



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA (IQ)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA (PPGQ)

BLEND O ALMEIDA DA SILVA

**EXPLORANDO O POTENCIAL DO CO₂ POR MEIO DOS
LIQUÍDOS IÔNICOS DE FASE SUPO RTADOS PARA
PRODUÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS**

GOIÂNIA
2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese Outro*: _____

*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

2. Nome completo do autor

Blendo Almeida da Silva

3. Título do trabalho

EXPLORANDO O POTENCIAL DO CO₂ POR MEIO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS DE FASE
SUPPORTADOS PARA PRODUÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação. O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Muhammad Irfan Qadir, Professor do Magistério Superior-Visitante**, em 02/12/2024, às 12:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Blendo Almeida Da Silva, Discente**, em 02/12/2024, às 12:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4939118** e o código CRC **8A0ABF39**.

BLENDO ALMEIDA DA SILVA

EXPLORANDO O POTENCIAL DO CO₂ POR MEIO DOS LIQUÍDOS IÔNICOS DE FASE SUPORTADOS PARA PRODUÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, do Instituto de Química, da Universidade Federal de Goiás como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química

Linha de pesquisa: Síntese Química

Orientador: Prof. Dr. Muhammad irfan qadir

Coorientador: Prof. Dr. Rafael pavão das chagas

GOIÂNIA

2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Silva, Blendo Almeida Da
EXPLORANDO O POTENCIAL DO CO₂ POR MEIO DOS
LIQUÍDOS IÔNICOS DE FASE SUPTADOS PARA PRODUÇÃO DE
CARBONATOS CÍCLICOS [manuscrito] / Blendo Almeida Da Silva. -
2024.

106, CVI f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Muhammad Irfan Qadir; co-orientador Dr.
Rafael Pavão das Chagas.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto
de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2024.

Bibliografia. Apêndice.

Inclui siglas, fotografias, abreviaturas, gráfico, tabelas, lista de
figuras, lista de tabelas.

1. CO₂. 2. SILP. 3. Catálise heterogênea. 4. Epóxidos. 5.
Carbonatos. I. Qadir, Muhammad Irfan, orient. II. Título.

CDU 54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata Nº **380** da sessão de Defesa de Dissertação de **Blendo Almeida Da Silva** que confere o título de **Mestre em Química**, na área de concentração em **Química**.

Aos **trinta e um dias do mês de outubro de dois mil e vinte e quatro**, a partir das **14h:00m**, no **Anfiteatro do IQ 2 do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás** e por **Videoconferência**, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação, intitulada **“EXPLORANDO O POTENCIAL DO CO2 POR MEIO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS DE FASE SUPORTADOS PARA PRODUÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS”**. Os trabalhos foram instalados pelo **Orientador, Professor Doutor Muhammad Irfan Qadir (IQ – UFG)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: **Professor Doutor Paulo Roberto Martins (IQ–UFG)**, **Professor Doutor Jackson Damiani Scholten (UFRGS)**; **Coorientador Rafael Pavão Das Chagas (IQ–UFG)**. Durante a arguição, os membros da banca **não fizeram** sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido o candidato **aprovado** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo **Professor Doutor Muhammad Irfan Qadir, Presidente da Banca Examinadora**, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos **trinta e um dias do mês de outubro de dois mil e vinte e quatro**.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Roberto Martins, Professor do Magistério Superior**, em 19/11/2024, às 07:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rafael Pavao Das Chagas, Professor do Magistério Superior**, em 19/11/2024, às 13:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Muhammad Irfan Qadir, Professor do Magistério Superior**, em 19/11/2024, às 13:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jackson Damiani Scholten, Usuário Externo**, em 19/11/2024, às 14:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4977111** e o código CRC **33D23E7A**.

Referência: Processo nº 23070.050400/2024-13

SEI nº 4977111

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade federal de Goiás, pela oportunidade de realização deste trabalho.

À CAPES, FAPEG e ao CNPq pelo apoio financeiro, sem o qual este trabalho não poderia ser realizado.

À Central Analítica, LarCam, LabRMN e ao CRTI pelo espaço e condições para realização das análises, que foram de extrema importância ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Muhammad Irfan Qadir pela supervisão e pela oportunidade de desenvolver na carreira científica

Ao meu coorientador Prof. Rafael Pavão das Chagas pela supervisão e pela oportunidade de integrar seu grupo de pesquisa.

Aos colegas de laboratório (LABSINCO), pelo coleguismo e pelas experiências trocadas. Aos bolsistas de Iniciação científica Jonas Xavier Torres e João Paulo Santana Cerqueira pela confiança e grande ajuda no desenvolvimento experimental deste trabalho.

À minha mãe Maria Lúcia José de Almeida que durante todo o percurso sempre obtive apoio incondicional.

Ao Erigue Pinheiro dos Santos que em diversos momentos me ofereceu seu apoio e compreensão durante todo o tempo.

À Tatiane Oliveira dos Santos, Débora Nascimento Medeiros e Miriã Bertunes de Brito que sempre apoiaram e inspiraram durante todo o percurso, dividindo os bons momentos e apoiando nos momentos desafiadores.

À Maria Eduarda de Sousa Camargo e Renieidy Flávia Clemente Dias pelos momentos de descontração, as boas conversas e as comemorações a cada congresso, trabalho partilhados.

De maneira geral agradeço a todos que diretamente ou indiretamente ajudaram de alguma forma na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACTS	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. SÍNTESE DE CARBONATOS CICLÍCOS EMPREGANDO O CO ₂	3
2.2. LÍQUIDOS IÔNICOS	11
2.3. LÍQUIDOS IÔNICOS DE FASE SUPOSTADO	13
2.4. INFLUÊNCIA DO CÁTION E ÂNION NA ATIVIDADE CATALÍTICA	15
3. OBJETIVOS	19
3.1 OBJETIVO GERAL	19
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
4. METODOLOGIA	20
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS DE FASE SUPOSTADOS	20
4.1.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TG/DTA)	20
4.1.2 ANÁLISES DE ÁREA DE SUPERFÍCIE POR ISOTERMAS BRUNAUER, EMMETT E TALLER (BET)	20
4.1.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO ..	20
4.1.4 MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA (MEV).....	21
4.1.5. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	21
4.2. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS DE FASE SUPOSTADOS	21
4.2.1. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS DE FASE SUPOSTADO DO CLORETO DE 1-METIL-3-(3-(TRIMETOXISSILIL)PROPIL)-IMIDAZÓLIO	21
4.2.2. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS DE FASE SUPOSTADO DO CLORETO DE ((trimetoxissililpropil)-piridínio... ..	22
4.2.3. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS DE FASE SUPOSTADO DE TRICLOROZINCATO DE 1-METIL-3-(3-(TRIMETOXISSILIL)PROPIL)-IMIDAZÓLIO	23
4.3. ESTUDO CATALÍTICO	25
4.3.1 REAÇÕES DE CICLOADIÇÃO DE CO ₂ PARA FORMAÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS.....	25
4.3.1.1. CÁLCULO PARA DETERMINAÇÃO DA CONVERSÃO E SELETIVIDADE PARA FORMAÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS E DIOL	26
4.3.2. RECICLABILIDADE DO CATALISADOR	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS DE FASE SUPOSTADOS.....	27
5.1.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	27
5.1.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TGA/DTA)	32

5.1.3 ANÁLISES DE ÁREA DE SUPERFÍCIE POR ISOTERMAS BRUNAUER, EMMETT E TALLER (BET)	35
5.1.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	37
5.1.5 MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA.....	40
5.1.6 MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS.....	41
5.2. ESTUDO CATALÍTICO	44
5.2.1 PROPOSTA DE MECANISMO DE REAÇÃO	60
5.2.2 RECICLABILIDADE DO CATALISADOR.....	63
6. BIBLIOGRAFIA	66
8. APÊNDICES	76
APÊNDICE A.....	76
APÊNDICE B.....	91

RESUMO

A fixação de CO₂ em carbonatos cíclicos é uma rota sintética altamente eficiente, reconhecida pela sua economia atômica e ampla utilidade. Os Líquidos Iônicos despertam interesse devido à sua capacidade de absorver CO₂ e à sua estabilidade química, tornando-os alvos de estudo atrativos. Este trabalho propõe investigar catalisadores SILP's para a conversão de epóxidos em carbonatos cíclicos, em condições reacionais suaves. Os catalisadores de triclorozincato de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio, cloreto de ((trimetoxissililpropil)-piridínio e cloreto de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio, foram sintetizados, suportados em Al₂O₃ e caracterizados por ressonância magnética nuclear, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análises térmicas.

Por meio do estudo catalítico do catalisador de SILP-Cl, observou-se que epóxidos que apresentam em sua estrutura grupos com efeito retirador, apresentaram os melhores resultados com a epicloridrina que atingiu 100% de conversão, além dos epóxidos 2-(fenoximetil)oxirano (entrada 2), 2-((o-tolil oxi)metil)oxirano que apresentaram resultados próximos de 90% de conversão, além dos epóxidos pequenos como o óxido de propileno, 1,2 – epóxibutano que obtiveram bons resultados. Para o catalisador de SILP-ZnCl₃⁻, os resultados foram semelhantes aos obtidos pelo catalisador de SILP-Cl, em especial na condição de 100 mg de catalisador e 120°C. Para os epóxidos que não apresentam esse efeito retirador, atingiram baixos valores de conversão, como o ocorreu com o epóxido de terc-butil glicidil éter que atingiu valores de conversão em torno de 30%, contudo mantendo-se altos valores de seletividade para produção de carbonatos cíclicos para ambos os catalisadores. Os testes de reciclabilidade do catalisador demonstraram uma ligeira diminuição da conversão ao longo de quatro ciclos, mantendo a seletividade acima de 90%, sem o acontecimento do processo de lixiviação do catalisador. Os resultados obtidos indicam a eficácia das condições de reação estabelecidas, destacando a influência do tamanho e da estrutura dos epóxidos na conversão e seletividade.

Palavras chaves: CO₂, SILP, catálise heterogênea, epóxidos, carbonatos

ABSTRACTS

The fixation of CO₂ into cyclic carbonates is a highly efficient synthetic route, recognized for its atomic economy and wide utility. Ionic Liquids have garnered interest due to their CO₂ absorption capacity and chemical stability, making them attractive study targets. This work proposes investigating SILP catalysts for converting epoxides into cyclic carbonates under mild reaction conditions. The catalysts of trichlorozincate of 1-methyl-3-(3-(trimethoxysilyl)propyl)imidazolium, chloride of 1-methyl-3-(3-(trimethoxysilyl)propyl)pyridinium, and chloride of 1-methyl-3-(3-(trimethoxysilyl)propyl)imidazolium were synthesized, supported on Al₂O₃, and characterized by nuclear magnetic resonance, infrared absorption spectroscopy, and thermal analysis. The catalytic study of the SILP-Cl catalyst, it was observed that epoxides containing electron-withdrawing groups in their structure showed the best results, with epichlorohydrin achieving 100% conversion. Additionally, 2-(phenoxy)methyl)oxirane (entry 2) and 2-((o-tolyl oxy)methyl)oxirane showed conversion results close to 90%, along with small epoxides like propylene oxide and 1,2-epoxybutane, which also showed satisfactory results. For the SILP-ZnCl₃- catalyst, the results were similar to those obtained by the SILP-Cl catalyst, especially under the condition of 100 mg of catalyst and 120°C. Epoxides without this electron-withdrawing effect achieved low conversion values, such as tert-butyl glycidyl ether, which reached around 30% conversion. However, both catalysts maintained high selectivity for cyclic carbonate production. The recyclability tests of the catalyst demonstrated slightly decreased in conversion over four cycles, while maintaining selectivity above 90% without catalyst leaching. The obtained results indicate the efficacy of the established reaction conditions, highlighting the influence of the size and structure of the epoxides on conversion and selectivity.

Keywords: CO₂, SILPs, heterogeneous catalysis, epoxides, carbonates

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Aumento da temperatura global pela emissão de CO ₂ das últimas décadas.....	3
Figura 2.2. Rotas sintéticas para formação de carbonatos orgânicos[23].....	5
Figura 2.3. Estrutura dos carbonatos e dos carbonatos cíclicos com anéis de 5 membros.....	6
Figura 2.4. Reação de formação de carbonato cíclico de 5 membros com o emprego do diol.....	6
Figura 2.5. Esquema da reação de cicloadição do CO ₂ em epóxidos.....	7
Figura 2.6. Mecanismo de reação para a cicloadição do CO ₂ em epóxido [48].....	8
Figura 2.7. Cátions e ânions utilizados para produção dos líquidos iônicos.....	9
Figura 2.8. Representação de um LI de fase suportado (SILP).....	13
Figura 4.1. LI de cloreto de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio suportado em Al ₂ O ₃	22
Figura 4.2. LI de cloreto de ((trimetoxissilil)propil)-piridínio suportado em Al ₂ O ₃	23
Figura 4.3. LI de triclorozincato de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio suportado em Al ₂ O ₃	24
Figura 4.4. Reator Par para reações à 10 bar.....	25
Figura 5.1. Espectros de ¹³ C de RMN sólido do catalisador SILP-Cl.....	27
Figura 5.2. Espectros de ²⁹ S de RMN sólido do catalisador SILP-Cl.....	28
Figura 5.3. Espectro de ¹³ C de RMN sólido do catalisador de SILP-PyCl.....	29
Figura 5.4. Espectro de ²⁹ Si do RMN sólido do catalisador SILP-PyCl.....	30
Figura 5.5. Espectro de ¹³ C do RMN sólido do catalisador de SILP-ZnCl ₃ ⁻	31
Figura 5.6. Espectro de ²⁹ Si do RMN sólido do catalisador de SILP-ZnCl ₃ ⁻	32
Figura 5.7. Análise TG e DT do catalisador SILP-Cl.....	33
Figura 5.8. Análise TG e DT do catalisador SILP-ZnCl ₃ ⁻	33
Figura 5.9. Análise TG e DT do catalisador SILP-PyCl.....	33
Figura 5.10. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do catalisador SILP-Cl.....	36
Figura 5.11. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do catalisador SILP-PyCl.....	36

Figura 5.12. Espectro de absorção na região do infravermelho do SILP-Cl.....	38
Figura 5.13. Espectro de absorção na região do infravermelho do catalisador SILP-ZnCl ₃ ⁻	39
Figura 5.14. Espectro de absorção na região do infravermelho do catalisador SILP-PyCl.....	39
Figura 5.15. – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento dos catalisadores (a)ImCl (b)PyCl (c)ZnCl ₃	40
Figura 5.16. Mapa de distribuição dos elementos químicos por EDS do catalisador de SILP-Cl, mostrando os elementos (b) Al, (c) C, (d) Cl, (e) N, (f) O e (g) Si.....	41
Figura 5.17. Mapa de distribuição dos elementos químicos por EDS do catalisador de SILP-PyCl, mostrando os elementos (b) Al, (c) C, (d) Cl, (e) N, (f) O e (g) Si.....	42
Figura 5.18. Mapa de distribuição dos elementos químicos por EDS do catalisador de SILP-ZnCl ₃ ⁻ , mostrando os elementos (b) Al, (c) C, (d) Cl, (e) N, (f) O, (g) Si e (h).....	43
Figura 5.19. Representação esquemática da reação de cicloadição do CO ₂ ...	44
Figura 5.20. Gráfico de conversão da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato cíclico variando a pressão, utilizando 50 mg do catalisador SILP-Cl, 6,25 mmol de epícloridrina a 100° C e 24 h.....	44
Figura 5.21. Gráfico de conversão e seletividade da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato cíclico variando a temperatura, utilizando 50 mg do catalisador SILP-Cl, 6,25 mmol de epícloridrina a 4 bar e 24 h.....	45
Figura 5.22. Gráfico de conversão e seletividade da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato cíclico variando a temperatura, utilizando 50 mg do catalisador SILP-Cl, 50 mmol de epícloridrina a 10 bar e 24 h.....	46
Figura 5.23. Gráfico de conversão da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato cíclico variando o tempo, utilizando 50 mg do catalisador SILP-Cl, 6,25 mmol de epícloridrina a 100° C, 4 bar e 24 h.....	47
Figura 5.24. Gráfico de conversão da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato cíclico variando a temperatura, utilizando 50 mg do catalisador SILP-	

PyCl, 6,25 mmol de epícloridrina a 1 bar e 24 h.....	52
Figura 5.25. Gráfico de conversão da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato cíclico variando o tempo, utilizando 50 mg do catalisador SILP-PyCl, 6,25 mmol de epícloridrina a 1 bar 70° C e 24 h.....	53
Figura 5.26. Gráfico de conversão e seletividade da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato cíclico de 2-((o-tolil oximetil)oxirano (GME) variando a pressão, utilizando 50 mg do catalisador SILP-ZnCl ₃ ⁻ , 6,25 mmol do epóxido a 120°C e 24 h.....	54
Figura 5.27. Gráfico de conversão e seletividade da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato cíclico de epícloridrina variando a temperatura, utilizando 50 mg do catalisador SILP-ZnCl ₃ ⁻ , 6,25 mmol do epóxido a 1 bar e 24h.....	55
Figura 5.28. Gráfico de conversão e seletividade da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato cíclico de 2-((o-tolil oximetil)oxirano variando o tempo, utilizando 50 mg do catalisador SILP-ZnCl ₃ ⁻ , 6,25 mmol do epóxido a 100°C, 1 bar e 24 h.....	56
Figura 5.29. Proposta de mecanismo para a cicloadição do CO ₂ em epóxidos pelo SILP-Cl.....	61
Figura 5.30. Proposta de mecanismo para a cicloadição do CO ₂ em epóxidos pelo SILP-ZnCl ₃ ⁻	62
Figura 5.31. Reciclabilidade do SILP-Cl para a epícloridrina.....	63
Figura 8.1. Espectro de RMN H ¹ da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato de estireno do catalisador SILP-Cl a 4 bar, 120 °C, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.....	76
Figura 8.2. Espectro de RMN H ¹ da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato de 2-(fenoximetil)oxirano do catalisador SILP-Cl a 4 bar, 120 °C, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.....	76
Figura 8.3. Espectro de RMN H ¹ da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato de 2-((o-tolil oximetil)oxirano do catalisador SILP-Cl a 4 bar, 120 °C, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.....	77
Figura 8.4. Espectro de RMN H ¹ da cicloadição do CO ₂ para formação de	

carbonato de propileno do catalisador SILP-Cl a 4 bar, 120 °C, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.....	77
Figura 8.5. Espectro de RMN H ¹ da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato de 1,2-epóxibutano do catalisador SILP-Cl a 4 bar, 120 °C, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.....	78
Figura 8.6. Espectro de RMN H ¹ da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato de Epicloridrina do catalisador SILP-Cl a 4 bar, 120 °C, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.....	78
Figura 8.7. Espectro de RMN H ¹ da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato de terc-butil glicidil éter do catalisador SILP-Cl a 4 bar, 120 °C, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.....	79
Figura 8.8. Espectro de RMN H ¹ da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato de 1,2-epóxibutano do catalisador SILP-Cl a 10 bar 120 °C, 50mg de catalisador e 50 mmol de epóxido.....	79
Figura 8.9. Espectro de RMN H ¹ da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato de propileno do catalisador SILP-Cl a 10 bar 120 °C, 50mg de catalisador e 50 mmol de epóxido.....	80
Figura 8.10. Espectro de RMN H ¹ da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato de estireno do catalisador SILP-Cl a 10 bar 120 °C, 50mg de catalisador e 50 mmol de epóxido.....	80
Figura 8.11. Espectro de RMN H ¹ da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato de terc-butil glicidil éter do catalisador SILP-Cl a 10 bar 120 °C, 50mg de catalisador e 50 mmol de epóxido.....	81
Figura 8.12. Espectro de RMN H ¹ da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato de 2-(fenoximetil)oxirano do catalisador SILP-Cl a 10 bar 120 °C, 50mg de catalisador e 50 mmol de epóxido.....	81
Figura 8.13. Espectro de RMN H ¹ da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato de 2-((o-tolil oximetil)oxirano do catalisador SILP-Cl a 10 bar 120 °C, 50mg de catalisador e 50 mmol de epóxido.....	82
Figura 8.14. Espectro de RMN H ¹ da cicloadição do CO ₂ para formação de carbonato de Epicloridrina do catalisador SILP-Cl a 4 bar 120 °C, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.....	82

Figura 8.15. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de 2-(fenoximetil)oxirano do catalisador $SILP-ZnCl_3^-$ a 4 bar $100^\circ C$, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.....	83
Figura 8.16 Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de 2-((o-tolil oxi)metil)oxirano do catalisador $SILP-ZnCl_3^-$ a 4 bar $100^\circ C$, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.....	83
Figura 8.17. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de estireno do catalisador $SILP-ZnCl_3^-$ a 4 bar $100^\circ C$, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.....	84
Figura 8.18. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de 1,2-epóxibutano do catalisador $SILP-ZnCl_3^-$ a 4 bar $100^\circ C$, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.....	84
Figura 8.19. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de propileno do catalisador $SILP-ZnCl_3^-$ a 4 bar $100^\circ C$, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.....	85
Figura 8.20. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de Epicloridrina do catalisador $SILP-ZnCl_3^-$ a 4 bar $100^\circ C$, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.....	85
Figura 8.21. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de terc-butil glicidil éter do catalisador $SILP-ZnCl_3^-$ a 4 bar $100^\circ C$, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.....	86
Figura 8.22. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de terc-butil glicidil éter do catalisador $SILP-ZnCl_3^-$ a 4 bar $120^\circ C$, 100mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.....	86
Figura 8.23. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de estireno do catalisador $SILP-ZnCl_3^-$ a 4 bar $120^\circ C$, 100mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.....	87
Figura 8.24. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de propileno do catalisador $SILP-ZnCl_3^-$ a 4 bar $120^\circ C$, 100mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.....	87
Figura 8.25. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de 1,2-epóxibutano do catalisador $SILP-ZnCl_3^-$ a 4 bar $120^\circ C$, 100mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.....	88

Figura 8.26. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de 2-(fenoximetil)oxirano do catalisador SILP- $ZnCl_3^-$ a 4 bar 120 °C, 100mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.....	88
Figura 8.27. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de Epicloridrina do catalisador SILP- $ZnCl_3^-$ a 4 bar 120 °C, 100mg de catalisador e 6,25 mmol de substrato.....	89
Figura 8.28. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de 2-((o-tolil oxi)metil)oxirano do catalisador SILP- $ZnCl_3^-$ a 4 bar 120 °C, 100mg de catalisador e 6,25 mmol de substrato.....	89
Figura 8.29. Espectro de RMN H^1 da reciclabilidade do catalisador SILP-Cl do 1° ciclo.....	90
Figura 8.30. Espectro de RMN H^1 da reciclabilidade do catalisador SILP-Cl do 2° ciclo.....	90
Figura 8.31. Espectro de RMN H^1 da reciclabilidade do catalisador SILP-Cl do 3° ciclo.....	91
Figura 8.32. Espectro de RMN H^1 da reciclabilidade do catalisador SILP-Cl do 4° ciclo.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Efeito de diferentes de LI nas características e propriedades de físicas dos materiais na adsorção/dessorção de N ₂	37
Tabela 2. Reações de cicloadição alterando o substrato para formação de carbonato cíclico usando o catalisador de SILP-Cl.....	47
Tabela 3. Reações de cicloadição alterando o substrato para formação de carbonato cíclico usando o catalisador de SILP-Cl.....	48
Tabela 4. Reações de cicloadição alterando o substrato para formação de carbonato cíclico usando o catalisador de SILP-ZnCl ₃ ⁻ , alterando-se a temperatura e a massa de catalisador.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET - ANÁLISES DE ÁREA DE SUPERFÍCIE POR ISOTERMAS BRUNAUER, EMMETT E TALLER

CCS - CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE CARBONO

CCU - CAPTURA E UTILIZAÇÃO DE CARBONO

DTA - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

DMF – MATERIAL DE DUPLA FUNCIONALIDADE

EB - 1,2 - EPÓXIBUTANO

ECH - EPICLORIDRINA

EDS - ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA

EPP - 2-(FENOXIMETIL)OXIRANO

GME - 2-((O-TOLIL OXI)METIL)OXIRANO

IFTR - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

LI - LÍQUIDO IÔNICO

MEV - MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA

PAVA – PRODUTO DE ALTO VALOR AGREGADO

PO – ÓXIDO DE PROPILENO

SILP - LÍQUIDOS IÔNICOS DE FASE SUPORTADOS

SILP-CL - LÍQUIDO IÔNICO DE FASE SUPORTADO DO CLORETO DE 1-METIL-3-(3-(TRIMETOXISSILIL)PROPIL)-IMIDAZÓLIO

SILP-PYCL – LI DE FASE SUPORTADO DO CLORETO DE ((TRIMETOXISSILIL)PROPIL)-PIRIDÍNIO

SILP-ZNCL₃⁻ - LI DE FASE SUPORTADO DE TRICLOROZINCATO DE 1-METIL-3-(3-(TRIMETOXISSILIL)PROPIL)-IMIDAZÓLIO

SO – ÓXIDO DE ESTIRENO

TBGE - TERC-BUTIL GLICIDIL ÉTER

TGA - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

1. INTRODUÇÃO

A crescente queima de combustíveis fósseis, na maioria derivados de fontes não-renováveis, possui um impacto significativo na emissão de dióxido de carbono (CO_2) para a atmosfera, exacerbando os efeitos do aquecimento global. Essa liberação desenfreada de CO_2 contribui diretamente para as mudanças climáticas e seus efeitos adversos, como o aumento das temperaturas médias globais, eventos climáticos extremos e ameaças à biodiversidade [1].

Entre as diversas aplicações do CO_2 , destaca-se a sua conversão em produtos químicos de alto valor agregado, tais como metano, metanol, ácido fórmico e carbonatos cíclicos [2].

Diante desse cenário, é imperativo adotar estratégias eficazes para reduzir a emissão de CO_2 e buscar alternativas sustentáveis. Uma abordagem promissora é a utilização do CO_2 como matéria-prima na produção de combustíveis e produtos químicos [3].

Essa transformação, realizada por métodos variados, como os eletroquímicos, térmicos e fotocatalíticos, não apenas oferece uma gama diversificada de produtos, mas também apresenta aplicações de grande relevância para abordar desafios ambientais e promover a sustentabilidade[4].

Destacando-se entre essas aplicações, a fixação do CO_2 para a formação de carbonatos cíclicos surge como a mais promissora, não apenas pela sua contribuição para a economia atômica, mas também pelas vantagens que oferece em rotas sintéticas orgânicas e no desenvolvimento de solventes verdes [5].

Contudo, os desafios ao se trabalhar com o CO_2 , deve-se pela sua inércia cinética e suas propriedades termodinâmicas, derivadas de suas ligações duplas e configuração molecular linear, contribuem para uma reação lenta e elevado consumo de energia na cicloadição[6].

Diante desse desafio, uma variedade de catalisadores foi desenvolvida com o propósito de ativar o CO_2 , com o objetivo de reduzir a energia necessária para a reação e melhorar a cinética do processo [7].

Esses avanços catalíticos não apenas proporcionam eficiência energética, mas também abrem caminho para a expansão de métodos mais sustentáveis na manipulação e aproveitamento do dióxido de carbono [8]. No entanto, a maioria dos catalisadores relatados, como sais de amônio quaternário [9], peneiras moleculares [10] e polímeros orgânicos porosos [11], torna ainda mais desafiadora dessas reações em condições amenas [12].

A fim de promover a eficiência da reação, é importante empregar tanto um ácido de Lewis e um nucleófilo adequados. Tal abordagem facilita a abertura do anel epóxido, resultando em níveis ampliados de conversão e seletividade na formação dos carbonatos cíclicos [13].

Apesar dos avanços, a busca por catalisadores mais eficazes que operem em condições mais brandas continua a ser um ponto focal na pesquisa, visando não apenas aprimorar a eficiência, mas também tornar a ativação do CO₂ mais acessível e sustentável em diversas aplicações.

No entanto, diante do surgimento dessas novas classes de catalisadores para a reação de cicloadição do CO₂, a superação dos desafios mencionados anteriormente pode residir na utilização dos líquidos iônicos.

Essa abordagem promissora possibilita a ocorrência dessas reações em condições moderadas de temperatura e pressão, representando não apenas um avanço significativo na eficiência, mas também abrindo portas para uma implementação mais acessível e sustentável desses processos catalíticos [14].

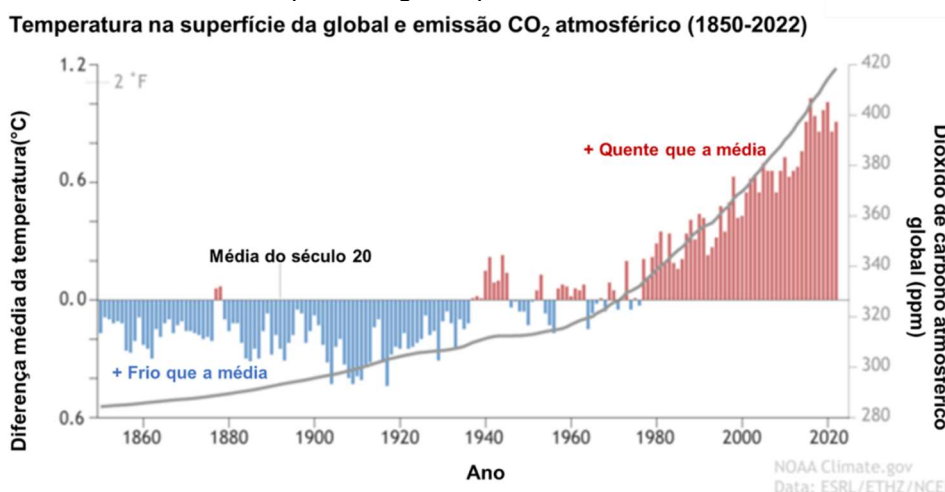
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. SÍNTESE DE CARBONATOS CÍCLICOS EMPREGANDO O CO₂

A dependência na utilização de combustíveis fósseis como fonte energética, tem contribuído para o aumento das emissões cada vez maiores dos gases com efeito estufa, devido à combustão de hidrocarbonetos. Contudo, mesmo com os avanços no desenvolvimento de uma energia mais limpa, a utilização dos combustíveis fósseis perdurará por muito tempo, pois a sua funcionalidade principal está ligada à produção de energia, combustível para transportes e matéria-prima para produtos de alto valor agregado [15].

A combustão dos combustíveis fósseis produz inevitavelmente dióxido de carbono liberado para a atmosfera. Isto resultou nos níveis atmosféricos de dióxido de carbono aumentando de 280 ppm desde o início da revolução industrial para mais de 400 ppm atualmente, estando intimamente ligada às mudanças climáticas [16]. A Figura 2.1 apresenta o aumento da temperatura do planeta pela emissão de dióxido de carbono das últimas décadas.

Figura 2.1. Aumento da temperatura global pela emissão de CO₂ das últimas décadas.



Fonte: Lindsey, R. If Carbon Dioxide Hits a New High Every Year, why isn't Every Year Hotter than the Last? Disponível em: <<https://www.climate.gov>> (acessado em 28 de fevereiro 2024).

Para diminuir a emissão de CO₂ na atmosfera, foram desenvolvidas tecnologias mais sustentáveis para diminuir a concentração na atmosfera,

dentre elas a captura e armazenamento de carbono (CCS), a captura e utilização de carbono (CCU).

O processo de CCS inclui a injeção de CO_2 em reservatórios esgotados de petróleo e gás sob condições supercríticas, o que requer muita energia [17], enquanto o processo de CCU foca na valorização dos resíduos e CO_2 renovável como insumos para produtos de valor agregado [18]. Contudo, o processo de captura do CO_2 apresenta um custo energético muito alto, o que o torna prejudicial para sua utilização.

O interesse crescente em utilizar o CO_2 como matéria-prima sustentável, segura e econômica para a fabricação de produtos de alto valor agregado apresenta um desafio. Aproveitar o CO_2 como uma matéria-prima renovável de C_1 é um objetivo que demanda inovação e desenvolvimento tecnológico [19].

O dióxido de carbono é uma molécula linear e apolar que possui dois sítios reativos distintos: o oxigênio e o carbono. A deficiência de elétrons no carbono carbonílico confere ao CO_2 uma forte afinidade com nucleófilos e reagentes doadores de elétrons, ao passo que o átomo de oxigênio exibe um comportamento contrário [20].

O dióxido de carbono é a forma mais oxidada do carbono, caracterizada por sua relativa inércia e estabilidade termodinâmica. Entretanto, o estado de energia reduzido do CO_2 implica que uma considerável quantidade de energia deve ser fornecida para efetuar sua transformação [21].

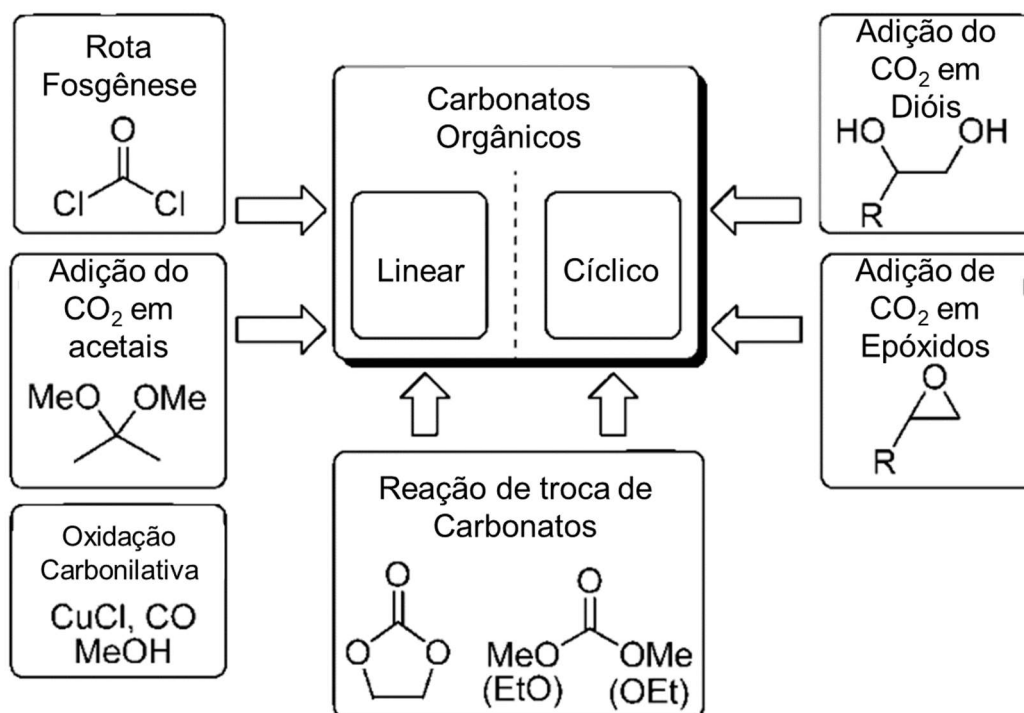
Assim, para superar a barreira termodinâmica do CO_2 e facilitar seu emprego, algumas metodologias foram desenvolvidas, em especial aquelas na utilização de blocos de C_1 , ou seja, empregados na síntese de produtos que contêm apenas um átomo de carbono em sua estrutura, como, por exemplo, metano, metanol e formaldeído.

Os carbonatos orgânicos são compostos que têm chamado muita atenção tanto da indústria quanto de pesquisadores, devido a sua alta aplicabilidade, especialmente na produção de polímeros, em rotas sintéticas, na produção de solventes [22].

Entretanto, para produção desses carbonatos existem várias possibilidades de síntese que levam à formação de carbonatos lineares ou cíclicos. Podem ser utilizadas rotas de foscênio, adição de CO_2 a acetais e

oxidação carbonilativa para os lineares e, para os cíclicos, adição do CO₂ em epóxidos, adição de CO₂ em dióis ou ainda as reações de troca de carbonatos, conforme apresentadas na Figura abaixo um esquema das reações de produção de carbonatos orgânicos [23].

Figura 2.2. Rotas sintéticas para formação de carbonatos orgânicos [23].



Apesar da variedade na produção desses carbonatos orgânicos, muitas dessas rotas sintéticas são extremamente nocivas, como ocorre na rota de fosgênese, que se utiliza de um gás tóxico como bloco de construção C₁ em reações nucleofílicas [24]. Assim, torna-se necessário o uso de uma rota sintética que permita a produção de carbonatos de forma mais limpa e segura.

O emprego do dióxido de carbono como bloco de construção C₁, é uma alternativa às rotas menos sustentáveis para a produção de carbonatos, principalmente aos carbonatos cíclicos [25]. A estrutura dos carbonatos cíclicos é apresentada em (1) e a estrutura dos carbonatos cíclicos mais notáveis, sendo um anel de 5 membros, é mostrada em (2) na Figura 2.3 a seguir.

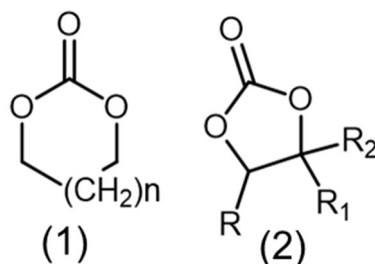


Figura 2.3. Estrutura dos carbonatos e dos carbonatos cíclicos com anéis de 5 membros.

Os carbonatos cíclicos, compostos por anéis de 5 membros, exibem uma importância significativa para a indústria química, devido às suas inúmeras aplicações. São usados como solventes polares, apresentando condições de substituir solventes tradicionais como o DMSO [26], eletrólitos em baterias de lítio, que podem ser aplicados em baterias de eletrônicos [27], precursores de policarbonatos, utilizando monômeros de carbonatos cíclicos que facilitem a polimerização desses carbonatos [28].

Os carbonatos cíclicos de 5 membros, podem ser preparados por duas metodologias já muito conhecidas, com o emprego de um bloco de construção C_1 , como, por exemplo, a utilização do dióxido de carbono, para ser adicionado a dióis [29] ou mesmo em epóxidos [30].

Nas rotas sintéticas para a produção de carbonatos cíclicos, mediadas por dióis, o dióxido de carbono e o etileno glicol são frequentemente empregados na síntese de uma ampla gama de produtos, incluindo o carbonato de etileno [31].

Além disso, outras fontes de carbono, como a ureia [32] ou mesmo o carbonato de dimetila [33], também podem ser utilizadas na produção desses compostos, com altos rendimentos. Um esquema da reação de formação de carbonatos cíclicos utilizando os dióis é apresentado abaixo.

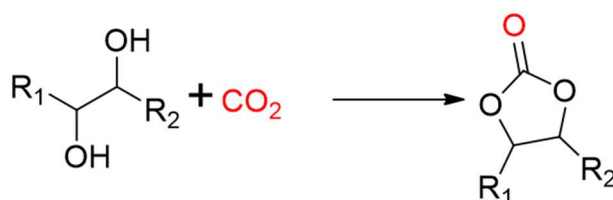


Figura 2.4. Reação de formação de carbonato cíclico de 5 membros com o emprego do diol.

