

Carla Larícia Soares Almeida

# CAPTURA E CONVERSÃO QUÍMICA DE CO<sub>2</sub> EM MATERIAIS PORFIRÍNICOS

Mestrado em Química

Departamento de Química

FCTUC

Junho 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Carla Larícia Soares Almeida

# CAPTURA E CONVERSÃO QUÍMICA DE CO<sub>2</sub> EM MATERIAIS PORFIRÍNICOS

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, Área  
de especialização em Química Avançada e Industrial**

Orientador: Prof. Dr. Abílio J. F. N. Sobral

Co-orientação: Doutora Cláudia T. Arranja

**Junho 2015**

**Universidade de Coimbra**

*“Aqueles que se sentem satisfeitos sentam-se e nada fazem. Os insatisfeitos são os únicos benfeitores do mundo”*

*(Walter Savage Landor)*

## Agradecimentos

O sucesso deste trabalho e o caminho por mim trilhado ao longo destes dois anos não seria possível se não fosse a presença de certas pessoas que, ao longo destes anos, de uma maneira ou de outra, me apoiaram, deram força e, acima de tudo, confiança para seguir em frente e lutar pelos meus objetivos e jamais desistir deles.

Primeiramente, quero agradecer ao Professor Doutor Abílio Sobral, meu orientador, por todas as oportunidades que me proporcionou, pelo apoio científico, pela paciência, sugestões, críticas e motivação, com as quais me brindou sempre que precisei durante o desenvolvimento deste trabalho.

Um grande obrigado à Doutora Cláudia T. Arranja, pela sua enorme paciência e, principalmente, amizade (todos os conselhos dados, preocupações, dúvidas, compreensão, etc. que partilhámos) e pelos conhecimentos que me transmitiu ao longo do semestre. Obrigada também pela ajuda na interpretação dos resultados e pela motivação que me deste até ao fim. Foi muito enriquecedor trabalhar contigo, em todos os níveis (tanto académico como pessoal).

Um especial obrigado à Doutora Joana de Almeida e Silva pela aquisição de dados respeitantes à adsorção de dióxido de carbono. A sua ajuda teve uma importante contribuição naquilo que a minha dissertação é. Obrigada por sempre te mostrares disponível para ajudar.

Um muito obrigado ao Doutor Mohammad Younus Wani pela grande ajuda nas reações de conversão química do dióxido de carbono assim como na interpretação dos resultados obtidos. Obrigada pela paciência que teve em ensinar-me a trabalhar no reator. Foi crucial no desenvolvimento da minha aprendizagem nesta área científica.

Agradeço ao Professor Doutor João Gil pela colaboração no que respeita à utilização do sistema *Sievert*, instalado no Departamento de Física da Universidade de Coimbra.

A minha gratidão ao Doutor Pedro Sidónio, do Departamento de Física da universidade, pela difração de pó de Raios-X dos meus compostos.

Um obrigado à Mestre Mariana Nobre Ribeiro no esclarecimento de algumas dúvidas, ao Mestre Carlos Dias na elucidação do funcionamento do reator e pesquisas bibliográficas, e aos restantes colegas do grupo de trabalho, pela companhia, amizade, ajuda e pela boa disposição.

Um especial obrigado à Carolina Gonçalves, a Eliana Martins e à Ana Catarina Vaz pelo grande apoio demonstrado, pelas enormes ajudas e encorajamento, amizade, sugestões e muita paciência, nesta que foi, umas das fases mais difíceis da minha vida.

E, obviamente, agradeço ao David, por ter ficado muitas vezes privado da minha companhia para que este trabalho se concretizasse, por ter estado sempre do meu lado em todos os momentos e pelo equilíbrio e apoio emocional. Quero que saibas que contigo nunca me senti perdida. Obrigada. Eu sei, o amor tem destas coisas maravilhosas!

Por fim, um enorme obrigado aos meus grandiosos pais, pois deram-me tudo o que tinham e não tinham para que eu chegasse ao final desta etapa. Realmente não existem palavras que descrevam a tamanha gratidão que tenho por vocês, o apoio que me deram, os incentivos, as alegrias, o amor incondicional, tudo. Graças a vocês eu consegui chegar onde estou hoje. Vocês tornaram isto possível. Mana Melani muito obrigada pelas ajudas, porque de facto não foram poucas, e pelos bons momentos que me proporcionas desde sempre.

Agradeço também à FCT/QREN-COMPETE pelo financiamento através do Projeto PTDC/AAC-CLI/118092/2010 coordenado pelo Professor Doutor Abílio Sobral. Agradeço ao Centro de Química através do projeto UID/QUI/00313/2013.

Os dados de RMN foram recolhidos na unidade UC-RMN que é apoiado em parte pela FEDER – *European Regional Development Fund* a partir do programa COMPETE (*Operational Programme for Competitiveness*) e pelos fundos nacionais a partir da FCT – *Fundação para a Ciência e a Tecnologia* através das bolsas REEQ/481/QUI/2006, RECI/QEQ-QFI/0168/2012, CENTRO-07-CT62-FEDER-002012, e Rede Nacional de Ressonância Magnética Nuclear (RNRMN).

O meu agradecimento pelo acesso às instalações TAIL-UC financiado no âmbito do QREN-Mais Centro, Projeto ICT/2009/02/012/1890. Ao projeto parcialmente financiado pela FEDER (Programa Operacional Fatores de Competitividade COMPETE) e pela FCT - *Fundação para a Ciência e a Tecnologia* (Portugal) no âmbito do projeto PEst-C/FIS/UI0036/2014.



**FCT**  
Fundação para a Ciência e a Tecnologia



**QREN**  
QUADRO DE REFERÊNCIA ESTRATÉGICO NACIONAL



UNIÃO EUROPEIA

Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional

# Índice

Índice-----	i
Resumo -----	iv
Abstract -----	v
Índice de Figuras -----	vi
Índice de Esquemas -----	viii
Índice de Tabelas -----	ix
Símbolos e Abreviaturas -----	x
<b>Capítulo 1 -----</b>	<b>1</b>
<b>1. Introdução -----</b>	<b>1</b>
1.1. Gases de Efeito de Estufa e as Alterações Climáticas -----	1
1.2. Emissão Nacional e Mundial de GEE-----	4
1.3. Captura de CO <sub>2</sub> -----	7
1.4. Conversão Química de CO <sub>2</sub> -----	10
1.5. Porfirinas -----	25
<b>Capítulo 2 -----</b>	<b>31</b>
<b>2. Objetivos do trabalho -----</b>	<b>31</b>
<b>Capítulo 3 -----</b>	<b>35</b>
<b>3. Secção Experimental -----</b>	<b>35</b>
3.1 – Reagentes e solventes -----	35
3.2 – Instrumentação -----	36
3.2.1. Cromatografia em camada fina e coluna -----	36
3.2.2. Espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV/Vis) -----	36
3.2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) -----	36
3.2.4. Espectrometria de Massa (MS) -----	36
3.2.5. Difração de Raios –X de pó-----	37
3.2.6. Sistema Sievert para estudos de adsorção de CO <sub>2</sub> -----	37
3.2.7. Reator de Alta Pressão-----	40
3.3 – Síntese de porfirinas meso-substituídas -----	42
3.3.1. TPP – Síntese da meso-tetra-fenil-porfirina -----	42
3.3.2. TCPP – Síntese da meso-tetra – (4 – carboxifenil)- porfirina-----	42
3.3.3. TBrPP – Síntese da meso-tetra – (4 – bromofenil)-porfirina -----	43
3.3.4. TCIPP – Síntese da meso-tetra – (4 – clorofenil)-porfirina -----	43
3.3.5. T(CH <sub>3</sub> )PP – Síntese da meso-tetra – (4 – metilfenil)-porfirina -----	43

3.3.6. T(NO <sub>2</sub> )PP – Síntese da meso-tetra – (4- nitrofenil)-porfirina -----	44
3.4 – Síntese de metaloporfirinas meso-substituídas -----	44
3.4.1 – Síntese de metaloporfirinas de cobalto (II)-----	45
Co-TPP - Síntese da meso-tetra-fenil-porfirinato de cobalto-----	45
Co-TCPP – Síntese da meso-tetra-(4-carboxifenil)-porfirinato de cobalto -----	45
Co-TBrPP - Síntese da meso-tetra-(4-bromofenil)-porfirinato de cobalto -----	45
Co-TCIPP – Síntese da meso-tetra-(4-clorofenil)-porfirinato de cobalto-----	46
Co-T(CH <sub>3</sub> )PP - Síntese da meso-tetra-(4-metilfenil)-porfirinato de cobalto -----	46
Co-T(NO <sub>2</sub> )PP – Síntese da meso-tetra-(4-nitrofenil)-porfirinato de cobalto-----	46
3.4.2. – Síntese de metaloporfirinas de cobre (II) -----	47
Cu-TBrPP - Síntese da meso-tetra-(4-bromofenil)-porfirinato de Cobre-----	47
Cu-TCIPP - Síntese da meso-tetra-(4-clorofenil)-porfirinato de Cobre -----	47
Cu-T(CH <sub>3</sub> )PP - Síntese da meso-tetra-(4-metilfenil)-porfirinato de Cobre -----	47
Cu-T(NO <sub>2</sub> )PP – Síntese da meso-tetra-(4-nitrofenil)-porfirinato de cobre-----	48
3.4.3 – Síntese de metaloporfirinas de Zinco (II) -----	48
Zn-TBrPP - Síntese da meso-tetra-(4-bromofenil)-porfirinato de Zinco -----	48
Zn-TCIPP - Síntese da meso-tetra-(4-clorofenil)-porfirinato de Zinco-----	48
Zn-TCH <sub>3</sub> PP - Síntese da meso-tetra-(4-metilfenil)-porfirinato de Zinco -----	49
Zn-T(NO <sub>2</sub> )PP – Síntese da meso-tetra-(4-nitrofenil)-porfirinato de Zinco -----	49
3.5. Preparação das amostras para os estudos de adsorção do CO <sub>2</sub> gasoso ----	50
3.6. Procedimento para a reação de síntese de carbonatos -----	51
<b>Capítulo 4-----</b>	<b>53</b>
<b>4. Resultados e Discussão -----</b>	<b>53</b>
4.1. Caraterização das porfirinas <i>meso</i> -substituídas-----	53
4.2. Caraterização de metaloporfirinas <i>meso</i> -substituídas-----	59
4.3. Adsorção e conversão catalítica em porfirinas e metaloporfirinas-----	63
4.3.1. Estudos de adsorção de CO <sub>2</sub> em porfirinas <i>meso</i> – substituídas até 5 bar -----	64
4.3.2. Estudos de adsorção de CO <sub>2</sub> em metaloporfirinas <i>meso</i> – substituídas de cobre e zinco II até 5 bar -----	68
4.3.3. Estudos de adsorção de CO <sub>2</sub> em metaloporfirinas <i>meso</i> – substituídas de cobalto II até 5 bar -----	70
4.3.4. Conversão catalítica em porfirinas livres e de Cobalto II para a formação de carbonatos cíclicos -----	74
4.3.5. Comparação entre a adsorção e a conversão catalítica de porfirinas livres e de cobalto II -----	81



<i>Capítulo 5</i> -----	83
<b>5. Conclusão e perspectivas futuras</b> -----	83
<i>Capítulo 6</i> -----	87
<b>6. Referências</b> -----	87
<i>Capítulo 7</i> -----	92
<b>7. Anexo</b> -----	92

## Resumo

O aumento da concentração do CO<sub>2</sub> na atmosfera é um dos grandes motivos de preocupação a nível mundial, pois é o cerne do problema relacionado com as alterações climáticas globais, cujas consequências todos nós temos sentido e presenciado. O aquecimento global é, portanto, um dos maiores problemas ambientais que enfrentamos na atualidade e, advém do efeito de estufa anormal, causado pelo aumento dos gases de efeito de estufa, como o dióxido de carbono.

