílica e formação da estrutura mesoporosa. O período sugerido é de 7 dias.

A terceira etapa do processo é a filtração do material previamente formado no reator em um sistema de filtragem simples. A lavagem com água remove resíduos de reagentes em excesso.

Por fim, o catalisador passa por um sistema de secagem descontínua a cerca de 60 °C. O rendimento obtido nessa etapa é de 45%.

Figura 30: Representação esquemática da produção de Al-MCM-41 contendo líquido iônico



8.3. Análise de custos de insumos

A cotação dos preços dos insumos químicos foi baseada nos valores fixados para reagentes químicos de grau analítico, como divulgados pela Sigma-Aldrich em seu sítio eletrônico, superestimando-se dessa forma o custo final de produção do catalisador. Fontes alternativas de sílica são propostas em diferentes estudos, como casca de arroz (DELLA et al, 2002) e cinzas leves de carvão (MISRAN et al, 2007), além de TEOS e sílica particulada, o que poderia de certa forma baratear o processo. Não foram considerados os custos de instalação, equipamentos, energia elétrica, mão-de-obra, entre outros fatores não relacionados com os reagentes envolvidos no processo. O alto custo de produção se deve, principalmente ao preço dos reagentes necessários à síntese do líquido iônico, além do baixo rendimento apresentado na segunda etapa do processo. Outros pontos a serem considerados envolvem a purificação e reutilização do acetato de etila após a lavagem do produto, reduzindo o custo do processo em R\$ 159.500,00 por dia.

Tabela 78: Relação dos custos dos insumos

Etapa	Insumo	Custo unitário (R\$/unidade)	Quantidade	Custo parcial (R\$)
Síntese do líquido iônico	1- clorohexadecano	1224,00/L	83,2 L	101.836,80
	Metil imidazol	1009,00/L	21,9 L	22.097,10
Síntese do Al-MCM-41	Silicato de sódio (solução)	114,00/L	81,3 L	9.268,20
	Sulfato de alumínio	103,60/kg	8,33 kg	863,00
	Ácido sulfúrico	40,60/L	2,67 L	108,40
	Acetato de etila	159,50/L	1000 L	159.500,00
	Água	5,69/m3	1003 L	5,70
TOTAL				273.679,20

9. CONCLUSÕES

Dentro do estudo exploratório desenvolvido como projeto tecnológico, foram sintetizados materiais mesoporosos de tipo MCM-41 contendo líquidos iônicos (LI) introduzidos na síntese dos materiais como direcionadores de estrutura. Os parâmetros reacionais que foram modificados são a relação (Si/Al) no material mesoporoso, o pH de síntese e o comprimento da cadeia dos LI (C_8 e C_{16}).

Grande parte dos materiais sintetizados se mostrou de tipo MCM-41, sendo que as condições mais favoráveis para obter um material MCM-41 são razões (Si/Al) = 10 e 20; pH alto (pH= 12), ou baixo (pH=4) e o uso de LI com uma cadeia alifática de 16 carbonos. Os difratogramas revelam que após a calcinação, há uma diminuição na distância entre os planos d100 decorrente da remoção do template do interior dos poros. Não ocorre colapso da estrutura do MCM-41 ou alteração significativa nesta.

Pelas caracterizações por adsorção de N_2 , o aumento do pH leva à formação de materiais com volume de poros maiores e áreas específicas mais elevadas.

As isotermas de adsorção e as análises por DRX mostram que o uso do LI com uma cadeia C_{16} permite a obtenção de um material muito organizado e mais organizado do que o correspondente à síntese com o LI de cadeia C_8 .

Os materiais sintetizados foram testados na reação de acoplamento de CO_2 com o epóxido de alil glicidila ($T= 145\text{ }^\circ C$, $P_{CO_2} = 50\text{ bar}$) e se mostraram eficientes no rendimento, seletividade e conversão de dióxido de carbono em carbonato de alil glicidila sendo que mais de 90% de conversão foi obtida em 3 horas com uma seletividade de 100%.

Os estudos mostram que não há diferença na taxa de conversão ao variar o comprimento da cadeia alquílica do líquido iônico.

A reação conduzida com o material MCM-41 após a eliminação por calcinação dos LIs levou a baixa conversão num patamar de 2%. Dessa forma, confirma-se a necessidade da presença do líquido iônico contendo anéis imidazólios para obter a reação de acoplamento do CO_2 com os substratos epóxido.