Apesar das diversas possibilidades exploradas, a fixação do CO_2 em epóxidos continua sendo reconhecida como a reação de maior relevância para

a síntese de carbonatos cíclicos [34]. Esse processo não apenas se destaca pela sua eficiência [35], mas também pela sua contribuição mais sustentável [36].

A cicloadição do dióxido de carbono em epóxidos para a formação de carbonatos cíclicos representa uma reação de potencial muito significativo para a área da química verde [37]. A formação de carbonatos cíclicos advinda da cicloadição do CO₂ em epóxidos, é considerada menos perigosa devido à utilização da fonte primária de C₁ do CO₂, em vez de usar espécies perigosas, que possam ser tóxicas ou corrosivas [38]. Na Figura 2.5 é apresentada um esquema da reação de cicloadição do CO₂ em epóxidos.

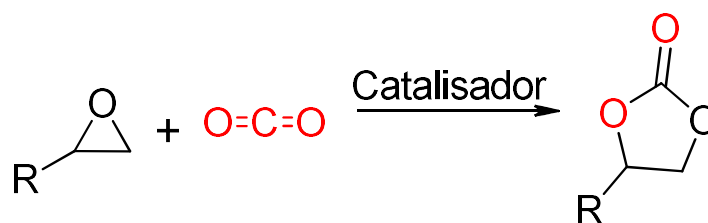


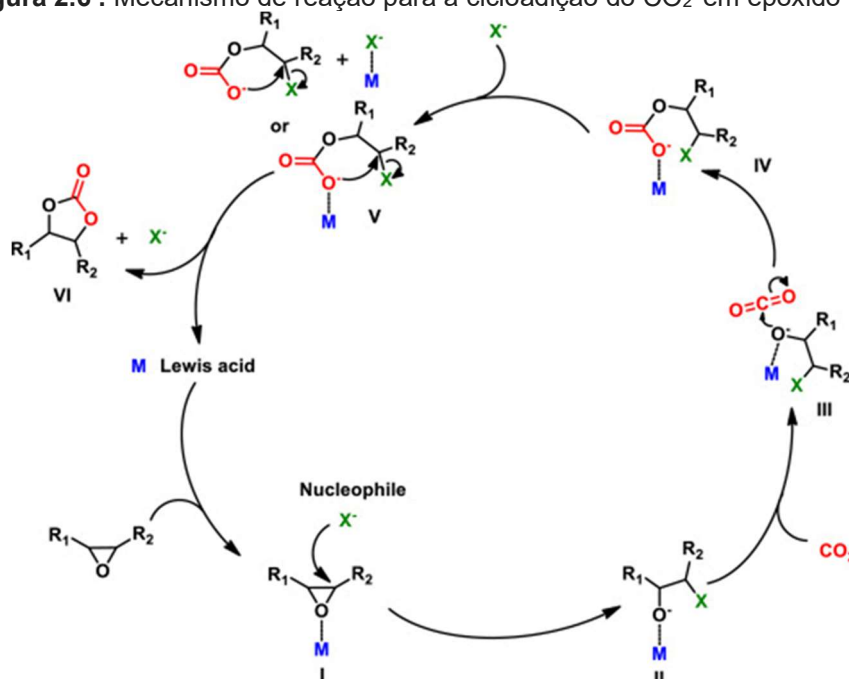
Figura 2.5. Esquema da reação de cicloadição do CO₂ em epóxidos.

Não obstante aos benefícios na aplicabilidade do dióxido de carbono para produção de uma química mais verde, não se pode esquecer que, para isso, é imperativo que se ultrapasse a barreira termodinâmica do CO₂ para que as reações ocorram de forma mais favorável [39]. Para isso, podem-se implementar inúmeras classes de catalisadores [40] para favorecer a reatividade do dióxido de carbono.

Alguns exemplos são mostrados com o uso de catalisadores homogêneos [41], heterogêneos [42], fotocatalisadores [43] e catalisadores com centros metálicos [44], livres de metais [45]. Além das reações ocorrerem sem a necessidade de solvente [46], eles participam no aumento da reatividade do CO₂ e ainda facilitam no processo de abertura do anel epóxido [47].

O mecanismo estabelecido para a síntese de carbonato cíclico a partir de epóxidos e dióxido de carbono, o qual se mostrou viável para uma grande gama de sistemas catalíticos, tanto metálicos quanto não metálicos, é mostrado no esquema a seguir.

Figura 2.6 . Mecanismo de reação para a cicloadição do CO₂ em epóxido [48].



Existem principalmente seis etapas no ciclo catalítico de dióxido de carbono e epóxido: primeiramente, o ácido de Lewis ativa o anel de epóxido (I), aumentando o ataque nucleofílico da base de Lewis, resultando na abertura do anel de epóxido. O intermediário alcóxido resultante (II) pode então servir novamente como nucleófilo, atacando o dióxido de carbono (III) para formar um intermediário de carbonato (IV). Finalmente, ocorre um fechamento de anel (V), resultando na formação de um carbonato cíclico (VI). Esse mecanismo é aplicável a sistemas catalíticos que contenham um haleto capaz de atuar como nucleófilo/grupo abandonador e na catálise por aminas [49].

A compreensão e aplicação desses mecanismos catalíticos na síntese de carbonatos cíclicos representam um avanço significativo na mitigação do CO₂ e na promoção de uma química mais verde.

A versatilidade demonstrada por esses processos oferece perspectivas promissoras para o desenvolvimento de novas estratégias sintéticas, as quais têm potencial para impactar diversas áreas, desde a produção de materiais até a síntese de produtos químicos de alto valor agregado.

2.2. LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos (LI) conhecidos como sais fundidos, destacam-se como eletrólitos líquidos compostos por íons. São descritos mais precisamente

como sais líquidos a 100 °C, os que incorporam estruturas cristalinas que combinam aspectos iônicos e covalentes. Além disso, os líquidos iônicos apresentam propriedades intrínsecas à sua estrutura como baixa pressão de vapor, inflamabilidade e alta estabilidade química [50]. Essas propriedades podem ser moduladas pela escolha do cátion e ânion adequados, como é apresentado na Figura abaixo.

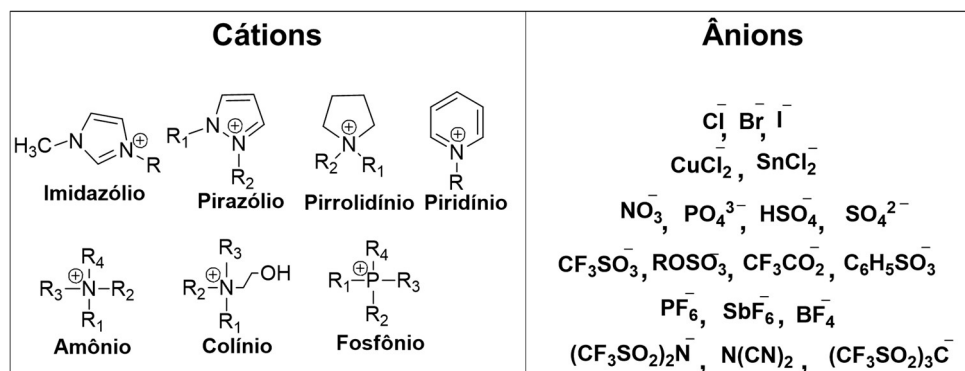


Figura 2.7. Cátions e ânions utilizados para produção dos líquidos iônicos.

Essa dualidade nas características dos líquidos iônicos não apenas confere propriedades únicas, mas também os posiciona como agentes versáteis em diversas aplicações, desde processos catalíticos até sistemas de armazenamento de energia [51].

Dentre as propriedades a serem destacadas, encontra-se a utilização de LI, sendo hidrofílicos, hidrofóbicos e de qualidade alimentar, para aumentar a solubilidade e separar o naproxeno das correntes aquosas, como demonstrado por Khan *et al.*(2023) [52]. Neste estudo, foi constatado que os cátions de amônio quaternário, altamente eletronegativos, combinados com ânions de grau alimentar, formam excelentes combinações de líquidos iônicos para solubilização do naproxeno.

Outra característica a ser destacada de aplicação dos LIs, está no emprego como catalisadores de reações sintéticas, como bem demonstrou Chen *et al.*,(2024) [53], que implementou o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim]PF₆) como o LI na reação de síntese de benzotiazóis. Sendo uma reação que sucedeu de forma livre de solventes e de metais, este método, ao revelar uma tolerância favorável ao grupo funcional, permitiu a

obtenção dos produtos desejados com rendimentos variando de moderados a excelentes.

Entre a vasta gama de líquidos iônicos existentes, os derivados de amônio quaternário ou sais de fosfônio se destacam. Sua notoriedade reside na extensa faixa eletroquimicamente estável, elevada condutividade elétrica, mobilidade iônica destacada, diversas composições viáveis à temperatura ambiente, baixa pressão de vapor e estabilidade química e térmica [54].

A estabilidade térmica e a baixa pressão de vapor dos LIs de sais de amônio quaternário são extensamente influenciadas pela escolha do ânion. Em particular, o tamanho do ânion desempenha um papel crucial nesse aspecto. Quanto maior o ânion, maior a estabilidade térmica do líquido iônico LI [55].

Além disso, o aumento na cadeia alquílica do cátion também é um fator determinante na estabilidade térmica. Portanto, quanto maior a cadeia alquílica, menor será a estabilidade do LI [55].

Assim, o emprego de LIs em catálise tem sido extensivamente pesquisado, destacando-se especialmente na síntese de catalisadores homogêneos e heterogêneos. A catálise homogênea, apresenta inúmeras vantagens, como alta conversão e seletividade em condições reacionais mais brandas, contudo, como principal desvantagem, está a dificuldade na recuperação desse catalisador, para a sua reutilização, tornando-o, assim, um catalisador de custo mais elevado [56].

Entretanto, apesar dessa desvantagem, ainda é possível encontrar metodologias para a recuperação e reutilização desses catalisadores, como Sun *et al.* (2024) [57] ilustrou no seu estudo de diversos líquidos iônicos com cátions imidazólicos e diferentes ânions para avaliar as variáveis taxa de dessorção de CO₂, quantidade de CO₂ liberada e capacidade térmica.

Nesse estudo, o [BMIm]PF₆ se destacou positivamente nessas variáveis e, além disso, a recuperação desse catalisador permitiu 5 ciclos de reutilização, sem perder nenhum dos parâmetros citados, mostrando-se assim o potencial desta tecnologia de dessorção para captura de CO₂ com menor carga térmica [57].

A crescente utilização de catalisadores heterogêneos tem despertado interesse devido ao seu alto desempenho catalítico, como evidenciado por

Priya *et al.* (2023) [58]. Em seu estudo, um catalisador de cobre(II) funcionalizado com líquidos iônicos de cátion imidazólio mostrou-se altamente ativo, eficaz, reutilizável e ecologicamente correto na reação de Suzuki-Miyaura a 40°C. Destacou-se pela sua simplicidade operacional, capacidade de lidar com uma ampla gama de substratos, altos rendimentos e taxa de reação, além de exigir uma carga de catalisador mínima, cerca de 0,001 mol%, e apresentar reciclabilidade de até 8 ciclos. Este catalisador também demonstrou respeito ao meio ambiente, oferecendo novas perspectivas sobre os mecanismos catalíticos das reações de acoplamento C(sp²)-C(sp²) catalisadas por [Gmim]Cl-Cu(II).

Apesar das vantagens notáveis para sistemas heterogêneos, como a facilitação da separação do catalisador da mistura reacional e a viabilidade de reciclagem, é importante reconhecer que o uso de líquidos iônicos nesse contexto também apresenta desafios [59].

Certamente, as desvantagens associadas ao uso de LIs são variadas e merecem consideração. A possibilidade de lixiviação do catalisador do LI, devido à polaridade de alguns reagentes [60], destaca-se como uma preocupação, assim como a absorção de umidade e contaminantes pelo LI [61], podendo desativar o catalisador.

A alta viscosidade dos LIs [62] também é um ponto crítico, podendo limitar o rendimento máximo do produto, enquanto a necessidade de uma quantidade relativamente grande de LI levanta preocupações econômicas devido ao custo desses compostos [63].

Além disso, a baixa pressão de vapor dificulta a separação do LI da mistura pós-reação [64]. Esses desafios evidenciam a necessidade contínua de pesquisa e inovação para superar as limitações e maximizar os benefícios do uso de líquidos iônicos em processos catalíticos.

Outras considerações relacionadas à toxicidade de certos líquidos iônicos, bem como o custo envolvido na síntese desses materiais, e a seleção adequada do LI em relação à reação específica, pode ser crucial, dado que diferentes compostos podem afetar a atividade catalítica de maneiras diversas [65].

A toxicidade dos LIs deve ser levada em consideração, pois, apesar de serem apresentados como “eco-friendly”, a depender do LI utilizado, pode levar a problemas de saúde, como ficou evidente no estudo conduzido por Abdelghany *et al.* (2023) [66]. Neste trabalho foi comprovado que a utilização de líquidos iônicos de metil-imidazólio (MILs) é potencialmente tóxica para doenças cardíacas.

Neste estudo, cinco sais de cloreto de MIL foram empregados, demonstrando que o aumento do comprimento da cadeia alquílica está diretamente relacionado ao aumento dos efeitos na taxa de batimento de cardiomiócitos neonatais de ratos, na amplitude de batimento e na sobrevivência celular. Além disso, uma pesquisa sobre a água potável, confirmou a cardiotoxicidade com base em análises histopatológicas, sugerindo que os MILs podem representar um risco potencial para os seres humanos.

A seleção adequada do LI foi evidente no estudo do efeito da acidez de Brønsted e do teor de heteropoliácido nas propriedades catalíticas de amostras para a oxidação de substratos de teste com peróxido de hidrogênio [67]. Os compostos de enxofre e nitrogênio foram oxidados utilizando betaína e ácido sulfúrico ou fosfomolibdico com diferentes teores da fase ativa na superfície do suporte de SiO₂.

Um evidente aumento na quantidade de heteropoliácido induz uma variação não linear da acidez, sendo a maior concentração de sítios ácidos de Brønsted observada para um catalisador com teor médio de heteropoliácido [67].

Apesar dessas considerações, os líquidos iônicos continuam a representar uma área promissora na pesquisa catalítica, impulsionando a busca por soluções que maximizem seus benefícios e minimizem suas limitações [68].

A busca por sistemas catalíticos heterogeneizados está em ascensão, visando combinar as vantagens da catálise homogênea, como a alta atividade, com os benefícios da catálise heterogênea, que proporciona facilidade de isolamento e uso de reatores de leito fixo [69].

Por meio dessa abordagem, que visa otimizar os benefícios dos líquidos iônicos na catálise, ao mesmo tempo em que enfrenta e supera as limitações

associadas ao seu uso, essa evolução pretende não apenas aprimorar a eficiência do processo catalítico, mas, também, torná-lo mais econômico, representando um passo significativo em direção a práticas mais sustentáveis e acessíveis [70].

2.3. LÍQUIDOS IÔNICOS DE FASE SUPORTADO

Entre as inúmeras possibilidades para superar as desvantagens mencionadas sobre os LIs, destaca-se a utilização dos líquidos iônicos de fase suportada (SILPs). Em reações de catálise, a eficiência do SILP na fase gasosa é muito superior se comparada a fase líquida, diminuindo assim, a possibilidade de lixiviação do catalisador [71].

Essa abordagem oferece uma solução promissora ao imobilizar os líquidos iônicos em suportes sólidos, proporcionando benefícios como a prevenção da lixiviação do catalisador, maior estabilidade do sistema e facilidade de recuperação do LI após a reação [72]. A representação da estrutura de um LI é apresentada na Figura 2.8 a seguir.

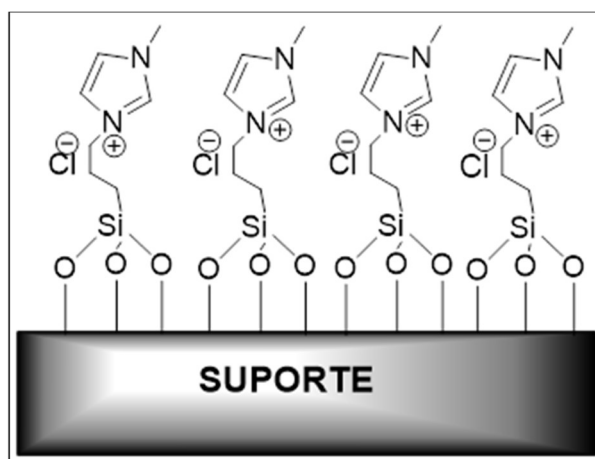


Figura 2.8. Representação de um LI de fase suportado (SILP).

Os SILPs são materiais que compreendem três componentes, tendo um suporte poroso como base. Este suporte é normalmente composto de sílica, alumina ou carbono ativo, proporcionando uma superfície porosa para modificações posteriores [73][74].

A utilização do Al_2O_3 como suporte metálico para a produção dos SILP's, como demonstrou Foppa *et al.* (2015) [75], por meio da adequada distribuição

das nanopartículas de Ru sobre suportes de Al_2O_3 modificados com LIs de imidazólio covalentemente ancorados, contendo diferentes ânions e comprimentos de cadeia alquílica lateral nos cátions, é possível ajustar as propriedades do suporte, tornando-o mais hidrofílico ou hidrofóbico. Essa modificação influencia diretamente o comportamento catalítico do sistema.

A versatilidade do Al_2O_3 como suporte, ficou evidente na sua utilização para hidrogenólise seletiva aprimorada de ligações C–O em éter derivado de lignina por meio da ativação de MnO abundante em terra suportado por Al_2O_3 com Ru incorporado para aumentar a hidrogenólise seletiva de ligações C–O aromáticas tanto em um composto modelo quanto em lignina real [76].

A escolha do óxido de alumínio em reações catalíticas não é arbitrária. A estabilidade térmica do Al_2O_3 em comparação ao SiO_2 na forma de quartzo ou amorfa é um fator significativo a ser considerado. Por exemplo, a utilização de LIs de metil-imidazólio revelou uma maior estabilidade térmica para o Al_2O_3 a uma temperatura de 200 °C. Em contrapartida, observou-se um efeito mais pronunciado na decomposição do LI suportado no SiO_2 [77].

Outro fator determinante para a alta estabilidade térmica do Al_2O_3 como suporte para LI, está nas interações interiônicas do LI, quando essas interações são menores, ou seja, quando o ânion não exibe um tamanho grande, a sua estabilidade é predominante [78].

A eficácia catalítica positiva do suporte de óxido de alumínio é atribuída à sua interação favorável com a fase ativa, conforme documentado por Osman *et al.* (2018) [79]. A utilização do suporte de Al_2O_3 tem sido associada não apenas à melhoria da interação entre as espécies metálicas ativas presentes na composição do catalisador, mas, também, a um efeito sinérgico que potencializa a atividade catalítica.

Todavia, a utilização do Al_2O_3 mesoporoso apresenta uma interação mais intensificada quando alienada ao centro metálico, melhorando a sua dispersão pela superfície do suporte e a sua adsorção de CO_2 e reduzindo a sua sinterização, pois a utilização desses catalisadores em suportes metálicos tornara-se muito mais eficientes na ativação direta para a decomposição do metano na superfície desses materiais [80].

Definido o suporte do catalisador, a segunda etapa foi adicionar uma fina camada de um LI, aplicada sobre a superfície de suporte, formando o segundo componente. Por fim, o terceiro componente envolveu a incorporação do catalisador, que pode assumir a forma de nanopartículas ou complexos metálicos [81]. A integração eficiente dos líquidos iônicos em suportes sólidos destaca os SILPs como uma estratégia versátil e promissora na otimização de processos catalíticos.

A utilização de materiais SILPs como catalisadores revela-se vantajosa não apenas devido à sua preparação econômica, mas, também, pela presença de nanocamadas em sua estrutura, situadas na superfície porosa do suporte. Não apenas reduzindo as limitações de transferência de massa em meios de alta viscosidade, como LIs, mas também contribui para uma eficiência notável no desempenho catalítico. Essa combinação única de economia e eficácia destaca os materiais SILP [82].

Foi comprovado que, nos materiais SILP, os íons haletos desempenham o papel de espécies cataliticamente ativas, exercendo bifuncionalidade[83]. Esse aspecto tornou-se bem influente em reações para fixação de CO₂ em epóxidos na formação de carbonatos cíclicos ao agir como solvente e catalisador na abertura do dióxido de carbono/epóxido [84].

2.4. INFLUÊNCIA DO CÁTION E ÂNION NA ATIVIDADE CATALÍTICA

Atualmente, são empregadas diversas metodologias básicas para a produção dos LIs, incluindo reações de metátese [85], neutralização ácido-base [86] e combinação direta [87].

No contexto da variedade de escolhas de cátions para a produção de LIs, destaca-se o cátion imidazol como o mais amplamente utilizado. Essas técnicas, aliadas à versatilidade na seleção de cátions, destacam-se como fundamentais na criação e customização desses líquidos iônicos [88].

Os LIs à base de imidazol são uma categoria específica que se destaca por seu baixo ponto de fusão, alta estabilidade química e excelente desempenho de ionização. Essa classe de sais ou líquidos apresenta a notável

capacidade de dissolver-se tanto em água quanto em solventes orgânicos, conferindo-lhes uma versatilidade única [89].

A utilização dos LIs é, sem dúvida, uma abordagem excelente para superar a baixa reatividade do dióxido de carbono, especialmente nas reações de cicloadição voltadas à produção de carbonatos cíclicos. No entanto, ainda é fundamental avaliar o impacto do ânion presente, considerando sua influência na reatividade [90].

A influência do ânion é um fator determinante para reações de cicloadição do CO₂ em epóxidos em catalisador imobilizado, como demonstrado por Jadhav *et al.*(2016) [91]. No estudo realizado por eles, foi avaliado o efeito de vários ânions, incluindo os haletos Cl⁻ e Br⁻, para verificar sua coordenação com o cátion. Os resultados obtidos indicaram que quanto menos coordenados forem os ânions, maior será seu rendimento.

Os ânions NTf₂⁻, por exemplo, demonstraram ser os menos coordenados com cátions imidazólio e desempenharam um papel vital na abertura do anel do epóxido, aumentando a taxa de reação e favorecendo um rendimento mais significativo. Assim, por meio da afinidade de um íon por um cátion ou sua interação com solvente(ionofilicidade), é possível prever o comportamento do ânion em relação a abertura do anel epóxido, assim em ânions com baixa afinidade e apresentarem maior nucleofilicidade, serão mais efetivos para a abertura do anel epóxido.

As perspectivas apresentadas, ainda corroboram com o estudo de Yu *et al.* (2010) [92], onde se avaliou a reação de cicloadição do CO₂ no epóxido butil glicidil éter(BGE), utilizando um LI imobilizado com imidazol, com a intenção de analisar o efeito da nucleofilicidade dos ânions Cl⁻, Br⁻, BrF₄⁻. Averiguou-se que, à medida que a nucleofilicidade aumenta, ou seja, Br⁻> Cl⁻> BrF₄⁻, ocorre um aumento da conversão do carbonato de BGE.

Assim, como demonstrado por Ghazali-Esfahani *et al.* (2013) [93], a utilização do cloreto como ânion de um catalisador de LI com cátion imidazol, apresentou boa atividade catalítica nas reações de cicloadição em epóxidos, como, por exemplo, ocorreu na formação do carbonato cíclico da epiclorigrina, quando comparado a outros ânions, como BrF₄⁻ e PF₆⁻, que apresentaram baixam atividade para formação do carbonato cíclico de

Para a otimização do desempenho para catalisar a cicloadição de CO₂ e epóxido, é bem conhecido que a bifuncionalidade ácido-base de Lewis é a chave para o catalisador, em especial para o mecanismo de reação [94].

A utilização do zinco melhora o desempenho catalítico ao aumentar o efeito sinérgico entre o cátion e o ânion, como observado na produção de carbonato de estireno. O zinco permite uma abordagem bifuncional, em que tanto o átomo de oxigênio quanto o átomo de carbono menos estericamente impedido do epóxido são atacados simultaneamente pelos átomos de zinco e de haleto, resultando na formação do produto de abertura do anel [95].

Como observado, as atividades catalíticas de haletos de imidazólio e zinco foram avaliados para as reações de acoplamento de epóxidos e CO₂ e os efeitos de íons haleto, de cátions imidazólio, temperatura e pressão, aos quais a atividade catalítica foi encontrada para aumentar com o aumento da nucleofilicidade do íon haleto [96].

Catalisadores com LIs à base de zinco foram desenvolvidos para acoplar dióxido de carbono e epóxidos, formando carbonatos cíclicos sob condições suaves e sem solventes orgânicos ou co-catalisadores adicionais [97]. Como exibiu Liu *et al.* (2015) [97], esses catalisadores alcançaram altos rendimentos e seletividades para os carbonatos cíclicos, com valores de taxa de conversão de até 794 h⁻¹. O catalisador [(CH₂CH₂OH)Bim]ZnBr₃ se destacou nesse estudo como o melhor catalisador.

A utilização do Zn associado a outros nucleófilos pode melhorar ainda mais a atuação do metal para favorecer o ataque e abertura de anéis epóxidos, em especial para catalisadores heterogêneos, como abordado por Tomazett *et al.* (2023) [98]. Nesse estudo, mostrou a utilização do triclorozincato melhorou o desempenho catalítico na formação de carbonatos cíclicos, tanto para epóxidos alifáticos quanto aromáticos, obtiveram conversões acima de 80% e rendimentos de 99%.

Para além da utilização do zinco e do imidazol, a piridina é outro cátion que pode ser utilizado para melhorar o desempenho das reações de cicloadição do CO₂ em epóxidos.

Para esse fim, foi analisado por Jin *et al.* (2023) [99] a influência do impedimento estérico no átomo de nitrogênio do anel em catalisadores à base

de piridina no mecanismo de reação e no desempenho catalítico. Constatou-se que o impedimento estérico nesse átomo tem um impacto significativo no mecanismo de reação e no desempenho do catalisador.

Nesse estudo, os catalisadores com acesso irrestrito ao átomo de nitrogênio do anel, como piridina, 4-vinilpiridina, 3-vinilpiridina e poli(4-vinilpiridina), são completamente transformados durante a reação de cicloadição por quaternização do reagente epóxido, produzindo adutos zwitteriônicos de piridínio-epóxido e sais de amônio que precipitam da solução.

Em contraste, catalisadores com acesso dificultado ao átomo de nitrogênio do anel resistem à quaternização do reagente epóxido devido ao alto grau de impedimento estérico.

Os LIs à base de piridínio com bifuncionalidade são utilizados como catalisadores isentos de metal, estáveis para a síntese de carbonato a partir de epóxido e CO₂. Estes catalisadores, projetados com piridina funcionalizados com ácido duplo, CO₂ e epóxido, permitem uma reação suave, sem solvente, à baixa pressão, com excelente taxa de conversão (acima de 99%) e seletividade.

A escolha do contra-íon, que pode influenciar o desempenho catalítico, observa-se que um ânion com poder nucleofílico mais forte é mais eficaz. O íon bromo, por exemplo, demonstrou ter uma energia de ativação menor na etapa de abertura do anel em comparação com o íon cloreto, resultando em uma maior taxa de conversão do epóxido em carbonato [100].

O cátion piridina ainda associado ao Zn aplicado à transformação de CO₂ e epóxidos em carbonatos cíclicos, e suas atividades catalíticas foram estudadas e discutidas por Zhang *et al.* (2023) [101]. Os resultados mostraram que o catalisador Py-Zn@IPOPI, sob condições livres de co-catalisador e solvente, demonstrou um notável desempenho, oferecendo um rendimento de carbonato de propileno de 96% e uma seletividade de 99% a 120 °C e uma pressão de CO₂ de 2,0 MPa durante 6 h.

Além disso, a frequência de rotatividade (TOF) foi significativamente elevada, atingindo 230 h⁻¹. Esses resultados destacam a eficácia e promessa de utilização da piridina no processo catalítico para a síntese de carbonato de propileno, indicando sua viabilidade e potencial aplicação.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Realizar a síntese e caracterização de líquidos iônicos de fase suportados (SILPs) de Al_2O_3 como catalisadores para a reação de cicloadição do CO_2 em epóxidos, visando à formação de carbonatos cíclicos, através do estudo catalítico para determinação das condições reacionais mais suaves.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para este trabalho têm-se os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar líquidos iônicos de fase suportados (SILPs) alternando o cátion e o ânion.
- Caracterizar os SILPs obtidos por meio de análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, Termogravimétrica, Método BET, Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho.
- Aplicar todos os SILPs obtidos como catalisadores para a síntese de carbonatos cíclicos a partir de CO_2 e epóxidos.
- Otimizar as condições reacionais do sistema catalítico em condições mais suaves de temperatura e pressão.

4. METODOLOGIA

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS LIQUIDOS IÔNICOS DE FASE SUPORTADOS

4.1.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TG/DTA)

As análises térmicas foram realizadas pelo Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) no equipamento Netzsch STA 449 F3 Nevio em um cadinho de Alumina 85 μ L, no intervalo de temperatura de 30 a 700 °C com taxa de aquecimento: 10 K/min em fluxo de gás de Nitrogênio de 60 mL/min.

4.1.2 ANÁLISES DE ÁREA DE SUPERFÍCIE POR ISOTERMAS BRUNAUER, EMMETT E TALLER (BET)

A análise de área de superfície por isotermas Braunauer, Emmett e Taller foi realizada pela Central Analítica do Instituto de Química da UFG, no equipamento ASAP 2020 da Micromeristic em cadinho de platina e gás nitrogênio.

4.1.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram coletados em pastilha de KBr na região de 4000-450 cm^{-1} , varredura de 8 scans e 4 cm^{-1} de resolução com um espectrofotômetro PerkinElmer Spectrum 400 FT-IR/FT-FIR localizado na Central de Análises Multiusuário (CAM) do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. Para preparação da amostra, utilizou-se uma mistura da amostra sólida macerada bem fina com brometo de potássio em pó e comprimiu-se a mistura sob alta pressão. O brometo de potássio compactado sob alta pressão, incluirá o composto em uma matriz, obtendo como resultado uma pastilha de KBr, que pode ser inserida em um suporte do espectrômetro, podendo-se, então, realizar a leitura da amostra.

4.1.4 MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA (MEV)

A análise da microscopia eletrônica de varredura foi realizada pelo Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI), utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) Jeol JSM7100F com tensão de aceleração de elétrons de 10 kV nos modos de detecção de elétrons retroespalhados (BED) e elétrons secundários (SED). Além da técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) com um detector de raios-x Oxford Instruments XMax-n 80 acoplado ao microscópio. Obtendo-se o mapa de distribuição dos elementos químicos dos líquidos iônicos, por tais técnicas.

4.1.5 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Os experimentos de RMN foram realizados em um espectrômetro Bruker Avance III com frequência de 400 MHz para núcleos de ^{13}C e ^{29}Si , localizado no Laboratório de RMN do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. Os SILP's de cloreto de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio, ((trimetoxissilil)propil)-piridínio e trinclorozincato de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio foram caracterizados por meio do RMN sólido de MAS de ^{13}C e ^{29}Si . A medida foi realizada a temperatura ambiente e os deslocamentos químicos estão expressos em partes por milhão (ppm) calibrados com relação ao padrão interno tetrametilsilano (0,0 ppm). Não foram realizadas análises de RMN de ^1H devido ao fato de a superfície do suporte estar recoberta por hidrogênios, impossibilitando a distinção entre os hidrogênios do LI e do suporte.

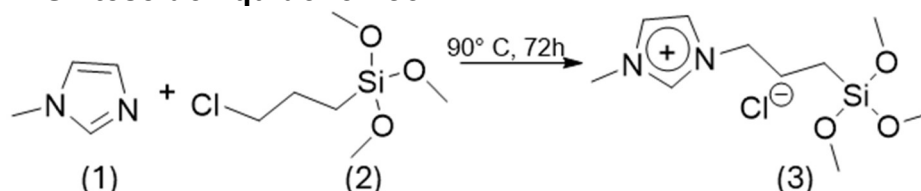
4.2. SÍNTESE DO LÍQUIDOS IÔNICOS DE FASE SUPORTADOS

4.2.1 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS DE FASE SUPORTADO DO CLORETO DE 1-METIL-3-(3-(TRIMETOXISSILIL)PROPIL)-IMIDAZÓLIO

A síntese do LI obteve-se pela mistura de 3-cloropropiltrióxissilano (50 mmol)(2) e 1-metilimidazol (50 mmol)(1) foi colocada sob agitação a 90°C durante 72 h utilizando método reportado [75]. A mistura reacional foi arrefecida

até a temperatura ambiente e os materiais de partida que não reagiram foram removidos por extração com éter dietílico. O éter residual foi evaporado sob pressão reduzida para obtenção do produto. O Cloreto de 1-Metil-3-(trimetoxissililpropil)-imidazólio(3) foi submetido em CH₃CN e adicionado ao óxido de alumínio calcinado(4). Na etapa de imobilização, o óxido de alumínio calcinado, para retirar umidade adsorvida, foi refluxado a 90 °C e agitada vigorosamente por 72 h com uma solução de CH₃CN para sofrer uma reação de hidrólise seguida por uma reação de condensação dando origem ao catalisador imobilizado. A alumina imobilizada com LI foi lavada, centrifugada e seca para produzir o suporte(5). O esquema de reação é apresentado a seguir.

Etapa 1- Síntese do líquido iônico



Etapa 2- Imobilização do líquido iônico no óxido de alumínio

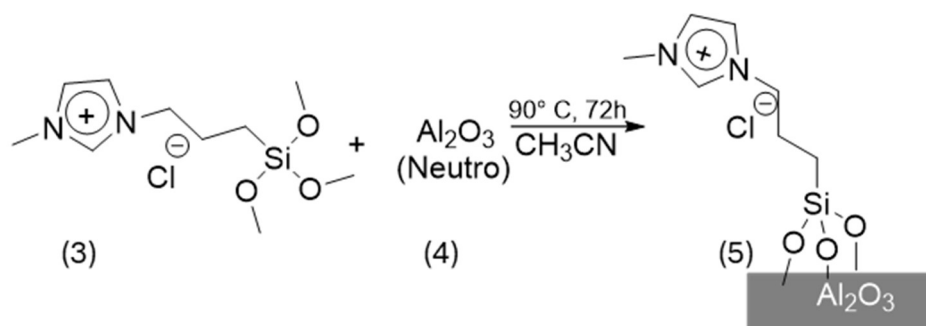


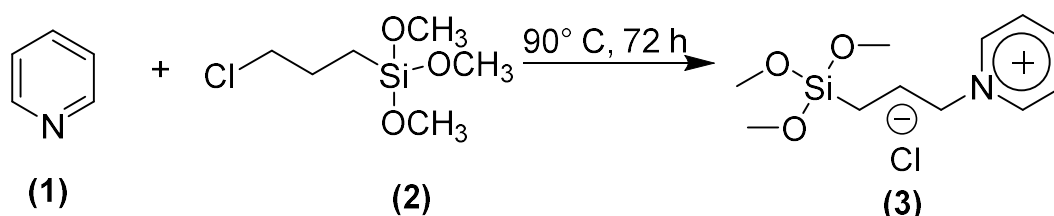
Figura 4.1. LI de cloreto de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio suportado em Al₂O₃.

4.2.2 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS DE FASE SUPORTADO DO CLORETO DE ((TRIMETOXISSILILPROPIL)-PIRIDÍNIO

A síntese do LI obteve-se pela mistura de 3-cloropropiltrióxissilano (50 mmol) (2) e piridina (50 mmol)(1) foi colocada sob agitação a 90 °C durante 72 h utilizando método reportado [75]. A mistura reacional foi arrefecida até a temperatura ambiente e os materiais de partida que não reagiram foram removidos por extração com éter dietílico.

O éter residual foi evaporado sob pressão reduzida para obtenção do produto. O cloreto de ((trimetoxissililpropil)-piridínio(3) foi colocado em CH₃CN seco e adicionado ao óxido de alumínio calcinado(4). Na etapa de imobilização, o óxido de alumínio calcinado, para retirar umidade adsorvida, foi refluxado a 90 °C e agitada vigorosamente por 72 h com uma solução de CH₃CN para sofrer uma reação de condensação dando origem ao suporte. A alumina funcionalizada com LI foi lavada, centrifugada e seca para produzir o suporte(5). O esquema de reação é apresentado a seguir.

Etapa 1- Síntese do líquido iônico



Etapa 2- Imobilização do líquido iônico no óxido de alumínio

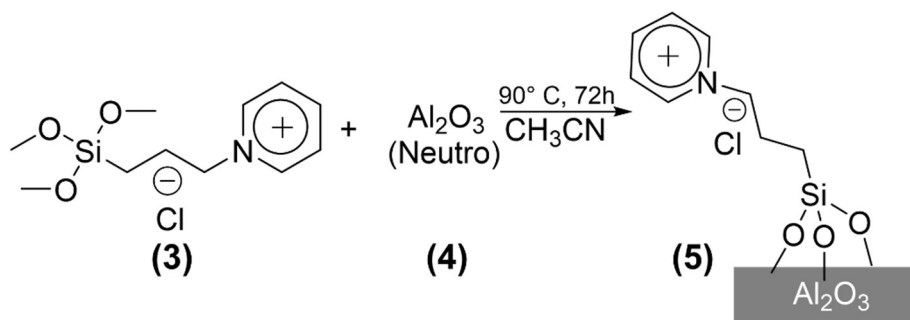


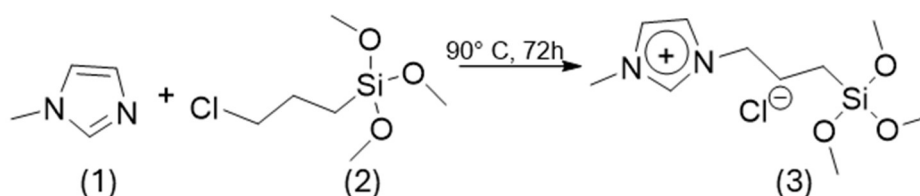
Figura 4.2. LI de cloreto de ((trimetoxissililpropil)-piridínio suportado em Al₂O₃.

4.2.3 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS DE FASE SUPORTADO DE TRICLOROZINCATO DE 1-METIL-3-(3-(TRIMETOXISSILIL)PROPIL)IMIDAZÓLIO

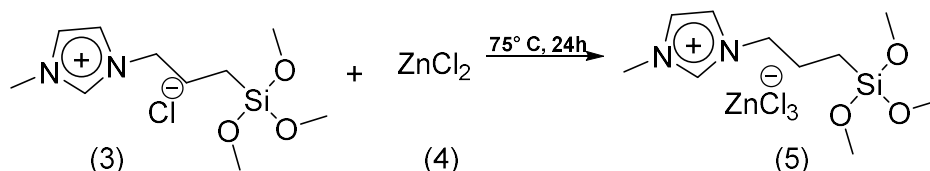
A síntese do LI obteve-se pela mistura de 3-cloro-propiltrióxissilano (50 mmol)(2) e 1-metil imidazol (50 mmol)(1) foi colocada sob agitação a 90 °C durante 72 h, utilizando método reportado [75]. A mistura reacional foi arrefecida até a temperatura ambiente e os materiais de partida que não reagiram foram removidos por extração com éter dietílico. O éter residual foi evaporado sob pressão reduzida para dar o produto. Com o produto obtido,

utilizou-se uma mistura de cloreto de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio (10 mmol) (3) e cloreto de zinco (10 mmol) (4), sendo submetida sob agitação por 24 h a 75 °C. O triclorozincato de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio(5) foi colocado em CH₃CN e adicionado ao óxido de alumínio calcinado(6). Na etapa de imobilização, o óxido de alumínio calcinado, para retirar umidade adsorvida, foi refluxado a 120 °C e agitada vigorosamente por 72 h com uma solução de CH₃CN para sofrer uma reação de condensação dando origem ao suporte. A alumina imobilizada com LI foi lavada, centrifugada e seca para produzir o suporte(7). O esquema de reação é apresentado abaixo.