É urgente e necessário focalizar o nosso trabalho na pesquisa de materiais capazes de promover a diminuição do dióxido de carbono da atmosfera e no desenvolvimento e/ou aperfeiçoamento de métodos para a sua captação e conversão. Deste modo e tendo como objetivo ajudar a desenvolver soluções na resolução deste problema ambiental, este trabalho procura novos materiais sintéticos, que desfrutam de características promissoras tanto para aplicação como sequestradores de CO<sub>2</sub>, como para aplicação como catalisadores para a conversão química deste mesmo gás em materiais com valor acrescentado.

Este trabalho consiste em três partes principais. Na primeira parte foi feito um trabalho de síntese de porfirinas meso-substituídas e as respectivas metaloporfirinas de três metais diferentes (cobalto (II), cobre (II) e zinco (II)). Esse grupo de compostos foi utilizado como material de partida para os estudos de adsorção de CO<sub>2</sub>, em fase gasosa até à pressão de 5 bar, sendo esta a segunda parte do trabalho. Estes estudos permitiram ordenar as porfirinas segundo uma capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> e retirar conclusões sobre a intensidade de interações entre o CO<sub>2</sub> e as diferentes estruturas porfirínicas em fase sólida cristalina.

A terceira parte do trabalho consistiu no estudo de algumas dessas porfirinas e metaloporfirinas como catalisadores na reação de incorporação CO<sub>2</sub> em epóxidos, com vista a produção de carbonatos orgânicos. Os resultados da atividade catalítica foram comparados com os resultados dos estudos de adsorção e a partir daí podemos estabelecer importantes relações estrutura/atividade relativas aos materiais porfirínicos sintetizados por nós e à sua atividade na adsorção e conversão química do CO<sub>2</sub>.

## Abstract

The increase in CO<sub>2</sub> concentration in the atmosphere is a major cause for concern worldwide as it is the main problem related to global climate change, whose consequences we all have felt and witnessed. Global warming is therefore one of the biggest environmental problems we face, today which comes from the abnormal greenhouse effect, caused by the increase of greenhouse gases such as carbon dioxide.

Therefore, it is urgent and necessary to focus our work on the search for materials capable of promoting the reduction of atmospheric carbon dioxide and the development and / or improvement of methods for its capture and conversion. Thus, and aiming to help with the development of solutions for solving this environmental problem, the present work seeks new synthetic materials, bearing promising characteristics for applications such as CO<sub>2</sub> sequestration and as catalysts for its chemical conversion to in added value materials.

This work consisted of three main parts. The first part was devoted to the synthesis of *meso*-substituted porphyrins and the correspondent metalloporphyrins with three different metals (cobalt (II), copper (II) and zinc (II)). This group of compounds was used as starting materials for the gaseous CO<sub>2</sub> adsorption studies within pressures up to 5 bar, this being the second part of the work. These studies allowed us to relate the structural characteristics of the synthesized porphyrins with their CO<sub>2</sub> adsorption capacity and draw conclusions about the intensity of interactions between CO<sub>2</sub> and the porphyrinic macrocycles in solid crystalline phase.

The third part of the work was devoted to study some of the synthesized porphyrins and metalloporphyrins as catalysts in the reaction of CO<sub>2</sub> inclusion in epoxides aiming at the production of organic carbonates. The results of the catalytic activity were compared with the results of the adsorption studies with the objective of providing important structure / activity relationships between CO<sub>2</sub> adsorption and conversion in porphyrinic materials.

# Índice de Figuras

Figura 1 - Numeração do macrociclo tetrapirrólicos segundo Fischer. ....	xiv
Figura 2 - Numeração do macrociclo tetrapirrólicos: segundo a nomenclatura da IUPAC. ....	xv
Figura 3 - Numeração do macrociclo e substituintes segundo IUPAC. ....	xv
Figura 4 - Panorama do recuo da extensão do gelo marinho no Ártico nos anos: 2003, 2008 e 2012. A linha magenta mostra a média entre 1979-2000. ....	2
Figura 5 - a) Principais constituintes gasosos da atmosfera b) Os GEE produzidos pela ação humana em 2005, de acordo com a IPCC de 2007 (não são incluídos o ozono troposférico produzidos indirectamente nem o vapor de água). Adaptado da Ref. 2 ---	3
Figura 6 – Evolução das emissões nacionais de GEEs entre 1990 e 2011 e, a meta pretendida. Adaptado da Ref. 15 .....	5
Figura 7 - Países responsáveis pela maior parte das emissões anuais do CO <sub>2</sub> de origem antropogénica. Adaptado da Ref. 15 .....	6
Figura 8 – Materiais correntes para a captura de dióxido de carbono. ....	8
Figura 9 - Diversas opções de armazenamento existente. O armazenamento oceânico é o que representa maior potencial para o armazenamento do CO <sub>2</sub> , contudo é aquele que apresenta riscos de impacto ambiental maior. As reservas salinas, reservatórios esgotados de petróleo, gás natural e de carvão fazem parte do armazenamento geológico. Adaptado da Ref. 27 .....	9
Figura 10 – Opções de armazenamento oceânico existente ou adotado Atualmente. Adaptado da Ref. 29 .....	10
Figura 11 – Diferentes tipos de carbonatos com importância industrial. ....	12
Figura 12 – TPP com diferentes metais centrais e/ou metais combinados com outros compostos, como catalisador. ....	22
Figura 13 – Representação estrutural dos principais macrociclos tetrapirrólicos. Os quadrados a tracejado representam a localização da saturação. Adaptado da Ref. 77 .....	25
Figura 14 - Deslocalização eletrónica do macrociclo da porfirina. ....	26
Figura 15 – (1) Espectro apresentado pelas porfirinas característico pela presença das quatro bandas Q e (2) representação das 2 bandas Q característico das metaloporfirinas. Adaptado da Ref. 80 .....	27
Figura 16 - Sistema volumétrico para adsorção de CO <sub>2</sub> onde se pode observar, 1, as válvulas de operação do sistema e a câmara onde fica introduzida a amostra, 2, os instrumentos de medida. ....	37
Figura 17- Esquema representativo do sistema de adsorção de CO <sub>2</sub> . ....	38
Figura 18 - Câmara onde é inserida a amostra e respectivas peças. ....	38
Figura 19 – Isotérmica de adsorção/desadsorção de CO <sub>2</sub> do ensaio em Branco: câmara, tubo de quartzo e lâ de quartzo (procedimento normal, sem amostra). ....	39
Figura 20 - Fotografia do Reator Parr presente no laboratório do nosso grupo de investigação. ....	40
Figura 21 - Espectro de UV-Vis da TBrPP em DCM. ....	55

Figura 22 - $M^+$ em função da distribuição isotópica do átomo de bromo na molécula. -----	55
Figura 23 – Espectro de Massa da TBrPP com ampliação do padrão isotópico do bromo (1). --	56
Figura 24 – Espectro de RMN $^1H$ da TBrPP em $CDCl_3$ . O símbolo * representa solventes (neste caso $CHCl_3$ e acetona).-----	56
Figura 25 – Difratoograma de Raios-X de pó da TBrPP. -----	56
Figura 26 - – Possibilidades dos isótopos na macromolécula com quatro átomos de bromo. ----	57
Figura 27 - – Espectro de UV-Vis de Co-TBrPP em DCM.-----	61
Figura 28 – Espectro de UV-Vis de Cu-TBrPP em $CHCl_3$ .-----	61
Figura 29 – Espectro de UV-Vis de Zn-TBrPP em $CHCl_3$ .-----	61
Figura 30 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de $CO_2$ pela TBrPP, TCIPP e $T(CH_3)PP$ , até 5 bar (os pontos fechados correspondem ao processo de carga e os pontos abertos correspondem ao processo de descarga). -----	65
Figura 31 – Valores da capacidade de adsorção de $CO_2$ das porfirinas e dos respectivos complexos de cobre (II). -----	69
Figura 32 – Valores da capacidade de adsorção de $CO_2$ das porfirinas e dos respectivos complexos de zinco (II). -----	69
Figura 33 – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de $CO_2$ pela TBrPP, Co – TBrPP, Cu – TBrPP, e Zn-TBrPP até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga). -----	70
Figura 34 – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de $CO_2$ pela TCIPP, Co – TCIPP, Cu – TCIPP, e Zn – TCIPP até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga). -----	71
Figura 35 – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de $CO_2$ da $T(CH_3)PP$ , Co – $T(CH_3)PP$ , Cu – $T(CH_3)PP$ , e Zn– $T(CH_3)PP$ até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga). -----	72
Figura 36 – Valores da capacidade de adsorção de $CO_2$ das porfirinas e dos respectivos complexos de cobalto (II).-----	73
Figura 37 – Espectro de RMN $^1H$ do óxido de propileno em $CDCl_3$ . -----	79
Figura 38 – Espectro de RMN $^1H$ do propileno carbonato, catalisado pelo Co-TCIPP, em $CDCl_3$ . -----	79
Figura 39 – Espectro de RMN $^{13}C$ do propileno carbonato, catalisado pelo Co-TCIPP, em $CDCl_3$ . -----	80
Figura 40 – Espectro de RMN $^1H$ do propileno carbonato, catalisado pelo TCIPP, em $CDCl_3$ .- 80	80
Figura 41 – Capacidade de adsorção de $CO_2$ das porfirinas e dos respectivos complexos de cobalto, cobre e zinco (II).-----	84
Figura 42 – Valores de conversão catalítica de $CO_2$ das porfirinas e dos respectivos complexos de cobalto (II).-----	85