Os testes de reciclagem comprovaram que a interação entre líquido iônico e o suporte é insuficiente para manter os LI, responsáveis pela atividade catalítica, imobilizados no interior dos poros nas condições de reação experimentadas nesse projeto. Os estudos de TGA do material após o seu uso no teste catalítico confirmaram que a quase totalidade do LI foi eliminada.

O caráter polar do meio reacional, certamente favoreceu a lixiviação dos LI e esse fenômeno poderá ser evitado usando esse materiais em meios reacionais não polares. Uma outra alternativa consiste em imobilizar os LI no material mesoporoso por "grafting" ou métodos adequados como reportados em outros estudos (CARDOSO et al., 2013), (UDAYAKUMAR et al., 2009). Ao comparar os resultados com zeólitas contendo líquidos iônicos (COMIN, E., 2010), para a mesma reação, é possível relacionar o aprisionamento do template pelos canais estreitos e intrincados da zeólita com a excelente reciclabilidade desta. Para os materiais MCM-41, o diâmetro largo e a sua organização tubular favorece, em meio polar a extração do conteúdo.

São fortes as tendências para que se desenvolvam sistemas catalíticos em etapa única de síntese de carbonatos cíclicos partindo de CO₂ e olefinas, como eteno e propeno. Essas condições pressupostas menos favoráveis para a lixiviação dos LI permitem pensar no sucesso de tal processo. Condições mais brandas de reação também poderão ser estudadas.

As futuras perspectivas e alternativas para o uso de LI imobilizados em sólidos evitando a lixiviação dos mesmos são:

- o "grafting" dos LI no interior dos poros de materiais mesoporosos;
- testes em reações com meio reacional apolar;

O uso de sílica oriunda da cinza de casca de arroz, fonte extremamente abundante no Brasil e em particular no Rio Grande do Sul, com fonte de matéria-prima é igualmente um argumento para o sucesso da aplicação em nível industrial desses materiais. A aplicação desse tipo de material, sintetizado de forma exploratória até o momento, representa uma inovação que poderá se estender além da área da catálise a uso como materiais.

10. REFERÊNCIAS

- BECKMAN, E.J. Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing. **Journal of Supercritical Fluids**. Estados Unidos, v. 28, p 121-191, 2004
- CARDOSO, D., ARAÚJO, J.A., CRUZ, F.T., CRUZ, I.H. Encapsulation of polymers in CTA-MCM-41 via microemulsion. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p 14-21, 2013.
- CARTER, C. B. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. Springer, 2007. 716p.
- COMIN, E. **Emprego de zeólitas contendo líquidos iônicos na fixação química de CO₂ em carbonatos cíclicos**. 83 f. Tese de Mestrado (Ciência dos Materiais) – UFRGS. Porto Alegre, 2010.
- DAI, W., SHENGLIAN, L., SHUANGFENG, Y., CHAK-TONG A. A mini review on chemical fixation of CO₂: Absorption and catalytic conversion into cyclic carbonates. **Frontiers of Chemical Engineering in China**, China, v4.2, p163-171, 2010.
- DELLA, V.P., KÜHN, I., HOTZA, D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. **Materials Letters**, v. 57, dez. 2002.
- FEDER-KUBIS, J. NMR Spectroscopy in Studies of New Chiral Ionic Liquids. **Polimery**, v. 56, n 9, p 676-681, 2011.
- FRÖBA, M., HOFFMAN, F., CORNELIUS, M., MORELL, J. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials. **Mesoporous Materials**, Germany, v. 45, p 3216-3251, 2006.
- GHOSH, N. N., NAIK, B., A Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials. **Recent Patents on Nanotechnology**, Índia, v.3, p 213-224, 2009.

HE, L.N., WANG, J.Q., WANG, J.L. Carbon dioxide chemistry: Examples and challenges in chemical utilization of carbon dioxide. **Pure and Applied Chemistry**. China, v. 81, n. 11, p 2069-2080, out. 2009.

JUNGNICKEL, C., LUCZAK, J., RANKE, J., FERNÁNDEZ, J.F., MÜLLER, A., THÖMING, J. Micelle formation of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. **Colloids and Surfaces**, v. 316, p 278-284, 2007.

KLEIN, H., MARQUIS, T. Cyclic Carbonates Serve as Solvents and Reactive Diluents. **Huntsman Corporation**, 2004.