Etapa 1 - Síntese do líquido iônico



Etapa 2 – Formação do íon triclorozincato



Etapa 3 - Imobilização do líquido iônico no óxido de alumínio

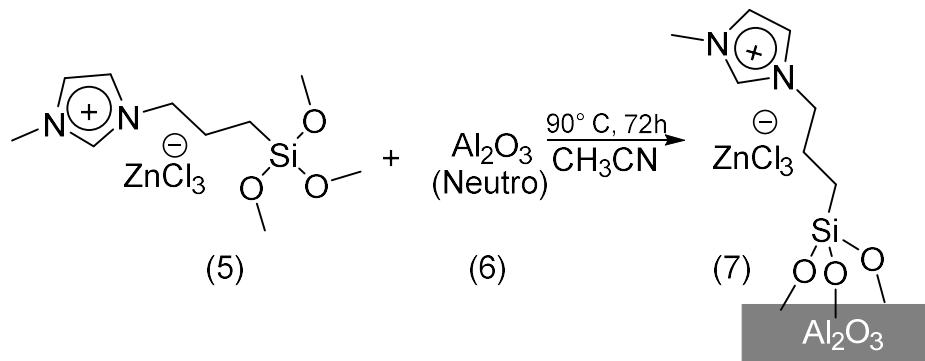


Figura 4.3. LI de triclorozincato de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio suportado em Al₂O₃.

4.3. ESTUDO CATALÍTICO

4.3.1. REAÇÕES DE CICLOADIÇÃO DE CO₂ PARA FORMAÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS

As reações catalíticas a baixa pressão foram conduzidas em um reator Fisher-Porter caseiro de aço inoxidável revestido de vidro (24 mL). Em um procedimento geral, o reator foi carregado com o catalisador, epóxido e purgado com CO₂ para remover o ar. Em seguida, o reator foi pressurizado com CO₂. A reação foi realizada a uma temperatura determinada, em banho de óleo de silicone. Após 24 h, o reator foi resfriado, e a pressão foi liberada lentamente. Uma alíquota foi retirada, solubilizada em CDCl₃ e encaminhada para análise de ¹H RMN, determinando-se a conversão e a seletividade dos produtos.

As reações catalíticas a uma pressão de 10 bar foram realizadas em um reator Parr (modelo 4560 com controlador modelo 4848), equipado com um recipiente de aço inoxidável de 300 mL. Tipicamente, o recipiente foi carregado com o catalisador (100 mg) e o epóxido desejado (50 mmol). O sistema foi purgado com CO₂ para remover o ar, o reator foi pressurizado a 10 bar, e a reação foi realizada na temperatura desejada por 24 h. O sistema é apresentado na Figura 4.4 a seguir.



Figura 4.4. Reator Parr para reações à 10 bar.

O reator foi resfriado em água gelada e a pressão foi liberada lentamente. Uma alíquota foi retirada e solubilizada em CDCl₃ e encaminhada

para análise de ^1H RMN, determinando-se a conversão e a seletividade dos produtos.

4.3.1.1. CÁLCULO PARA DETERMINAÇÃO DA CONVERSÃO E SELETIVIDADE PARA FORMAÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS E DIOL.

A reação de cicloadição do CO_2 e epóxidos para formação de carbonatos cíclicos, apresentam como únicos produtos possíveis, o carbonato cíclico e a formação do diol. Inicialmente, por meio dados acumulados no software, determinou-se a conversão e seletividade, através das respectivas equações:

Determinação da conversão:

$$C = \frac{(I_{cc} + I_d)}{(I_{cc} + I_{ep} + I_d)} \times 100$$

Determinação da seletividade do carbonato cíclico:

$$S_{cc} = \frac{(I_{cc})}{(I_{cc} + I_d)} \times 100$$

Onde:

C = Conversão,

I_{cc} = Integral de formação do carbonato cíclico,

I_{ep} = Integral do epóxido,

I_d = Integral de formação do diol,

S_{cc} = Seletividade da formação de carbonato cíclico.

4.3.2 RECICLABILIDADE DO CATALISADOR

O catalisador selecionado, juntamente com o epóxido que demonstrou o melhor desempenho no estudo catalítico, foi submetido a quatro ciclos de reutilização. Primeiramente, o catalisador foi transferido para um tubo de ensaio e lavado com 3 a 4 mL de diclorometano para permitir a centrifugação, procedimento que foi repetido duas vezes. A última lavagem foi realizada com 3 a 4 mL de acetona, seguida de secagem. Após o processo completo de secagem, o catalisador estava pronto para um novo ciclo de reuso.

Para evitar a perda de massa do catalisador, o tubo do reator foi lavado duas vezes com diclorometano para remover qualquer resíduo de epóxido ou carbonato remanescente. Na terceira lavagem, utilizou-se acetona.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS DE FASE SUPORTADOS

5.1.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

O SILP de cloreto de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio foi caracterizado por meio do RMN sólido de MAS ^{13}C e MAS ^{29}Si . O espectro de RMN sólido de MAS de ^{13}C do SILP de cloreto de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio, revelou a presença de três picos de ressonância em $\delta = 43,70$, $130,08$, $143,76$ ppm, cujos deslocamentos foram atribuídos aos átomos de carbono do metil-imidazólio.

Além disso, o sinal em $\delta = 17,57$ ppm é atribuído ao carbono ligado ao átomo de silício. Contudo, nenhum sinal foi encontrado na faixa correspondente para os grupos metoxi da função silano, confirmando assim que o trimetoxissilano do LI do cloreto de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio reagiu com grupos hidroxila de Al_2O_3 . Na Figura 5.1 é apresentado o espectro de RMN do SILP-Cl.

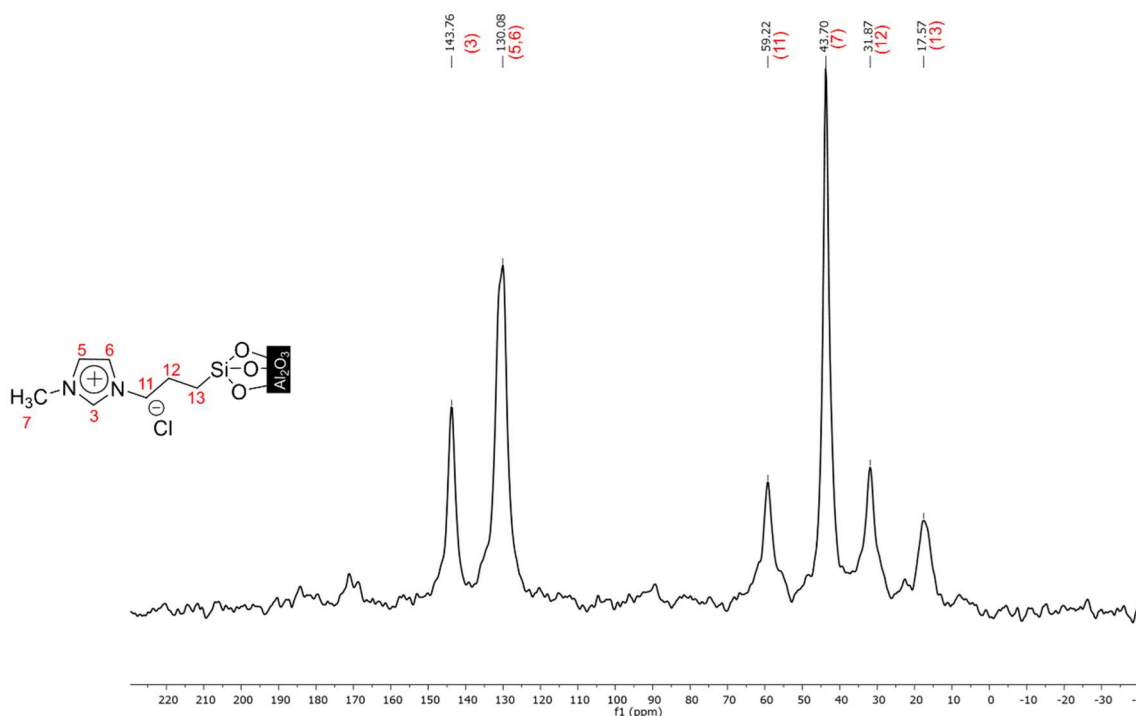


Figura 5.1. Espectro de ^{13}C de RMN sólido do catalisador SILP-Cl.

O espectro de RMN de ^{29}Si do SILP-Cl exibiu dois picos em $\delta = -68,04$ e $-58,31$ ppm que correspondem aos átomos de Si de diferentes ambientes no cloreto de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio, por meio da formação de uma banda covalente ligado a superfície do óxido de alumínio, pela presença dos grupos do tipo- T^n , corroborando com os resultados obtidos na literatura [102].

A presença de sinais de grupos do tipo T^n refere-se às ligações do átomo de silício com os oxigênios de Al_2O_3 , ou seja, a formação das ligações (Si-O-Al). A presença de sinais de grupos T^n , confirmam a funcionalização bem-sucedida de grupos silanol de superfície por meio dos produtos de ligações químicas, não por adsorção na superfície [103]. Na Figura 5.2 é apresentado o espectro de RMN de ^{29}Si do SILP-Cl.

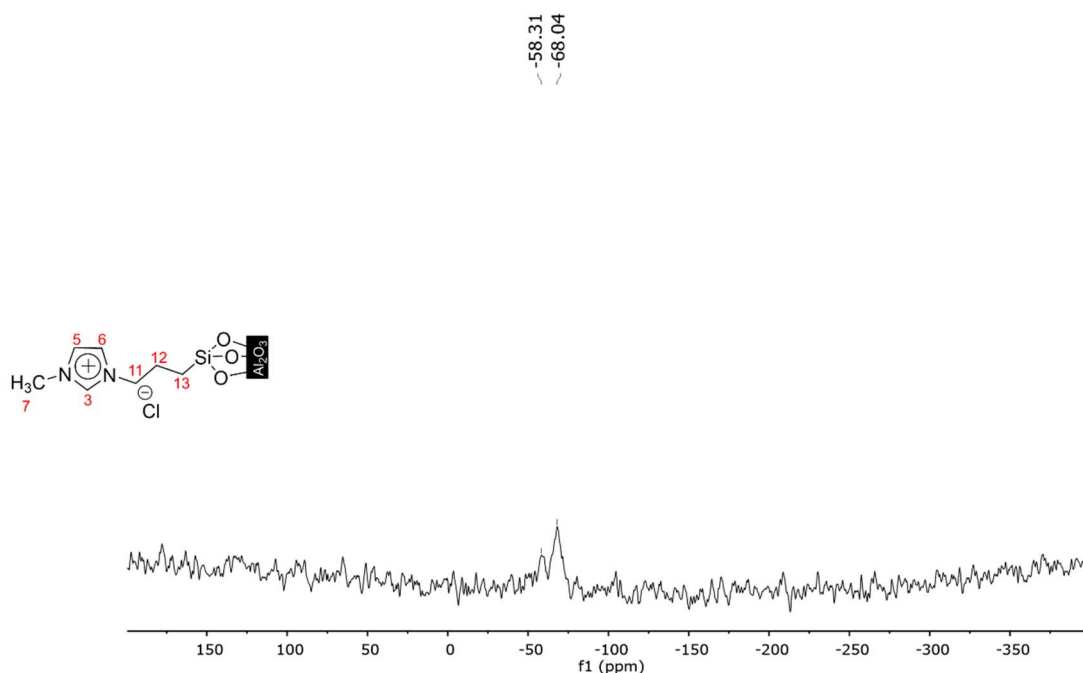


Figura 5.2. Espectro de ^{29}Si de RMN sólido do catalisador SILP-Cl.

O SILP de cloreto de ((trimetoxissilil)propil)-piridínio foi igualmente caracterizado por meio do RMN sólido de ^{13}C e ^{29}Si . O espectro de RMN sólido de ^{13}C do SILP de cloreto de 3-(trimetoxissilil)propil)-piridínio, revelou a presença de dois picos de ressonância em $\delta = 135,46$ e $152,12$ ppm, cujos deslocamentos foram atribuídos aos átomos de carbono da piridina. O deslocamento em $\delta = 70,97$ ppm é atribuído ao carbono ligado ao nitrogênio do anel.

Além disso, o sinal em $\delta = 17,49$ ppm é atribuído ao carbono ligado ao átomo de silício. O sinal encontrado em 53,20 ppm é referente ao grupo metoxi da função silano, demonstrando que o trimetoxi-silano do LI do cloreto 3-((trimetoxissilil)propil)-piridínio não reagiu de forma efetiva com os grupos hidroxila de Al_2O_3 . Na Figura 5.3 é apresentado o espectro de RMN do SILP-PyCl.

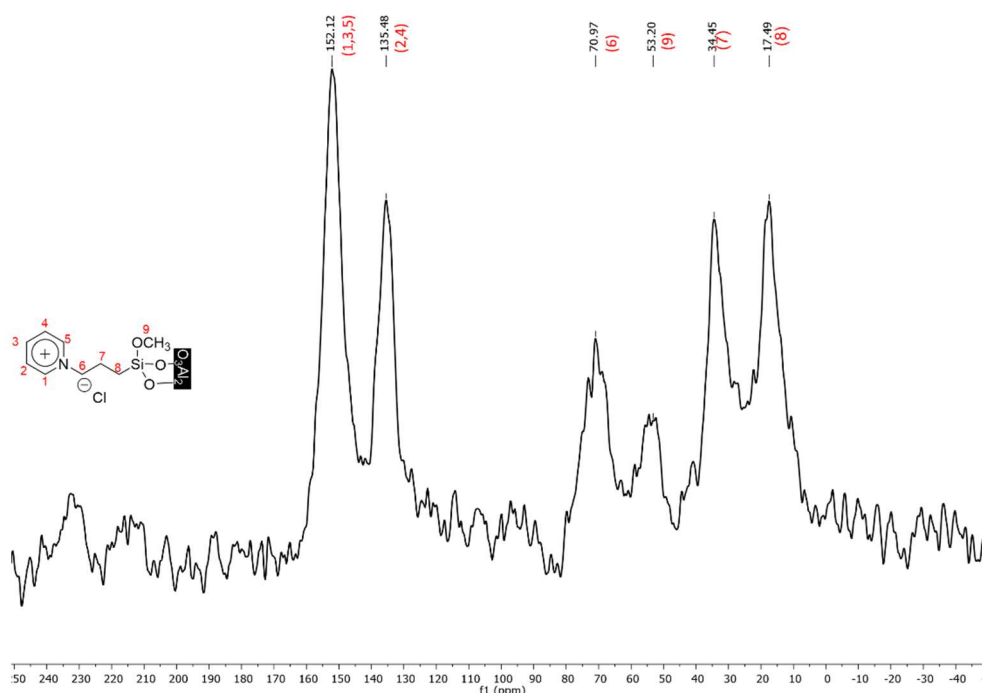


Figura 5.3. Espectro de ^{13}C de RMN sólido do catalisador de SILP-PyCl.

O espectro de RMN de ^{29}Si do SILP-PyCl exibiu dois picos em $\delta = -60,22$ e $-68,15$ ppm que correspondem aos átomos de Si de diferentes ambientes no cloreto de ((trimetoxissilil)propil)-piridínio, por meio da formação de uma banda covalente ligado a superfície do óxido de alumínio, pela presença dos grupos do tipo- T^n , corroborando com os resultados obtidos na literatura [102].

A presença de sinais de grupos do tipo T^n confirmam a funcionalização bem-sucedida de grupos silanol de superfície por meio dos produtos de ligações químicas, não por adsorção na superfície [103]. Na Figura 5.4 é apresentado o espectro de RMN de ^{29}Si do SILP-PyCl.

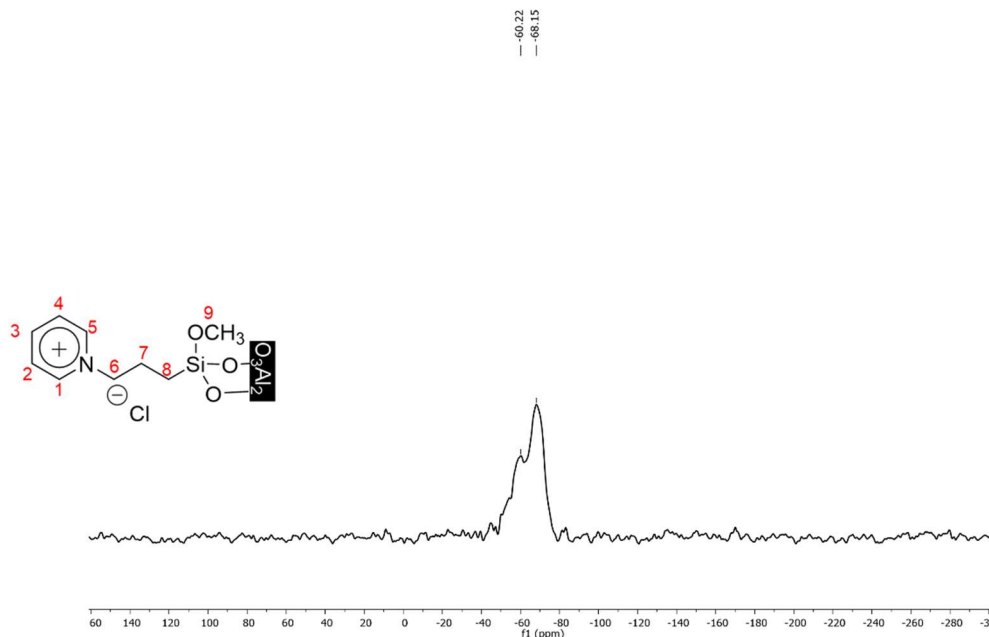


Figura 5.4. Espectro de ^{29}Si do RMN sólido do catalisador SILP-PyCl.

O SILP de triclorozincato de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio da mesma forma, foi caracterizado por meio do RMN sólido de ^{13}C e ^{29}Si . O espectro de RMN sólido de ^{13}C do SILP de triclorozincato de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio, revelou a presença de três picos de ressonância em $\delta = 44,42$, $130,51$ e $143,71$ ppm, cujos deslocamentos foram atribuídos aos átomos de carbono do metil-imidazólio. O deslocamento atribuído ao carbono ligado ao nitrogênio o do imidazólio, foi identificado no sinal em $\delta = 59,96$ ppm.

Além disso, o sinal em $\delta = 18,19$ ppm é atribuído ao carbono ligado ao átomo de silício. Contudo, nenhum sinal foi encontrado para os grupos metoxi da função silano, confirmando assim que o trimetoxi-silano do LI do triclorozincato de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio reagiu com grupos hidroxila de Al_2O_3 . Na Figura 5.5 é apresentado o espectro de RMN do SILP- ZnCl_3^- .

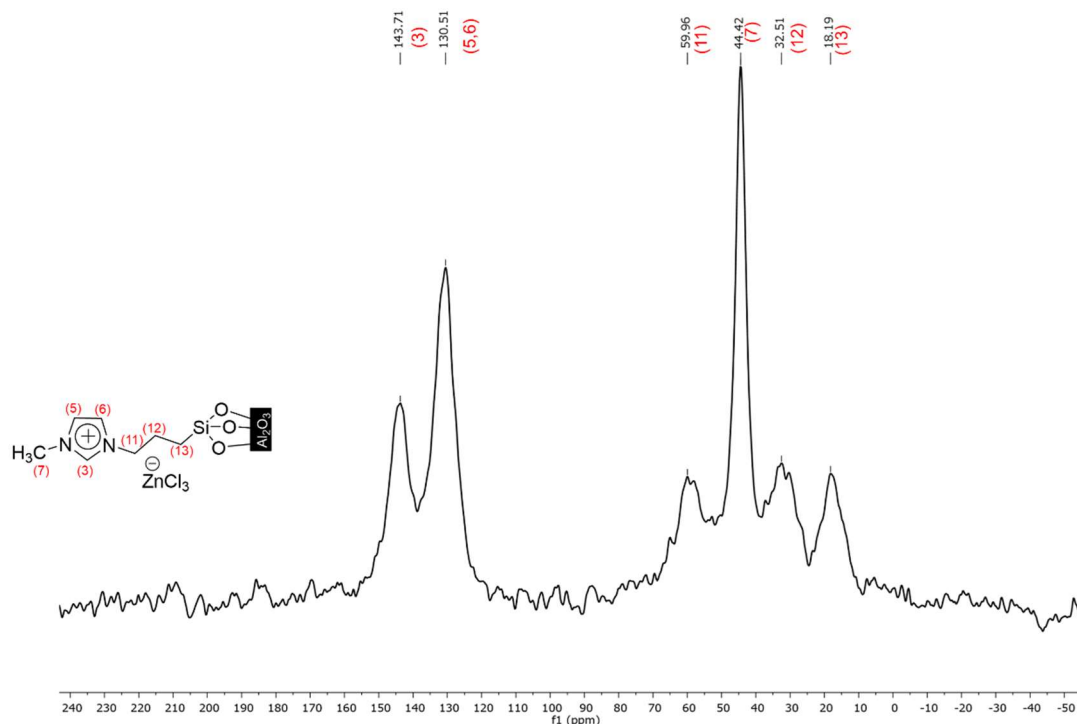


Figura 5.5. Espectro de ^{13}C do RMN sólido do catalisador de SILP- ZnCl_3^- .

O espectro de RMN de ^{29}Si do SILP- ZnCl_3^- exibiu dois picos em $\delta = -58,53$ e $-67,50$ ppm que correspondem aos átomos de Si de diferentes ambientes no triclorozincato de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio, por meio da formação de uma banda covalente ligado a superfície do óxido de alumínio, pela presença dos grupos do tipo- T^n , corroborando com os resultados obtidos na literatura [102].

A presença de sinais de grupos do tipo T^n confirmam a funcionalização bem-sucedida de grupos silanol de superfície por meio dos produtos de ligações químicas, não por adsorção na superfície [103]. Na Figura 5.6 é apresentado o espectro de RMN de ^{29}Si do SILP- ZnCl_3^- .

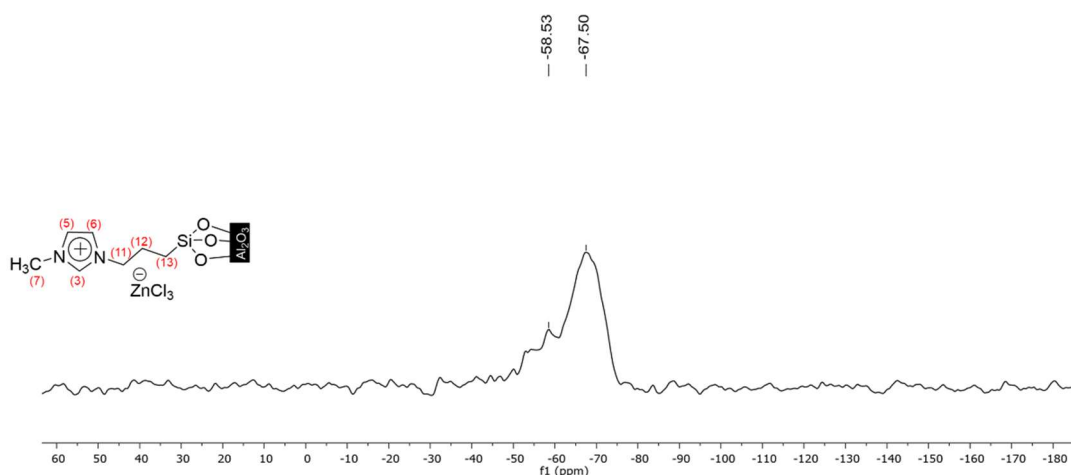


Figura 5.6. Espectro de ^{29}Si do RMN sólido do catalisador de SILP- ZnCl_3^- .

Por meio dos resultados obtidos dos espectros de RMN, a confirmação da síntese dos LI dos catalisadores, foi alcançada, ao identificar os componentes de cada LI.

5.1.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TGA/DTA)

O principal objetivo da realização das análises termogravimétricas foi determinar a estabilidade térmica do LI imobilizado no suporte de óxido de alumínio. Assim, por meio da curva TGA é possível observar a perda de massa pelo aumento da temperatura, enquanto com a curva DTA é possível identificar as regiões onde a perda foi mais acentuada.

O Al_2O_3 é um suporte muito utilizado, apresentando um papel fundamental no controle dos limites de estabilidade térmica dos líquidos iônicos [104].

A primeira informação a ser obtida é que os catalisadores que apresentam em seus LI o mesmo cátion imidazol e ânions diferentes, conforme se incrementa o tamanho do ânion, intensifica-se a probabilidade de interação deste com o cátion ou com o Al_2O_3 , ocasionando a propensão do LI a iniciar sua decomposição a temperaturas mais brandas em comparação aos líquidos iônicos análogos que ostentam ânions de menor dimensão, como observado na literatura [78]. Nas Figuras 5.7, 5.8 e 5.9, para o SILP-Cl, SILP- ZnCl_3^- e SILP-PyCl respectivamente.

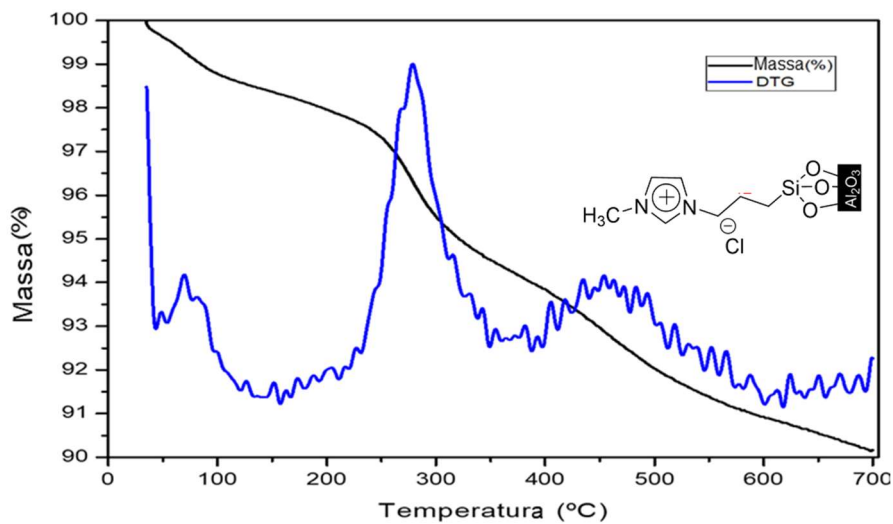


Figura 5.7. Análise TG e DT do catalisador SILP-Cl.

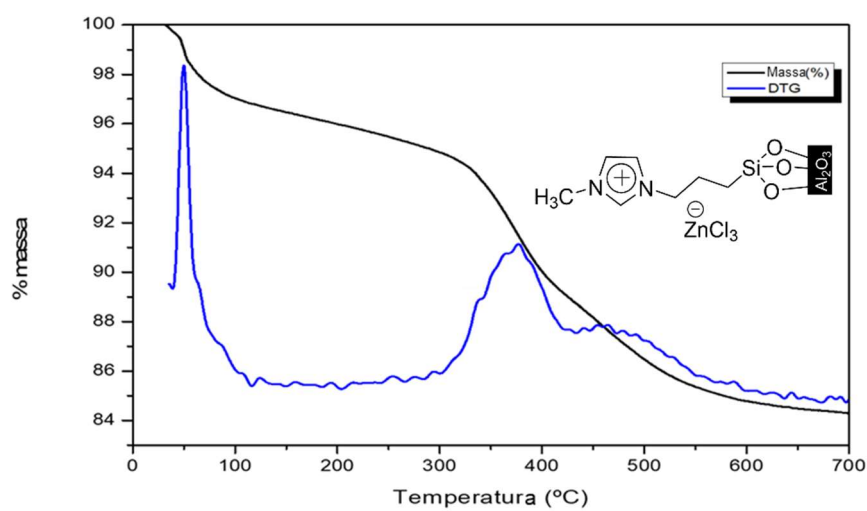


Figura 5.8. Análise TG e DT do catalisador SILP-ZnCl₃.

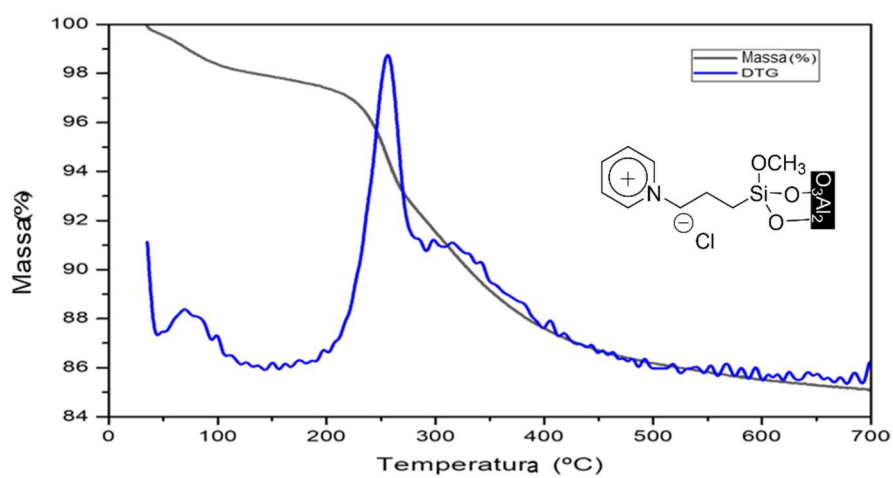


Figura 5.9. Análise TG e DT do catalisador SILP-PyCl.

Os perfis TGA dos SILP's mostraram perdas de massa de 9,84%, 11,56%, 14,88% para os catalisadores de SILP-Cl, SILP-ZnCl₃⁻ e SILP-PyCl, respectivamente. Além disso, por meio das curvas DTA foram observadas perdas de massa especificamente em duas regiões. Detectou-se também que a estabilidade térmica dos catalisadores é fortemente dependente da massa molecular do LI baseado em cátion imidazólico com diferentes ânions, nomeadamente (Cl⁻, ZnCl₃⁻), em que a massa molecular dos SILPs foi baseada no tamanho dos ânions [105].

Na primeira etapa, os catalisadores mostraram inicialmente uma perda de massa muito pequena de cerca de 1% na faixa de temperatura de 51 a 84 °C para o catalisador com ânion ZnCl₃⁻ e 38 a 93 °C para o ânion Cl⁻, o que poderia ser atribuído à perda de umidade adsorvidos.

A segunda etapa envolveu a decomposição das funções orgânicas juntamente com a degradação dos LIs ligados à superfície envolvidos ao suporte. Observou-se que o SILP[Cl] foi menos estável que o catalisador SILP[ZnCl₃⁻] porque apresentou uma segunda etapa de decomposição na faixa de 256 a 297 °C, enquanto o outro apresentou degradação na faixa de temperatura de 326 a 422 °C.

A alta decomposição pode ser correlacionada com o tamanho comparativamente menor do ânion Cl⁻ presente no catalisador. Alegadamente, as forças de interação entre o cátion imidazólio e o ânion cloreto são de natureza eletrostática, devido às quais apresenta a menor estabilidade térmica.

No entanto, com ânion mais volumoso, como ZnCl₃⁻, as forças de interação com o cátion imidazol no SILP-ZnCl₃⁻, apresentam uma natureza puramente covalente, resultando na maior estabilidade térmica, como foi apresentado por Alla *et al.* (2024) [106], demonstrando o efeito do ânion na estabilidade térmica de líquidos iônicos.

Outro efeito também perceptível, foi quando comparamos os SILP's com mesmo ânion, cloreto e cátions diferentes, ou seja, a piridina e o imidazol. A utilização do cátion piridina no LI, tornou perceptível a sua baixa contribuição na estabilidade térmica, quando comparado ao cátion imidazólio. De fato, a sua

primeira etapa de degradação inicia-se em 52° e termina em 99 °C. A segunda etapa é iniciada em 229° e é terminada em 276 °C.

Assim, é demonstrada a alta contribuição do cátion para a estabilidade térmica dos líquidos iônicos de fase suportados. Esse comportamento é explicado pelo tamanho da cadeia de carbonos do cátion, pois à medida que se aumenta o número de carbonos do cátion, menor é a estabilidade térmica do LI [107].

Além disso, por meio das análises TG dos catalisadores foi possível determinar a quantidade de LI imobilizado no suporte [108] de óxido de alumínio como demonstrado na equação 1, a seguir.

$$LI \text{ Imobilizado} = \frac{W_t (mg) - W_{t=0}}{MM_{LI} * W_{t=0} (mg)} * 100$$

Onde, $W_{t=0}$ = peso inicial da amostra

W_t = peso da amostra em equilíbrio

MM_{LI} = Massa Molar do Líquido Iônico

Assim, foi possível determinar as quantidades de LI imobilizado em cada catalisador, sendo de 0,02 mmol de LI por 50 mg de Al_2O_3 , 0,04 mmol de LI por 50 mg de Al_2O_3 , 0,03 mmol de LI por 50 mg de Al_2O_3 , nos catalisadores de SILP-Cl, SILP-PyCl e SILP- $ZnCl_3^-$.

5.1.3 ANÁLISES DE ÁREA DE SUPERFÍCIE POR ISOTERMAS BRUNAUER, EMMETT E TALLER (BET)

A análise BET (Brunauer-Emmett-Teller) é um método utilizado para medir a área de superfície específica de materiais, especialmente sólidos porosos. A técnica baseia-se na adsorção física de gases em uma superfície e na formação de uma monocamada de adsorção. Sendo utilizado o nitrogênio gasoso como adsorvente. A análise BET recebe esse nome em homenagem aos cientistas Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller, que desenvolveram a teoria.

Assim, uma maneira de compreender a adsorção do LI nos sítios catalíticos do suporte de óxido de alumínio, utilizou a análise BET para verificar, os valores de área superficial, o volume e diâmetro dos poros, além

de determinar as histereses dos gráficos obtidos, para os LI suportados em Al_2O_3 . As Figuras 5.10 e 5.11 ilustram a isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para as amostras de LI no suporte de Al_2O_3 .

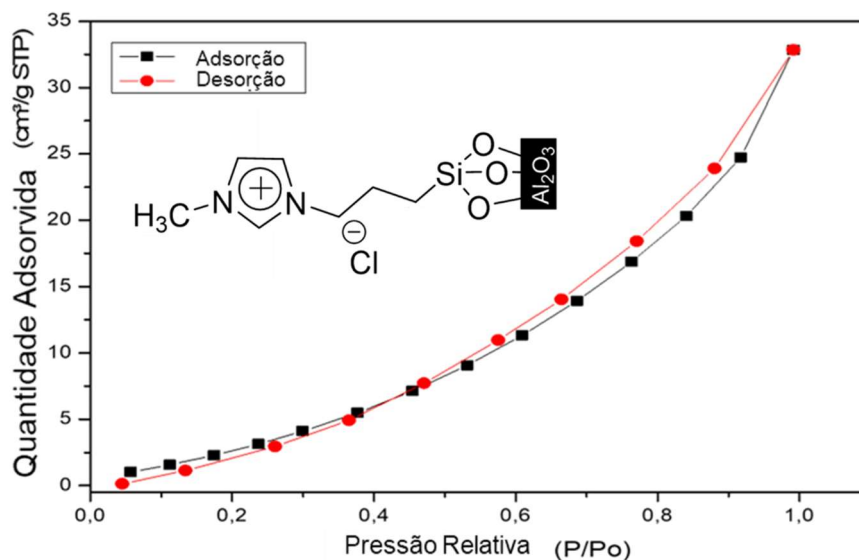


Figura 5.10. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do catalisador SILP-Cl.

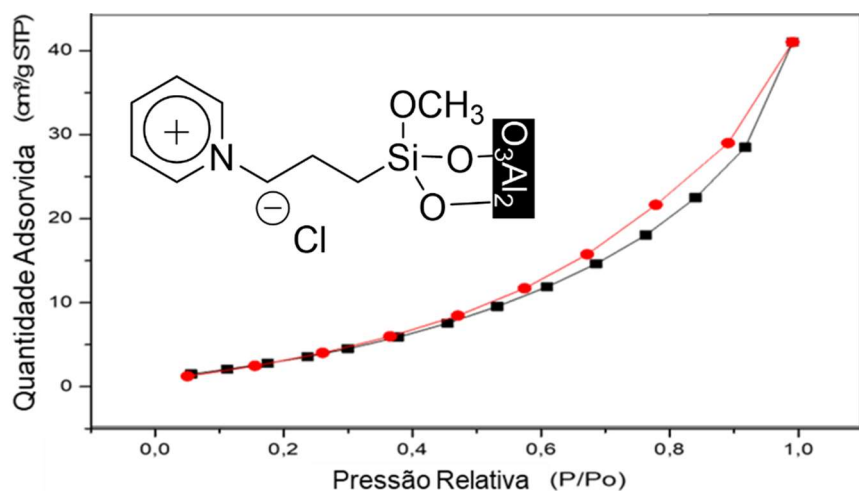


Figura 5.11. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do catalisador SILP-PyCl.

As isotermas apresentadas para todas as amostras são do tipo IV, portanto características de materiais mesoporosos. Esta isoterma exibe uma pressão relativa de faixa máxima $P/P_0 = 0,4-1,0$, isso sugere a presença de mesoporos na constituição dos catalisadores, como inferido a partir da presença de um ciclo de histerese do tipo H2 [109]. Uma isoterma que possui um loop de histerese é o resultado da condensação capilar do gás N_2 no mesoporo.

O Al₂O₃ possui uma área superficial específica de BET de 109 m²/g e um volume total de poros de 0,25 cm³/g. O diâmetro dos poros era de 9,1 nm, confirmando o carácter mesoporoso da amostra, ou seja, que está na faixa de 2 nm a 50 nm.

Para observar o efeito do suporte com os LI, primeiro observou o comportamento do LI de piridina e cloreto que possui uma área superficial específica de BET de 15,22 m²/g e um volume total de 0,063 cm³/g. O diâmetro dos poros era de 16,69 nm.

Para o LI de imidazol e cloreto apresentou uma área superficial específica de BET de 16,26 m²/g e um volume total de 0,050 cm³/g. O diâmetro dos poros era de 12,52 nm. A tabela 1 abaixo apresenta os resultados do efeito de diferentes de LI nas características e propriedades de físicas dos materiais.