# Índice de Esquemas

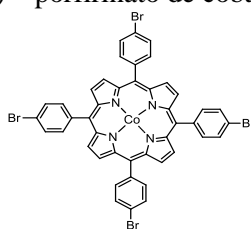
Esquema 1 - Esquema representativo do efeito provocado pela acumulação de CO <sub>2</sub> na atmosfera. -----	4
Esquema 2 – Exemplo de algumas sínteses orgânicas em que é utilizado o CO <sub>2</sub> como matéria-prima. <small>Adaptado das Ref. 34, 35, 39</small> -----	11
Esquema 3 – Aplicações em que são utilizados carbonatos.-----	13
Esquema 4 - Síntese de di-alkil carbonato (DMC) a partir da carbonilação oxidativa a) e da fosgenação b). -----	14
Esquema 5 – Síntese de carbonatos acíclicos via carbonatos cíclicos. <small>Adaptado da Ref. 49</small> -----	14
Esquema 6 – Síntese de carbonatos cíclicos a partir do CO <sub>2</sub> e olefinas na presença de um oxidante. -----	15
Esquema 7- Reação exemplificativa da síntese de carbonatos cíclicos a partir do CO <sub>2</sub> e dióis.-	15
Esquema 8 – Reação exemplificativa da síntese de carbonatos cíclicos a partir do CO <sub>2</sub> e cetais cíclicos. -----	16
Esquema 9 – Reação exemplificativa da síntese de carbonatos cíclicos a partir do CO <sub>2</sub> e epóxido. -----	16
Esquema 10 - Isolamento do produto usando o método da separação de fases. <small>Adaptado da Ref. 34</small> ----	17
Esquema 11 – Líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio (1) com diferentes contra-íões (1a – 1e) e o ciclo catalítico proposto para ZnX <sub>2</sub> na ciclo adição do CO <sub>2</sub> a epóxido na presença do LI [bmim]Br (2). <small>Adaptado da Ref. 49</small> -----	19
Esquema 12 – Adição do CO <sub>2</sub> ao óxido de 4-vinil-ciclohexeno catalisada pelo [omim] Cl. -----	20
Esquema 13 – Esquema reaccional para a formação do carbonato utilizando como catalisador um haleto de alquilamónio (neste caso brometo de tetra-etilamónio). <small>Adaptado da Ref. 47</small> -----	21
Esquema 14 - Síntese do PC e policarbonato a partir do CO <sub>2</sub> e PO, segundo Inoue. <small>Adaptado da Ref. 33</small> -----	22
Esquema 15 – Síntese de carbonato cíclico catalisada por um catalisador bifuncional. -----	23
Esquema 16 – Ciclo catalítico proposto via ativação cooperativa do epóxido com o catalisador bifuncional. <small>Adaptado da Ref. 60</small> -----	24
Esquema 17 – Síntese da meso-tetrafenilporfirina segundo o método a) de Rothemund e b) de Adler-Longo -----	29
Esquema 18- Porfirinas e metaloporfirinas sintetizadas. -----	31
Esquema 19 – Conversão química de dióxido de carbono gasoso em carbonatos cíclicos. -----	32
Esquema 20 – Diagrama de empacotamento da TBrPP <sup>110</sup> -----	66
Esquema 21 – Empacotamento das moléculas de TCIPP numa célula unitária. <sup>111</sup> -----	67
Esquema 22 – Empacotamento das moléculas de T(CH <sub>3</sub> )PP numa célula unitária <sup>112</sup> -----	67
Esquema 23 – Reação de Síntese de PC a partir de CO <sub>2</sub> e PO. -----	75
Esquema 24 – Ciclo catalítico proposto para a reação de síntese de carbonato cíclico -----	78
Esquema 25 – Compilação dos resultados obtidos nos estudos de adsorção e de conversão de CO <sub>2</sub> . -----	81

## Índice de Tabelas

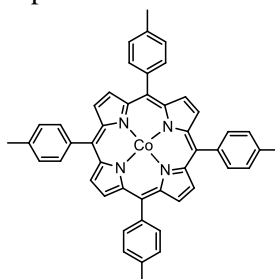
Tabela 1 – Análise comparativa entre as vantagens e inconvenientes da utilização de catalisadores homogêneos e heterogêneos. -----	18
Tabela 2 – Lista de compostos utilizados neste trabalho experimental e as suas respectivas purezas e marcas. -----	35
Tabela 3 – Massa e volume livre da câmara para as amostras de porfirinas e de complexos porfirínicos. -----	50
Tabela 4 – Quantidades dos catalisadores e co-catalisadores assim como o volume de óxido de propileno utilizados nas reações de conversão de CO <sub>2</sub> . -----	51
Tabela 5 – Esquema das diferentes porfirinas (representado por diferentes R) <i>meso</i> -substituídas sintetizadas. -----	54
Tabela 6 – Análise dos espectros de UV-Vis, RMN e MS das restantes porfirinas. -----	58
Tabela 7 – Metaloporfirinas <i>meso</i> -substituídas sintetizadas neste trabalho. -----	59
Tabela 8 – UV-Vis de todas as metaloporfirinas sintetizadas. -----	62
Tabela 9 – Porfirinas e metaloporfirinas sintetizadas e que foram sujeitas aos testes de adsorção de CO <sub>2</sub> gasoso. -----	63
Tabela 10 – Valores de capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub> gasoso e volumes estimadas das porfirinas estudadas. -----	65
Tabela 11 - Capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub> dos complexos de cobalto (II) -----	73
Tabela 12 – Porfirinas e os respetivos complexos de cobalto que foram utilizados como catalisador na síntese de carbonato cíclico. -----	74
Tabela 13 – Ciclo-adição do CO <sub>2</sub> a P.O utilizando uma proporção catalisador/co-catalisador fixa, a 75°C, 10 bar e durante 6h. -----	76
Tabela 14 – Valores da capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub> das porfirinas e dos respetivos complexos. -----	84

## Símbolos e Abreviaturas

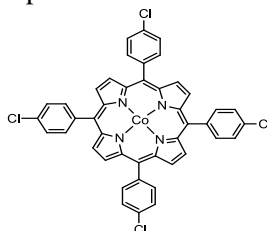
atm	Atmosfera
[bmim] BF <sub>4</sub>	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
CAN	Rede de Ação para o Clima (do inglês Climate Action Network)
CCS	Captura e armazenamento de carbono (do inglês Carbon Capture and Storage)
Co-TBrPP	<i>Meso</i> -tetra – (4- bromofenil) – porfirinato de cobalto II



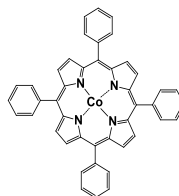
Co-T(CH <sub>3</sub> )PP	<i>Meso</i> -tetra – (4- metilfenil) – porfirinato de cobalto (II)
--------------------------	--



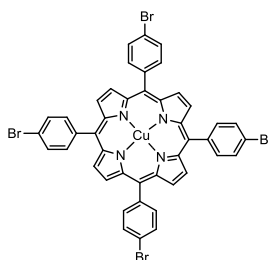
Co-TCIPP	<i>Meso</i> -tetra – (4- clorofenil) – porfirinato de cobalto (II)
----------	--



Co-TPP	<i>Meso</i> -tetra -fenil-porfirinato de cobalto (II)
--------	---

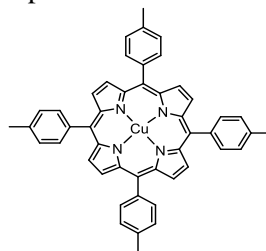


Cu-TBrPP	<i>Meso</i> -tetra – (4-bromofenil)– porfirinato de cobre (II)
----------	--

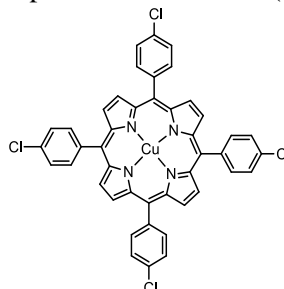




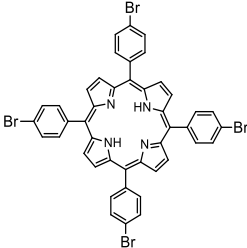
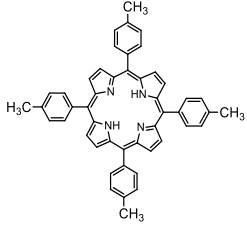
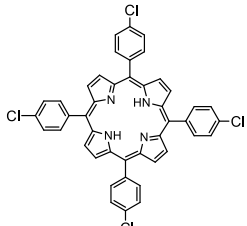
Cu-T(CH<sub>3</sub>)PP *Meso*-tetra – (4- metilfenil) – porfirinato de cobre (II)



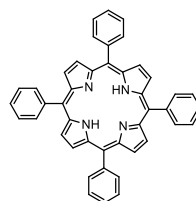
Cu-TCIPP *Meso*-tetra – (4-clorofenil) – porfirinato de cobre (II)



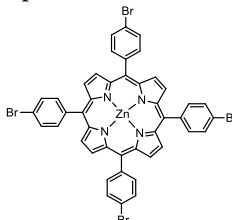
d	densidade
DCC	Di-ciclo-hexil carbodiimida
DCM	Diclorometano
DDQ	2,3-Dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona
DMAC	4-Dimetilaminopiridina
DMC	Dimetilcarbonato
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsufóxido
DPC	Difenilcarbonato
E <sub>a</sub>	Energia de ativação
EC	Carbonato de etileno
ESI	Ionização por <i>electrospray</i> (do inglês “ <i>Electrospray Ionization</i> ”)
GEE	Gás de Efeito de Estufa
HOMO	Orbital molecular ocupada de maior energia (do inglês Highest Occupied Molecular Orbital)
IPCC	Painel Intergovernamental sobre as alterações climáticas (do inglês The Intergovernmental Panel on Climate Change)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry)
IV	Infravermelho
<i>J</i>	Constante de Acoplamento
LI	Líquidos iônicos
LUMO	Orbital molecular ocupada de menor energia (do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
M	Metal
m	Massa

MFC	Controlador de Caudais Mássicos (do inglês Mass Flow Controller)
MM	Massa Molecular
MOF	Estruturas Organometálicas (do inglês " <i>Metal Organic Frameworks</i> ")
MS	Espectrometria de Massa (do inglês " <i>Mass Spectrometry</i> ")
Mt	Megatoneladas
m/z	Razão massa/carga
NMI	<i>N</i> -metilimidazólio
[omim] Cl	Cloreto de 1- <i>n</i> -octil-3-metilimidazólio
PC	Carbonato de propileno
P <sub>c</sub>	Pressão crítica
PO	Óxido de propileno (do inglês <i>Propylene oxide</i> )
ppm	Partes por milhões
PTAT	Tribrometo de feniltrimetilamónio (do inglês <i>Phenyltrimethylammonium perbromide</i> )
RMN – <sup>1</sup> H	Espectroscopia de Ressonância magnética nuclear de protão
scCO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono supercrítico
TBAB	Brometo de tetrabutilamónio (do inglês <i>Tetrabutylammonium bromide</i> )
TBrPP	<i>Meso</i> – tetra – (4 – bromofenil) – porfirina
	
TCH <sub>3</sub> PP	<i>Meso</i> – tetra – (4 – metilfenil) – porfirina
	
TCIPP	<i>Meso</i> – tetra – (4 – clorofenil) – porfirina
	
TFA	Ácido trifluoroacético
THAC	Cloreto de tetra-hexilamónio

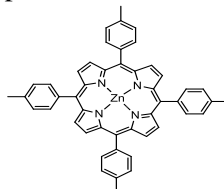
TLC	Cromatografia de camada fina (inglês “ <i>Thin Layer Chromatography</i> ”)
TMS	Tetrametilsilano
TOF	Frequência de ciclos (do inglês Turnover frequency)
TON	Números de ciclos (do inglês Turnover number)
TPP	<i>Meso</i> – tetra – fenil – porfirina