LEE, S. Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications. **Chemical Communications**, p 1049-1063, jan. 2006.

LUCIEN, F.P., FOSTER, N.R. **J. Supercrit. Fluids**, 17(2), 2000.

MA, Z., YU, J., DAI, S. Preparation of Inorganic Materials Using Ionic Liquids. **Advanced Materials**, China, v. 22, p261-285, 2010.

MISRAN, H., SINGH, R., BEGUM, S., YARMO, M.A. Processing of mesoporous silica materials from coal fly ash. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 186, p 8-13, 2007.

MOKAYA, R., Al Content Dependent Hydrothermal Stability of Directly Synthesized Aluminosilicate MCM-41. **Journal of Physical Chemistry**, Reino Unido, v. 104, n. 34, p 8279-8286, 2000.

NIEMANTSVERDRIET, J.W. **Spectroscopy in Catalysis**. Wiley-VCH, 3 ed, 2007, 325p.

NORTH, M., PASQUALE, R., YOUNG, C. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. **Green Chemistry**, v. 12, p 1514-1539, 2010.

ONISCHENKO, M.I., TYABLIKOV, I.A., KNYAZEVA, E.E., CHERNYSHEV, V.V., YATSENKO, A.V., ROMANOVSKY, B.V. Modification of MCM-41 and SBA-15

Mesoporous Silicas by Imidazolium Ionic Liquids. **Russian Journal of Physical Chemistry**, Rússia, v. 87, n. 1, p 108-113, jan. 2012.

PESCARMONA, P.P., TAHERIMEHR, M. Challenges in the catalytic synthesis of cyclic and polymeric carbonates from epoxides and CO₂. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, p 2169-2187, 2012.

RAMIN, M.O. **Heterogeneously Catalyzed Synthesis of Propylene Carbonate Using Carbon Dioxide**. 151 f. Dissertação (Doutorado em Ciências Técnicas) – Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zúrique, 2006.

SHREVE, R.N., BRINK, J.A.Jr. **Indústrias de Processos Químicos**, 4 ed. Rio de Janeiro. Guanabara Dois S.A., 1980. 717p.

SIVARAM, S, SHAIKH, A.G. Organic Carbonates. **Chemical Reviews**, Índia, v. 96, p 951-976, 1996.

SUN, J., LIU, R., FUJITA, S., ARAI, M. **Ionic Liquids in Green Carbonate Synthesis**. InTech, 344p, 2011.

UDAYAKUMAR, S., LEE, M.K., SHIM, H.L., PARK, S., PARK, D. Imidazolium derivatives functionalized MCM-41 for catalytic conversion of carbon dioxide to cyclic carbonate. **Catalysis Communications**, v. 10, p 659-664, 2009.

UDAYAKUMAR, S., PARK, S., PARK, D., CHOI, B. Immobilization of ionic liquid on hybrid MCM-41 system for the chemical fixation of carbon dioxide on cyclic carbonate. **Catalysis Communications**, vol 9, p. 1563-1570, 2008.

WASSERCHEID, P., WELTON, T., GORDON, C.M., HILGERS, C. MULDOON, M.J., DUNKIN, I.R. Ionic liquids: polar, but weakly coordinating solvents for the first biphasic oligomerisation of ethene to higher α -olefins with cationic Ni complexes. **Chemical Communications**, Reino Unido, p 1186-1187, jun. 2001.

WASSERSCHEID, P., WELTON, T. **Ionic Liquids in Synthesis**. Alemanha: Wiley-VCH, 2002, 355p.

YANG, J., LIU, C., YU, X., HE, M. Preparation of Mesoporous Al-MCM-41 With Stable Tetrahedral Aluminum Using Ionic Liquids as a Single Template. **Materials Letters**, v. 61, p 5261-5264, 2007.

YUAN, J., ANTONIETTI, M., Poly(Ionic Liquid)s: Polymers Expanding Classical Property Files. **Polymers**, Alemanha, v. 54, p 1469-1482, 2011.

ZHANG, S., SUN, N., HE, X., LU, X., ZHANG, X. Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation. **Journal of Physical Chemistry**, vol 35, n. 4, 2006.

ZHAO, D., WAN, Y., ZHOU, W. **Ordered Mesoporous Materials**. Wiley-VCH, 2013, 522p.