Tabela 1. Efeito de diferentes de LI nas características e propriedades de físicas dos materiais na adsorção/dessorção de N₂.

Catalisador	Área de Superfície (m²/g)	Volume do Poro (cm³/g)	Tamanho do Poro (nm)
Al ₂ O ₃	109,7	0,250	9,13
SILP-Cl	16,2	0,051	12,52
SILP-PyCl	15,2	0,063	16,69

A diminuição da área de superfície, volume do poro e aumento do tamanho do poro, demonstra que os LI foram bem-comportados nas cavidades do óxido de alumínio [110].

5.1.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A análise do espectro na região do infravermelho para o SILP do cloreto de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio sintetizado revela bandas distintas correspondentes a vários grupos de estudo. Estes incluem picos em 2928 cm⁻¹, que podem ser atribuídos aos alongamentos C–H, assimétricos e simétricos do CH₃.

Além disso, os números de onda em 1628 e 1572 cm^{-1} indicam alongamentos envolvendo ligações C=C e C=N respectivamente. As vibrações associadas ao alongamento C–H são observadas nas bandas em torno de 3148 e 3108 cm^{-1} , representando movimentos de alongamento simétricos e assimétricos, o espectro do SILP-Cl é apresentado na Figura 5.12 a seguir.

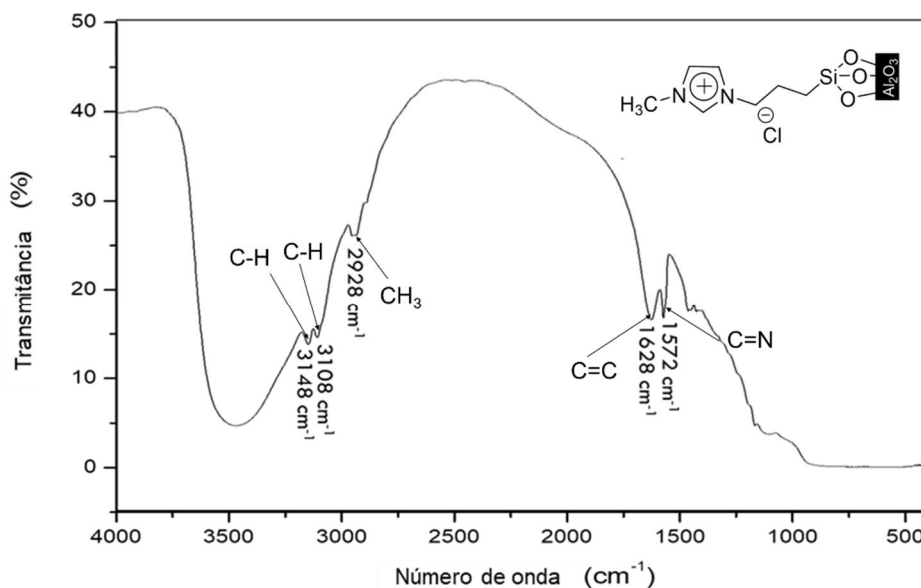


Figura 5.12. Espectro de absorção na região do infravermelho do SILP-Cl.

Para o SILP do triclorozincato de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio, apresentou bandas correspondentes, ao catalisador de cloreto de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio. Entre elas, estão os picos em 2936 cm^{-1} , correspondentes aos alongamentos C–H, assimétricos e simétricos do CH₃. Os números de onda em 1625 e 1572 cm^{-1} , que indicam os alongamentos envolvendo as ligações C=C e C=N, respectivamente.

Além das vibrações em 3147 e 3108 cm^{-1} , dos movimentos de alongamento simétrico e assimétrico de C–H. Assim, para ambos os catalisadores de SILP-Cl e SILP-ZnCl₃⁻, os resultados obtidos corroboraram com o trabalho de Feng *et al.* (2016) [111], para a caracterização de LI com cátion imidazólio, como mostrado na Figura 5.13 abaixo, que representa o espectro de absorção no infravermelho do SILP- ZnCl₃⁻.

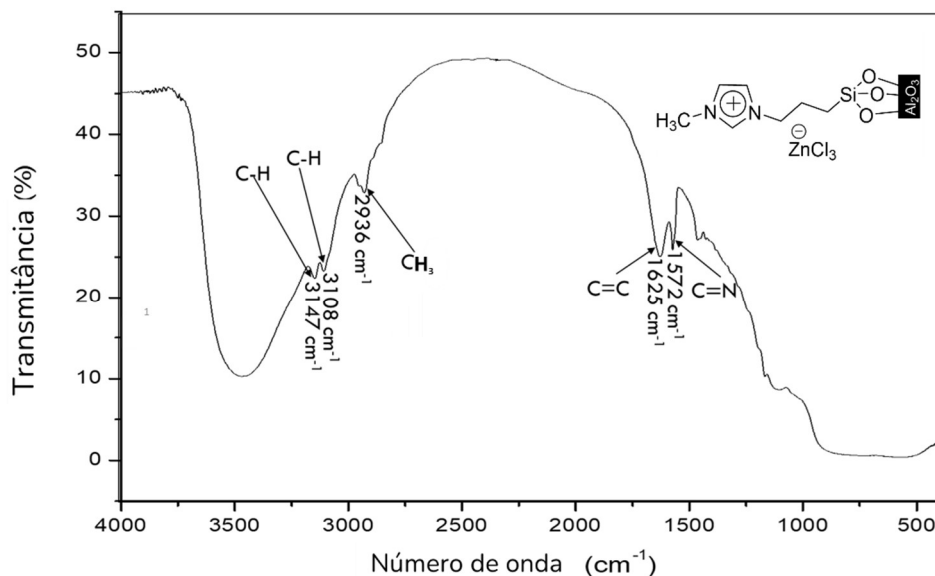


Figura 5.13. Espectro de absorção na região do infravermelho do catalisador SILP-ZnCl₃.

Para avaliar a estrutura e composição do catalisador de cloreto de ((trimetoxissililpropil)-piridínio sintetizado, observou-se que os grupos funcionais característicos do anel de piridina foram C-H, C=C, C-N e C-C que aparecem em 3052, 2938, 1640 e 1490 cm⁻¹, respectivamente. O espectro é apresentado na Figura 5.14 a seguir.

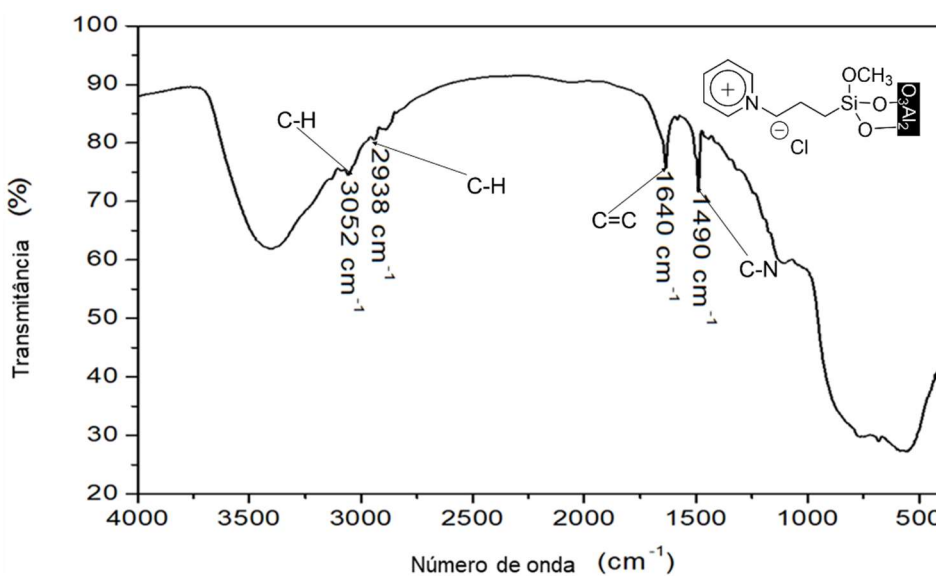


Figura 5.14. Espectro de absorção na região do infravermelho do catalisador SILP-PyCl.

Os resultados obtidos confirmam o sucesso da síntese desse catalisador, pois corroboram com os resultados obtidos na literatura [112].

5.1.5 MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA (MEV)

Mediante as imagens de microscopia eletrônica de varredura foi possível observar a morfologia das amostras. Na Figura 5.15 são mostradas as imagens das amostras (a) Cloreto de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio, (b) Cloreto de (trimetoxissililpropil)-piridínio e (c) Triclorozincato de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio, em pó, tratadas termicamente.

A morfologia dos SILP's apresentaram na variações morfológicas significativas.

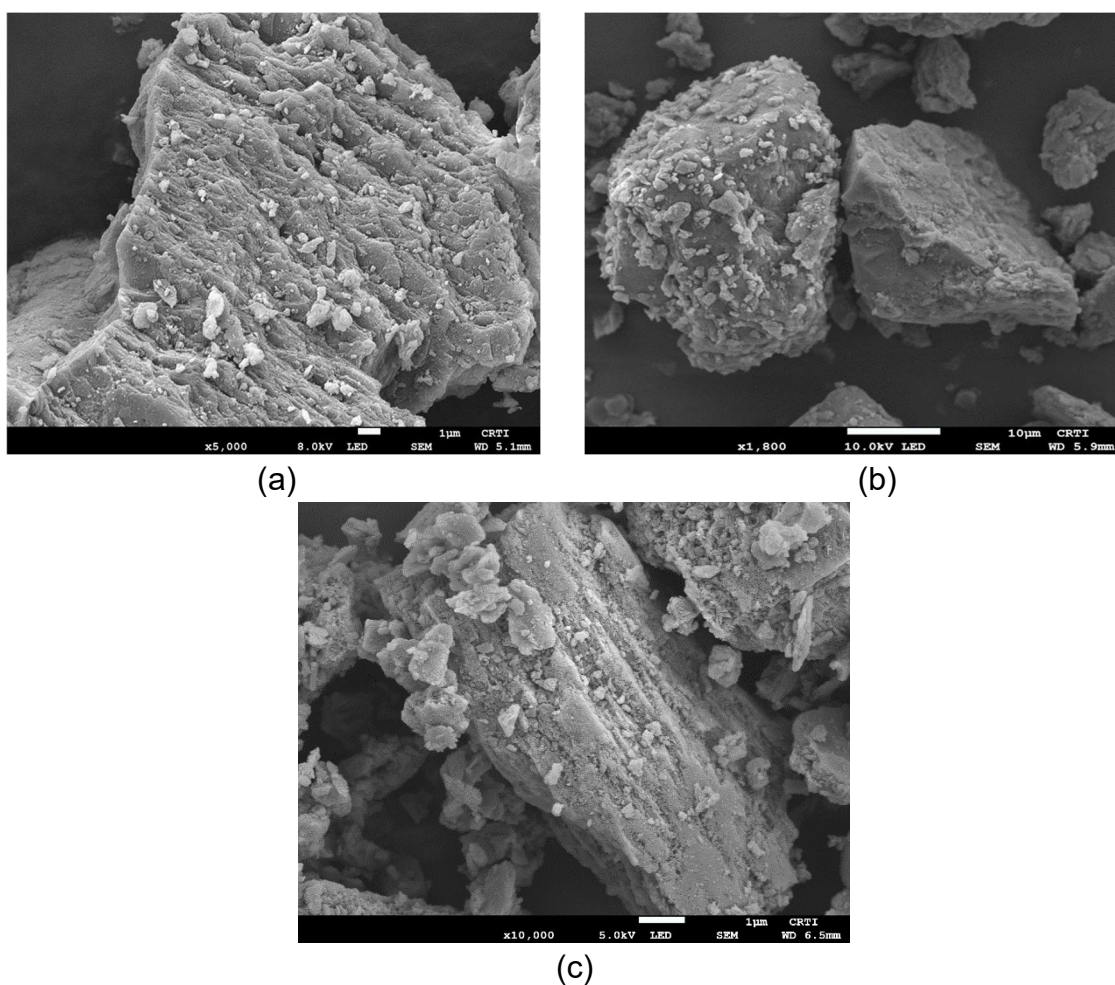


Figura 5.15 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento dos catalisadores (a)SILP-Cl (b)SILP-PyCl (c)SILP-ZnCl₃.

5.1.6. MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS

Ademais, a confirmação da distribuição precisa dos elementos químicos na superfície do óxido de alumínio foi realizada mediante a aplicação da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDS). Os resultados obtidos foram representados nos mapas de distribuição dos elementos químicos, conforme ilustrado nas Figuras 5.16, 5.17, e 5.18.

A análise dessas imagens revelou de forma inequívoca a presença de uma distribuição homogênea de LI suportado sobre a superfície do óxido de alumínio.

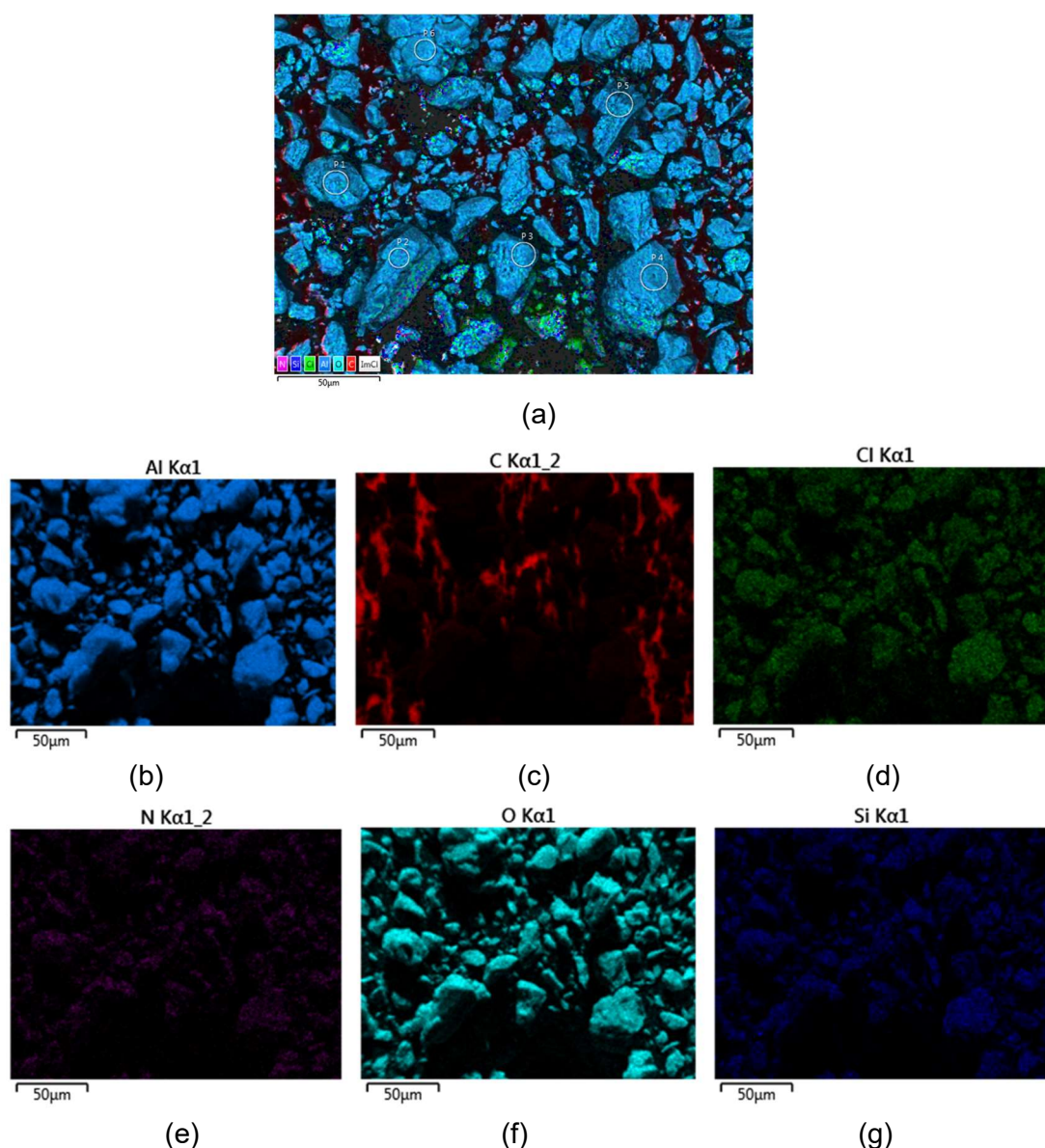
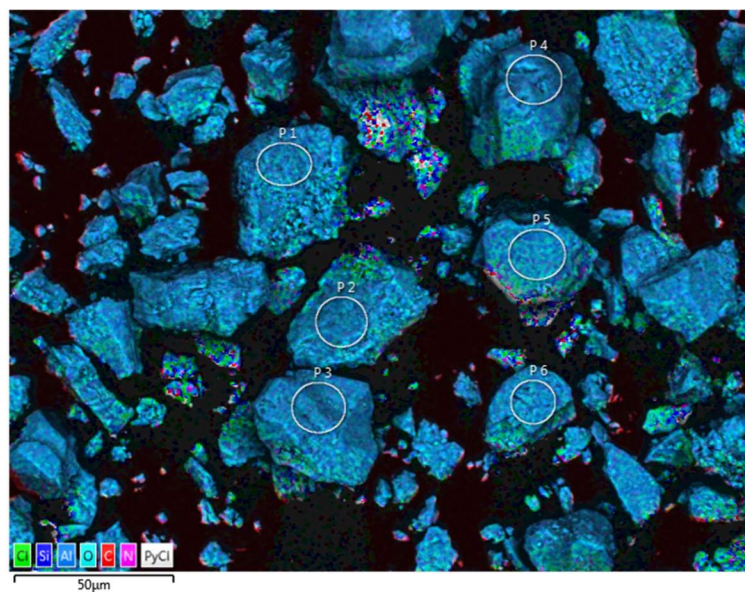
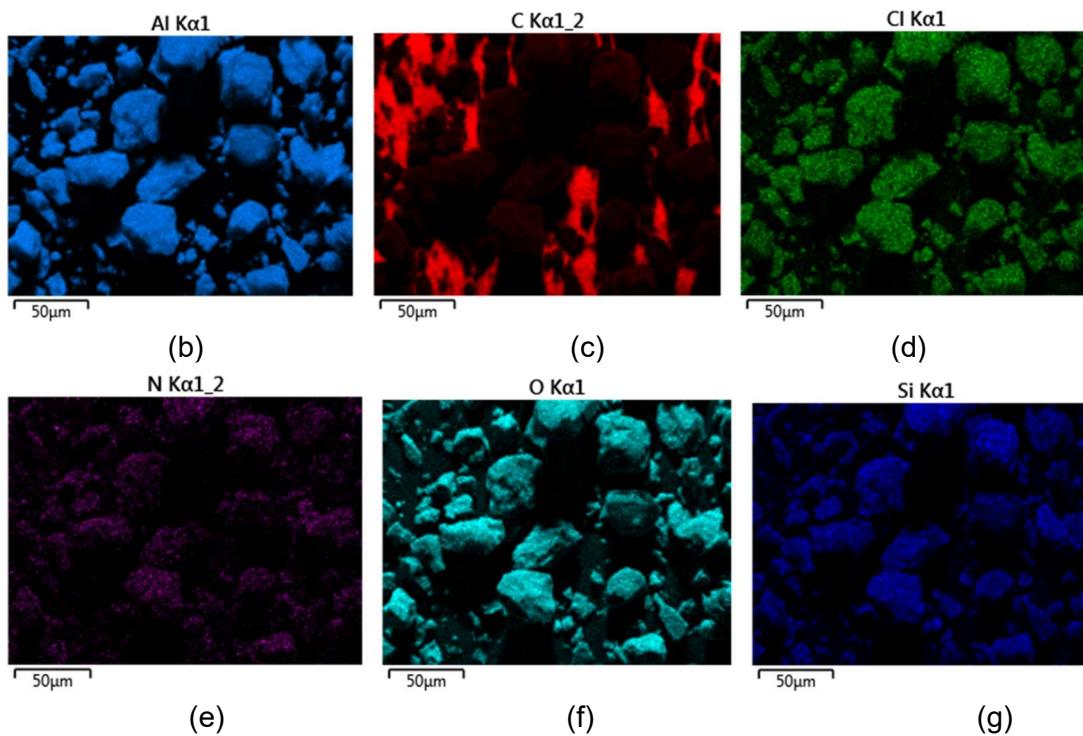


Figura 5.16. Mapa de distribuição dos elementos químicos por EDS do catalisador de SILP-Cl, mostrando os elementos (b) Al, (c) C, (d) Cl, (e) N, (f) O e (g) Si.



(a)



(b)

(c)

(d)

N Kα1_2

O Kα1

Si Kα1

(e)

(f)

(g)

Figura 5.17. Mapa de distribuição dos elementos químicos por EDS do catalisador de SILP-PyCl, mostrando os elementos (b) Al, (c) C, (d) Cl, (e) N, (f) O e (g) Si.

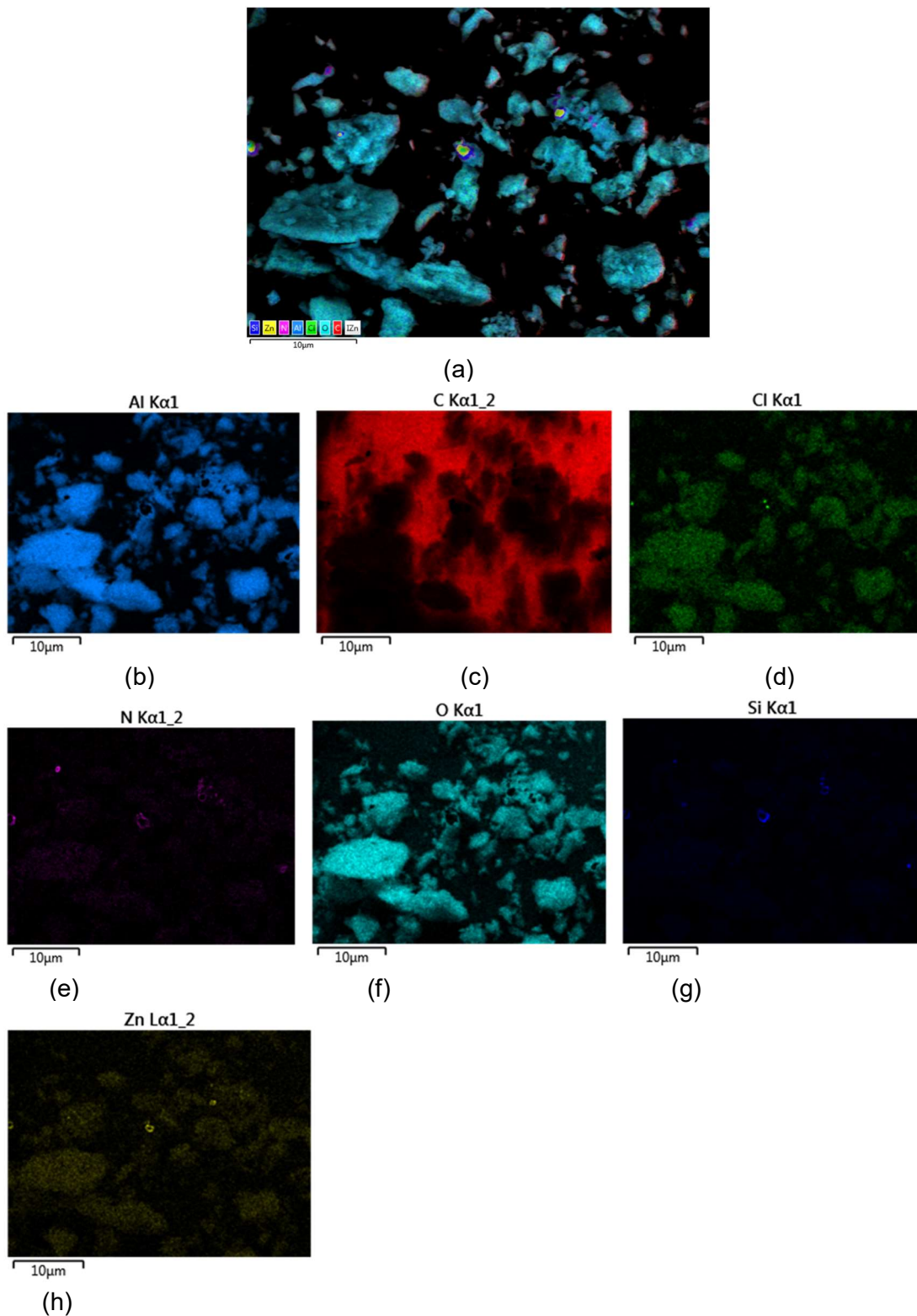


Figura 5.18. Mapa de distribuição dos elementos químicos por EDS do catalisador de SILP-ZnCl₃, mostrando os elementos (b) Al, (c) C, (d) Cl, (e) N, (f) O, (g) Si e (h).

5.2 ESTUDO CATALÍTICO

O estudo catalítico teve como objetivo, observar a atividade de cada catalisador frente às reações de cicloadição do CO₂ em epóxidos na formação de carbonatos cíclicos, conforme apresentado na Figura 5.19 a seguir.

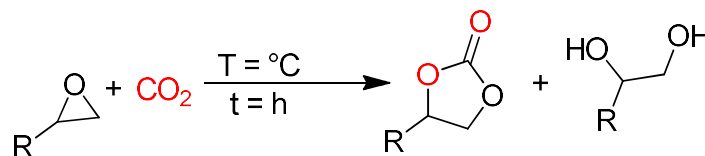


Figura 5.19. Representação esquemática da reação de cicloadição do CO₂.

A formação do diol ocorre devido à presença de pequena quantidade de água no LI absorvido pela umidade durante o preparo. A conversão relaciona-se a porcentagem de produtos obtidos após cada reação, enquanto a seletividade, refere-se a porcentagem do produto de interesse, nesse caso a formação de carbonato cíclico.

Para a realização do estudo catalítico, inicialmente determinou-se as condições reacionais otimizadas de pressão e temperatura. Assim, o estudo sobre a variação da pressão a uma temperatura fixa para o catalisador de SILP-Cl foi realizado, utilizando 50 mg do catalisador SILP-Cl, 6,25 mmol de epícloridrina a 100° C e 24 h, a escolha da epícloridrina (ECH) como epóxido selecionado. O estudo sobre a variação da pressão para o catalisador SILP-Cl é apresentado na Figura 5.20 a seguir.

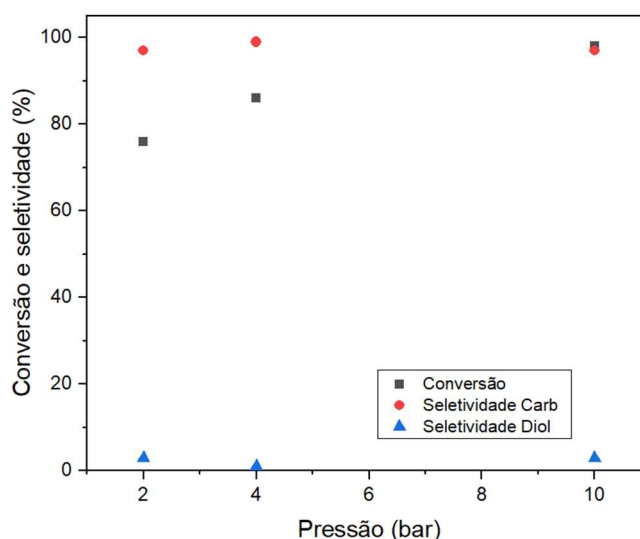


Figura 5.20. Gráfico de conversão da cicloadição do CO₂ para formação de carbonato cíclico variando a pressão, utilizando 50 mg do catalisador SILP-Cl, 6,25 mmol de epícloridrina a 100° C e 24 h.

Por meio dos resultados acima, constatou-se um aumento progressivo da conversão acompanhado pelo aumento da pressão, atingindo valores de 75% para a pressão de 2 bar, 85% para a pressão de 4 bar, ainda atingindo valores próximos a 100% de conversão como ocorreu a pressão de 10 bar. As seletividades na formação do carbonato cíclico mantiveram-se em torno de 100% para todos os casos. Por meio desses resultados, ainda apurou-se que a pressão a 4 bar apresentou maior seletividade, enquanto a 10 bar apresentou maior valor de conversão.

A próxima etapa de otimização, foi o estudo sobre a variação da temperatura. Assim, ocorreu estudo pela variação da temperatura, com pressão de CO₂ a 4 bar e 50 mg de catalisador, 6,25 mmol de ECH e 24 h. Os resultados são apresentados na Figura 5.21 a seguir.

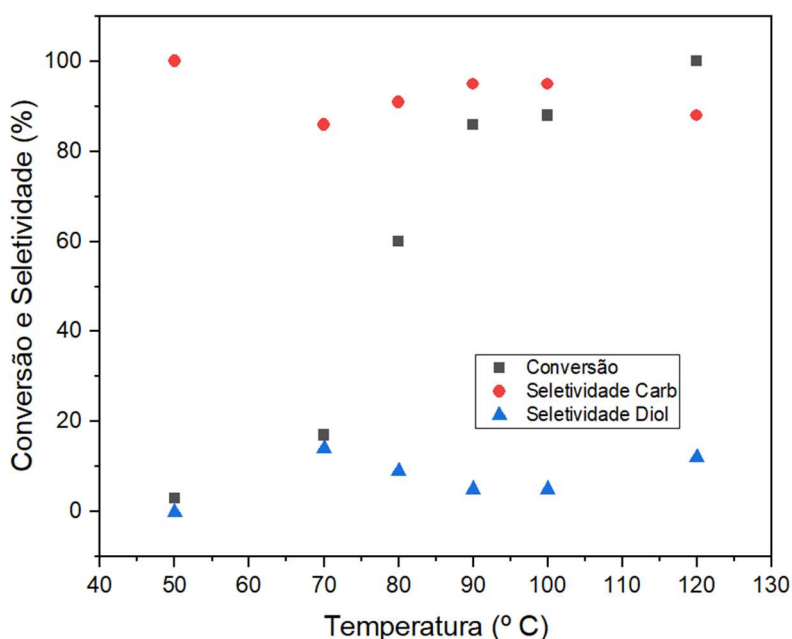


Figura 5.21. Gráfico de conversão e seletividade da cicloadição do CO₂ para formação de carbonato cíclico variando a temperatura, utilizando 50 mg do catalisador SILP-CI, 6,25 mmol de epícloridrina a 4 bar e 24 h.

Os resultados acima, mostraram que o aumento da temperatura, é acompanhado pelo aumento da conversão, ou seja, ocorre um aumento dos produtos pelo aumento da temperatura. Outro ponto a ser observado, foi a seletividade, mantendo-se acima de 90% para produção dos carbonatos cíclicos.

Alguns resultados a serem destacados, para essa reação foram a temperaturas acima de 70 °C, onde a conversão e seletividade mantiveram acima de 85%, enquanto as temperaturas abaixo de 70 °C, a conversão manteve-se abaixo de 20%, porém com seletividade acima de 80%. Assim, foram escolhidas as condições otimizadas de 4 bar e 120 °C para maximizar a produção dos produtos, garantindo alta seletividade e uma maior quantidade de carbonato cíclico formado em comparação com a condição a 4 bar e 100 °C.

Além disso, foi realizada uma avaliação em escala maior de reação, analisando o efeito do aumento da quantidade de epóxido (50 mmol) e da pressão de 10 bar sobre o catalisador (50 mg) na conversão e seletividade dessas reações em diferentes temperaturas. Os resultados obtidos, são apresentados na Figura 5.22.

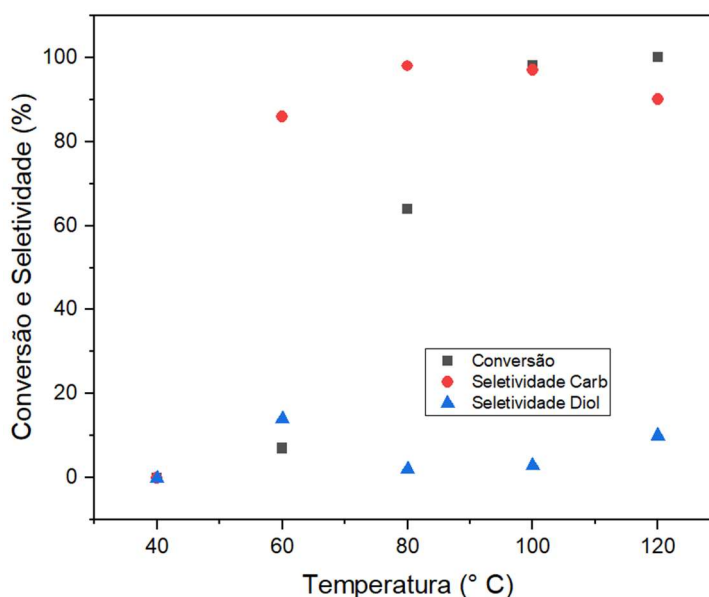


Figura 5.22. Gráfico de conversão e seletividade da cicloadição do CO₂ para formação de carbonato cíclico variando a temperatura, utilizando 50 mg do catalisador SILP-Cl, 50 mmol de epícloridrina a 10 bar e 24 h.

A variação da temperatura ao aumentar a quantidade molar de epóxido e a 10 bar de pressão, utilizando 50 mg do catalisador SILP-Cl, demonstrou um aumento muito pequeno na atividade catalítica, tanto na conversão quanto na seletividade.

Para mais, esse aumento não foi suficiente para melhorar a atividade catalítica as temperaturas abaixo de 80 °C, pois como mostrado acima, a 40 °C não ocorreu formação de produtos e na temperatura a 60° C, pouco mais de

10% de conversão foi obtida. Assim, foram escolhidas as condições otimizadas de 10 bar e 120 °C para maximizar a produção dos produtos, garantindo alta seletividade e uma maior quantidade de carbonato formado em comparação com a condição a 100 °C.

Para avaliar a conversão do produto ao longo do tempo, tornou-se necessário um estudo sobre a variação do tempo da reação. Assim, realizou-se esse estudo sob as condições de 100 °C, 4 bar de pressão e 50 mg de catalisador, retirando-se alíquotas do reator a cada período e pressurizando novamente. Os resultados são apresentados na Figura 5.23 abaixo.

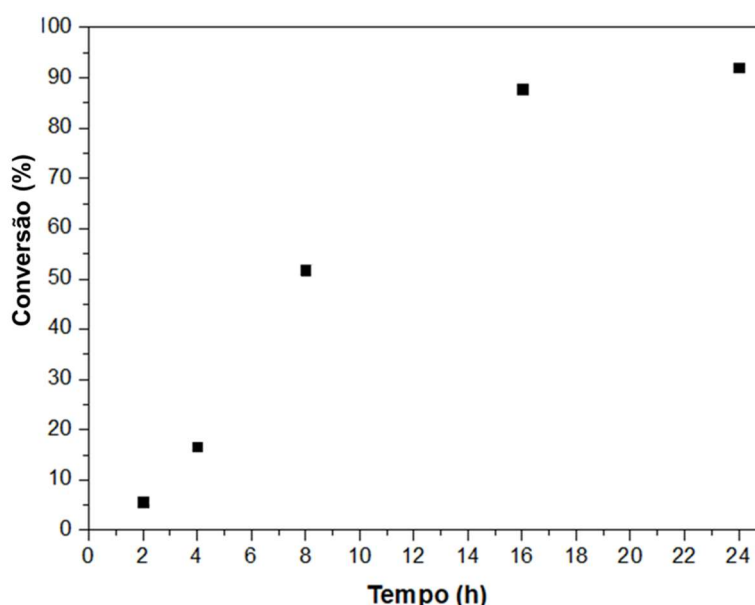
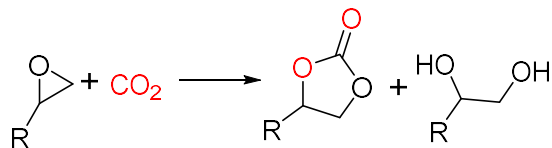


Figura 5.23. Gráfico de conversão da cicloadição do CO₂ para formação de carbonato cíclico variando o tempo, utilizando 50 mg do catalisador SILP-Cl, 6,25 mmol de epícloridrina a 100° C, 4 bar e 24 h.

Conforme indicado pelos resultados, a conversão aumenta gradativamente com o tempo de reação. Nas primeiras duas horas, a conversão atinge 5%. Após quatro horas de reação, a conversão sobe para pouco mais de 15%. Em oito horas, a conversão chega a 50%, atingindo seu valor máximo de 90% de conversão ao final das 24 h de reação.

Com as condições reacionais determinadas, utilizou-se o catalisador SILP-Cl para avaliar seu desempenho frente a diferentes epóxidos, sob pressão de 4 bar, a 120 °C, 50 mg do catalisador, 6,25 mmol de epóxido e 24 h, os resultados são apresentados na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2. Reações de cicloadição alterando o substrato para formação de carbonato cíclico usando o catalisador de SILP-Cl.



Entrada	Substrato	Conv. (%)	Seletividade		TON	TOF (h ⁻¹)
			Carbonato(%)	Diol (%)		
1		29	78	22	71	3
2		87	85	15	251	10
3		78	83	17	210	9
4		66	88	12	175	7
5		54	75	25	130	5
6		99	89	11	273	11
7		34	84	16	79	3

Condições reacionais: 4 bar, 120°C, 24 horas, 50 mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido. Preparo da amostra para RMN: amostra, Clorofórmio deuterado.

Turnover Number (TON) = número de mols de produto são produzidos por mol de LI imobilizado.

Turnover Frequency (TOF) = n° de vezes que um ciclo catalítico é concluído em um determinado período.

Com base nos resultados obtidos, ficou evidente alguns grupos que apresentaram atividade catalítica similares, sendo o primeiro formado pelo

óxido de estireno (entrada 1) e Terc-Butil Glicidil Éter (entrada 7), que apresentaram conversões de 29% e 34% respectivamente.

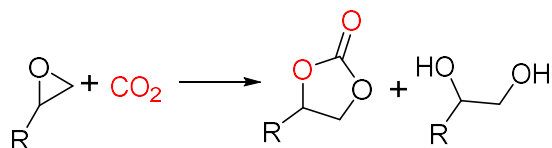
O segundo grupo sendo constituído pelo óxido de propileno (entrada 4) e 1,2 - epóxibutano (entrada 5) que obtiveram 66% e 54% respectivamente e por fim, o terceiro grupo constituído pela 2-(fenoximetil)oxirano (entrada 2), 2-((o-tolil oxi)metil)oxirano (entrada 3) e 1-cloro-2,3-epóxiopropano (entrada 6), que apresentaram conversões respectivamente de 87%, 78% e 99%.

Entretanto, apesar de conversões tão distintas, as seletividades mantiveram-se em acima de 75%, reafirmando o carácter seletivo dessas reações na formação de carbonatos cíclicos. Essa seletividade ainda sendo corroborada pelos excepcionais valores de TON, atingindo valores de 273 para o carbonato de epicloridrina(entrada 6), 250 para o 2-(fenoximetil)oxirano (entrada 2) e 210 para o 2-((o-tolil oxi)metil)oxirano (entrada 3), demonstrando assim, excelentes resultados tanto para epóxidos alifático quanto aromáticos.