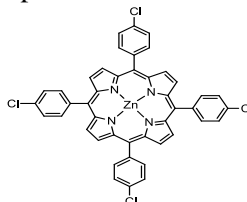
UV/Vis	Ultravioleta/visível
V	Volume
V <sub>cam</sub>	Volume do espaço vazio no interior da câmara
V <sub>ref</sub>	Volume de referência
Zn-TBrPP	<i>Meso</i> -tetra – (4- bromofenil) – porfirinato de zinco (II)



Zn-T(CH <sub>3</sub> )PP	<i>Meso</i> -tetra – (4- metilfenil) – porfirinato de zinco (II)
--------------------------	--



Zn-TCIPP	<i>Meso</i> -tetra – (4-cloro– fenil)– porfirinato de zinco (II)
----------	--



δ	Desvio químico
λ	Comprimento de onda
η	Rendimento da reação

## Nomenclatura das porfirinas

Atualmente existem dois tipos de sistemas de nomenclatura para designar macrocíclicos tetrapirrólicos: o antigo sistema Fisher<sup>i</sup> e o novo sistema IUPAC<sup>ii</sup> (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). O primeiro sistema a ser desenvolvido foi o sistema Fisher e foi desenvolvido por *H. Fischer* em 1934. Este sistema utiliza nomes triviais e também um sistema de numeração, nomeando os anéis pirrólicos com as letras A, B, C e D e os carbonos periféricos desses anéis por posições  $\beta$  (numerados de 1 a 8) e, por fim, as quatro pontes metileno interpirrólicas foram designadas por posições *meso* (são apenas representados pelas letras gregas:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ ). Os carbonos pirrólicos que se encontram adjacentes aos azotos são designados por carbonos  $\alpha$  ou posições  $\alpha$ -pirrólicas (Figura 1).

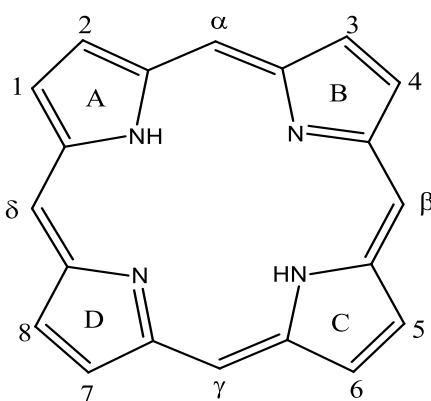


Figura 1 - Numeração do macrociclo tetrapirrólicos segundo Fischer.

Os avanços da química das porfirinas criou a necessidade de um novo sistema de nomenclatura, tendo-se assim desenvolvido o sistema de nomenclatura IUPAC em 1979. O sistema IUPAC numera os átomos de carbono de 1 a 20 e os átomos de azoto de 21 a 24. Segundo este sistema, as posições meso correspondem aos números 5, 10, 15 e 20 (Figura 2).

<sup>i</sup> H. Fischer, H. Orth. *Die Chemie des Pyrrols* (1934). Akad Verlagsges Leipzig Vol I.

<sup>ii</sup> G. O. Moss. *Pure & Appl. Chem.*, Vol 59 (1987) 779-832.

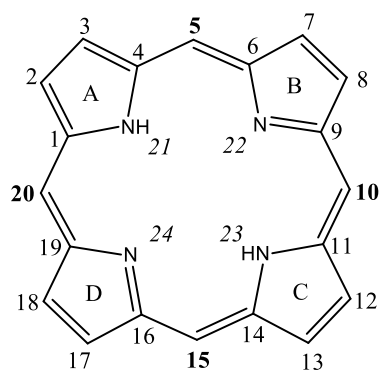


Figura 2 - Numeração do macrociclo tetrapirrólicos: segundo a nomenclatura da IUPAC.

Quando o macrociclo tetrapirrólico é substituído, os grupos substituintes são ordenados alfabeticamente e referenciados pelo(s) número(s) do(s) átomo(s) de carbono no(s) qual(ais) ocorreu a substituição, sendo o número de carbonos do grupo substituinte representado em expoente.

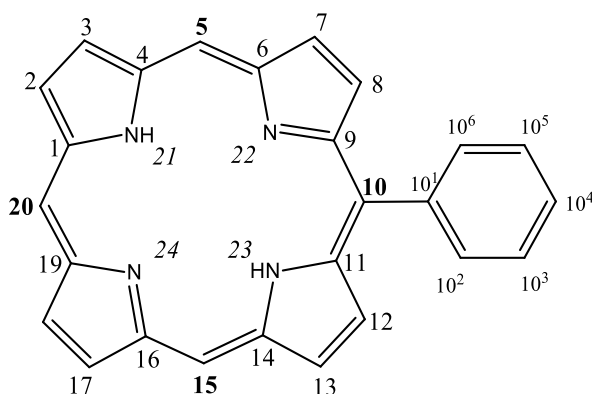


Figura 3 - Numeração do macrociclo e substituintes segundo IUPAC.

Durante a escrita desta dissertação utilizou-se preferencialmente o sistema de nomenclatura IUPAC. Contudo, e por uma questão de simplicidade, em casos pontuais utilizou-se o sistema de Fischer (Figura 3).



## 1. Introdução

### 1.1. Gases de Efeito de Estufa e as Alterações Climáticas

Cientistas como Svante Arrhenius e Guy Callender foram pilares no estudo do efeito de estufa causados por gases como CO<sub>2</sub>. Callender foi o primeiro a considerar os gases de efeito de estufa (GEE) produzidos pelo homem como uma causa possível para o aquecimento que se fazia sentir.<sup>1,2</sup> Os cientistas estudaram aprofundadamente os registos de temperaturas acumuladas entre um a três séculos. Concluíram que a temperatura média da Terra subiu, em média, cerca de 0,7°C ao longo dos últimos cem anos,<sup>2</sup> e prevê-se que continue a aumentar segundo o relatório do *The Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) de 2007.<sup>3</sup>

As alterações climáticas, como sabemos, ocorrem desde sempre. Porém, num olhar retrospectivo, verificamos que nos últimos 150 anos o ritmo a que essas mudanças estão a ocorrer está cada vez mais pronunciado, trazendo várias consequências, como a subida da temperatura (o ano 2003 foi o ano de recordes devido às vagas de calor extremo) e do nível médio das águas do mar (inundações de cidades costeiras), as alterações nos padrões de precipitação (trazendo com maior constância secas (muitas vezes provocado pelo fenómeno *El Niño*, que também está cada vez mais frequente) e inundações como a de 2005 na Índia e 2007 no Reino Unido), furacões e tempestades mais fortes (no ano 2004 o Japão foi fustigado por um número recorde de tufões e em 2005 os EUA foram atingidos pelos 3 furacões atlânticos mais fortes jamais registados), o derretimento dos

glaciares e da neve dos polos terrestres, alterações graves ao nível da fauna e da flora (readaptação forçada ao meio de inúmeras espécies e extinção para as que não ostentam tal capacidade, como o *sapo-dourado* que faz parte das 20 (num total de 50) espécies de sapos que se extinguíram na Costa Rica).



Figura 4 - Panorama do recuo da extensão do gelo marinho no Ártico nos anos: 2003, 2008 e 2012. A linha magenta mostra a média entre 1979-2000.

O gelo, terrestre ou marinho, está a derreter a um ritmo preocupante em diferentes regiões da Antártida e da Gronelândia. Desde de 1950, a espessura do gelo do Ártico durante o verão diminuiu para quase metade (Figura 4)<sup>iii</sup>. Os efeitos provocados pela diminuição do gelo marinho do Ártico tem consequências diretas sobre o albedo<sup>iv</sup>. Um albedo alto ajuda a manter as regiões polares frias, uma vez que não ocorre aquecimento da superfície. O gelo marinho reflete para o espaço cerca de 60 a 70% da luz solar que atinge a sua superfície (portanto pouca radiação é absorvida). Porém, com a sua retração, onde havia o gelo, haverá água do mar. Ao contrário do que acontece com o gelo, a água do mar irá absorver uma maior parcela da radiação solar (cerca de 94%), devolvendo-a na forma de calor para a atmosfera, promovendo assim o aumento da temperatura e, conseqüentemente, mais derretimento.<sup>4,5,6</sup> A situação precária do Ártico afeta diretamente as populações regionais, causando também tensões entre os países árticos, todos interessados numa nova fronteira de exploração de recursos naturais e em novas rotas de transporte marítimo, em tempos tidas como inacessíveis.<sup>7,8</sup>

A camada protetora da Terra (atmosfera) é constituída por diversos gases. O azoto (N<sub>2</sub>) e o oxigénio (O<sub>2</sub>) são os principais constituintes, seguidos de outros gases menos abundantes, como o ozono (O<sub>3</sub>), o vapor de água (H<sub>2</sub>O), o metano (CH<sub>4</sub>), o óxido nitroso

---

<sup>iii</sup> Fonte: National Snow and Ice Data Center 2012

<sup>iv</sup> Medida percentual da radiação solar reflectida por uma superfície



(N<sub>2</sub>O) e o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), como podemos ver na Figura 5. A composição gasosa da atmosfera, além de permitir regular a quantidade e o tipo de energia solar que se dirige para a superfície terrestre, também absorve energia emitida pela crosta terrestre, pelas calotas polares, pelos oceanos e por outras superfícies do planeta.

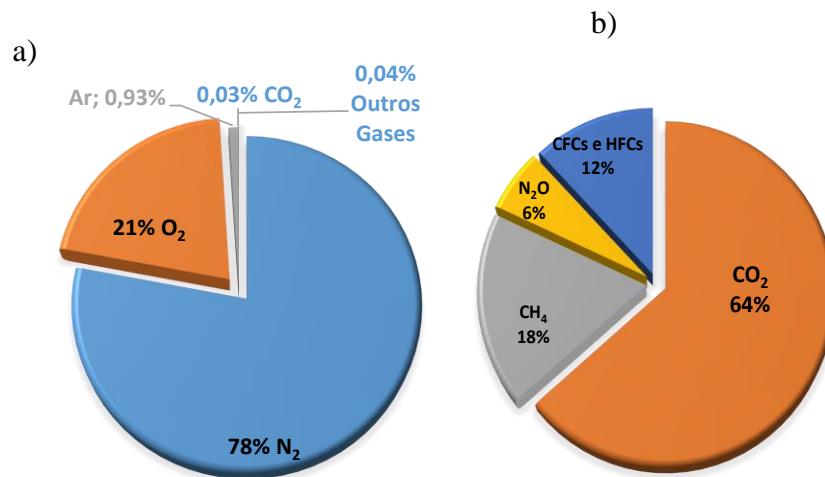
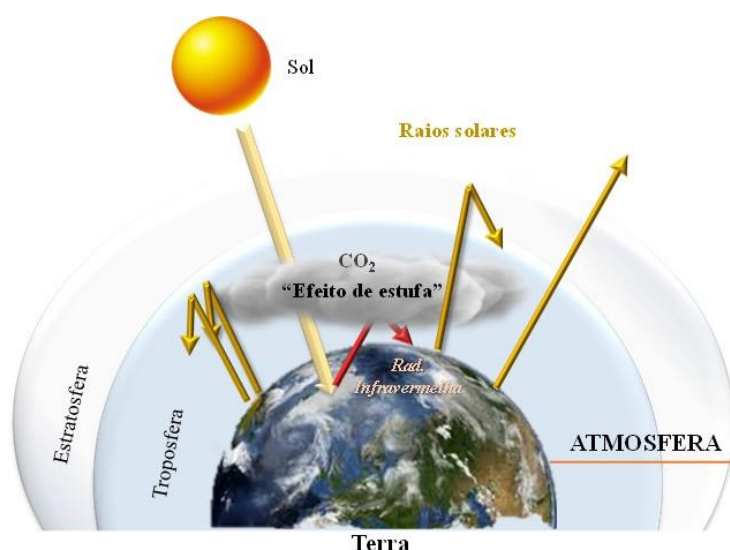