Por outro lado, ocorreu uma avaliação do comportamento do catalisador, frente ao aumento da quantidade de epóxido, que variou de 6,25 para 50 mmol e da pressão de CO₂, que variou de 4 para 10 bar.

Assim, espera-se uma melhoria na conversão e seletividade do epóxido, à medida que a pressão de CO₂ aumenta, pode ser atribuída ao comportamento de fase do sistema CO₂-epóxido, o qual exibe duas fases distintas: uma fase gasosa enriquecida em CO₂ e outra fase líquida rica em epóxido. Conseqüentemente, o aumento da pressão contribuirá para o aumento da concentração de CO₂ nas fases líquidas, resultando no aumento da conversão dos epóxidos [94], os resultados são apresentados os resultados obtidos na tabela 3 a seguir.

Tabela 3. Reações de cicloadição alterando o substrato para formação de carbonato cíclico usando o catalisador de SILP-Cl.



Entrada	Substrato	Conv. (%)	Seletividade Carbonato (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
1		15	89	339	14
2		89	93	2067	86
3		29	70	514	21
4		55	94	1306	54
5		13	67	217	9
6		100	90	2254	94
7		-	-	-	-

Condições reacionais: 10 bar, 120 °C, 24 h, 50 mmol de substrato, 50 mg de catalisador.

Preparo da amostra para RMN: amostra, Clorofórmio deuterado.

Turnover Number (TON) = n° de mols de produto produzidos por mol de LI imobilizado.

Turnover Frequency (TOF) = n° de ciclos catalíticos concluídos por período.

Os resultados acima, mostram que o aumento da pressão e quantidade de epóxido afetou significativamente a atividade catalítica na fixação do CO₂ para formação de carbonato cíclico, pois, como efeito principal, o aumento da pressão e substrato causou uma diminuição tanto na conversão quanto na

seletividade dos produtos, de alguns epóxidos como exemplo, o 2-((o-tolil oxi)metil)oxirano (entrada 3), 1,2 - epóxibutano (entrada 5) e o Terc-Butil Glicidil Éter (entrada 7) .

O epóxido 2-((o-tolil oxi)metil)oxirano (entrada 3) que na condição anterior, apresentou conversão acima de 75% e 80% de seletividade, apresentou uma queda para 29% de conversão e 71% de seletividade, ou mesmo no 1,2 - epóxibutano (entrada 5), que havia anteriormente mostrado uma conversão de 54% e seletividade de 75%, o aumento da pressão, apresentou conversão e seletividade, respectivamente de 13% e 67%.

Outra diminuição perceptível, aconteceu com o Terc-Butil Glicidil Éter (entrada 7) que anteriormente apresentou conversão e seletividade de 34% e 84% respectivamente, a nova condição não apresentou qualquer reatividade, ou seja, 0% de conversão e seletividade.

A conversão, não acompanhando o aumento da pressão, sugere um retardamento da interação entre o epóxido e o catalisador. Esse retardamento é relacionado ao aumento da solubilidade do LI ao CO₂ e assim, ocorrendo uma maior absorção do dióxido de carbono e conseqüentemente, uma diminuição da disponibilidade dos sítios ativos [102][113].

Entretanto, apesar da diminuição da conversão e seletividade da maioria dos carbonatos cíclicos formados, em outros não foram identificadas quaisquer alterações na conversão e seletividade, como nos seguintes epóxidos, o 2-(fenoximetil)oxirano (entrada 2), que saiu de 87% e 84% de conversão e seletividade, respectivamente, com valores de 89% de conversão e 93% de seletividade.

Além disso, a epicloridrina (entrada 6), foi outro epóxido que não exibiu qualquer alteração na conversão e seletividade, atingindo 100% de conversão e 90% de seletividade na condição a 10 bar, se comparado aos valores anteriores que foram de 99% de conversão e 88% de seletividade para a condição a 4 bar.

Com esse estudo concluído, realizou-se o estudo sobre a variação da temperatura a uma pressão fixa para o catalisador de SILP-PyCl foi realizado e utilizando a epicloridrina (ECH) como epóxido selecionado, a escolha da ECH

como epóxido selecionado, os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.24 a seguir.

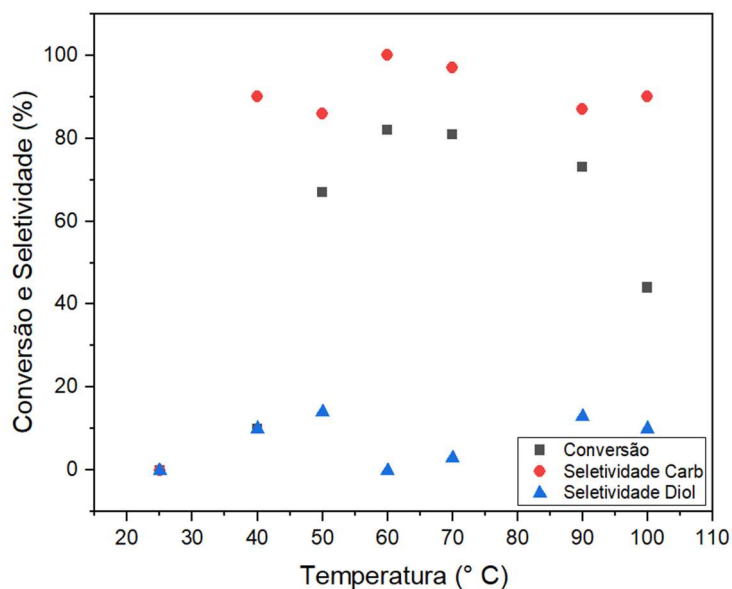


Figura 5.24. Gráfico de conversão da cicloadição do CO₂ para formação de carbonato cíclico variando a temperatura, utilizando 50 mg do catalisador SILP-PyCl, 6,25 mmol de epicloridrina a 1 bar e 24 h.

Os resultados do estudo de variação da temperatura mostraram que a conversão e a seletividade aumentaram conforme a temperatura foi elevada. No entanto, esse aumento progressivo na produção de carbonato de ECH foi mantido apenas até 60°C, onde se atingiu um pico de 80% de conversão e 100% de seletividade no produto de interesse.

Quando a temperatura foi aumentada para além de 60°C, observou-se uma queda mais acentuada na conversão, embora a seletividade tenha se mantido acima de 80%. Ao utilizar a temperatura de 100°C, a conversão despencou para 50%, enquanto a seletividade se manteve em torno de 90% para a produção do produto de interesse.

Esse comportamento é atribuído à estrutura do catalisador, especialmente do cátion. Como ele possui uma estrutura com cinco carbonos, sua estabilidade é relativamente baixa. Em reações a temperaturas mais elevadas, o cátion não consegue estabilizar o intermediário de reação, o que resulta em uma diminuição na conversão [55].

Assim, com o estudo da variação da temperatura, tornou-se necessário um estudo para avaliar a produção de carbonato cíclico pela variação do tempo. Assim, selecionou-se a condição de temperatura a 70° C para verificar o momento o desenvolvimento da reação, a 1 bar de CO₂, os resultados são apresentados na Figura 5.25 a seguir.

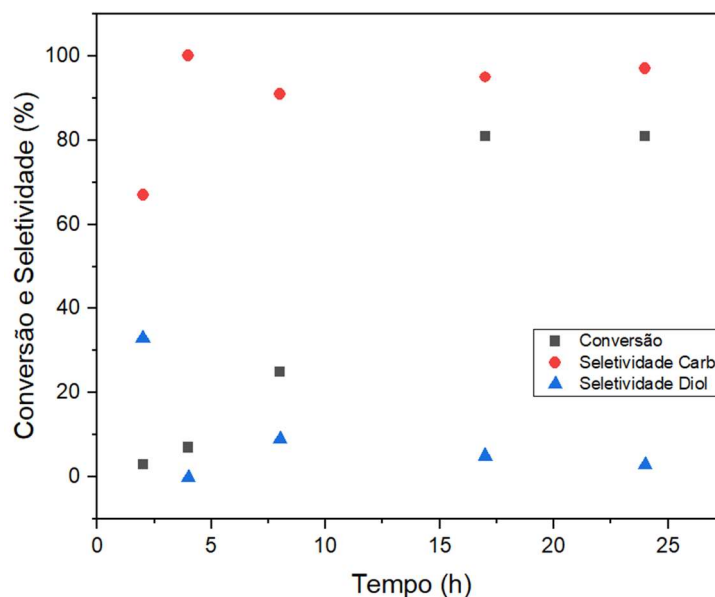


Figura 5.25. Gráfico de conversão da cicloadição do CO₂ para formação de carbonato cíclico variando o tempo, utilizando 50 mg do catalisador SILP-PyCl, 6,25 mmol de epícloridrina a 1 bar 70° C e 24 h.

Os resultados indicam que, nas primeiras quatro horas de reação, a conversão atinge pouco mais de 10%. No entanto, a seletividade para a produção de carbonato cíclico é de 100% nesse período. Após oito horas de reação, a conversão dos produtos aumenta para pouco mais de 30%, alcançando seu máximo de 80% em 16 h.

Após esse ponto, a conversão permanece constante, embora haja uma melhora significativa na seletividade do carbonato cíclico. A seletividade das reações é claramente observada após as primeiras quatro horas, atingindo 100%, e depois disso, mantém-se em torno de 90% para a produção do carbonato cíclico.

Por meio dos resultados obtidos, fica claro, que a utilização de diferentes cátions afeta de forma significativa a sua atividade catalítica, assim, ao comparar os LI com cátions imidazol e piridina, com ânions cloretos, fica claro a maior atividade do cátion imidazol se comparado a piridina, por ser um anel de

cinco membros contendo dois átomos de nitrogênio, sendo pertencente do sistema aromático e participando da ressonância. O outro nitrogênio possui um par isolado que não está envolvido no sistema pi aromático, tornando-o mais disponível para reações. Enquanto a piridina é um anel de seis membros com um átomo de nitrogênio, que possui um par de elétrons isolado, faz parte do sistema aromático, tornando-o menos disponível para reações.

Com os resultados do SILP-PyCl, procedeu-se à investigação catalítica do catalisador de LI de fase suportado de triclorozincato de 1-metil-3-(3-(trimetoxissilil)propil)-imidazólio, explorando as condições de temperatura, pressão e tempo do catalisador. A princípio ocorreu a investigação do catalisador SILP-ZnCl₃⁻, utilizando o epóxido com melhor resultado disponível após o ECH, com base nos resultados obtidos com o catalisador SILP-Cl, selecionou-se o epóxido 2-((o-toliloxi)metil)oxirano (GME), nas condições de 120° C, 50 mg de catalisador, 6,25 mmol de epóxido e 24 h, conforme é apresentado na Figura 5.26 a seguir.

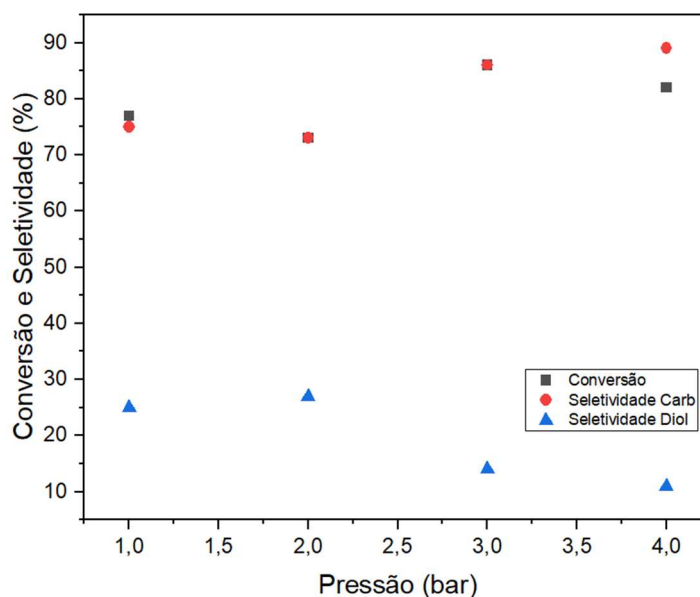


Figura 5.26. Gráfico de conversão e seletividade da cicloadição do CO₂ para formação de carbonato cíclico de 2-((o-tolil oxil)metil)oxirano (GME) variando a pressão, utilizando 50 mg do catalisador SILP-ZnCl₃⁻, 6,25 mmol do epóxido a 120°C e 24 h.

Por meio da avaliação da variação da pressão, foi possível constatar bons resultados de conversão e seletividade com o aumento da pressão, em especial para a seletividade, que com o aumento da pressão, demonstrou um aumento progressivo na produção dos carbonatos cíclicos, mesmo com a

diminuição da conversão. Esse comportamento deve-se pela diminuição da difusibilidade do epóxido GME para acessar os sítios catalíticos ao realizar o aumento da pressão [114].

Após a investigação com a variação da pressão, tornou-se necessário a realização do estudo pela variação da temperatura, para verificar como se comportaria a produção de carbonatos cíclicos. Nesse estudo o epóxido selecionado, foi o ECH, a pressão de 1 bar, 50 mg de catalisador e 24 h de reação. Os resultados obtidos são apresentados na figura a seguir.

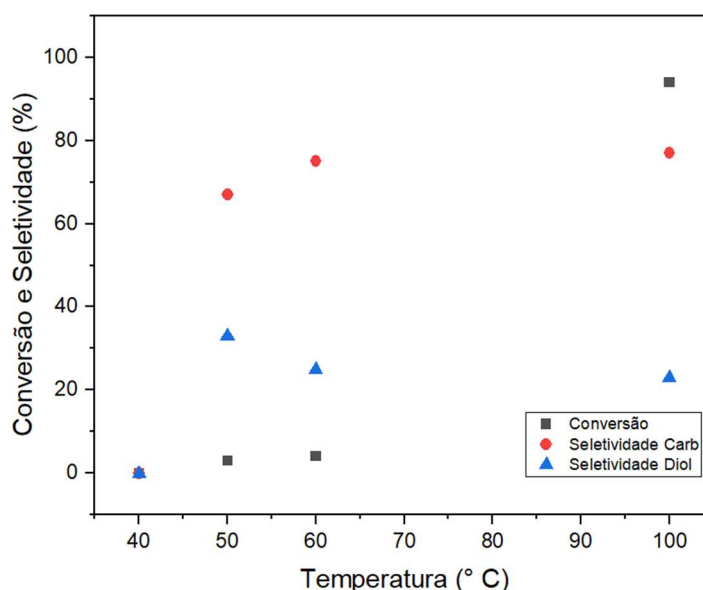


Figura 5.27. Gráfico de conversão e seletividade da cicloadição do CO₂ para formação de carbonato cíclico de epícloridrina variando a temperatura, utilizando 50 mg do catalisador SILP-ZnCl₃, 6,25 mmol do epóxido a 1 bar e 24 h.

Por meio do estudo da variação da temperatura, o mesmo comportamento da pressão é observado. A temperatura de 40° C, não foi suficiente para que a reação ocorresse produzindo carbonato cíclico do epóxido de ECH. As temperaturas a 50° e 60° C, foram observadas conversões de 5% para produção de produtos, e seletividades de 75% para produção de carbonato cíclico respectivamente.

Ao realizar um aumento da temperatura para 100°C, foi observado um aumento na conversão, contudo, para a seletividade esse efeito não foi observado. Ou seja, mesmo aumentando a cinética de reação pelo aumento da temperatura, a produção do produto de interesse não foi observada.

Por fim, realizou-se o estudo cinético para acompanhar o desenvolvimento da reação com o passar do tempo. Assim, os resultados são apresentados na figura 5.28 a seguir.

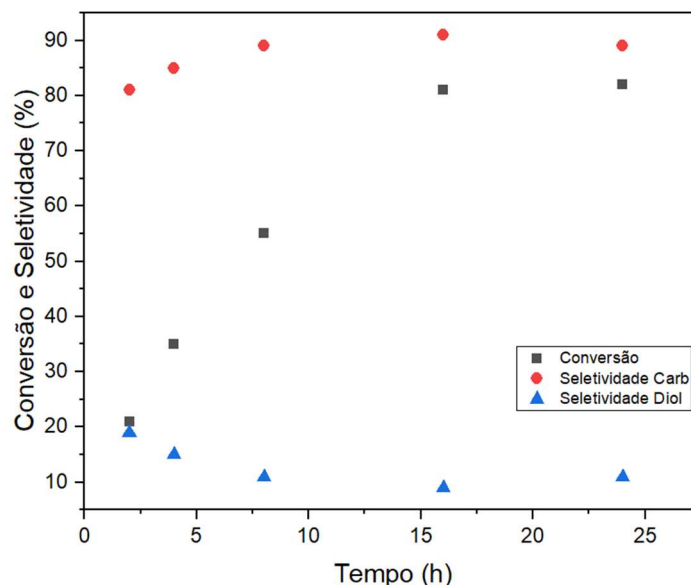
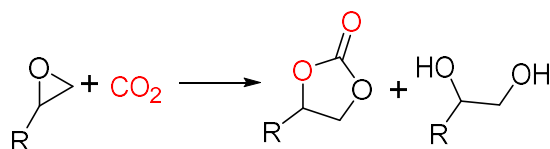


Figura 5.28. Gráfico de conversão e seletividade da cicloadição do CO₂ para formação de carbonato cíclico de 2-((o-tolil oximetil)oxirano variando o tempo, utilizando 50 mg do catalisador SILP-ZnCl₃, 6,25 mmol do epóxido a 100°C, 1 bar e 24 h.

O estudo catalítico revelou o desenvolvimento reacional ao longo do tempo. Nas primeiras 2 horas de reação, foram obtidos 20% de conversão e 80% de seletividade. Após 4 horas, a conversão aumentou para 35% e a seletividade para 85% na produção de carbonato cíclico. Com 8 horas de reação, a conversão superou 50% e a seletividade alcançou cerca de 90%. Após 15 horas, observou-se uma estabilização desses valores, atingindo 80% de conversão e 90% de seletividade.

Com base nos resultados obtidos, foi possível determinar a melhor forma de explorar as potencialidades do catalisador de maneira mais abrangente. Realizaram-se testes para avaliar seu desempenho frente a diferentes epóxidos, variando-se a quantidade de catalisador e a temperatura. Além disso, aumentou-se a pressão para otimizar a fase líquida da reação com CO₂ e, assim, melhorar a obtenção dos produtos, especialmente dos carbonatos cíclicos. Os resultados obtidos estão compilados na Tabela 4, apresentada a seguir.

Tabela 4. Reações de cicloadição alterando o substrato para formação de carbonato cíclico usando o catalisador de SILP-ZnCl₃ alterando-se a temperatura e a massa de catalisador.



Entrada	Substrato	Condição	Conv. (%)	Seletiv. Carb. (%)	TON
1		a)	26	89	48
		b)	23	90	43
2		a)	87	85	154
		b)	17	86	31
3		a)	78	82	135
		b)	34	83	59
4		a)	66	88	122
		b)	65	96	129
5		a)	54	75	85
		b)	26	83	46
6		a)	99	88	182
		b)	87	89	159
7		a)	34	84	59
		b)	9	100	19

Condições reacionais: a) 4 bar, 120 °C, 100 mg de catalisador, 6,25 mmol de epóxido.

b) 4 bar, 100 °C, 50 mg de catalisador, 6,25 mmol de epóxido.

Preparo da amostra para RMN: Amostra, Clorofórmio deuterado.

Turnover Number (TON) = n° de mols de produto produzidos por mol de LI imobilizado.

A condição reacional a 100°C e 50 mg de catalisador, comprovou que substratos mais volumosos, como no caso dos epóxidos: óxido de estireno (entrada 1), 2-(fenoximetil)oxirano (entrada 2), 2-((o-tolil oxi)metil)oxirano (entrada 3) o Terc-Butil Glicidil Éter (entrada 7), apresentaram menores valores

de conversão, se comparado aos substratos menores, como o óxido de propileno, óxido de butileno e epicloridrina que apresentaram valores mais altos de conversão.

Na síntese de carbonatos cíclicos com epóxidos de grande tamanho molecular, a atividade de materiais heterogêneos imobilizados com LI pode ser significativamente inferior, devido à baixa difusão dos epóxidos para adentrar através dos espaços confinados do LI[115].

O aumento da temperatura e massa de catalisador, evidenciou uma melhora expressiva na conversão dos produtos, ou seja, na produção dos epóxidos em carbonatos cíclicos, como, por exemplo, ocorreu com o 2-(fenoximetil)oxirano (entrada 2), 2-((o-tolil oxi)metil)oxirano (entrada 3), epicloridrina, o 1,2 - epóxibutano (entrada 5) e o Terc-Butil Glicidil Éter (entrada 7).

A produção de carbonato cíclico apresentou uma melhora expressiva em sua conversão ao aumentar esses parâmetros na reação, ficando evidente, principalmente, que o aumento da temperatura de 100 para 120 °C reduziu a seletividade, conforme previsto na literatura, a qual indica que em um aumento superior a 100 °C, causa efeitos na diminuição da seletividade [91][116].

No entanto, um reduzido conjunto de epóxidos não apresentou alterações significativas em sua taxa de conversão, dentre eles o óxido de estireno (entrada 1) e o óxido de propileno (entrada 4).

O pequeno aumento da conversão do carbonato de estireno, mesmo com o aumento da temperatura e quantidade de catalisador, ocorre pela conformação plana permitindo que o anel aromático estabilize a carga no alcóxido coordenado e pelo efeito indutivo do grupo fenil ser responsável pela estabilização da carga no estado de transição que descreve a etapa de fechamento do anel [117].

O modesto aumento da conversão do carbonato de propileno, se deve à ausência de um contato eficaz entre catalisador e substrato como resultado de seu baixo ponto de ebulição [118].

A diminuição da conversão do carbonato de butileno quando comparada ao carbonato de propileno, deve-se pela baixa difusibilidade do epóxido de butileno para adentrar ao espaço confinado do LI, quando comparado ao

óxido de propileno, pois como em sua estrutura apresenta um grupo metila a mais se comparado ao óxido de propileno, acaba dificultando a entrada e conseqüentemente uma diminuição na conversão e seletividade quando se aumenta a temperatura ou a pressão do meio reacional [119].

Em ambos os catalisadores, ficou claro que epóxidos menos impedidos e/ou com grupos retiradores de elétrons presentes nos epóxidos, com foi o caso da epicloridrina e do 2-(fenoximetil)oxirano.

A epicloridrina em ambos os catalisadores apresentou conversão e seletividade superiores na síntese de carbonato cíclico, chegando próximo a 100% de conversão e seletividade de 88%.

Esse resultado corrobora com a perspectiva de nucleofilicidade de grupos eletronegativos, pois, quanto mais eletronegativo o grupo presente no epóxido, mais eletrofílico será, favorecendo o ataque nucleofílico ao anel epóxido, ocorrendo a formação do intermediário de reação e por conseguinte a formação do carbonato cíclico [120].

Além disso, o ataque nucleofílico ao carbono menos impedido foi importantemente apoiado pela presença de grupos retiradores de densidade eletrônica, como presente no 2-(fenoximetil)oxirano [121].

No entanto, os epóxidos que não apresentavam influência de tais grupos, na densidade eletrônica, como o caso do óxido de propileno e epóxi-butano, apresentaram valores de conversão e seletividade surpreendentes, devido à alta difusão que epóxidos pequenos apresentam para acessar o sítio catalítico dos catalisadores, e conseqüentemente obtendo melhores valores de conversão e seletividade [122].

O óxido de estireno apresentou a menor conversão dentre os epóxidos testados, chegando a 29 %, porém mantendo-se uma seletividade acima de 75 %. Essa baixa conversão do óxido de estireno deve-se pela sua baixa difusibilidade de acessar os sítios ativos do catalisador, além disso, demonstra que epóxidos cíclicos que não apresentem grupos retiradores de densidade eletrônica podem diminuir a sua reatividade e conseqüentemente baixos valores de conversão.

Assim, foi possível observar que os epóxidos menos volumosos, apresentam uma alta difusibilidade de acesso aos espaços confinados do LI do

catalisador ou mesmo que apresentassem em sua estrutura, grupos com efeito retirador, como, por exemplo, no epóxido da epícloridrina apresentaram maiores taxas de conversão, mantendo-se uma alta seletividade [123].

No geral, os resultados demonstraram que a utilização dos líquidos iônicos suportados em óxido de alumínio desempenhou uma atividade catalítica superior, quando comparado com os trabalhos de Ghazali-Esfahani *et al.*(2013) [93], que utilizou-se de um catalisador polimérico de LI com ânions PF_6 e BrF_4 para obtenção 4% e 1% de carbonato de epícloridrina, utilizando-se 0,025 g de catalisador, 7,5 mmol de epóxido, pressão de CO_2 de 5 MPa, temperatura de 140 °C, no tempo de reação de 3 h.

Outro trabalho, como o Tomazett *et al.*(2023) [98], utilizou-se de um catalisador com LI imobilizado em SiO_2 , com ânion ZnCl_3^- , para obtenção de 99% de conversão e seletividade de carbonato de epícloridrina, utilizando-se 400 mg de catalisador, 50 mmol de epóxido, 24 h, 10 bar de pressão de CO_2 e 100 °C.

Enquanto isso, neste trabalho utilizando-se 50 mg de catalisador de LI imobilizado em Al_2O_3 com ânion Cl^- , obteve-se 100% de conversão e 90% de seletividade para formação do carbonato de epícloridrina, em ambas as condições de pressão de CO_2 (4 e 10 bar) e quantidade de substrato (6,25 e 50 mmol), no tempo de 24 h. Assim, comprovando a sua atividade superior e perspectivas potenciais para uso industrial.

5.2.1 PROPOSTA DE MECANISMO DE REAÇÃO

O ataque nucleofílico é facilitado pela ativação do epóxido ativado por meio da ligação H-C2, obtida pela ação do cátion imidazólio, que atua como um ácido de Lewis [124]. Uma proposta de mecanismo para a cicloadição do CO_2 entre o catalisador SILP-Cl e um epóxido qualquer é apresentada na Figura 5.29 a seguir.

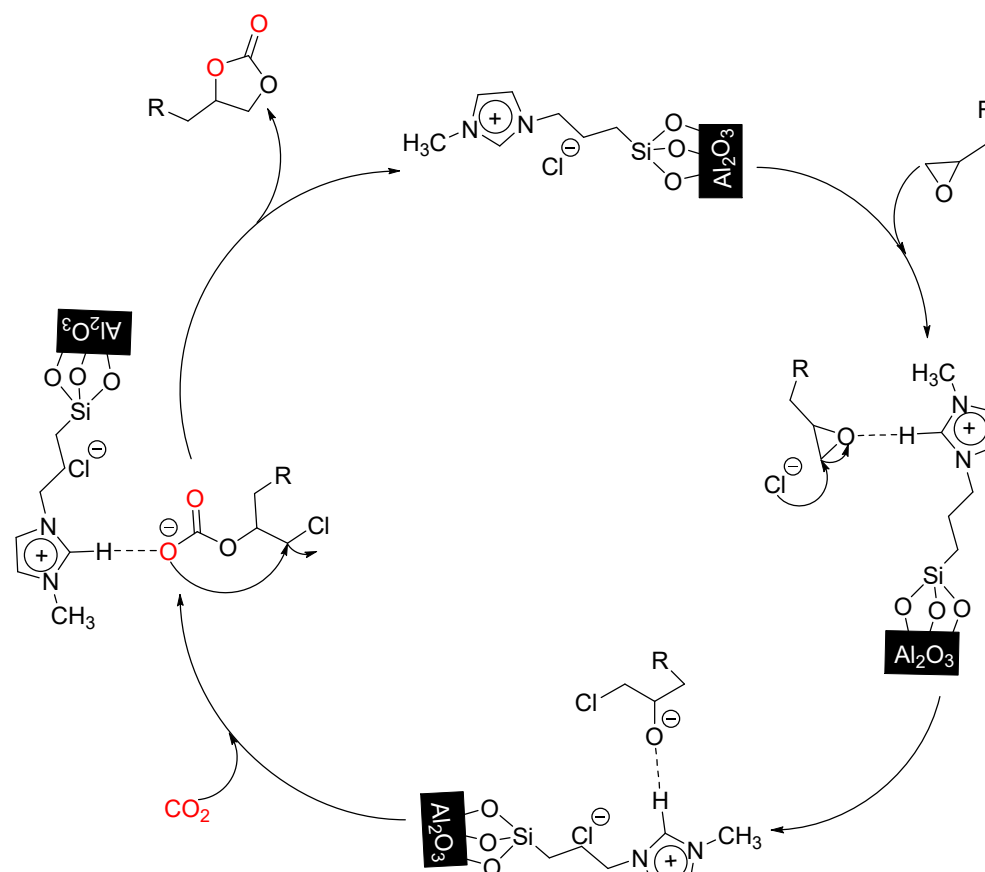


Figura 5.29. Proposta de mecanismo para a cicloadição do CO_2 em epóxidos pelo SILP-Cl.

A coordenação do epóxido ao sítio ácido de Lewis do imidazólio forma um aduto, com o subsequente ataque nucleofílico do Cl^- no átomo de carbono menos impedido do epóxido coordenado (I), seguido pela reação de abertura do anel, levando à formação de espécies de ânion cloroalcóxi, estabilizadas pela interação da ligação H (II).

A inserção de CO_2 no $\text{O}\cdots\text{H}$ de (II) produziria o intermediário cloroalcóxi carbonato (III), também estabilizado pela interação de ligação H. A eliminação cíclica fornece assim, carbonato cíclico e regenera o catalisador (IV). Portanto, conclui-se que a propriedade de ligação H, através da interação com o íon haleto e os prótons do anel do cátion imidazólio, torna a dissociação do íon haleto muito mais facilitada e a coordenação do epóxido, facilitando assim a ativação do epóxido coordenado [125].

A proposta de mecanismo para o catalisador SILP-ZnCl_2^- é apresentada na figura 5.30 a seguir.

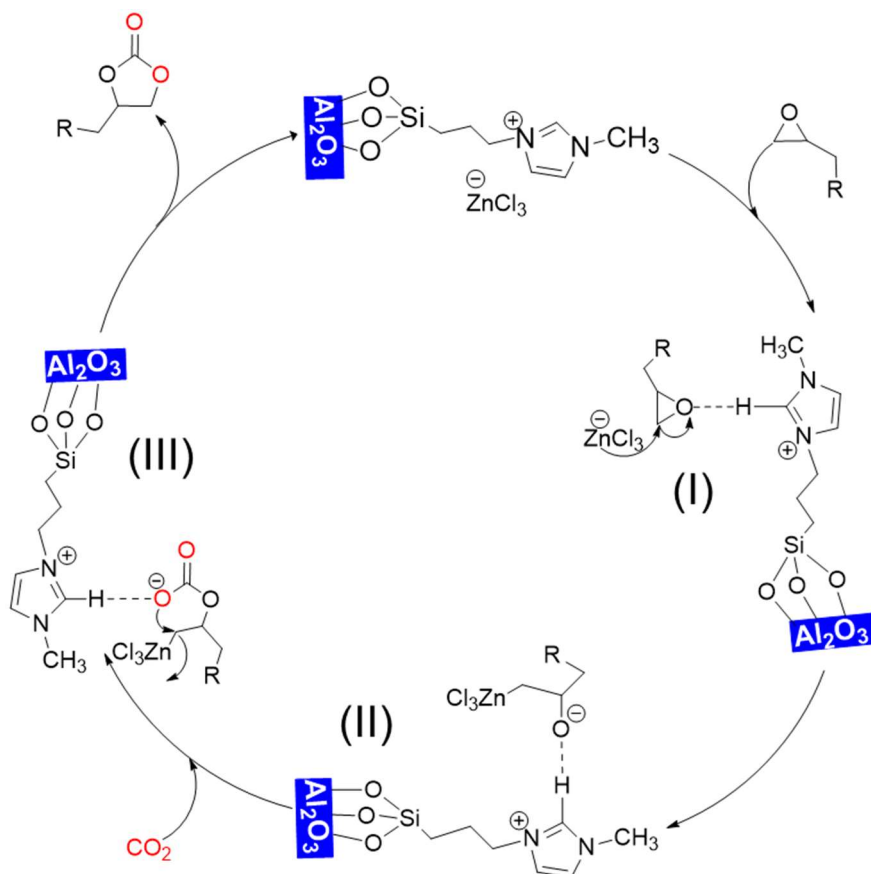


Figura 5.30. Proposta de mecanismo para a cicloadição do CO_2 em epóxidos pelo SILP- ZnCl_3 .

Inicialmente, ocorre uma ligação de hidrogênio entre o Cl e o C2-H do anel de imidazólio no catalisador. O epóxido é ativado pela coordenação com o Zn (I). Assim o hidrogênio ligado ao carbono C2 do cátion imidazólio se ligue ao oxigênio do epóxido, facilitando a abertura do anel epóxido(II).

Simultaneamente, a ligação nucleofílica do ânion ZnCl_3^- ocorre no carbono beta menos impedido do epóxido(I), resultando na formação de um intermediário com o anel aberto(II), que pode ser estabilizado a través da interação de ligação de hidrogênio. Em seguida, a inserção de CO_2 no intermediário (III) resulta em espécies ativas, que formam o carbonato cíclico através da ciclização intramolecular subsequente, entretanto de acordo com Tomazett *et al.*(2023) [98], não foi observada a formação de um alcóxido, quando observado o espectro de massa ESI-MS no modo de íon negativo da mistura de reação bruta durante a cicloadição de CO_2 de óxido de estireno a 40°C do ânion ZnCl_3^- .

Assim, posteriormente a formação do intermediário de zinco (II), a carbonatação com dióxido de carbono (CO_2) ocorre, levando à formação de um

intermediário de carbonato acíclico (III). Este intermediário de carbonato acíclico (III) então se transforma em um carbonato cíclico, concluindo a reação e regenerando o catalisador imidazólio/ $ZnCl_3^-$ para um novo ciclo catalítico.

5.2.2 RECICLABILIDADE DO CATALISADOR

Para a realização dos testes de reciclabilidade, foi selecionado o catalisador de SILP-Cl em epícloridrina à 100°C, 4 bar de pressão, 50 mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.

A reciclabilidade do SILP-Cl demonstrou uma notável persistência na atividade catalítica, mantendo uma seletividade consistente para o carbonato cíclico ao longo de até quatro ciclos de reutilização, evidenciando sua estabilidade catalítica. Após a primeira iteração, observou-se uma redução na atividade catalítica, embora a seletividade para o carbonato tenha permanecido estável. As conversões e seletividades para as reações de reuso do catalisador são apresentadas na Figura 5.31 a seguir.

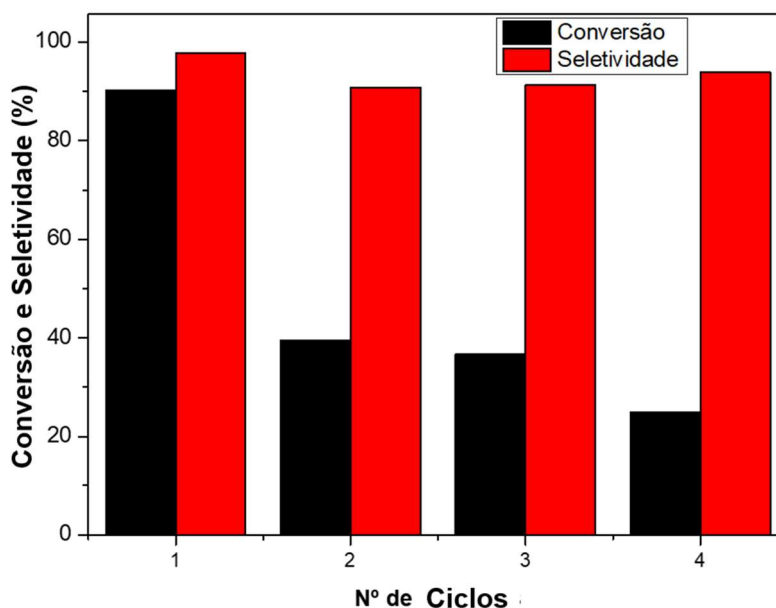


Figura 5.31. Reciclabilidade do SILP-Cl para a epícloridrina.

É relevante mencionar que uma análise de RMN de 1H do meio reacional não revelou a presença de resíduos de LI, descartando qualquer possibilidade de lixiviação. Essa diminuição na atividade pode ser atribuída à perda de sítios ativos à medida que esses sítios estão sendo ocupados por compostos orgânicos a cada novo ciclo.