Figura 5 - a) Principais constituintes gasosos da atmosfera b) Os GEE produzidos pela ação humana em 2005, de acordo com a IPCC de 2007 (não são incluídos o ozono troposférico produzidos indirectamente nem o vapor de água). Adaptado da Ref. 2

Os chamados gases com efeito de estufa (GEE), como o N<sub>2</sub>O, o CH<sub>4</sub> e, principalmente, o CO<sub>2</sub> e o vapor de água (H<sub>2</sub>O), são assim designados por serem os principais gases causadores do efeito de estufa no planeta, uma vez que refletem a radiação infravermelha (IV) emitida pela superfície da Terra impedindo que parte desta seja perdida para o espaço (Esquema 1). Consequentemente, dá-se o aquecimento da superfície da troposfera (camada que concentra cerca de 75% dos gases atmosféricos). Este fenómeno natural provocado pelos gases com efeitos de estufa da atmosfera ajuda a manter estável a temperatura à superfície da Terra, permitindo a manutenção da vida no planeta.<sup>4</sup>

Jonh Tyndall foi o primeiro cientista, na década de 60, a pesquisar e a documentar a surpreendente capacidade dos GEE. Intrigado pelas alterações de comportamento da luz quando atravessa diferentes substâncias, fez uma experiência com gás de carvão, CO<sub>2</sub> e o vapor de água e verificou que estes absorviam fortemente em certas frequências do espectro de IV. Quando mais largo o perfil de absorção de um gás, mais comprimentos de onda poderá absorver e mais intenso se torna o efeito de estufa provocado. Assim, quanto mais GEE se acumularem na atmosfera, tanto mais o nosso planeta aquecerá.



Esquema 1 - Esquema representativo do efeito provocado pela acumulação de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Adaptado da Ref. 4

Quando o efeito do excesso de gás se faz sentir, pode produzir-se uma série de reajustamentos atmosféricos (na sua maioria, de retroações positivas) que reforçam ainda mais o aquecimento de forma não natural, o denominado aquecimento global. Por exemplo, o degelo marinho (como já foi referido), que diminui a quantidade de luz solar refletida para o Espaço.<sup>2</sup>

## 1.2. Emissão Nacional e Mundial de GEE

Em Portugal, estudos realizados para cenários climáticos futuros<sup>9</sup> indicam claramente que o tipo de onda de calor que se fez sentir na Europa irá, em particular no nosso país, tornar-se mais frequente no futuro, com consequências muito gravosas em vários sectores socioeconómicos e sistemas biofísicos. Só em 2013, ardeu no nosso país uma área equivalente ao tamanho de Luxemburgo, segundo o relatório de CAN.<sup>10</sup>

O cenário energético português assenta maioritariamente em importações de fontes primárias de origem fóssil, existindo ainda alguma contribuição dos seus próprios recursos (energias renováveis), como as energias hídrica, eólica, solar, geotérmica, de biogás, lenhas e resíduos. Dois terços das suas necessidades elétricas são fornecidas por combustíveis fósseis, enquanto o restante provém de energias renováveis.<sup>11,12</sup>

O protocolo de Quioto é um acordo que foi assinado por várias nações, com vista à redução das emissões de GEE por parte de países industrializados. Nasceu em 1997 em

Quioto, através da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas (com as negociações iniciadas em 1992). Em 2007, já 172 estados, inclusive Portugal, haviam ratificado o protocolo. Contudo, em alguns países não vinculados ao Protocolo, especialmente na China e na Índia, os níveis de emissões têm aumentado exponencialmente. Apesar de a União Europeia se comprometer a obedecer ao que ficou instituído no protocolo, isto é, reduzir em 8% as emissões de GEE (relativamente às emissões de 1990), para Portugal ficou acordado que poderia aumentar em 27% essas emissões, não podendo, de 2008 a 2012, ultrapassar um valor médio anual de 76,39 milhões de toneladas de equivalentes de CO<sub>2</sub>.

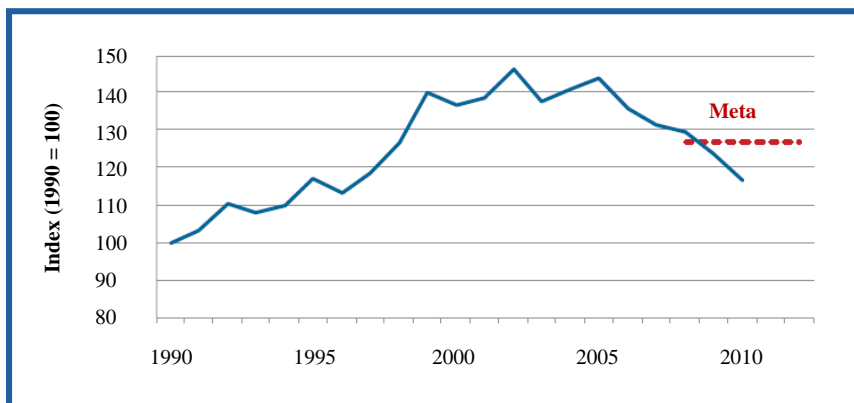


Figura 6 – Evolução das emissões nacionais de GEEs entre 1990 e 2011 e, a meta pretendida. Adaptado da Ref.

15

Após o rápido aumento das emissões nacionais registadas em 1990, este começou a desacelerar no início de 2000 (Figura 6). Em 2010, as emissões estavam cerca de 19% abaixo das apuradas em 2005, devido, em grande medida, à evolução da economia portuguesa. Por exemplo, o aumento da incorporação de gás natural e das fontes de energias renováveis auxiliou na redução das emissões a partir de 2005. O setor da energia, incluindo transportes, representa 70,8% das emissões nacionais, isto é, um crescimento de cerca de 21% face aos anos 90 e, portanto, era em 2010 o setor principal responsável pelas emissões de GEE.<sup>15</sup> No mesmo ano, o GEE com maior representatividade foi o CO<sub>2</sub>, com cerca de 75% do total das emissões nacionais, valor relacionado com o peso do setor energético e a relevância do uso de combustíveis fósseis, como já foi referido. O seu aumento de 18,4%, em relação a 1990, reflete principalmente o aumento das emissões do setor energético. Em relação ao mesmo ano, as emissões de N<sub>2</sub>O diminuíram cerca de 14,7%.<sup>13,14</sup>

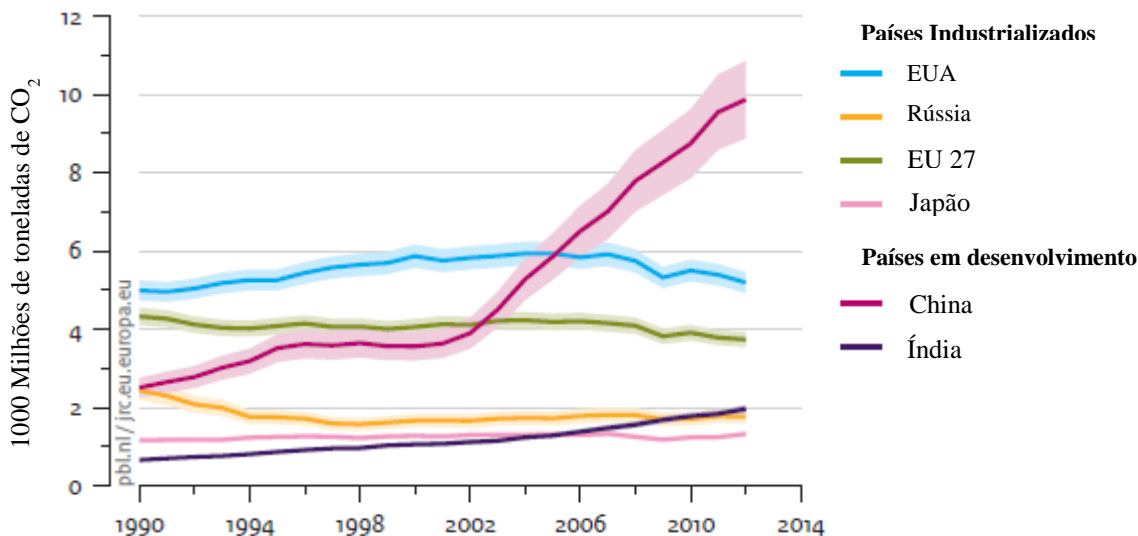


Figura 7 - Países responsáveis pela maior parte das emissões anuais do CO<sub>2</sub> de origem antropogénica. Adaptado da Ref. 15

O gráfico da Figura 7 identifica (pela ordem decrescente de importância) alguns países responsáveis pela maior parte das emissões anuais de GEE. O país mais emissor de CO<sub>2</sub> é, de longe, a China, responsável por cerca de 29% em 2012, seguindo-se os EUA, com 16%, e a União Europeia (EU 27), com 11%. Parte das emissões dos EUA deve-se a fatores como: a dependência do automóvel e uma economia dedicada ao consumo de combustíveis fósseis.<sup>13,15</sup>

Os níveis de CO<sub>2</sub> na atmosfera (cerca de 280 ppm) mantiveram-se estáveis até pouco antes do início da Revolução Industrial. Apesar das ratificações do Protocolo de Quioto, o mundo não conseguiu ainda estabilizar os níveis de CO<sub>2</sub> na atmosfera e cumprir, portanto, o objetivo estabelecido. Objetivo esse que consiste em estabilizar a concentração de CO<sub>2</sub> abaixo dos 450 ppm (algo que se tem revelado difícil, pois em Abril deste ano a concentração de CO<sub>2</sub> ultrapassou os 400 ppm<sup>16</sup>).

### 1.3. Captura de CO<sub>2</sub>

O dióxido de carbono é um elemento natural da atmosfera. É produto da queima dos combustíveis fósseis (emissões antropogénica), do processo de respiração desencadeado pelos seres vivos, de processos de decomposição e de erupções vulcânicas (emissões provenientes de processos naturais do planeta). Apesar de as plantas e os oceanos absorverem enormes quantidades de dióxido de carbono, isso não impede que as emissões de CO<sub>2</sub> antropogénico continuem a aumentar (na sua totalidade). Estes mecanismos de compensação revelaram-se pouco significativos, pois o ciclo de carbono, que garante um equilíbrio entre o CO<sub>2</sub> que é libertado para a atmosfera e o que é assimilado pelos seres vivos, oceanos e solo, foi alterado devido às emissões antropogénicas, acentuando deste modo o desequilíbrio nesse ciclo.

O dióxido de carbono é, pois, o gás de efeito de estufa de maior relevância produzido por ação humana. Como tal, e somando aos efeitos potencialmente nefastos procedente da sua emissão contínua, surge uma necessidade óbvia e urgente de criar soluções eficazes, isto é, encontrar alternativas capazes de auxiliar na difícil tarefa de reduzir a concentração deste gás da nossa atmosfera. A captura, armazenamento e conversão química do dióxido de carbono fazem parte das soluções tecnológicas que se têm revelado bastante promissoras enquanto parte do pacote mundial para a proteção do clima, contribuindo deste modo para a mitigação das alterações climáticas.<sup>13</sup>

O processo tecnológico de captura, sequestro, ou armazenamento de carbono, conhecido como *Carbon Capture and Storage (CCS)* é uma das alternativas existentes para recuperar o CO<sub>2</sub> emitido em grandes quantidades para a atmosfera, após a queima de combustíveis fósseis, e armazená-lo, a longo prazo, em estruturas geológicas profundas. Existem, para este tipo de tecnologia, projetos-piloto por todo o mundo, sendo que a maior parte deles abrange a indústria pesada (fábricas, siderurgias, fábricas de cimento, refinarias, grandes centrais elétricas), pois são as que mais GEE emitem. A ideia subjacente à tecnologia CCS consiste em capturar o CO<sub>2</sub> utilizando compostos que também possuem a habilidade de separar este gás de outros e, armazená-lo no subsolo.<sup>17</sup> Estes compostos sequestradores de CO<sub>2</sub> são, na sua maioria, materiais porosos, (como o carvão ativado,<sup>18, 19, 20</sup> os zeólitos<sup>21, 22</sup> e as cinzas,<sup>22</sup>) economicamente acessíveis e encontram-se com alguma abundância no mercado. Os materiais porosos de origem natural são também muito utilizados como sequestradores de CO<sub>2</sub> (Figura 8). Podemos tomar como exemplo, o Biochar (obtido a partir da degradação térmica da biomassa em

condições anaeróbicas) e a casca das sementes da planta Moringa (família *Moringaceae*).<sup>23,24</sup>



Figura 8 – Materiais correntes para a captura de dióxido de carbono.

No caso dos materiais porosos sintéticos salientam-se as estruturas organometálicas.- MOFs (do inglês *Metal Organic Frameworks*<sup>25, 26</sup>). Os MOFs apresentam-se como estruturas tridimensionais, de grande porosidade, capazes de coordenar os seus ligandos orgânicos com diferentes metais, formando assim diferentes complexos metálicos.

A estrutura macromolecular das porfirinas, o seu anel aromático (livre ou com metal) e a possibilidade de ter diferentes grupos funcionais em diferentes posições fazem destes compostos agentes atrativos na captura de CO<sub>2</sub>. Estes compostos, apesar de serem relativamente caros, providenciam uma excelente série de estruturas flexíveis, porque possibilitam a modificação de função por alteração de metais coordenados, grupos funcionais ou estrutura.

A escolha do processo de captura enfrenta ainda hoje grandes desafios, tais como as enormes implicações económicas, que justificam a falta de investimento existente. É também necessário o desenvolvimento de infraestruturas de transporte adequadas e de armazenamento definitivo.<sup>17, 27</sup>

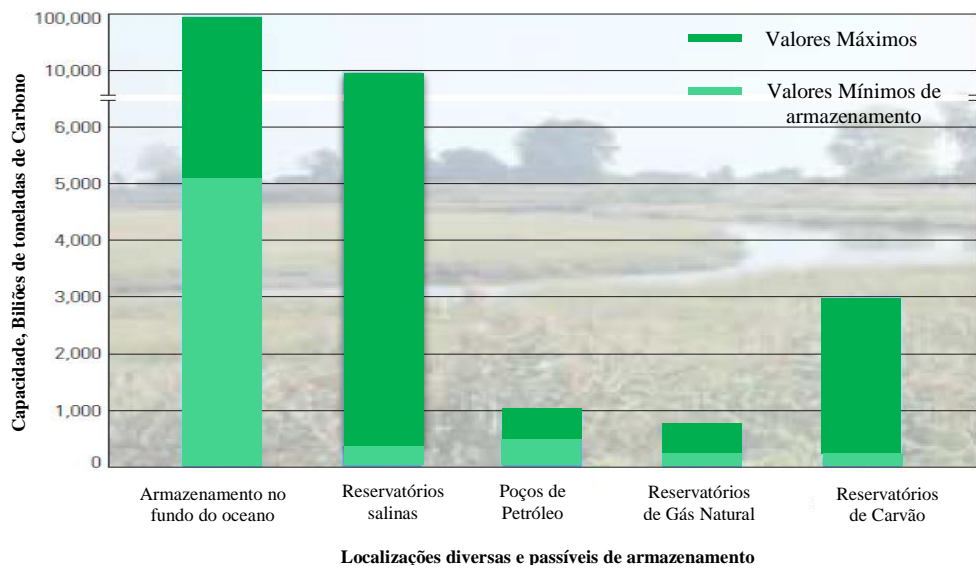


Figura 9 - Diversas opções de armazenamento existente. O armazenamento oceânico é o que representa maior potencial para o armazenamento do CO<sub>2</sub>, contudo é aquele que apresenta riscos de impacto ambiental maior. As reservas salinas, reservatórios esgotados de petróleo, gás natural e de carvão fazem parte do armazenamento geológico. Adaptado da Ref. 27

As formas de armazenamentos do CO<sub>2</sub> contam com duas grandes possibilidades: o armazenamento geológico e o oceânico. No armazenamento geológico o CO<sub>2</sub> é bombeado para o subsolo, onde fica armazenado em profundidades superiores a 800 m. O CO<sub>2</sub> injetado assume uma forma fluída, isto é, supercrítica (apresenta uma temperatura de 31,1°C e uma pressão de 7,38 MPa) que reduz a possibilidade de voltar a superfície.<sup>13</sup> Entre as localizações passíveis de exploração, podemos contar com os aquíferos salinos (rochas porosas contendo uma água salgada imprópria para o consumo) e poços ou reservatórios vazios de petróleo, gás natural e carvão (Figura 9). No caso do armazenamento oceânico, subsiste a possibilidade de injetar CO<sub>2</sub> no mar ou no fundo do oceano, onde mais tarde este acabaria por se dissolver na água. Neste caso, pode-se falar em dois tipos de armazenamentos: O “*tipo dissolução*”, onde o CO<sub>2</sub> atmosférico no estado gasoso ou líquido é libertado no mar ou oceano, dissolvendo-se facilmente na água e o “*tipo lago*” em que o dióxido de carbono é inicialmente um líquido depositado no fundo oceânico, como se pode constatar pela Figura 10. Este processo de armazenamento leva a um aumento da concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido nos oceanos, podendo deste modo afetar o equilíbrio do ecossistema marinho. O ácido carbônico que resulta da reação entre o CO<sub>2</sub> e a água irá agravar o problema da acidificação dos oceanos que tem dificultado, como já foi dito, a vida de algumas espécies marinhas, como os corais.<sup>13,28,29,30</sup>

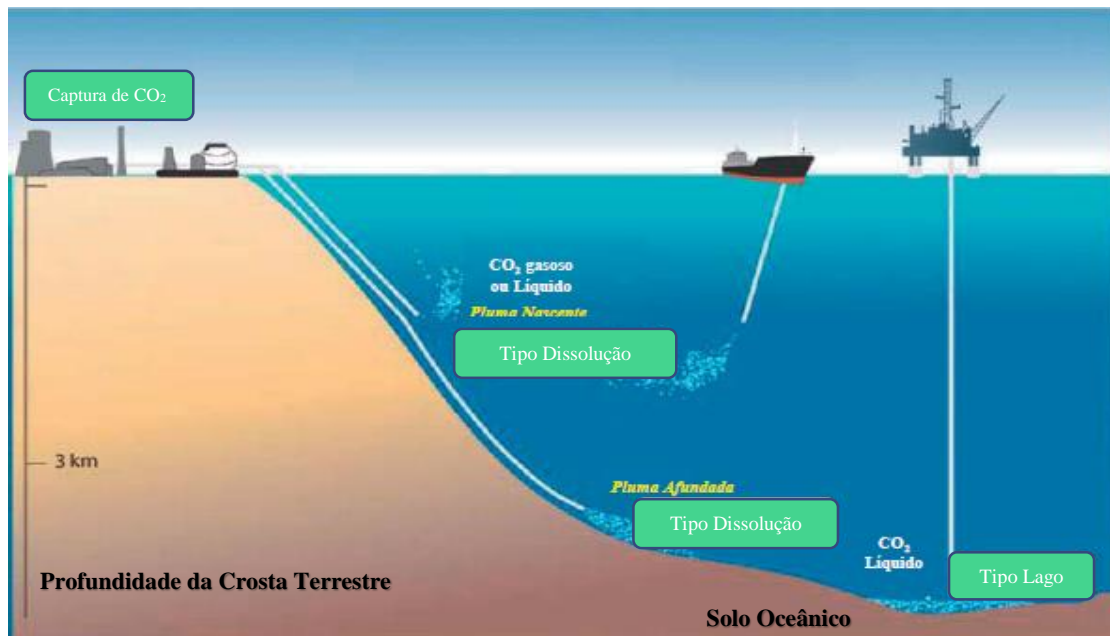


Figura 10 – Opções de armazenamento oceânico existente ou adotado Atualmente. Adaptado da Ref. 29

Apesar disso, o IPCC num relatório feito em 2005,<sup>29</sup> sobre a técnica de captura e armazenamento de carbono, concluiu que esta constitui uma opção viável e muito importante no combate à proteção do clima contribuindo deste modo para a mitigação das alterações climáticas.