6. CONCLUSÃO

Os líquidos iônicos suportados em fase (SILP) demonstraram um grande potencial como catalisadores heterogêneos para reações de fixação do CO₂ em epóxidos. Este estudo validou a síntese bem-sucedida dos catalisadores por diversas técnicas de caracterização. Dentre elas, as técnicas de infravermelho e RMN sólido CP-MAS de ¹³C e ²⁹Si, que conseguiram confirmar a presença dos grupos constituintes dos LI no suporte, além da confirmação do ancoramento dos LI no suporte. A técnica de TGA e DTA que avaliou não somente a sua estabilidade térmica, como também a determinação da quantidade de LI imobilizado no suporte de Al₂O₃. Além da técnica do BET, que confirmou a boa ocupação dos LI nas cavidades do suporte, e determinando também, se tratar de um material mesoporoso. Com as caracterizações feitas, o próximo passo foi, a realização do estudo catalítico com SILP de cátion imidazol, avaliando o efeito do ânion, da pressão, temperatura e quantidade de catalisador ou epóxido. Os resultados obtidos sob condições mais amenas de pressão e temperatura foram muito promissores para ambos os catalisadores testados, mostrando altas taxas de conversão e seletividade para epóxidos alifáticos e aromáticos. Em especial, alguns resultados se mostraram mais promissores em ambos os catalisadores, como o epóxido de epícloridrina, que em ambos os catalisadores, com conversão atingindo valores de 100% e seletividade em torno de 90%. Além disso, o 2-(fenoximetil)oxirano que apresentou alta conversão e seletividade, mantendo-se acima de 80% em ambos. Os epóxidos menores, como óxido de propileno e o epoxibutano, apresentaram bons resultados de conversão e seletividade em ambos os catalisadores e em condições de alta e baixa pressão, e esses resultados devem-se pela alta difusibilidade, de acesso aos espaços confinados dos líquidos iônicos. Sendo esse comportamento resultante do grupo cloreto, presente no epóxido, que além de favorecer o ataque nucleofílico, por deixar o epóxido mais eletrofílico, também pela sua alta difusibilidade de acesso aos espaços confinados dos LI. Os testes para o SILP-PyCl, mostraram-se interessantes, apresentando alta reatividade para o epóxido

de epícloridrina, a partir de temperaturas de 50°C. Além disso, por meio do estudo de reciclabilidade do catalisador, constatou-se uma perda progressiva na conversão dos produtos, porém, com a seletividade para formação do carbonato cíclico mantendo-se elevada, demonstrando a sua excelente capacidade na produção de carbonato cíclico, mesmo ocorrendo perdas de sítios ativos, a cada novo ciclo reacional do catalisador, não foi identificada qualquer lixiviação dos catalisadores (Anexo B) entre cada reação. Então, demonstrando que a classe de catalisadores SILP, podem ser utilizados para inúmeras aplicações, além de reafirmar seu potencial uso na indústria.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] - Thanh, H. T., Le, O. K., & Chihaiia, V. (2024). Carbon dioxide conversion to methanol on a PdCo bimetallic catalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 26(5), 3963-3973.
- [2] - Deng, Y., Wang, J. X., Ghosh, B., & Lu, Y. (2024). Enzymatic CO₂ reduction catalyzed by natural and artificial Metalloenzymes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 112669.
- [3] - Sheng, T., Ou, J., Zhao, T., Yang, X., & Peng, Y. X. (2023). Efficient fixation of CO₂ into cyclic carbonate catalyzed by choline bromide/imidazole derivatives-based deep eutectic solvents. *Molecular Catalysis*, 536, 112907.
- [4] - Yan, T., Chang, X. L., & Pan, W. G. (2024). Task-specific ionic liquids for carbon dioxide conversion into valuable chemical products: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
- [5] - Bezaatpour, A., Amiri, M., Vocke, H., Bottke, P., Zastrau, M. F., Weers, M., & Wark, M. (2023). Low-pressure CO₂ fixation with epoxides via a new modified nano crystalline NH₂-MIL-101 (Cr) in Solvent-free and cocatalyst free condition. *Journal of CO₂ Utilization*, 68, 102366.
- [6] - Li, S., Liu, Y., Shi, L., Hu, T., Li, M., Zhang, C., ... & Zhi, Y. (2024). Salen-based ionic polymers as efficient heterogeneous catalysts for CO₂ cycloaddition. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(2), 111989.
- [7] -Yuan, G., Lei, Y., Meng, X., Ge, B., Ye, Y., Song, X., & Liang, Z. (2022). Metal-assisted synthesis of salen-based porous organic polymer for highly efficient fixation of CO₂ into cyclic carbonates. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 9(6), 1208-1216.
- [8] - Prajapati, R., Tsunoji, N., Bandyopadhyay, M. et al. Hierarchical, amine functionalized silicoaluminophosphate molecular sieves for the synthesis of cyclic carbonate via CO₂ utilization. *J Porous Mater* 30, 2087–2099 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10934-023-01488-2>
- [9] - Huang, J., Peng, S., Du, Y., Feng, J., Li, J., Su, J., & Zhang, G. (2024). Quaternary Ammonium-Functionalized Mesoporous Covalent Organic Frameworks for Effective Catalytic CO₂ Cycloaddition. *ACS Applied Polymer Materials*, 6(8), 4607-4614.
- [10] - Prajapati, R., Pandey, M., Tsunoji, N., Bandyopadhyay, R., & Bandyopadhyay, M. (2023). Cyclo-addition of carbon dioxide to epoxides employing hierarchical silicoaluminophosphates molecular sieves. *Molecular Catalysis*, 550, 113599.
- [11] - Hao, Y., Yan, X., Zhu, Z., Chang, T., Meng, X., Fu, X., ... & Qin, S. (2021). Nitrogen-rich covalent organic polymers and potassium iodide for efficient chemical fixation of CO₂ into epoxides under mild conditions. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(11), 2943-2951.
- [12] - Xie, G., Qiu, J., Li, H., Luo, H., Li, S., Zeng, Y., ... & Wang, X. (2025). Facile construction of heterogeneous dual-ionic poly (ionic liquid) s for efficient and mild conversion of CO₂ into cyclic carbonates. *Journal of Environmental Sciences*, 149, 177-187.

- [13] - Zhang, Y. Y., Yang, G. W., Xie, R., Yang, L., Li, B., & Wu, G. P. (2020). Scalable, Durable, and Recyclable Metal-Free Catalysts for Highly Efficient Conversion of CO₂ to Cyclic Carbonates. *Angewandte Chemie*, 132(51), 23491-23498.
- [14] - Lang, X. D., & He, L. N. (2016). Green catalytic process for cyclic carbonate synthesis from carbon dioxide under mild conditions. *The Chemical Record*, 16(3), 1337-1352.
- [15] - Canto-Osorio, F., Langellier, B. A., Unar-Munguia, M., Barrientos-Gutiérrez, T., Rivera, J. A., Diez-Roux, A. V., ... & López-Olmedo, N. (2024). Trends in the contribution of greenhouse gas emissions from food and beverage purchases in Mexico: 1989–2020. *Nutrition journal*, 23(1), 55.
- [16] - Mikhaylov, A., Moiseev, N., Aleshin, K., & Burkhardt, T. (2020). Global climate change and greenhouse effect. *Entrepreneurship and Sustainability Issues*, 7(4), 2897.
- [17] - Vassilev, S. V., & Vassileva, C. G. (2020). Extra CO₂ capture and storage by carbonation of biomass ashes. *Energy Conversion and Management*, 204, 112331.
- [18] - Usman, M., Rehman, A., Saleem, F., Abbas, A., Eze, V. C., & Harvey, A. (2023). Synthesis of cyclic carbonates from CO₂ cycloaddition to bio-based epoxides and glycerol: an overview of recent development. *RSC advances*, 13(33), 22717-22743.
- [19] - Hasan, M. F., Rossi, L. M., Debecker, D. P., Leonard, K. C., Li, Z., Makhubela, B. C., ... & Kleij, A. (2021). Can CO₂ and renewable carbon be primary resources for sustainable fuels and chemicals? *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(37), 12427-12430.
- [20] - Li, Y. N., Ma, R., He, L. N., & Diao, Z. F. (2014). Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *Catalysis Science & Technology*, 4(6), 1498-1512.
- [21] - Kurisingal, J. F., Kim, H., Choe, J. H., & Hong, C. S. (2022). Covalent organic framework-based catalysts for efficient CO₂ utilization reactions. *Coordination Chemistry Reviews*, 473, 214835.
- [22] - Pescarmona, P. P. (2021). Cyclic carbonates synthesised from CO₂: Applications, challenges and recent research trends. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 29, 100457.
- [23] - Schaffner, B., Schaffner, F., Verevkin, S. P., & Borner, A. (2010). Organic carbonates as solvents in synthesis and catalysis. *Chemical reviews*, 110(8), 4554-4581.
- [24] - Senet, J. P. (2000). Phosgene chemistry and environment, recent advances clear the way to clean processes: a review. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry*, 3(6), 505-516.
- [25] - Webster, D. C. (2003). Cyclic carbonate functional polymers and their applications. *Progress in organic coatings*, 47(1), 77-86.
- [26] - Clegg, W., Harrington, R. W., North, M., Pizzato, F., & Villuendas, P. (2010). Cyclic carbonates as sustainable solvents for proline-catalysed aldol reactions. *Tetrahedron: Asymmetry*, 21(9-10), 1262-1271.

- [27] - Su, C. C., He, M., Amine, R., Chen, Z., Sahore, R., Rago, N. D., & Amine, K. (2019). Cyclic carbonate for highly stable cycling of high voltage lithium metal batteries. *Energy Storage Materials*, 17, 284-292.
- [28] - Tan, E. W., Hedrick, J. L., Arrechea, P. L., Erdmann, T., Kiyek, V., Lottier, S., ... & Park, N. H. (2021). Overcoming barriers in polycarbonate synthesis: A streamlined approach for the synthesis of cyclic carbonate monomers. *Macromolecules*, 54(4), 1767-1774.
- [29] - HUANG, S. Y., LIU, S. G., LI, J. P., Ning, Z. H. A. O., Wei, W. E. I., & SUN, Y. H. (2007). Synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide and diols over metal acetates. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 35(6), 701-705.
- [30] - Cokoja, M., Wilhelm, M. E., Anthofer, M. H., Herrmann, W. A., & Kühn, F. E. (2015). Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide by using organocatalysts. *ChemSusChem*, 8(15), 2436-2454.
- [31] - Kitamura, T., Inoue, Y., Maeda, T., & Oyamada, J. (2016). Convenient synthesis of ethylene carbonates from carbon dioxide and 1, 2-diols at atmospheric pressure of carbon dioxide. *Synthetic Communications*, 46(1), 39-45.
- [32] - Deng, L., Sun, W., Shi, Z., Qian, W., Su, Q., Dong, L., ... & Cheng, W. (2020). Highly synergistic effect of ionic liquids and Zn-based catalysts for synthesis of cyclic carbonates from urea and diols. *Journal of Molecular Liquids*, 316, 113883.
- [33] - Guo, F., Wang, L., Cao, Y., He, P., & Li, H. (2023). Efficient synthesis of ethylene carbonate via transesterification of ethylene glycol with dimethyl carbonate over Mg₃Al_{1-x}Ce_xO composite oxide. *Applied Catalysis A: General*, 662, 119273.
- [34] - Kaewsai, S., Del Gobbo, S., & D'Elia, V. Synthesis of Bifunctional Catalysts for the Cycloaddition of CO₂ to Epoxides through an Epoxide-driven Strategy. *ChemCatChem*, e202301713.
- [35] - Hui, W., He, X. M., Xu, X. Y., Chen, Y. M., Zhou, Y., Li, Z. M., ... & Tao, D. J. (2020). Highly efficient cycloaddition of diluted and waste CO₂ into cyclic carbonates catalyzed by porous ionic copolymers. *Journal of CO₂ Utilization*, 36, 169-176.
- [36] - Lyu, H., Wang, X., Sun, W., Xu, E., She, Y., Liu, A., ... & Zhang, P. (2023). Maximizing the ionic liquid content and specific surface area in hierarchically nanoporous hypercrosslinked poly(ionic liquid)s towards the efficient conversion of CO₂ into cyclic carbonates. *Green Chemistry*, 25(9), 3592-3605.
- [37] - North, M., Pasquale, R., & Young, C. (2010). Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. *Green Chemistry*, 12(9), 1514-1539.
- [38] - Comerford, J. W., Ingram, I. D., North, M., & Wu, X. (2015). Sustainable metal-based catalysts for the synthesis of cyclic carbonates containing five-membered rings. *Green Chemistry*, 17(4), 1966-1987.
- [39] - Wang, B., Wang, L., Lin, J., Xia, C., & Sun, W. (2023). Multifunctional Zn-N₄ Catalysts for the Coupling of CO₂ with Epoxides into Cyclic Carbonates. *ACS Catalysis*, 13(15), 10386-10393.

- [40] - Zalomaeva, O. V., Chibiryaev, A. M., Kovalenko, K. A., Kholdeeva, O. A., Balzhinimaev, B. S., & Fedin, V. P. (2013). Cyclic carbonates synthesis from epoxides and CO₂ over metal-organic framework Cr-MIL-101. *Journal of catalysis*, 298, 179-185.
- [41] - Parodi, A., Vagnoni, M., Frontali, L., Albonetti, C., De Giorgio, F., Mezzi, A., ... & Galletti, P. (2023). Bifunctional heterogeneous catalysts from biomass and waste polysaccharides for the conversion of CO₂ into cyclic carbonates. *Journal of Materials Chemistry A*, 11(2), 775-788.
- [42] - Bondarenko, G. N., Dvurechenskaya, E. G., Ganina, O. G., Alonso, F., & Beletskaya, I. P. (2019). Solvent-free synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides catalyzed by reusable alumina-supported zinc dichloride. *Applied Catalysis B: Environmental*, 254, 380-390.
- [43] - Li, L., Liu, W., Shi, T., Shang, S., Zhang, X., Wang, H., ... & Xie, Y. (2023). Photoexcited Single-Electron Transfer for Efficient Green Synthesis of Cyclic Carbonate from CO₂. *ACS Materials Letters*, 5(4), 1219-1226.
- [44] - Bondarenko, G. N., Ganina, O. G., Lysova, A. A., Fedin, V. P., & Beletskaya, I. P. (2021). Cyclic carbonates synthesis from epoxides and CO₂ over NiIC-10 metal-organic frameworks. *Journal of CO₂ Utilization*, 53, 101718.
- [45] - Xu, J., Gan, Y. L., Pei, J. J., & Xue, B. (2020). Metal-free catalytic conversion of CO₂ into cyclic carbonate by hydroxyl-functionalized graphitic carbon nitride materials. *Molecular Catalysis*, 491, 110979.
- [46] - Sun, J., Han, L., Cheng, W., Wang, J., Zhang, X., & Zhang, S. (2011). Efficient acid-base bifunctional catalysts for the fixation of CO₂ with epoxides under metal-and solvent-free conditions. *ChemSusChem*, 4(4), 502-507.
- [47] - Wang, J. Q., Kong, D. L., Chen, J. Y., Cai, F., & He, L. N. (2006). Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide over silica-supported quaternary ammonium salts under supercritical conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 249(1-2), 143-148.
- [48] - Wang, K., Li, H., Yang, L., Luo, Y. Z., & Yao, Z. J. (2024). Heterogeneous catalytic conversion of carbon dioxide and epoxides to cyclic carbonates. *Surfaces and Interfaces*, 103845.
- [49] - Wu, X., Chen, C., Guo, Z., North, M., & Whitwood, A. C. (2019). Metal-and halide-free catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide. *Acs Catalysis*, 9(3), 1895-1906.
- [50] - Ferreira, G. F., Santos, D., Mattedi, S., Santos, L. C. L., & Lobato, A. K. C. (2023). Study of the surfactant behaviour and physical properties of ammonium-based ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 390, 123068.
- [51] - Liang, X., Tian, Y., Yuan, Y., & Kim, Y. (2021). Ionic covalent organic frameworks for energy devices. *Advanced Materials*, 33(52), 2105647.
- [52] - Khan, H. W., Khan, M. K., Moniruzzaman, M., Al Mesfer, M. K., Danish, M., Irshad, K., ... & Chelliapan, S. (2023). Evaluating ionic liquids for its potential as eco-friendly solvents for

naproxen removal from water sources using COSMO-RS: Computational and experimental validation. *Environmental Research*, 231, 116058.

[53] - Chen, X., Zhong, Q., Ma, X., Li, S., Sun, W., & Liu, C. (2024). Synthesis of benzothiazoles catalyzed by [Bmim] PF6 ionic liquid in solvent-free condition. *Journal of Catalysis*, 429, 115274.

[54] - Dupont, J., de Souza, R. F., & Suarez, P. A. (2002). Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chemical reviews*, 102(10), 3667-3692.

[55] – Sun, Q., Xiong, J., Gao, H., Olson, W., & Liang, Z. (2024). Energy-efficient regeneration of amine-based solvent with environmentally friendly ionic liquid catalysts for CO₂ capture. *Chemical Engineering Science*, 283, 119380.

[56] - Han, Z., Yan, Y., Pang, X., Zhang, A., Hu, Z. T., Wenren, G., ... & Sun, D. (2024). Polyester conversion by homogeneous catalysis for separating and recycling ammonia from biogas. *Science of The Total Environment*, 907, 168138.

[57] - Sun, Q., Xiong, J., Gao, H., Olson, W., & Liang, Z. (2024). Energy-efficient regeneration of amine-based solvent with environmentally friendly ionic liquid catalysts for CO₂ capture. *Chemical Engineering Science*, 283, 119380.

[58] - Priya, V. B., Venkatesan, K., Jagadish, T., Koppala, S., & Karthikeyan, P. (2023). Immobilized copper (II)-containing imidazolium functionalized ionic liquid: A highly active, effective and ecological heterogeneous catalyst for the Suzuki-Miyaura reaction. *Journal of Organometallic Chemistry*, 999, 122821.

[59] - Bartlewicz, O., Dąbek, I., Szymańska, A., & Maciejewski, H. (2020). Heterogeneous catalysis with the participation of ionic liquids. *Catalysts*, 10(11), 1227.

[60] - Wolny, A., & Chrobok, A. (2022). Silica-based supported ionic liquid-like phases as heterogeneous catalysts. *Molecules*, 27(18), 5900.

[61] - Min, Z., Li, Z., Wang, H., Xuan, X., Zhao, Y., & Wang, J. (2021). How does the moisture affect CO₂ absorption by a glycinate ionic liquid? *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(2), 853-862.

[62] - Jiang, S., Hu, Y., Wang, Y., & Wang, X. (2019). Viscosity of typical room-temperature ionic liquids: a critical review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 48(3).

[63] - Karadaghi, L. R., Malmstadt, N., Van Allsburg, K. M., & Brutchey, R. L. (2020). Techno-Economic Analysis of Recycled Ionic Liquid Solvent Used in a Model Colloidal Platinum Nanoparticle Synthesis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(1), 246-253.

[64] - Anthony, J. L., Maginn, E. J., & Brennecke, J. F. (2001). Solution thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids and water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(44), 10942-10949.

[65] - Ofem, M. I., Ayi, C. A., Louis, H., Gber, T. E., & Ayi, A. A. (2023). Influence of anionic species on the molecular structure, nature of bonding, reactivity, and stability of ionic liquids-based on 1-butyl-3-methylimidazolium. *Journal of Molecular Liquids*, 387, 122657.

- [66] - Abdelghany, T. M., Hedy, S. A., De Santis, C., Abd El-Rahman, S. S., Gill, J. H., Abdelkader, N. F., & Wright, M. C. (2023). Potential for cardiac toxicity with methylimidazolium ionic liquids. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 249, 114439.
- [67] - Gorbunov, V., Buryak, A., Oskolok, K., Popov, A. G., & Tarkhanova, I. (2023). Supported Ionic Liquid Catalysts for the Oxidation of S-and N-Containing Compounds—The Effect of Bronsted Sites and Heteropolyacid Concentration. *Catalysts*, 13(4), 664.
- [68] - Wu, Y., Xu, J., Mumford, K., Stevens, G. W., Fei, W., & Wang, Y. (2020). Recent advances in carbon dioxide capture and utilization with amines and ionic liquids. *Green Chemical Engineering*, 1(1), 16-32.
- [69] - Viciano-Chumillas, M., Liu, X., Leyva-Perez, A., Armentano, D., Ferrando-Soria, J., & Pardo, E. (2022). Mixed component metal-organic frameworks: Heterogeneity and complexity at the service of application performances. *Coordination Chemistry Reviews*, 451, 214273.
- [70] - Chopda, L. V., & Dave, P. N. (2020). Recent advances in homogeneous and heterogeneous catalyst in Biginelli reaction from 2015-19: A concise review. *ChemistrySelect*, 5(19), 5552-5572.
- [71] - Riisager, A., Eriksen, K. M., Wasserscheid, P., & Fehrmann, R. (2003). Propene and 1-octene hydroformylation with silica-supported, ionic liquid-phase (SILP) Rh-phosphine catalysts in continuous fixed-bed mode. *Catalysis Letters*, 90, 149-153.
- [72] - Bartlewicz, O., Zieliński, M., Kaczmarek, M., & Maciejewski, H. (2021). Synthesis, characterization and catalytic activity of new SILPs based on MgO-SiO₂ and MgO-SiO₂/lignin supports. *Molecular Catalysis*, 509, 111615.
- [73] - Sowińska, A., Maciejewska, M., Guo, L., & Delebecq, E. (2020). Effect of SILPs on the vulcanization and properties of ethylene-propylene-diene elastomer. *Polymers*, 12(6), 1220.
- [74] - Lemus, J., Palomar, J., Gilarranz, M. A., & Rodriguez, J. J. (2011). Characterization of Supported Ionic Liquid Phase (SILP) materials prepared from different supports. *Adsorption*, 17, 561-571.
- [75] - Foppa, L., Luza, L., Gual, A., Weibel, D. E., Eberhardt, D., Teixeira, S. R., & Dupont, J. (2015). Sputtering-deposition of Ru nanoparticles onto Al₂O₃ modified with imidazolium ionic liquids: synthesis, characterisation and catalysis. *Dalton Transactions*, 44(6), 2827-2834.
- [76] - Zhang, J., Xiao, H., Du, C., Qin, X., Li, S., Sun, J., ... & Zhang, C. (2022). Activating MnO with Embedded Ru for Enhanced Selective Hydrogenolysis of C–O Bonds in Lignin-Derived Ethers over Ru–MnO/Al₂O₃. *ACS Catalysis*, 12(15), 9812-9822.
- [77] - Kosmulski, M., Gustafsson, J., & Rosenholm, J. B. (2004). Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited. *Thermochimica Acta*, 412(1-2), 47-53.
- [78] - Akçay, A., Balci, V., & Uzun, A. (2014). Structural factors controlling thermal stability of imidazolium ionic liquids with 1-n-butyl-3-methylimidazolium cation on γ -Al₂O₃. *Thermochimica Acta*, 589, 131-136.

- [79] - Osman, A. I., Abu-Dahrieh, J. K., Cherkasov, N., Fernandez-Garcia, J., Walker, D., Walton, R. I., ... & Rebrov, E. (2018). A highly active and synergistic Pt/Mo₂C/Al₂O₃ catalyst for water-gas shift reaction. *Molecular Catalysis*, 455, 38-47.
- [80] - Fakeeha, A. H., Bagabas, A. A., Lanre, M. S., Osman, A. I., Kasim, S. O., Ibrahim, A. A., ... & Al-Fatesh, A. S. (2020). Catalytic performance of metal oxides promoted nickel catalysts supported on mesoporous γ -Alumina in dry reforming of methane. *Processes*, 8(5), 522.
- [81] - Vekariya, R. L. (2017). A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. *Journal of Molecular Liquids*, 227, 44-60.
- [82] - Romanovsky, B. V., & Tarkhanova, I. G. (2017). Supported ionic liquids in catalysis. *Russian Chemical Reviews*, 86(5), 444.
- [83] - Offner-Marko, L., Bordet, A., Moos, G., Tricard, S., Rengshausen, S., Chaudret, B., ... & Leitner, W. (2018). Bimetallic nanoparticles in supported ionic liquid phases as multifunctional catalysts for the selective hydrodeoxygenation of aromatic substrates. *Angewandte Chemie*, 130(39), 12903-12908.
- [84] - Martínez-Ferraté, O., Chacón, G., Bernardi, F., Grehl, T., Bruener, P., & Dupont, J. (2018). Cycloaddition of carbon dioxide to epoxides catalysed by supported ionic liquids. *Catalysis Science & Technology*, 8(12), 3081-3089.
- [85] - Wang, H., Zhao, Y., Zhang, F., Wu, Y., Li, R., Xiang, J., ... & Liu, Z. (2020). Hydrogen-Bonding Catalyzed Ring-Closing C–O/C–O Metathesis of Aliphatic Ethers over Ionic Liquid under Metal-Free Conditions. *Angewandte Chemie*, 132(29), 11948-11953.
- [86] - Nakasu, P. Y., Clarke, C. J., Rabelo, S. C., Costa, A. C., Brandt-Talbot, A., & Hallett, J. P. (2020). Interplay of acid–base ratio and recycling on the pretreatment performance of the protic ionic liquid monoethanolammonium acetate. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 8(21), 7952-7961.
- [87] - Krishnan, A., Gopinath, K. P., Vo, D. V. N., Malolan, R., Nagarajan, V. M., & Arun, J. (2020). Ionic liquids, deep eutectic solvents and liquid polymers as green solvents in carbon capture technologies: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 2031-2054.
- [88] - Lozano, L. J., Godínez, C., De Los Rios, A. P., Hernández-Fernández, F. J., Sánchez-Segado, S., & Alguacil, F. J. (2011). Recent advances in supported ionic liquid membrane technology. *Journal of Membrane Science*, 376(1-2), 1-14.
- [89] - Noorhisham, N. A., Amri, D., Mohamed, A. H., Yahaya, N., Ahmad, N. M., Mohamad, S., ... & Osman, H. (2021). Characterisation techniques for analysis of imidazolium-based ionic liquids and application in polymer preparation: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 326, 115340.
- [90] - Liu, M., Liang, L., Liang, T., Lin, X., Shi, L., Wang, F., & Sun, J. (2015). Cycloaddition of CO₂ and epoxides catalyzed by dicationic ionic liquids mediated metal halide: Influence of the dication on catalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 408, 242-249.

- [91] - Jadhav, A. H., Thorat, G. M., Lee, K., Lim, A. C., Kang, H., & Seo, J. G. (2016). Effect of anion type of imidazolium based polymer supported ionic liquids on the solvent free synthesis of cycloaddition of CO₂ into epoxide. *Catalysis Today*, 265, 56-67.
- [92] - Yu, J. I., Ju, H. Y., Kim, K. H., & Park, D. W. (2010). Cycloaddition of carbon dioxide to butyl glycidyl ether using imidazolium salt ionic liquid as a catalyst. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27, 446-451.
- [93] - Ghazali-Esfahani, S., Song, H., Păunescu, E., Bobbink, F. D., Liu, H., Fei, Z., ... & Dyson, P. J. (2013). Cycloaddition of CO₂ to epoxides catalyzed by imidazolium-based polymeric ionic liquids. *Green Chemistry*, 15(6), 1584-1589.
- [94] - Peng, J., Yang, H. J., Wang, S., Ban, B., Wei, Z., Lei, B., & Guo, C. Y. (2018). Efficient solvent-free fixation of CO₂ catalyzed by new recyclable bifunctional metal complexes. *Journal of CO₂ Utilization*, 24, 1-9.
- [95] - Fujita, S. I., Nishiura, M., & Arai, M. (2010). Synthesis of styrene carbonate from carbon dioxide and styrene oxide with various zinc halide-based ionic liquids. *Catalysis letters*, 135, 263-268.
- [96] - Palgunadi, J., Kwon, O. S., Lee, H., Bae, J. Y., Ahn, B. S., Min, N. Y., & Kim, H. S. (2004). Ionic liquid-derived zinc tetrahalide complexes: structure and application to the coupling reactions of alkylene oxides and CO₂. *Catalysis today*, 98(4), 511-514.
- [97] - Liu, M., Wang, F., Shi, L., Liang, L., & Sun, J. (2015). Zn-based ionic liquids as highly efficient catalysts for chemical fixation of carbon dioxide to epoxides. *RSC Advances*, 5(19), 14277-14284.
- [98] - Tomazett, V. K., Chacon, G., Marin, G., Castegnaro, M. V., Rafael, P., Lião, L. M., ... & Qadir, M. I. (2023). Ionic liquid confined spaces controlled catalytic CO₂ cycloaddition of epoxides in BMIm. ZnCl₂ and its supported ionic liquid phases. *Journal of CO₂ Utilization*, 69, 102400.
- [99] - Jin, R., Xu, H., Easa, J., Chaperro-Planell, A., & O'Brien, C. P. (2023). Cycloaddition of CO₂ to Epichlorohydrin over Pyridine, Vinylpyridine, and Poly (vinylpyridine): The Influence of Steric Crowding on the Reaction Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*, 127(3), 1441-1454.
- [100] - Norouzi, F., & Abdolmaleki, A. (2023). CO₂ conversion into carbonate using pyridinium-based ionic liquids under mild conditions. *Fuel*, 334, 126641.
- [101] - Zhang, W., Ping, R., Lu, X., Shi, H., Liu, F., Ma, J., & Liu, M. (2023). Rational design of Lewis acid-base bifunctional nanopolymers with high performance on CO₂/epoxide cycloaddition without a cocatalyst. *Chemical Engineering Journal*, 451, 138715.
- [102] - Han, L., Choi, H. J., Choi, S. J., Liu, B., & Park, D. W. (2011). Ionic liquids containing carboxyl acid moieties grafted onto silica: Synthesis and application as heterogeneous catalysts for cycloaddition reactions of epoxide and carbon dioxide. *Green Chemistry*, 13(4), 1023-1028.
- [103] - Yadav, R., Ahmed, M., Singh, A. K., & Sakthivel, A. (2016). In-situ preparation of functionalized molecular sieve material and a methodology to remove template. *Scientific Reports*, 6(1), 22813.

- [104] - Akçay, A., Babucci, M., Balci, V., & Uzun, A. (2015). A model to predict maximum tolerable temperatures of metal-oxide-supported 1-n-butyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Chemical Engineering Science*, 123, 588-595.
- [105] - Ngo, H. L., LeCompte, K., Hargens, L., & McEwen, A. B. (2000). Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 357, 97-102.
- [106] - Alla, S. C., Prasad, D., Kusuma, S., Samal, A. K., Chaudhari, N. K., Seo, J. G., & Jadhav, A. H. (2024). Engineered ionic liquids supported on activated carbon as a sustainable and selective catalyst for viable fixation of CO₂ into valuable chemicals. *Chemical Engineering Journal*, 481, 148239.
- [107] - Suen, J. W., Elumalai, N. K., Debnath, S., Mubarak, N. M., Lim, C. I., & Reddy, M. M. (2022). The role of interfaces in ionic liquid-based hybrid materials (ionogels) for sensing and energy applications. *Advanced Materials Interfaces*, 9(34), 2201405.
- [108] - Han, L., Park, S. W., & Park, D. W. (2009). Silica grafted imidazolium-based ionic liquids: efficient heterogeneous catalysts for chemical fixation of CO₂ to a cyclic carbonate. *Energy & Environmental Science*, 2(12), 1286-1292.
- [109] - Xue, C., Feng, L., Zhu, H., Huang, R., Wang, E., Du, X., ... & Li, K. (2019). Pyridine-containing ionic liquids lowly loaded in large mesoporous silica and their rapid CO₂ gas adsorption at low partial pressure. *Journal of CO₂ Utilization*, 34, 282-292.
- [110] - Severa, G., Bethune, K., Rocheleau, R., & Higgins, S. (2015). SO₂ sorption by activated carbon supported ionic liquids under simulated atmospheric conditions. *Chemical Engineering Journal*, 265, 249-258.
- [111] - Feng, W. Q., Lu, Y. H., Chen, Y., Lu, Y. W., & Yang, T. (2016). Thermal stability of imidazolium-based ionic liquids investigated by TG and FTIR techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125, 143-154.
- [112] - Aghmih, K., Wakrim, H., Boukhriss, A., El Bouchti, M., Majid, S., & Gmouh, S. (2022). Rheological study of microcrystalline cellulose/pyridinium-based ionic liquids solutions. *Polymer Bulletin*, 1-13.
- [113] - Yunus, N. M., Mutalib, M. A., Man, Z., Bustam, M. A., & Murugesan, T. (2012). Solubility of CO₂ in pyridinium based ionic liquids. *Chemical engineering journal*, 189, 94-100.
- [114] - Mishra, V., & Peter, S. C. (2023). A comprehensive overview on catalytic pathway for CO₂ utilization with epoxide to cyclic carbonate. *Chem Catalysis*.
- [115] - Guo, L., Lamb, K. J., & North, M. (2021). Recent developments in organocatalysed transformations of epoxides and carbon dioxide into cyclic carbonates. *Green Chemistry*, 23(1), 77-118.
- [116] - Cui, C., Sa, R., Hong, Z., Zhong, H., & Wang, R. (2020). Ionic-liquid-modified click-based porous organic polymers for controlling capture and catalytic conversion of CO₂. *ChemSusChem*, 13(1), 180-187.

- [117] – Zhang, X., Su, D., Xiao, L., & Wu, W. (2017). Immobilized protic ionic liquids: Efficient catalysts for CO₂ fixation with epoxides. *Journal of CO₂ Utilization*, 17, 37-42.
- [118] - Tharun, J., Mathai, G., Kathalikkattil, A. C., Roshan, R., Kwak, J. Y., & Park, D. W. (2013). Microwave-assisted synthesis of cyclic carbonates by a formic acid/KI catalytic system. *Green chemistry*, 15(6), 1673-1677.
- [119] - Warren, J. E., Perkins, C. G., Jelfs, K. E., Boldrin, P., Chater, P. A., Miller, G. J., ... & Rosseinsky, M. J. (2014). Shape selectivity by guest-driven restructuring of a porous material. *Angewandte Chemie*, 126(18), 4680-4684.
- [120] - Lee, E. H., Cha, S. W., Dharma, M. M., Choe, Y., Ahn, J. Y., & Park, D. W. (2007). Cycloaddition of carbon dioxide to epichlorohydrin using ionic liquid as a catalyst. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24, 547-550.
- [121] - Kurisingal, J. F., Babu, R., Kim, S. H., Li, Y. X., Chang, J. S., Cho, S. J., & Park, D. W. (2018). Microwave-induced synthesis of a bimetallic charge-transfer metal organic framework: a promising host for the chemical fixation of CO₂. *Catalysis Science & Technology*, 8(2), 591-600.
- [122] - Xiang, W., Shen, C., Lu, Z., Chen, S., Li, X., Zou, R., ... & Liu, C. J. (2021). CO₂ cycloaddition over ionic liquid immobilized hybrid zeolitic imidazolate frameworks: Effect of Lewis acid/base sites. *Chemical Engineering Science*, 233, 116429.
- [123] - Su, Q., Qi, Y., Yao, X., Cheng, W., Dong, L., Chen, S., & Zhang, S. (2018). Ionic liquids tailored and confined by one-step assembly with mesoporous silica for boosting the catalytic conversion of CO₂ into cyclic carbonates. *Green Chemistry*, 20(14), 3232-3241.
- [124] - Kim, Y. J., & Varma, R. S. (2005). Tetrahaloindate (III)-based ionic liquids in the coupling reaction of carbon dioxide and epoxides to generate cyclic carbonates: H-bonding and mechanistic studies. *The Journal of Organic Chemistry*, 70(20), 7882-7891.
- [125] - Qu, Y., Lan, J., Chen, Y., & Sun, J. (2021). Amino acid ionic liquids as efficient catalysts for CO₂ capture and chemical conversion with epoxides under metal/halogen/cocatalyst/solvent-free conditions. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(9), 2494-2503.

8. APÊNDICES

APÊNDICE A - Espectros de RMN de ^1H da reação de cicloadição do CO_2 para os catalisadores de SILP-Cl e SILP- ZnCl_3 .

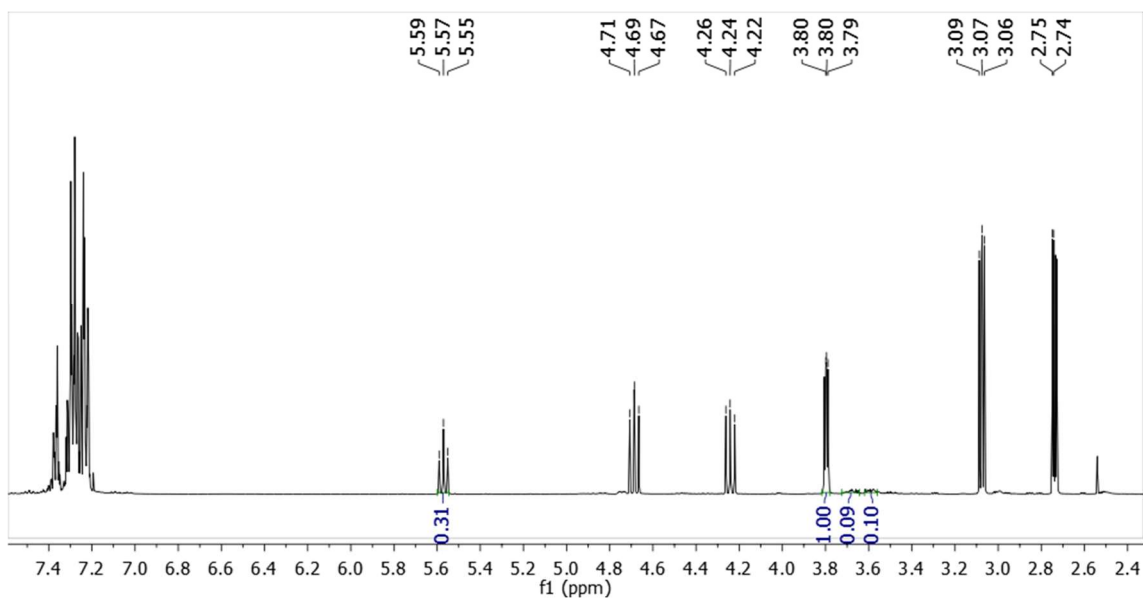


Figura 8.1. Espectro de RMN ^1H da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de estireno do catalisador SILP-Cl a 4 bar, 120°C , 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.

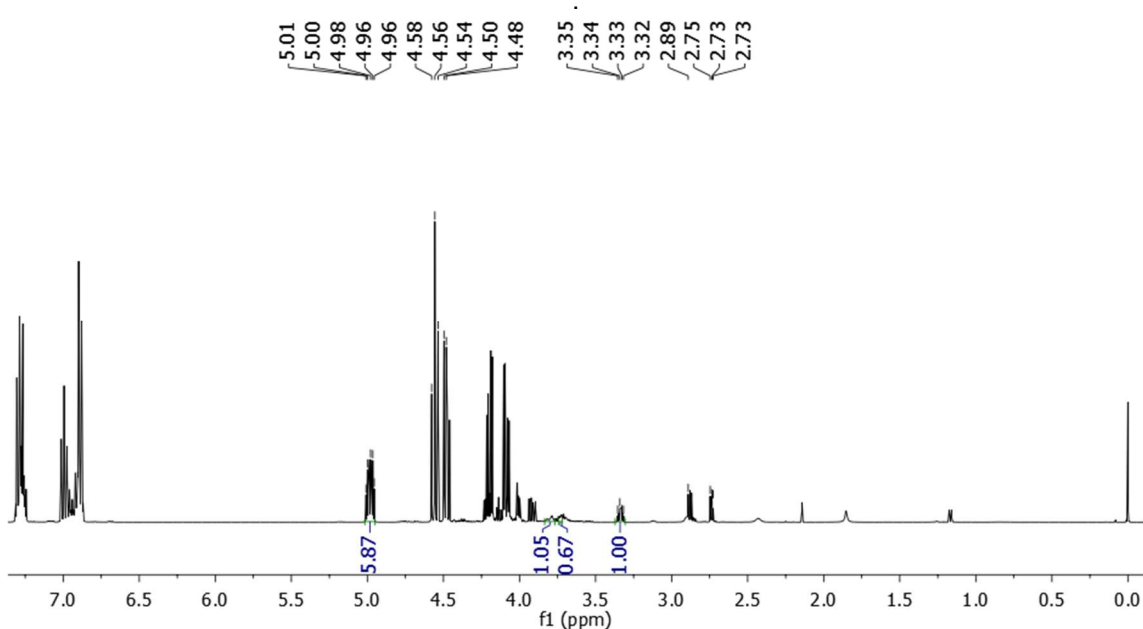


Figura 8.2. Espectro de RMN ^1H da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de 2-(fenoximetil)oxirano do catalisador SILP-Cl a 4 bar, 120°C , 50 mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.