## 1.4. Conversão Química de CO<sub>2</sub>

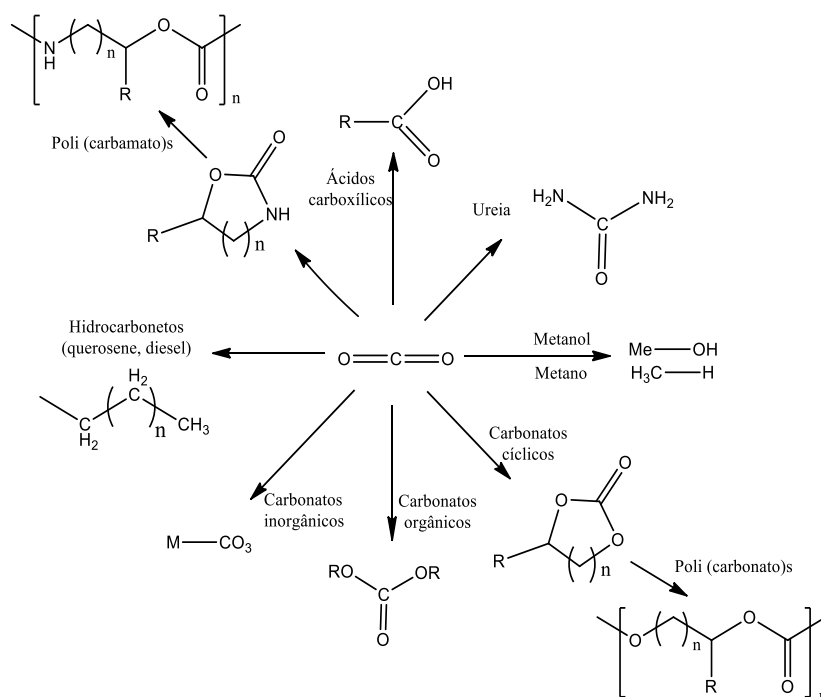
### 1.4.1. CO<sub>2</sub> – reatividade e reutilizações

A implementação do processo tecnológico de captura e armazenamento de carbono – soluções CCS – nas maiores fontes emissoras de CO<sub>2</sub> não foi a única estratégia encontrada e desenvolvida para ajudar a proteger o clima e reduzir as emissões de GEE (nomeadamente o CO<sub>2</sub>) para a atmosfera. Contam-se hoje diversos estudos<sup>31,32,33,34</sup> em que o CO<sub>2</sub> é utilizado como matéria-prima pelas indústrias, originando, por conversão química, produtos de valor acrescentado. De facto, o CO<sub>2</sub> capturado pode ser empregue nos processos de reutilização e transformação química, em vez de ser apenas armazenado, como foi referido na secção anterior. A ideia de reutilizar ou transformar o CO<sub>2</sub> é bastante atraente e tem despertado a curiosidade da comunidade científica das mais diversas áreas, incentivando-a a pesquisar e a desenvolver novas formas de conversão, reutilização e aplicação deste gás de efeito de estufa à escala industrial.



O dióxido de carbono é um recurso renovável (maior fonte de carbono renovável), não tóxico e muito económico<sup>35</sup>. Também é um reagente amigo do ambiente. No estado fundamental, é uma molécula linear composta por dois átomos de oxigénio ligados covalentemente a um átomo de carbono.<sup>33</sup> A reutilização do CO<sub>2</sub> pode ocorrer na sua forma natural (sem conversão), quando utilizado como solvente na sua forma supercrítica (em particular em processos de extração como a descafeinação), e como gás na indústria alimentar (como refrigerantes)<sup>36</sup>.

A molécula é apolar, apesar de as duas ligações C=O que possui serem polares. Tem uma estabilidade termodinâmica e cinética muito elevada, o que pode significar que a barreira energética que é necessário ultrapassar para o converter quimicamente seja muito elevada. Possui um ponto triplo à temperatura de -56,5 °C e à pressão de 5.1 bar e um ponto crítico para a temperatura crítica de 31.1°C e pressão crítica de 73.9 bar. Mas, apesar disso, possui no átomo do carbono um centro electrofílico (sujeito a ataques nucleofílicos) e nos átomos de oxigénio um centro nucleofílico (sujeito a ataques electrofílicos), o que torna esta molécula bifuncional adequada para as reações de conversão química.<sup>29, 37,38</sup>



Esquema 2 – Exemplo de algumas sínteses orgânicas em que é utilizado o CO<sub>2</sub> como matéria-prima.

Adaptado das Ref. 34, 35, 39

Um ataque nucleofílico ao CO<sub>2</sub> origina por norma grupos carboxilo e carbamilo. Outras reações destas espécies com electrófilos podem originar carbonatos e carbamatos orgânicos. O Esquema 2 representa alguns exemplos de transformações do CO<sub>2</sub>. O CO<sub>2</sub> é utilizado na produção de polímeros, como os policarbamatos e policarbonatos orgânicos, carbonatos orgânicos e inorgânicos, carboxilatos, ureia, combustíveis, como o metano e o metanol, entre outros.<sup>33,34,35,39,40,41</sup> Apesar da sua versatilidade, apenas alguns processos industriais utilizam o CO<sub>2</sub> como matéria-prima. O dilema associado à química de transformação desta molécula reside na sua baixa reatividade. Para se conseguir uma taxa de conversão satisfatória, é necessário ativá-lo ou então associá-lo a moléculas com elevada reatividade. A ideia amplamente aceite é que o CO<sub>2</sub> é tão termodinâmica e cineticamente estável que raramente é aproveitado em pleno o seu potencial.<sup>34</sup>

#### 1.4.2. Síntese de carbonatos orgânicos a partir do CO<sub>2</sub>

Os carbonatos orgânicos estão divididos em dois grandes grupos: cíclicos e lineares. Existem quatro carbonatos com importância industrial: dimetilcarbonato (DMC), difenilcarbonato (DPC), carbonato de etileno (EC) e carbonato de propileno (PC), sendo estes dois últimos cíclicos (Figura 11).<sup>33, 34</sup>

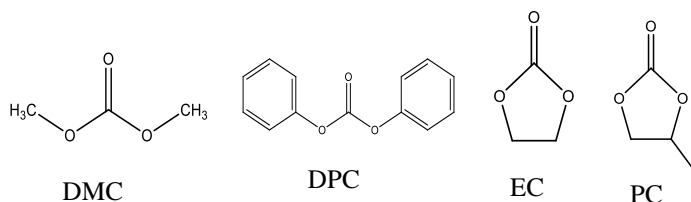
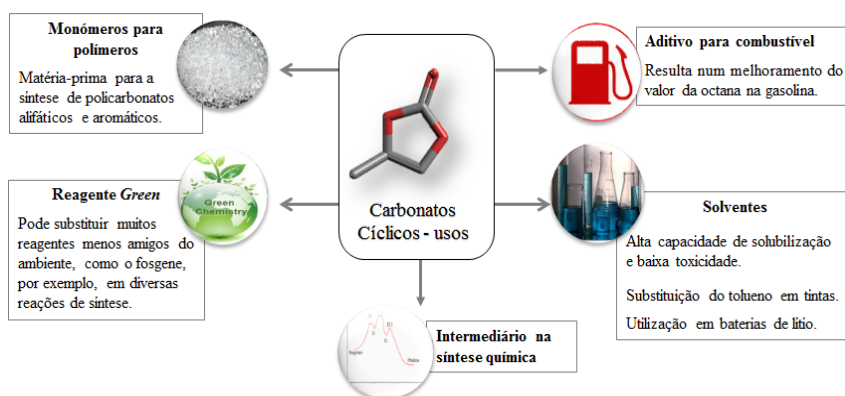


Figura 11 – Diferentes tipos de carbonatos com importância industrial.

O mercado atual de carbonatos orgânicos é ainda pequeno. Contudo, espera-se que aumente, devido aos avanços da investigação científica neste campo, pois estes compostos são bastante versáteis, principalmente no que respeita a sua aplicação nas mais diversas indústrias. Em 2008 foram utilizados 110 megatoneladas (Mt) de CO<sub>2</sub> pela indústria para a síntese química. Os produtos obtidos incluem ureia (com 146 Mt/ano em 2008), carbonatos inorgânicos (na sua maioria carbonato de sódio em 2008), metanol (6Mt/ano), carbonatos cíclicos (60kt/ano) e policarbonatos (4Mt/ano). Na Ásia, no Japão e nos EUA, a utilização de carbonatos como monómeros na síntese de polímeros tem

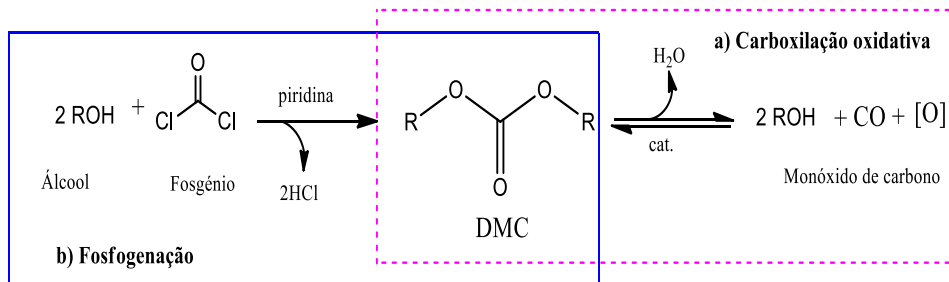
crescido muito. Desde a sua comercialização, em meados de 1950, que os carbonatos cíclicos têm encontrado diversas aplicações. O Esquema 3 apresenta algumas dessas aplicações.<sup>33,42,43</sup>



Esquema 3 – Aplicações em que são utilizados carbonatos.

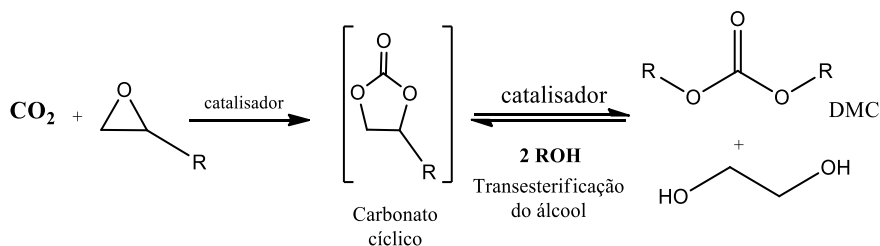
Os carbonatos cíclicos (EC ou PC) são empregados como eletrólitos em baterias de lítio (devido a sua alta polaridade podem dissolver os sais de lítio), como intermediários reativos, como precursores na síntese de policarbonatos e poliuretanos (pois podem sofrer polimerização por abertura de anel, substituindo assim o fosgênio que é correntemente utilizado na síntese de polímeros) e como solventes inertes<sup>33,34</sup>. Uma alternativa aos solventes orgânicos, por exemplo, poderá estar na aplicação de “solventes *green*”, ou seja, biodegradáveis, não tóxicos e com baixo impacto ambiental.<sup>44,45,46</sup> É o caso dos carbonatos cíclicos (preparados a partir de epóxidos e CO<sub>2</sub>) que representam uma ótima alternativa como solventes sustentáveis, podendo ser utilizados em substituição de solventes como a dimetilformamida (DMF) e o dimetilsulfóxido (DMSO). Além de substituir solventes orgânicos em reações químicas, são também usados como solventes em desgorduramento, em eliminação de pinturas e em medicamentos e cosmética.<sup>42,47</sup>

A nível de processos industriais, os carbonatos (cíclicos ou lineares) podem ser preparados segundo duas vias principais: a reação de um álcool com o monóxido de carbono na presença de um oxidante (carbonilação oxidativa a) e a mais corrente, a reação de um álcool (ou fenol) com o fosgênio (fosgenação b)), Esquema 4.<sup>48</sup>



Esquema 4 - Síntese de di-álquil carbonato (DMC) a partir da carbonilação oxidativa a) e da fosfogenação b).