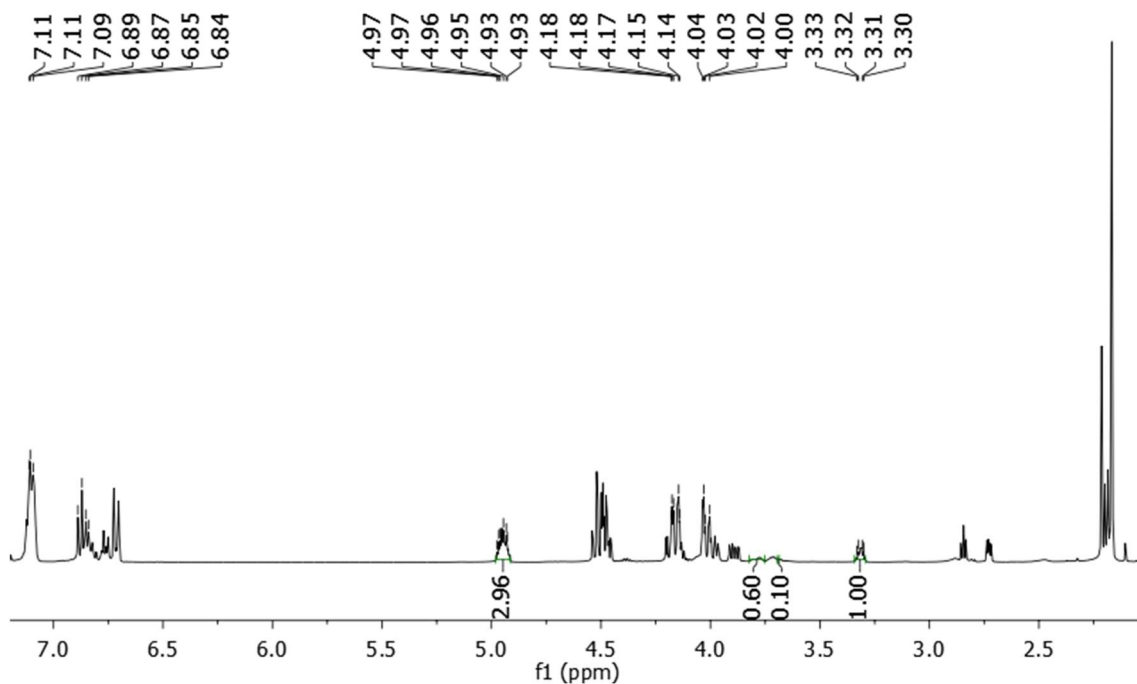


Figura 8.3. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de 2-((O-TOLIL OXI)METIL)OXIRANO do catalisador SILP-Cl a 4 bar, 120 °C, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.

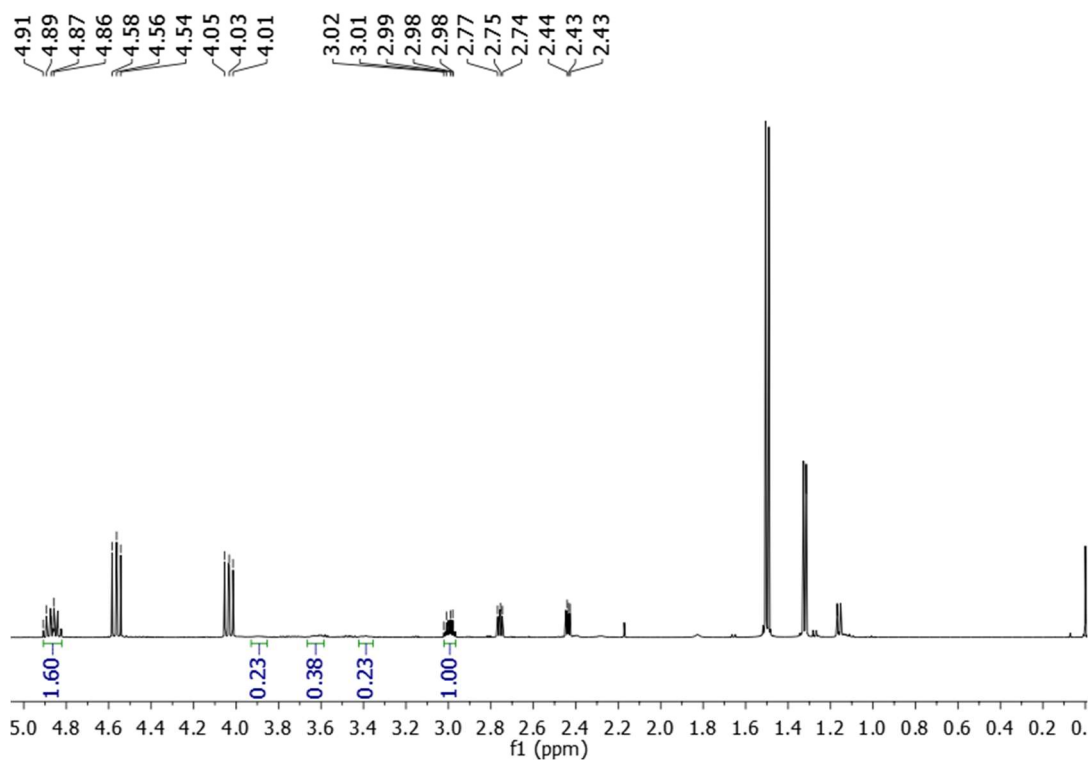


Figura 8.4. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de propileno do catalisador SILP-Cl a 4 bar, 120 °C, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.

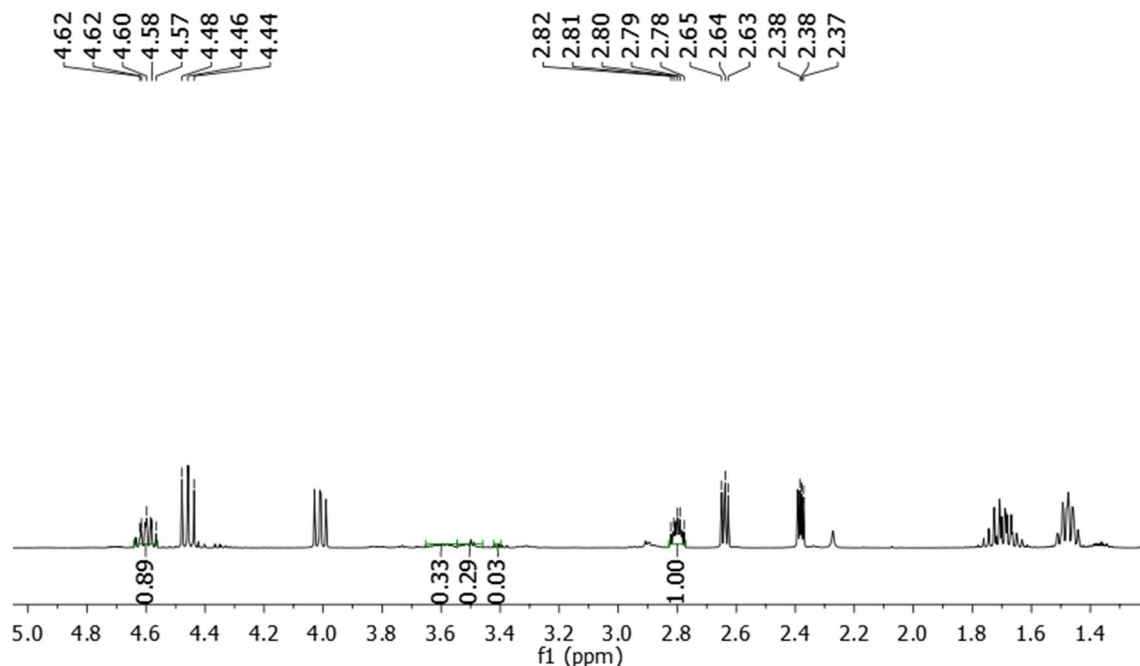


Figura 8.5. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de 1,2-epóxibutano do catalisador SILP-Cl a 4 bar, $120^\circ C$, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.

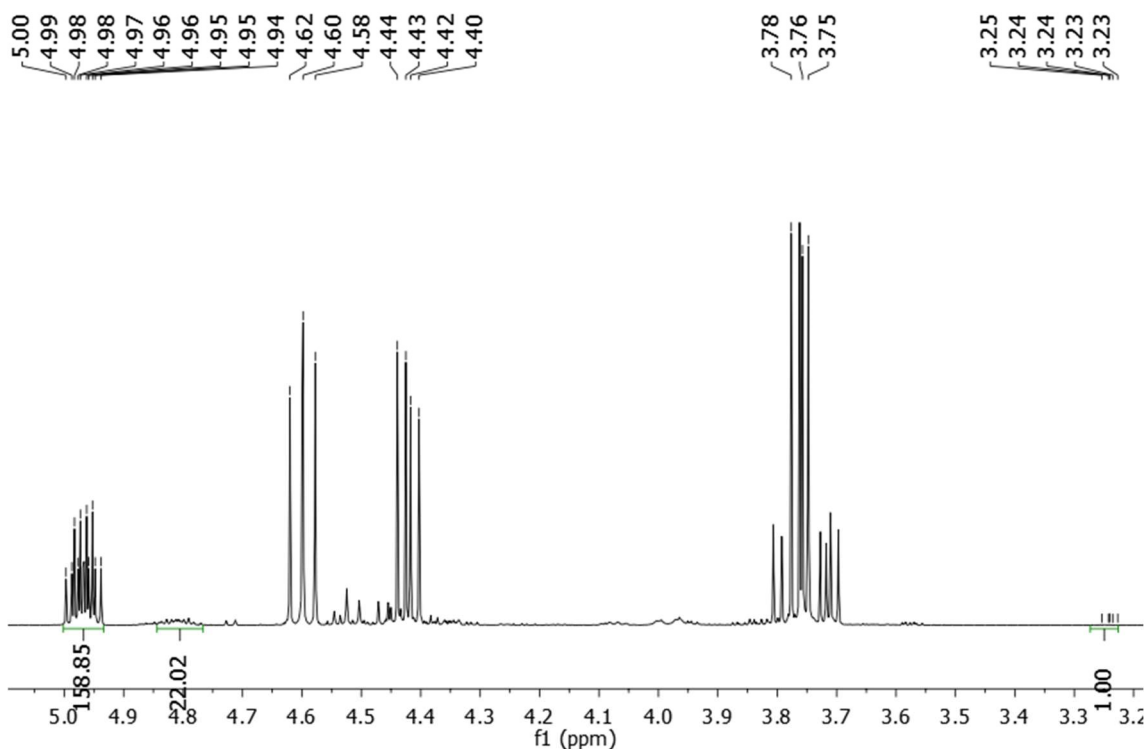


Figura 8.6. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de Epicloridrina do catalisador SILP-Cl a 4 bar, $120^\circ C$, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.

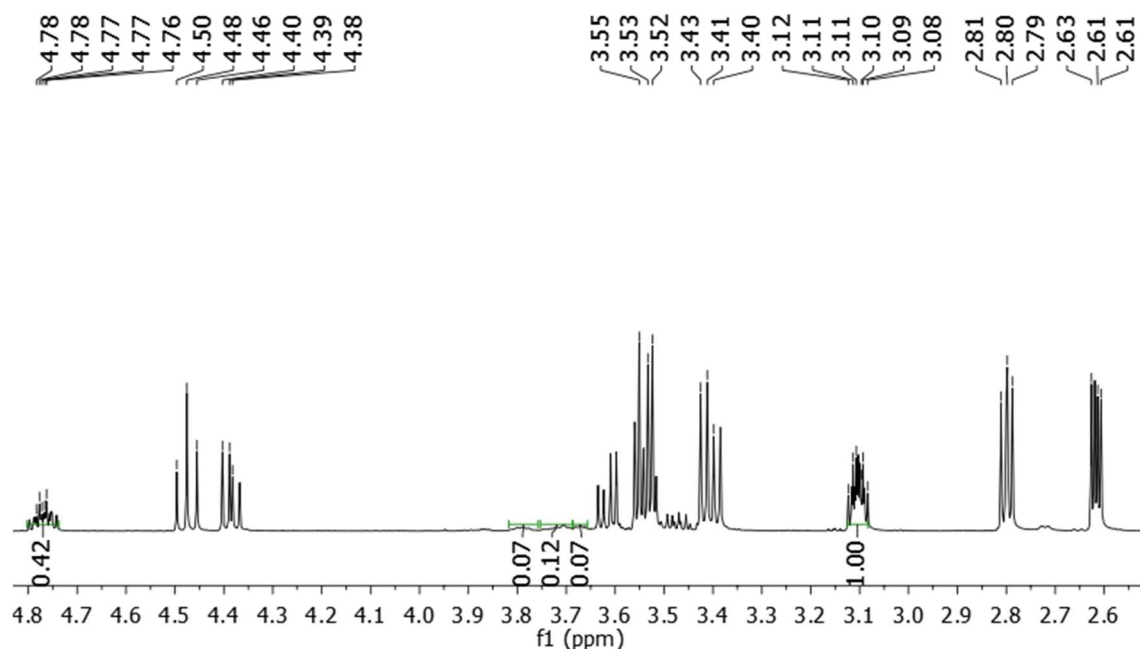


Figura 8.7. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de terc-butil glicidil éter do catalisador SILP-Cl a 4 bar, 120 °C, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.

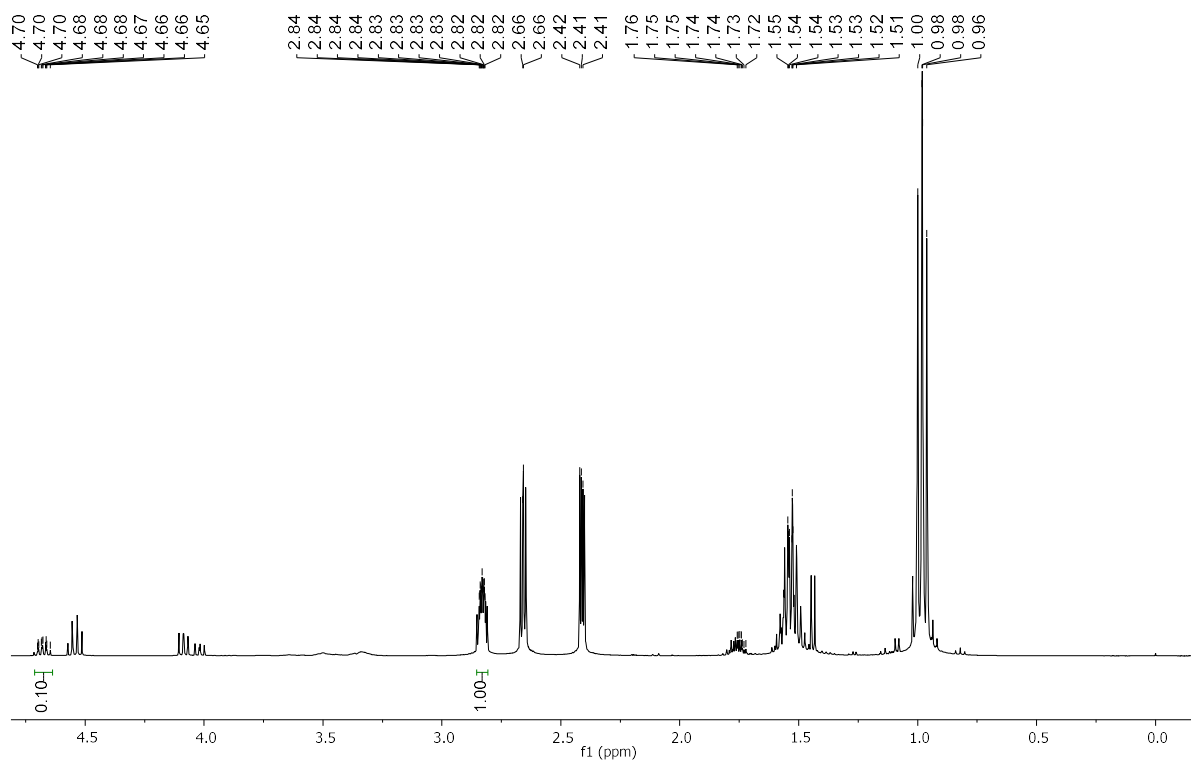


Figura 8.8. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de 1,2-epóxibutano do catalisador SILP-Cl a 10 bar 120 °C, 50mg de catalisador e 50 mmol de epóxido.

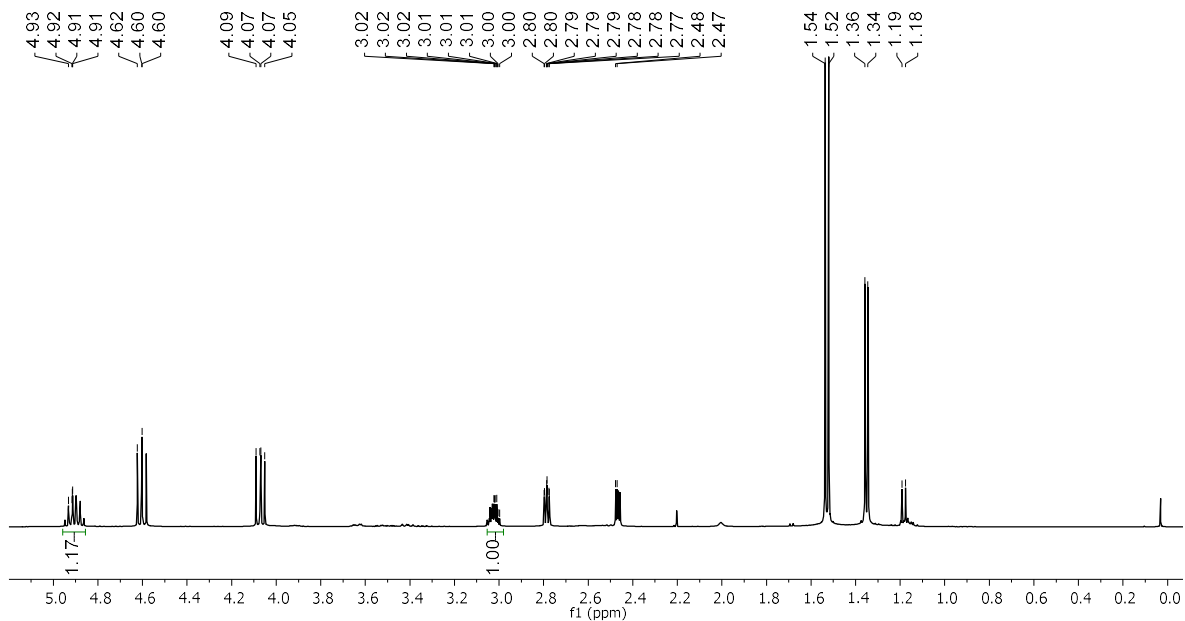


Figura 8.9. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de propileno do catalisador SILP-Cl a 10 bar 120 °C, 50mg de catalisador e 50 mmol de epóxido.

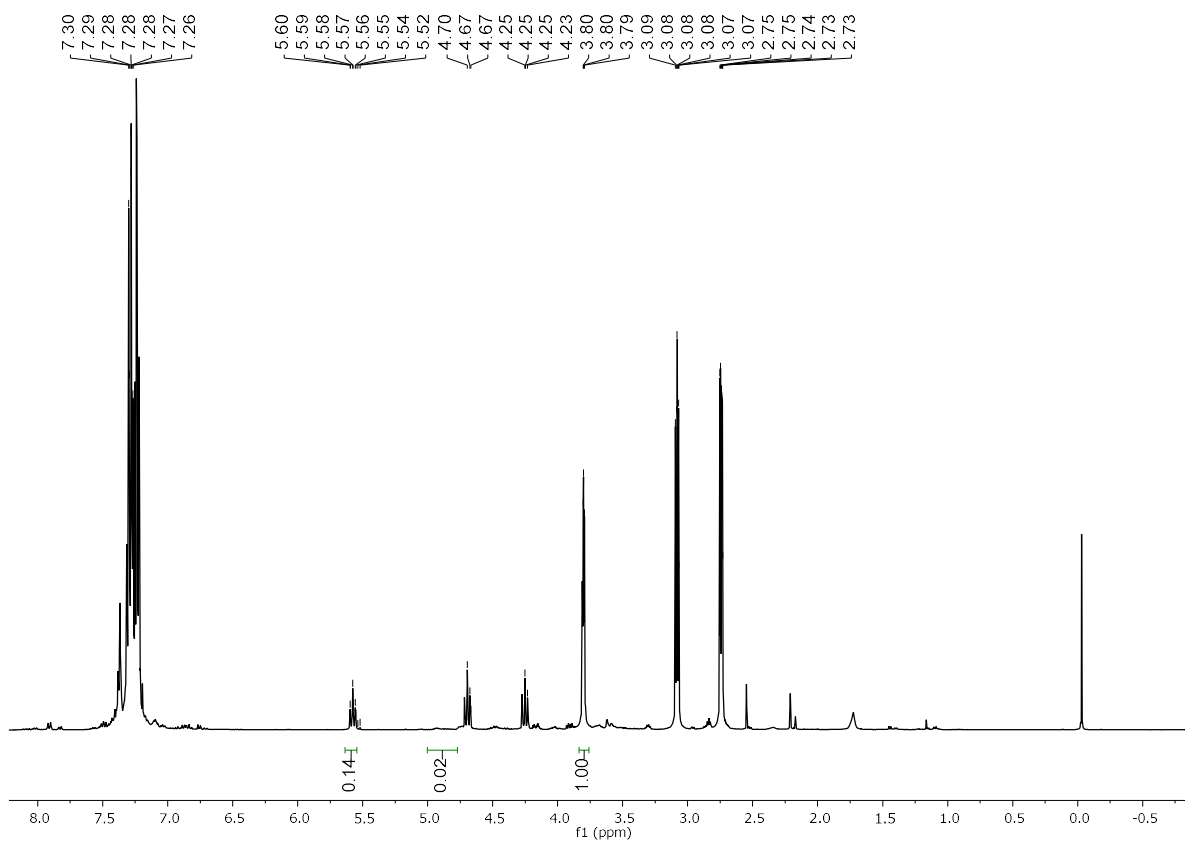


Figura 8.10. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de estireno do catalisador SILP-Cl a 10 bar 120 °C, 50mg de catalisador e 50 mmol de epóxido.

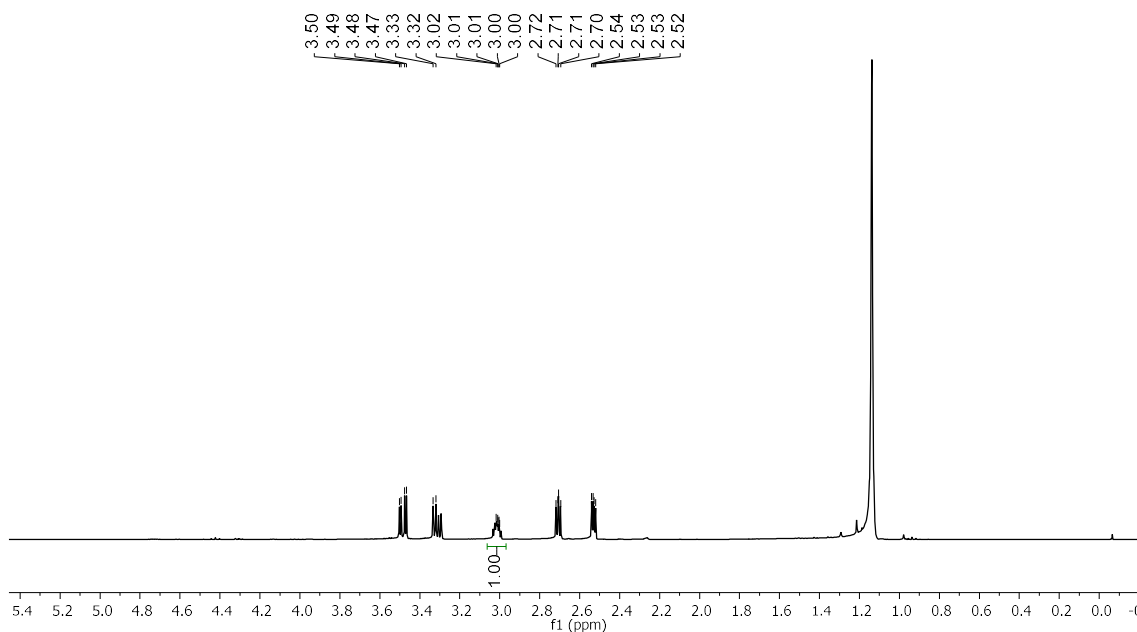


Figura 8.11. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de terc-butil glicidil éter do catalisador SILP-Cl a 10 bar 120 °C, 50mg de catalisador e 50 mmol de epóxido.

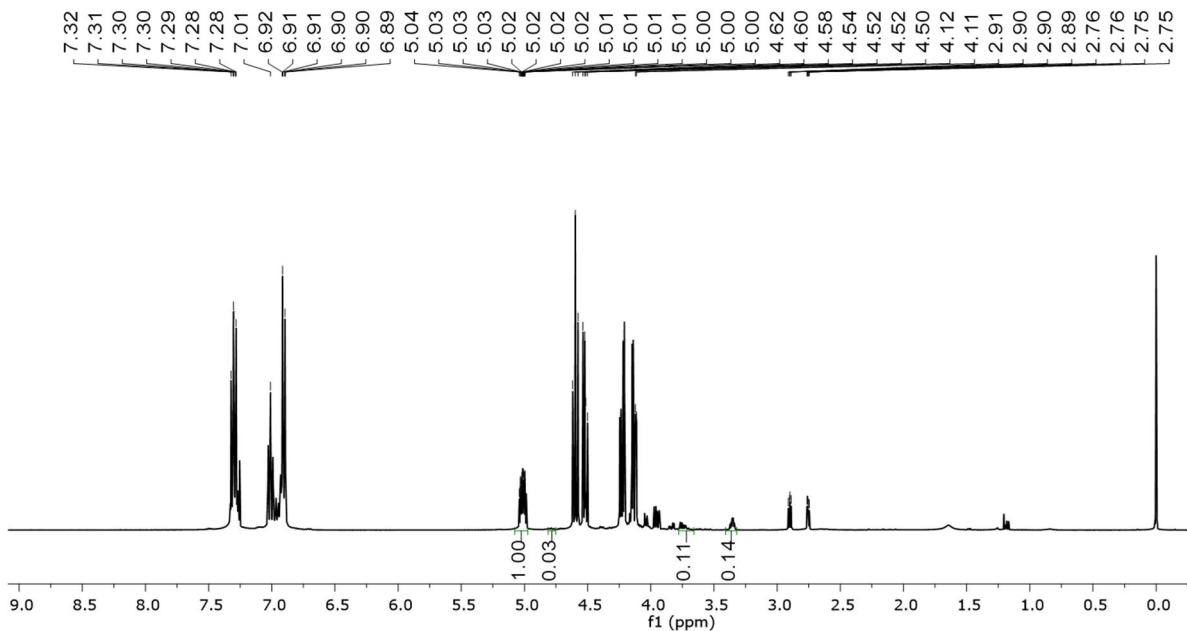


Figura 8.12. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de 2-(fenoximetil)oxirano do catalisador SILP-Cl a 10 bar 120 °C, 50mg de catalisador e 50 mmol de epóxido.

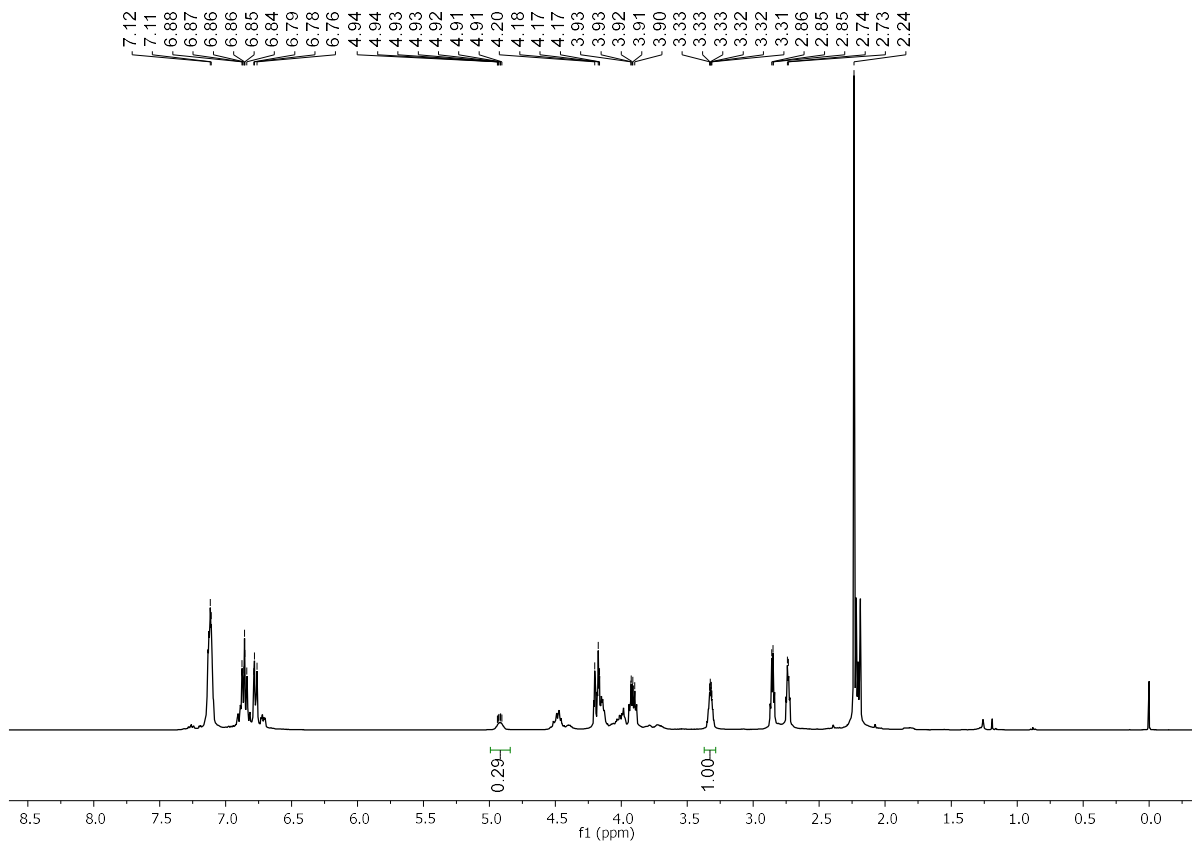


Figura 8.13. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de 2-((O-TOLIL OXI)METIL)OXIRANO do catalisador SILP-Cl a 10 bar 120 °C, 50mg de catalisador e 50 mmol de epóxido.

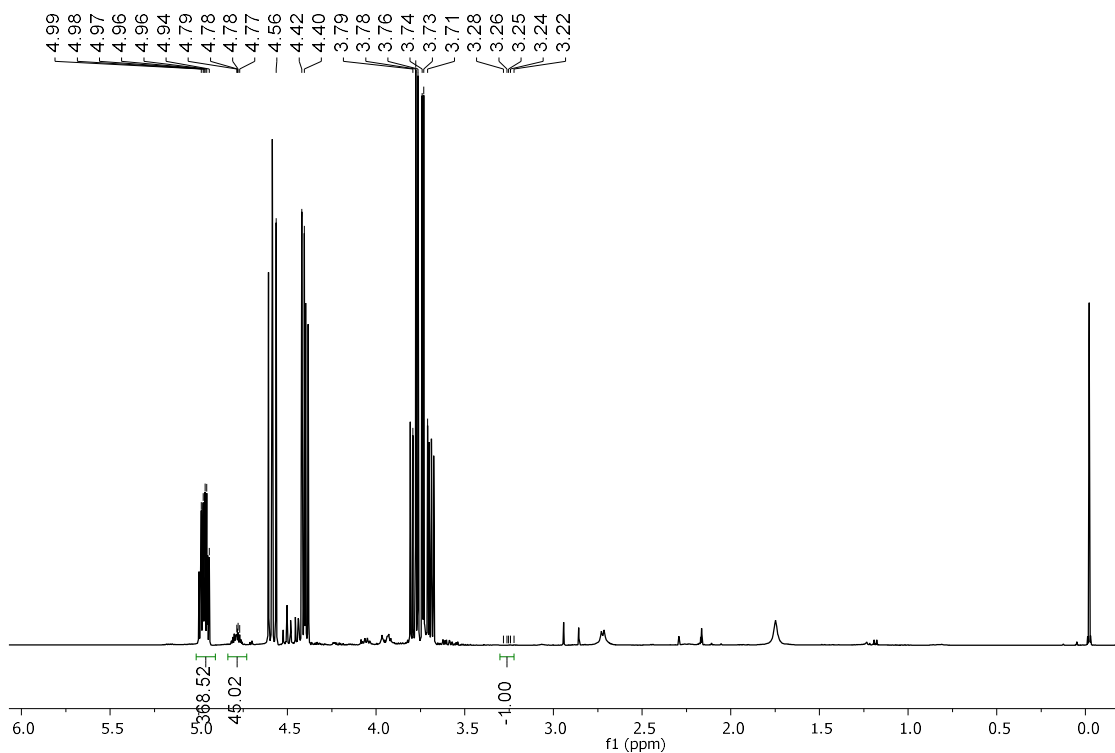


Figura 8.14. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de Epicloridrina do catalisador SILP-Cl a 4 bar 120 °C, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.

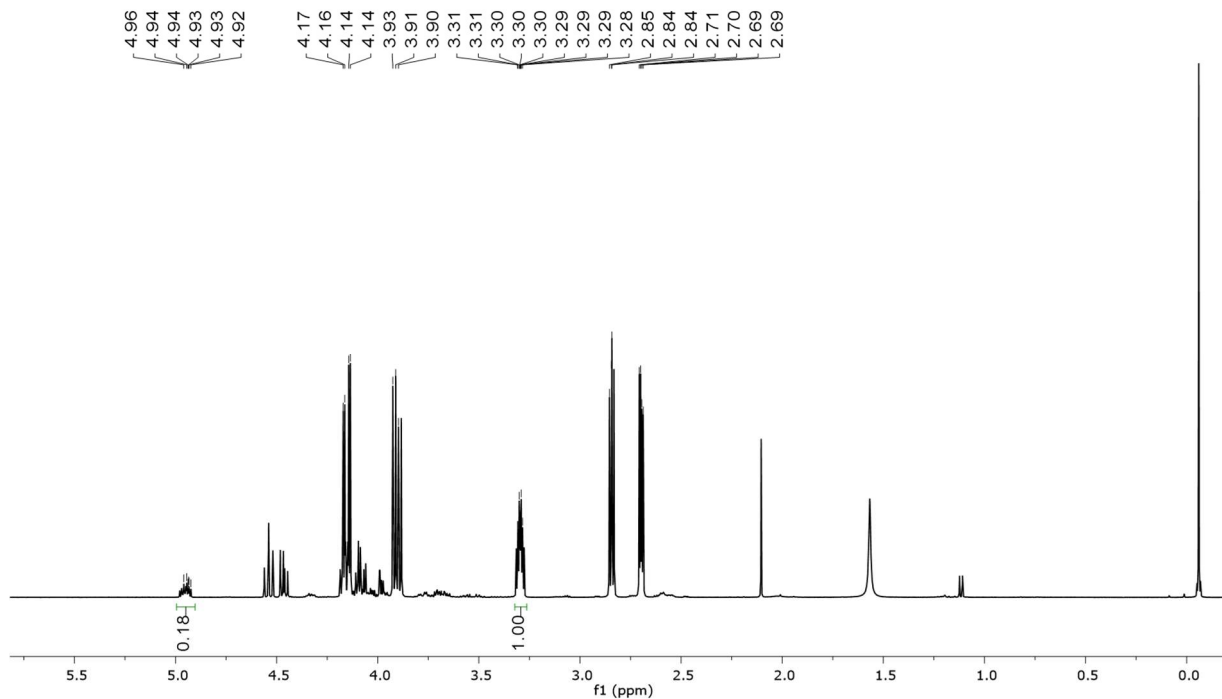


Figura 8.15. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de 2-(fenoximetil)oxirano do catalisador SILP- $ZnCl_3^-$ a 4 bar 100 °C, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de óxido.

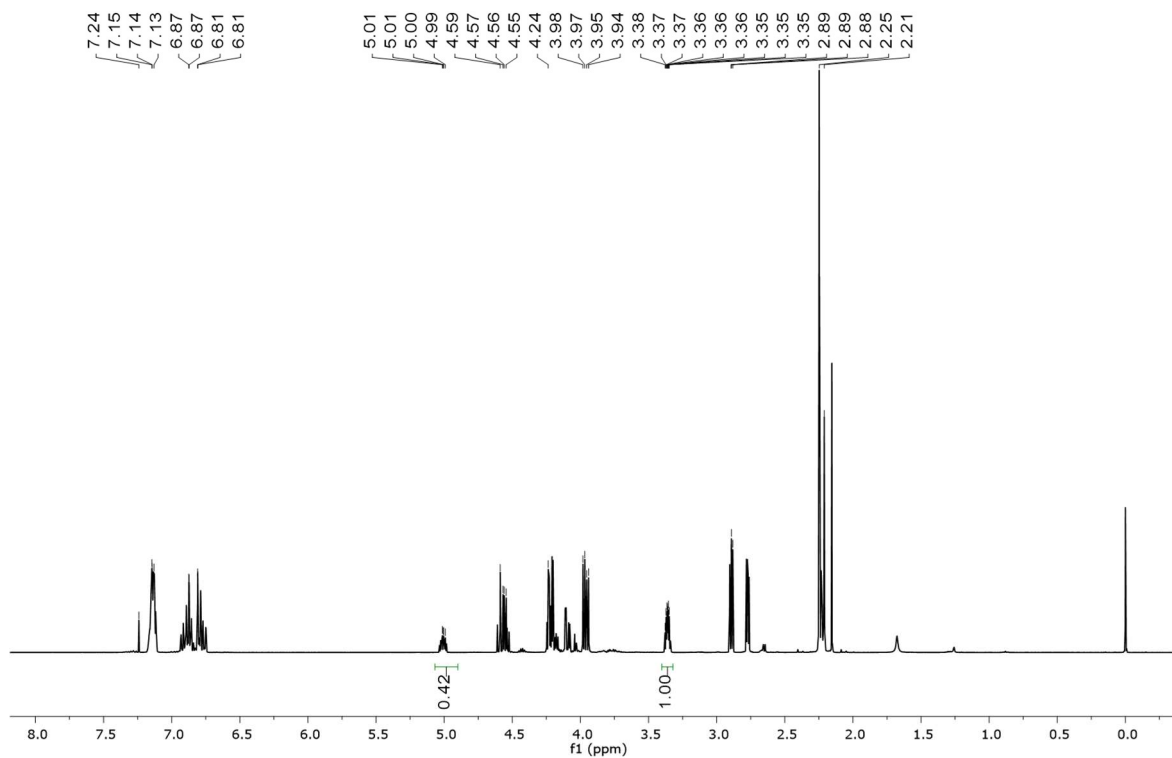


Figura 8.16. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de 2-((O-TOLIL OXI)METIL)OXIRANO do catalisador SILP- $ZnCl_3^-$ a 4 bar 100 °C, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de óxido.

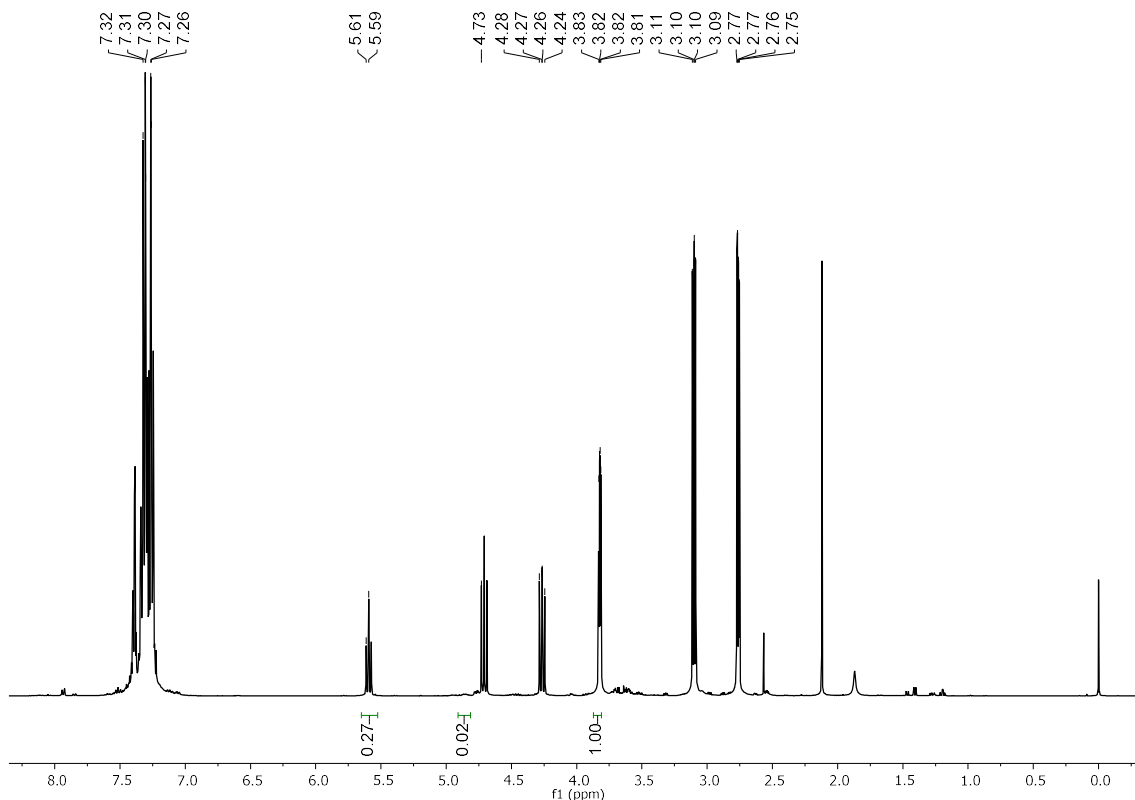


Figura 8.17. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de estireno do catalisador SILP- $ZnCl_3^-$ a 4 bar 100 °C, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.

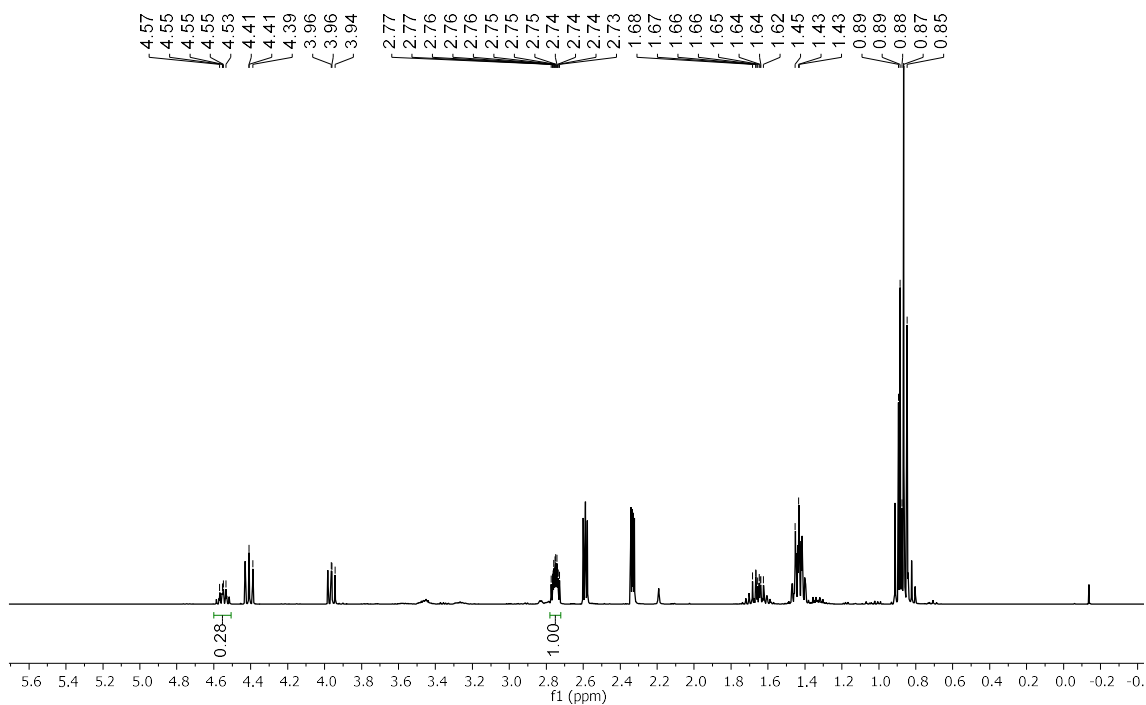


Figura 8.18. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de 1,2-epóxibutano do catalisador SILP- $ZnCl_3^-$ a 4 bar 100 °C, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.

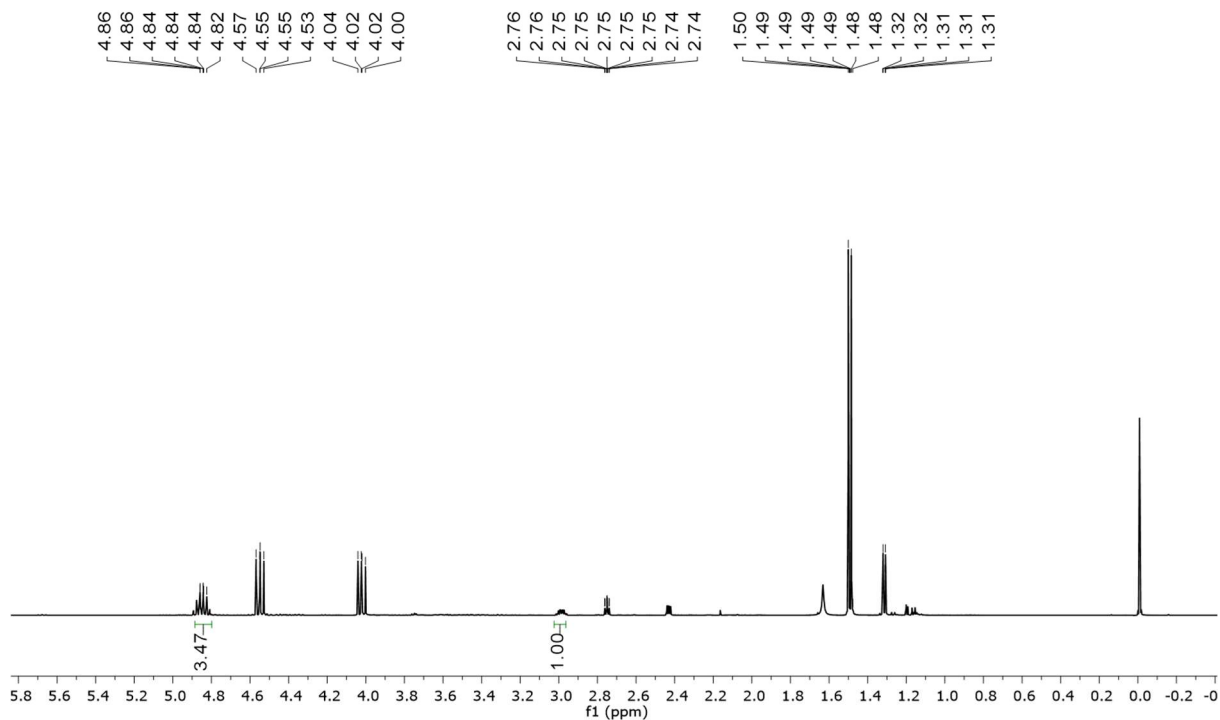


Figura 8.19. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de propileno do catalisador SILP- $ZnCl_3^-$ a 4 bar 100 °C, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.

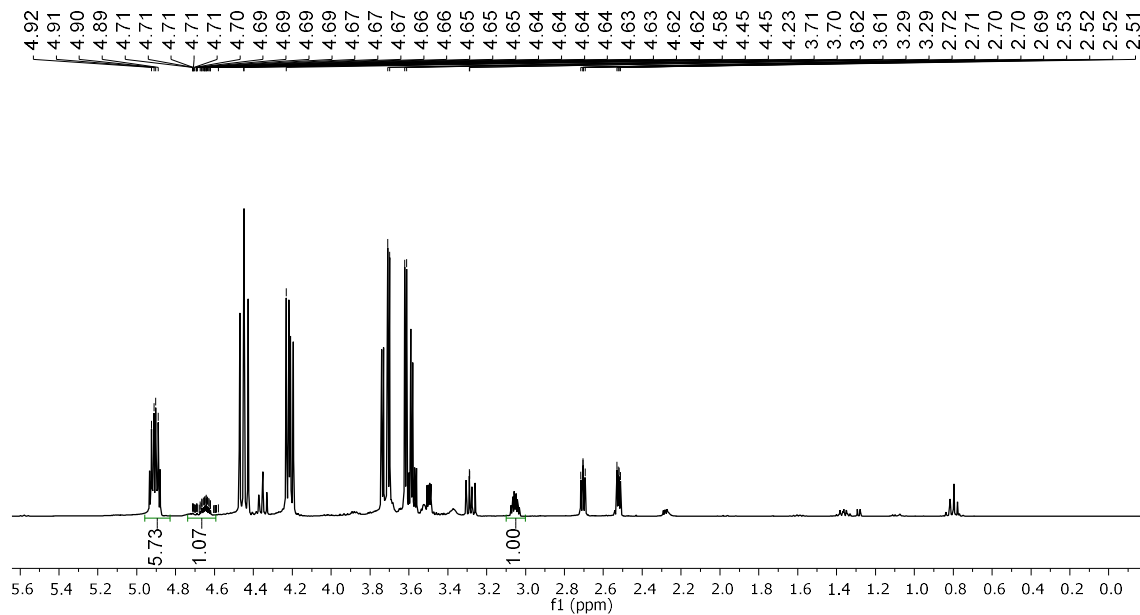


Figura 8.20. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de Epicloridrina do catalisador SILP- $ZnCl_3^-$ a 4 bar 100 °C, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.

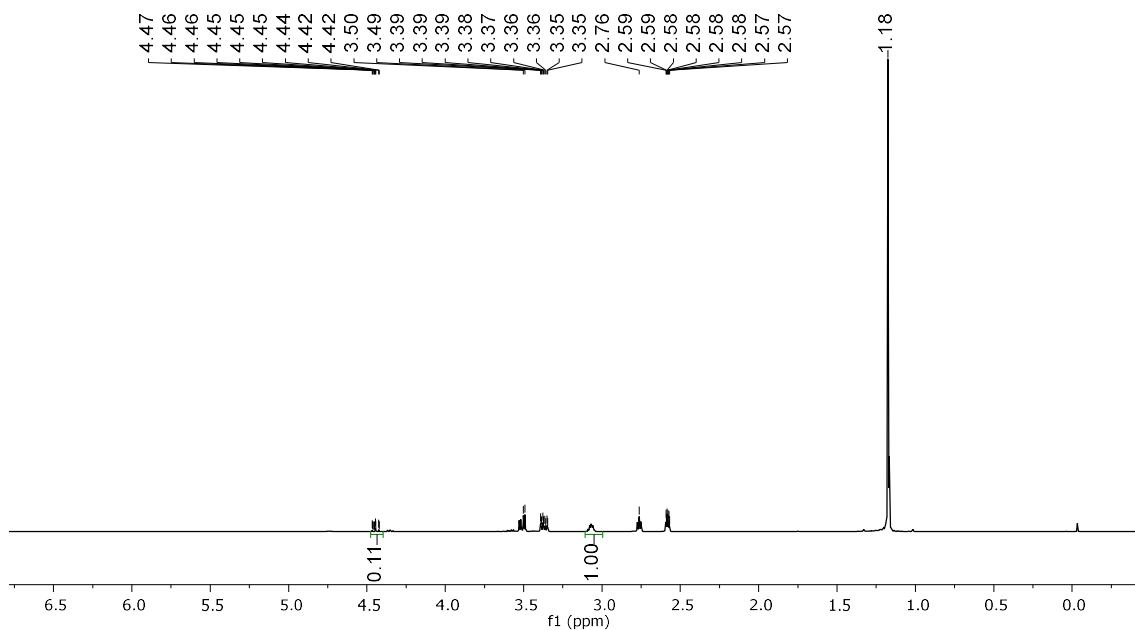


Figura 8.21. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de terc-butil glicidil éter do catalisador $SILP-ZnCl_3^-$ a 4 bar $100\text{ }^\circ\text{C}$, 50mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.

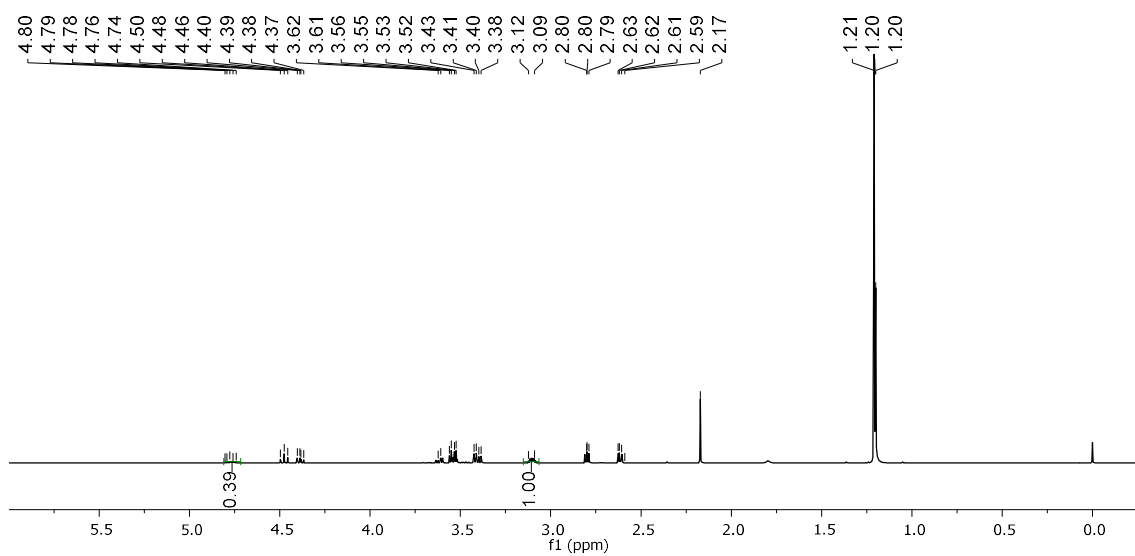


Figura 8.22. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de TBGE do catalisador $SILP-ZnCl_3^-$ a 4 bar $120\text{ }^\circ\text{C}$, 100mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.

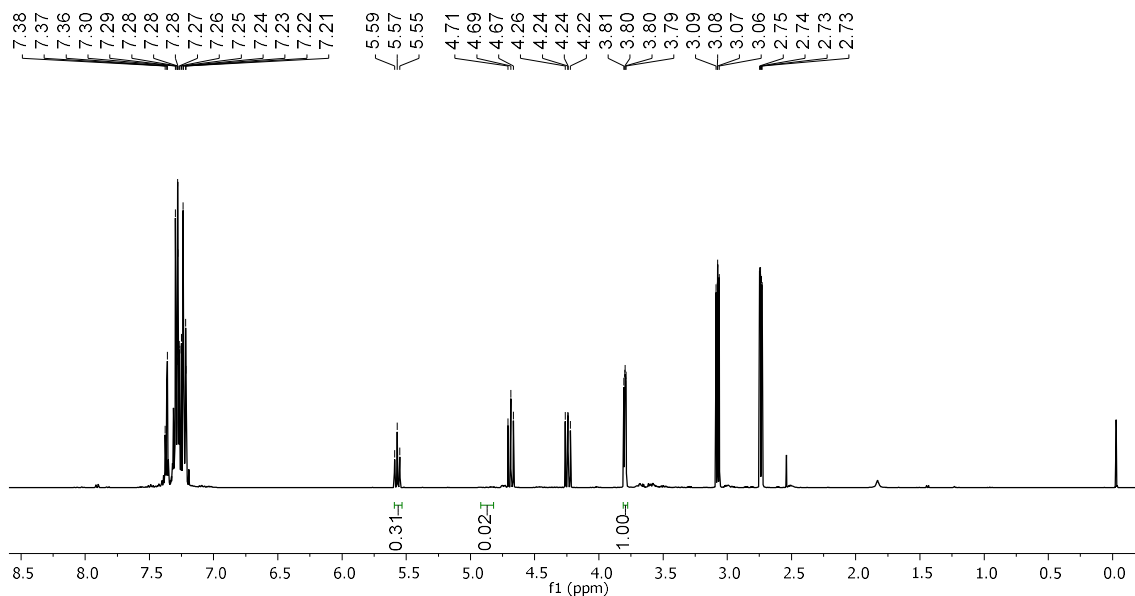


Figura 8.23. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de estireno do catalisador SILP- $ZnCl_3^-$ a 4 bar 120 °C, 100mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido

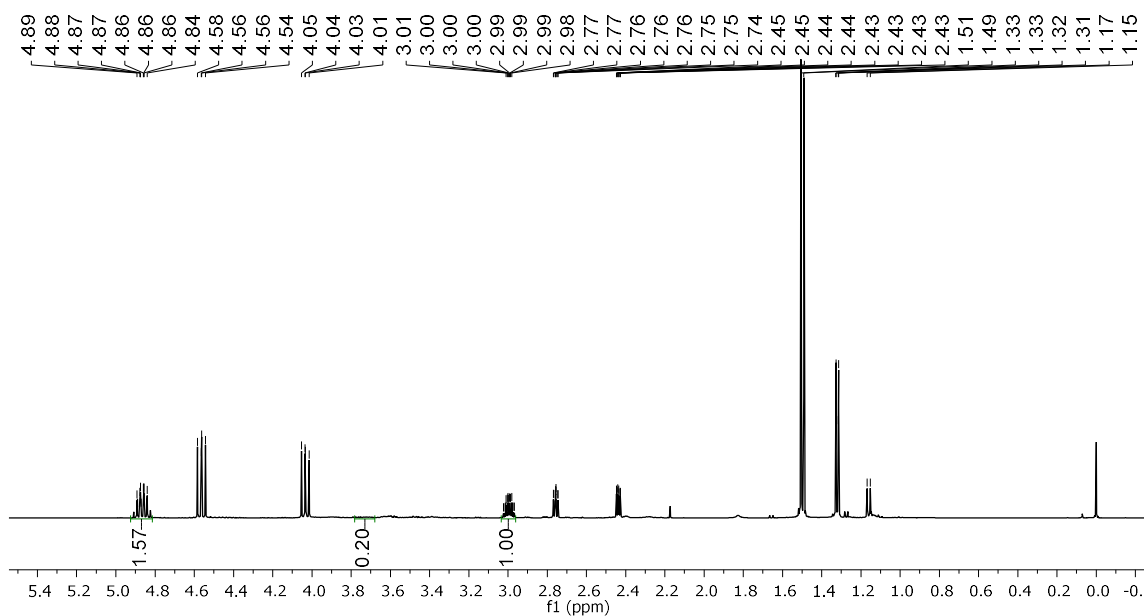


Figura 8.24. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de propileno do catalisador SILP- $ZnCl_3^-$ a 4 bar 120 °C, 100mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.

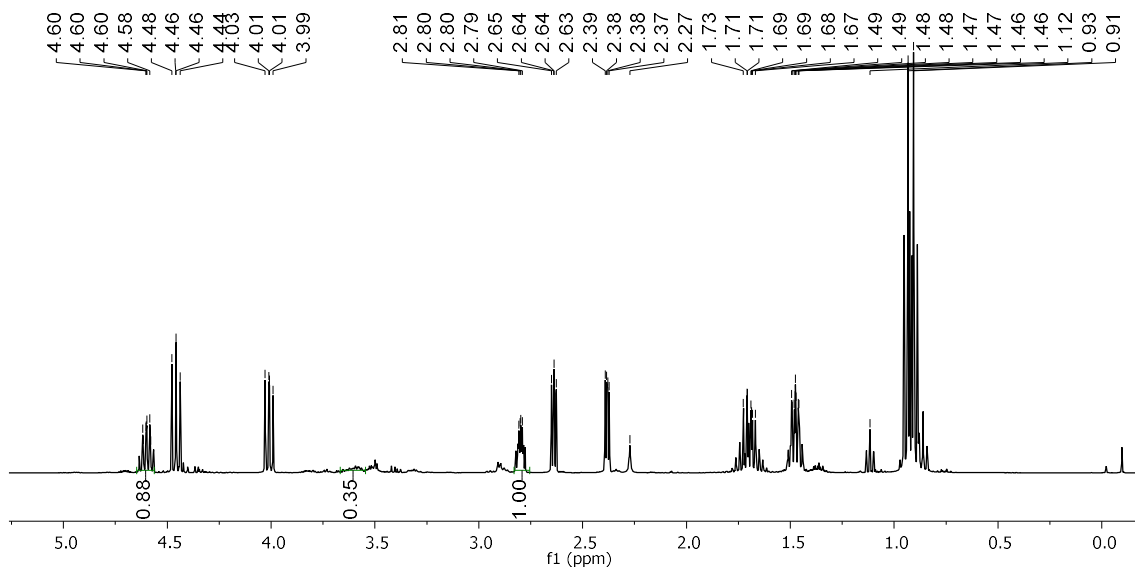


Figura 8.25. Espectro de RMN H¹ da cicloadição do CO₂ para formação de carbonato de 1,2-epóxibutano do catalisador SILP-ZnCl₃⁻ a 4 bar 120 °C, 100mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.

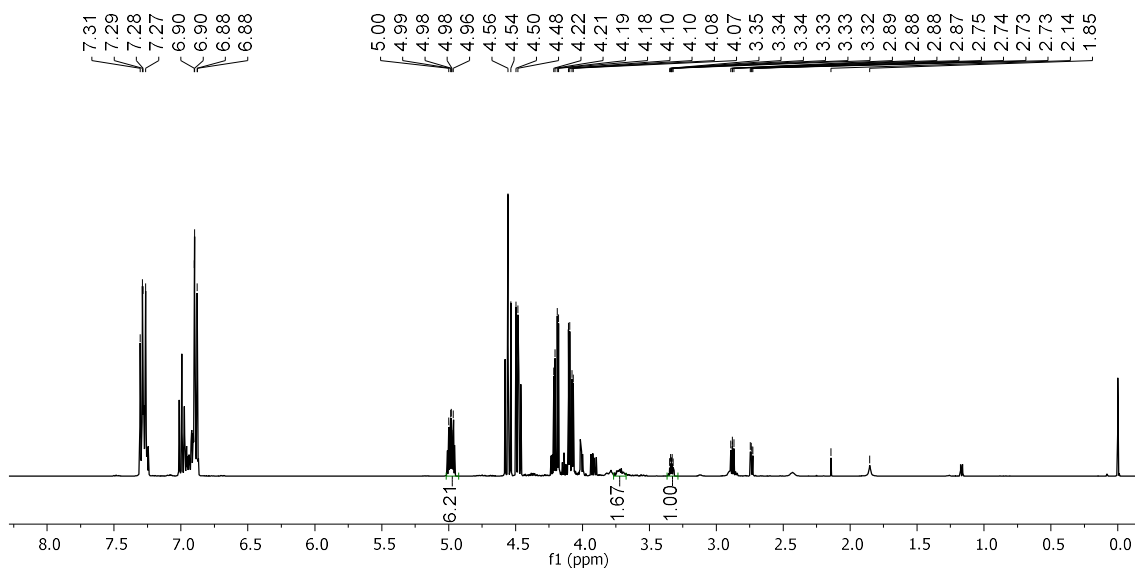


Figura 8.26. Espectro de RMN H¹ da cicloadição do CO₂ para formação de carbonato de 2-(fenoxy)oxirano do catalisador SILP-ZnCl₃⁻ a 4 bar 120 °C, 100mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.

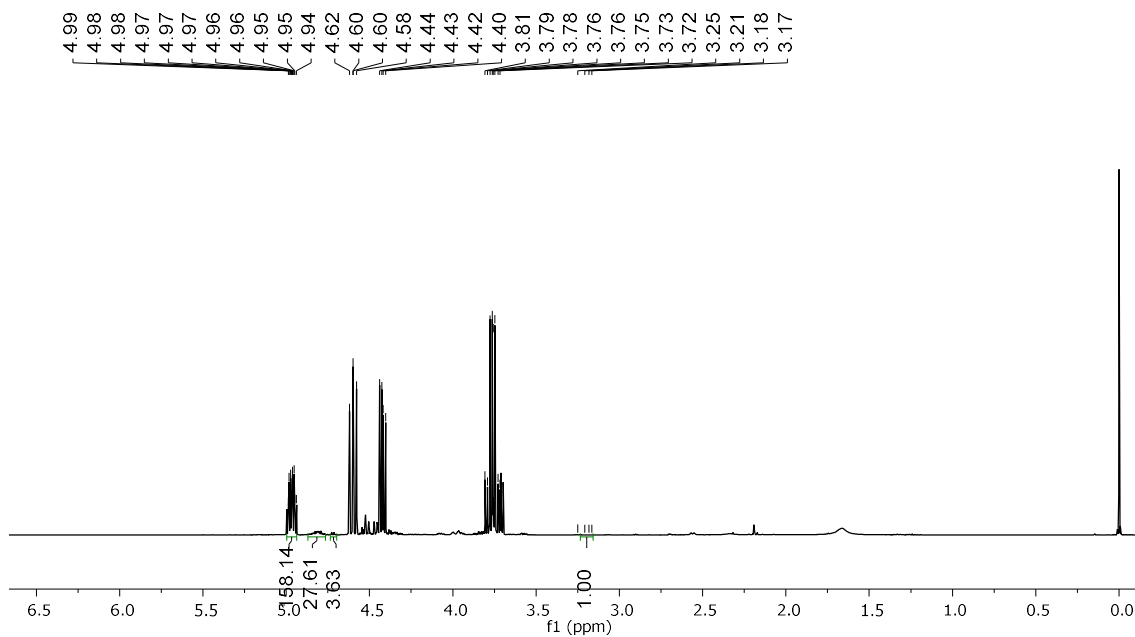


Figura 8.27. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de Epicloridrina do catalisador SILP- $ZnCl_3^-$ a 4 bar $120^\circ C$, 100mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.

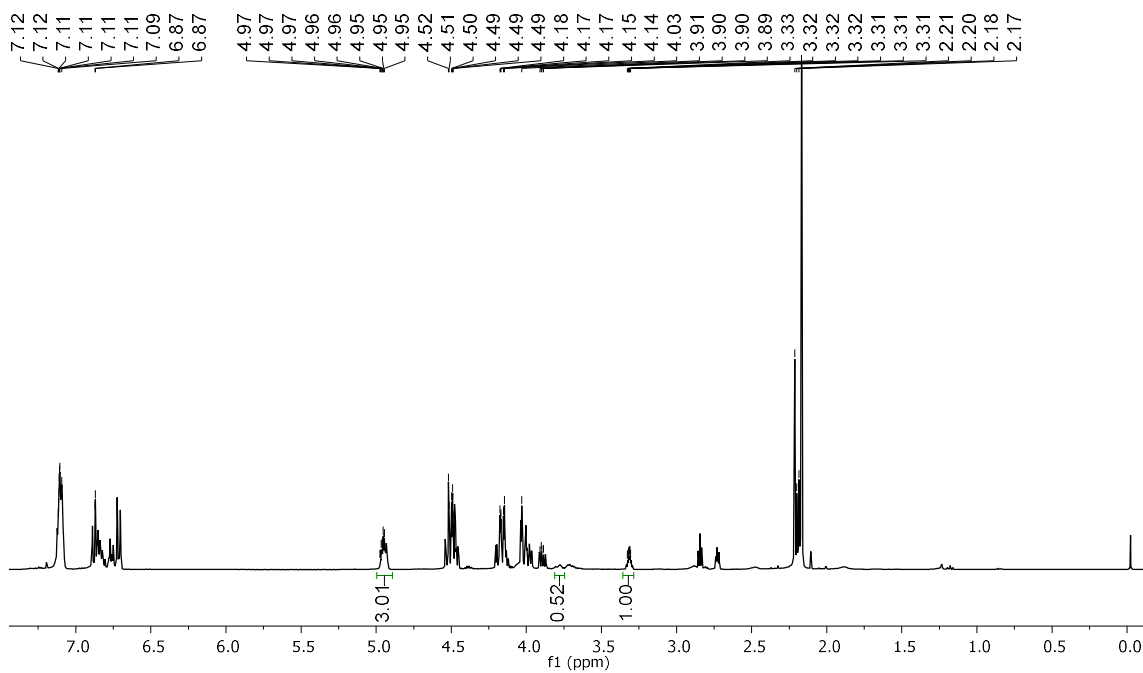


Figura 8.28. Espectro de RMN H^1 da cicloadição do CO_2 para formação de carbonato de 2-((O-TOLIL OXI)METIL)OXIRANO do catalisador SILP- $ZnCl_3^-$ a 4 bar $120^\circ C$, 100mg de catalisador e 6,25 mmol de epóxido.

APÊNDICE B - ESPECTROS DE RMN DA RECICLABILIDADE DO SILP-CL

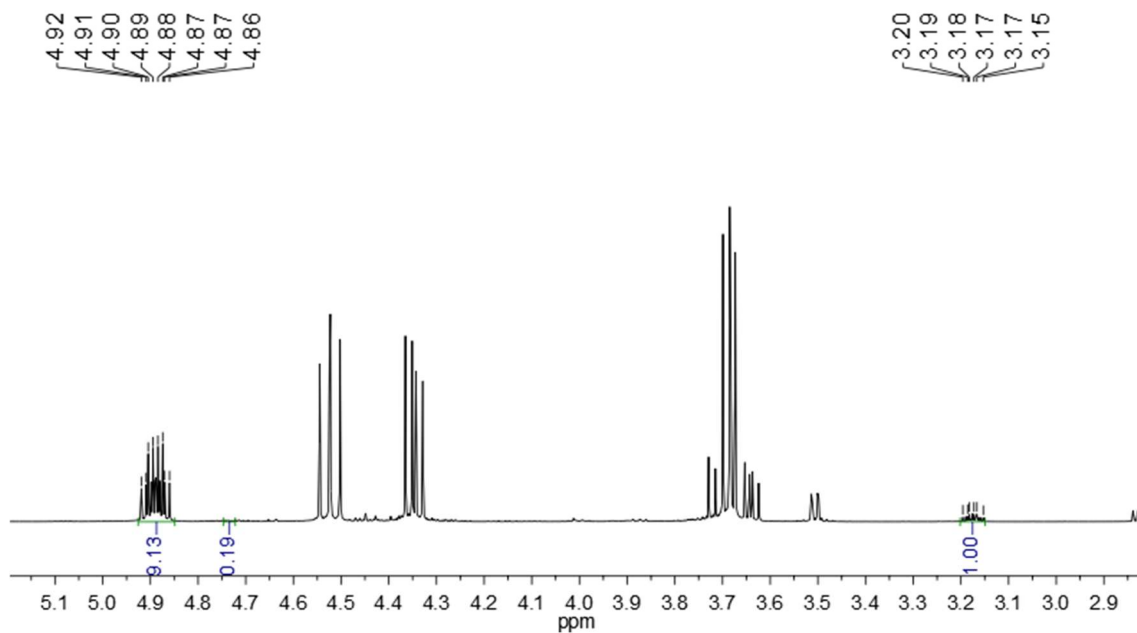


Figura 8.29. Espectro de RMN H^1 da reciclabilidade do catalisador SILP-Cl do 1° ciclo.

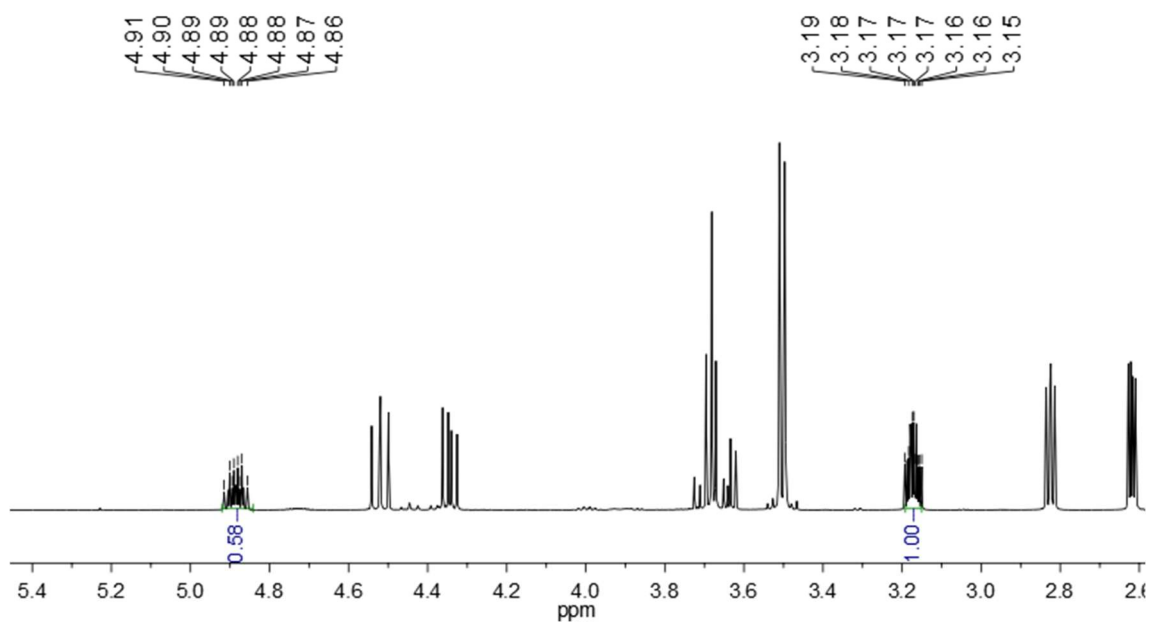


Figura 8.30. Espectro de RMN H^1 da reciclabilidade do catalisador SILP-Cl do 2° ciclo.

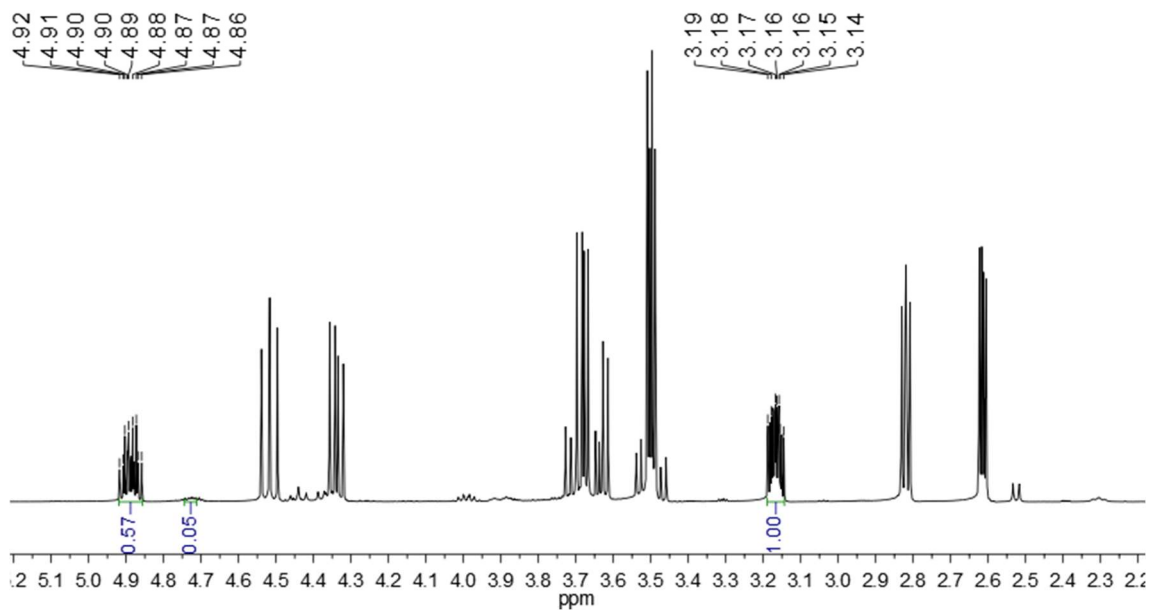


Figura 8.31. Espectro de RMN H^1 da reciclabilidade do catalisador SILP-CI do 3^o ciclo.

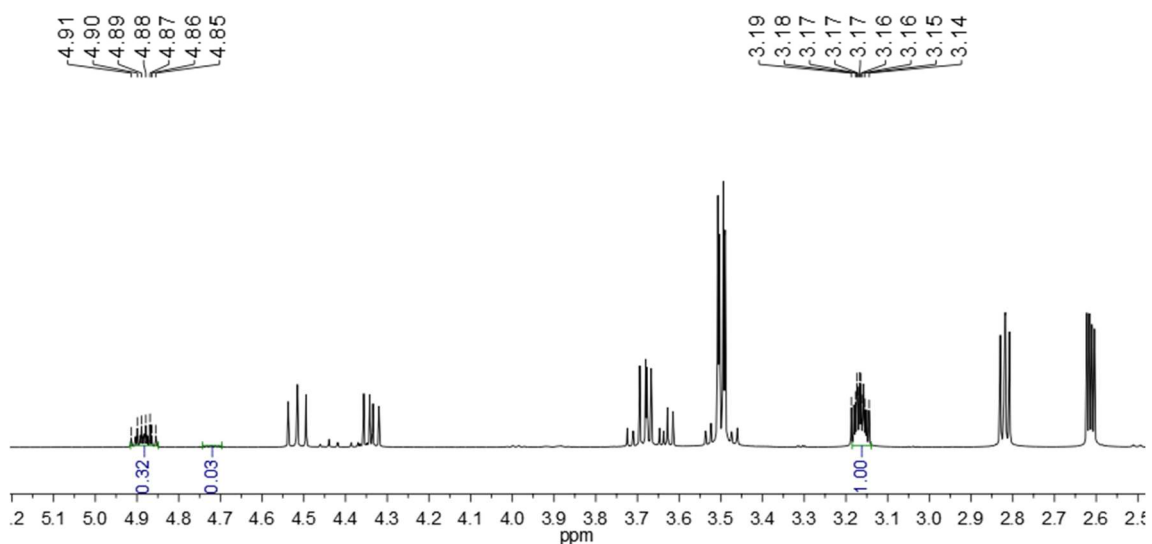


Figura 8.32. Espectro de RMN H^1 da reciclabilidade do catalisador SILP-CI do 4^o ciclo.