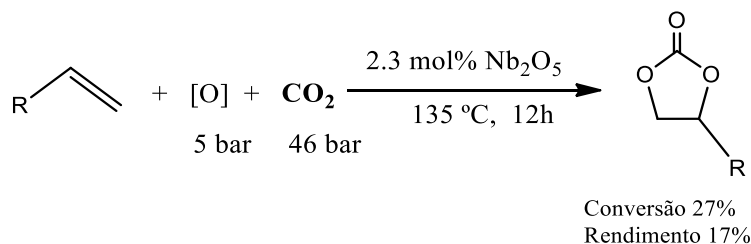
Na carbonilação oxidativa, com um catalisador apropriado, álcoois podem reagir com monóxido de carbono, na presença de um oxidante, originando os carbonatos. Esta via apresenta algumas desvantagens, como a utilização de reagentes tóxicos, corrosivos e inflamáveis, e uma vantagem sobre a fosfogenação – a geração de água como subproduto. Na fosfogenação, apesar da elevada eficiência apresentada como o alto rendimento, existem alguns inconvenientes intrínsecos ao processo de síntese: a utilização do fosgênio (que apesar de ser muito reativo e de fácil acesso, é altamente tóxico e corrosivo), a formação de ácido clorídrico (como subproduto), em que é necessário utilizar quantidades estequiométricas de base (a piridina, por exemplo) para o neutralizar, e a geração de águas residuais contendo diclorometano (solvente).<sup>34</sup> Embora o método de fosgênio possa produzir carbonatos em larga escala, é necessário o desenvolvimento de métodos alternativos ambientalmente benignos. Este método consiste em sintetizar carbonatos cíclicos e/ou lineares (neste último utilizando carbonatos cíclicos como intermediários da reação) a partir do CO<sub>2</sub> e um sistema catalítico adequado sob condições reacionais amenas (Esquema 5).<sup>49</sup>



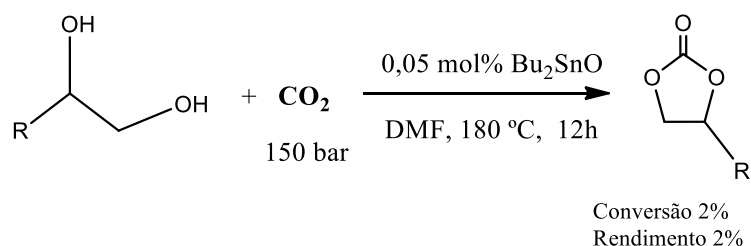
Esquema 5 – Síntese de carbonatos acíclicos via carbonatos cíclicos. Adaptado da Ref. 49

A formação de DMC a partir do CO<sub>2</sub> e do metanol é talvez o processo mais simples na síntese de carbonatos orgânicos. A transesterificação de carbonatos cíclicos com metanol é um equilíbrio, catalisada por metais alcalinos que conduz a DMC (carbonato acíclico) e etileno glicol (Esquema 5). Os principais problemas deste processo são a decomposição de catalisadores e as baixas conversões devido às reações secundárias, como a hidrólise do carbonato. O uso de agentes de desidratação (como acetais ou di-ciclohexil carbodiimida - DCC) poderia ser uma solução para este problema.<sup>33,49</sup>

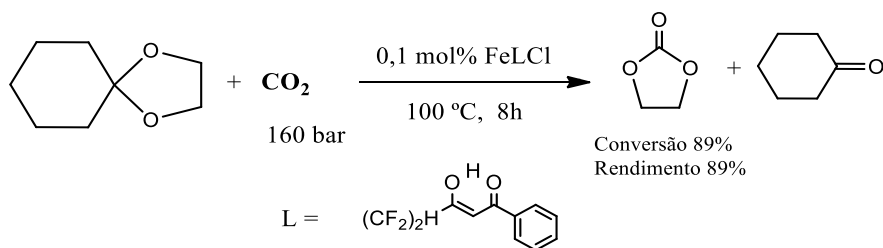
Por sua vez, os carbonatos cíclicos podem ser obtidos através da reação de acoplamento entre o CO<sub>2</sub> e heterociclos, embora sejam muitas vezes necessárias condições de reação severas e um catalisador adequado. A reação entre o CO<sub>2</sub> e epóxidos (Esquema 9) conduz ao anel de cinco membros dos carbonatos cíclicos. Esta abordagem beneficia da eliminação de fogsênio como reagente e tem uma economia atômica de 100%, pelo que esta conversão é altamente desejável. Os carbonatos cíclicos podem, também, ser produzidos acoplando CO<sub>2</sub> a outros substratos (Figura 6-8).<sup>49</sup>



Esquema 6 – Síntese de carbonatos cíclicos a partir do CO<sub>2</sub> e olefinas na presença de um oxidante.

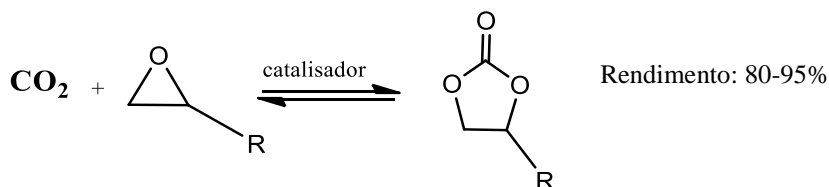


Esquema 7- Reação exemplificativa da síntese de carbonatos cíclicos a partir do CO<sub>2</sub> e dióis.



Esquema 8 – Reação exemplificativa da síntese de carbonatos cíclicos a partir do CO<sub>2</sub> e cetais cíclicos.

A reação de ciclização do CO<sub>2</sub> com epóxidos (Esquema 9) ocorre, geralmente, com alguma facilidade quando o catalisador é adequado. Mas é necessário um controle da temperatura e da pressão durante a reação.

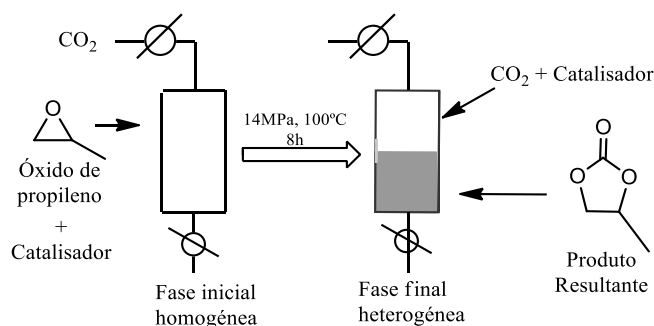


Esquema 9 – Reação exemplificativa da síntese de carbonatos cíclicos a partir do CO<sub>2</sub> e epóxido.

A pressão do gás utilizado durante a síntese pode afetar o rendimento do carbonato cíclico e esta dependência tem sido observada em vários sistemas catalíticos. A pressão ótima ocorre à volta da pressão crítica,  $P_c$ , do CO<sub>2</sub>. Uma vez que o passo determinante da velocidade de ciclização parecer ser a inserção do CO<sub>2</sub> a baixas pressões, a velocidade da reação aumenta à medida que aumenta a pressão do gás. Por consequência, esse aumento pode diminuir a polaridade do meio da reação, resultando numa desaceleração do passo iônico (passo inicial – abertura do anel). Já o efeito da temperatura na reação e no sistema catalítico utilizado pode levar a uma alteração das características desse mesmo sistema em uso e, como tal, diminuir a atividade catalítica. A ciclo-adição é exotérmica e, portanto, é necessária a contante remoção do calor do reator. Embora a ciclo-adição em epóxidos seja bastante seletiva, a polimerização pode também ocorrer (Esquema 5). Deve notar-se que os carbonatos cíclicos são termodinamicamente mais estáveis do que os carbonatos lineares.<sup>33,34, 49</sup>

A utilização de solventes tradicionais para a reação entre o CO<sub>2</sub> e os epóxidos, nem sempre é eficaz, devido à baixa solubilidade do gás nesses solventes. Por isso, em muitos casos, os epóxidos são também utilizados como solventes. Alternativamente, pode

usar-se o dióxido de carbono supercrítico ( $scCO_2$ ) como solvente, pois possui a vantagem de facilitar a extração do produto da mistura reacional. Os materiais de partida, óxido de propileno/catalisador/ $scCO_2$ , formam uma mistura homogênea, porém, o produto resultante provoca uma separação de fases no final da reação (EC e PC não são solúveis no  $scCO_2$ ). Assim, o produto é facilmente retirado do meio e a mistura  $scCO_2$ /catalisador pode ser reciclada sem que seja necessário reduzir a pressão do gás (Esquema 10).



Esquema 10 - Isolamento do produto usando o método da separação de fases. Adaptado da Ref. 34

### 1.4.3. A importância do catalisador na síntese de carbonatos cíclicos a partir do $CO_2$

Foi durante o século XIX que o fenômeno catalítico atraiu mais atenção e, em 1834, foi publicada a primeira patente de catalisadores, a qual empregava platina na oxidação de enxofre a dióxido de enxofre. Mas, foi Berzelius quem ressaltou a importância do catalisador, e da catálise em si, nas reações químicas em 1836. Ele observou que certas substâncias poderiam induzir atividades químicas no meio reacional, fenômeno este que ele intitulou de “catálise”.<sup>50</sup>

A definição de catalisador atualmente aceita pela IUPAC é a seguinte: “um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade à qual uma reação química se aproxima do equilíbrio sem que ela própria fique permanentemente envolvida”.<sup>51</sup>

A utilização de processos catalíticos na indústria tem diversas vantagens, sendo uma delas, e talvez a mais importante, o facto de na ausência de catalisadores muitas reações apresentarem velocidades de reação muito baixas, tornando-se, conseqüentemente, economicamente inviáveis. Outra vantagem reside no facto destes permitirem a utilização de condições de reação mais amenas, nomeadamente, pressão e temperatura mais baixas, o que leva a uma substancial poupança energética. Estas

condições amenas trazem também a vantagem de uma diminuição significativa na formação de produtos secundários, pois aumentam a seletividade das reações.

O efeito de um catalisador é puramente cinético, acelerando uma reação termodinamicamente favorável, sem afetar a energia de Gibbs. A catálise é um processo no qual a velocidade da reação é influenciada pelo catalisador que diminui a barreira de ativação ( $E_a$ ) devido à alteração do mecanismo de reação, fornecendo assim um caminho alternativo de reação.<sup>52</sup> Podem diferenciar-se três tipos de processos catalíticos: i) a catálise homogénea, em que os reagentes, produtos e catalisador se encontram na mesma fase; ii) a catálise heterogénea, em que o catalisador se encontra numa fase diferente dos reagentes e produtos; iii) a catálise enzimática que envolve enzimas para promover transformações químicas.

A catálise heterogénea apresenta-se com fases distintas, em que numa delas se encontra o reagente e noutra o catalisador. Os reagentes e produtos, que se encontram em fase líquida ou gasosa, permanecem ligados a uma superfície sólida (o catalisador) por meio de interações covalentes ou por adsorção. Desta forma, é possível separar eficientemente o produto formado do catalisador.<sup>53</sup> Na Tabela 1 encontra-se uma análise comparativa entre as vantagens e inconvenientes da utilização de catalisadores homogéneos e heterogéneos.

Tabela 1 – Análise comparativa entre as vantagens e inconvenientes da utilização de catalisadores homogéneos e heterogéneos.

	Catálise	
	Homogénea	Heterogénea
Condições de reação	Suave	Severas
Separação de produtos	Difícil	Fácil
Recuperação do catalisador	Difícil	Fácil
Estabilidade térmica do catalisador	Baixa	Alta
Atividade	Alta	Variável
Selectividade	Alta	Menor
Estudos mecanísticos	Mais frequentes	Muito difícil

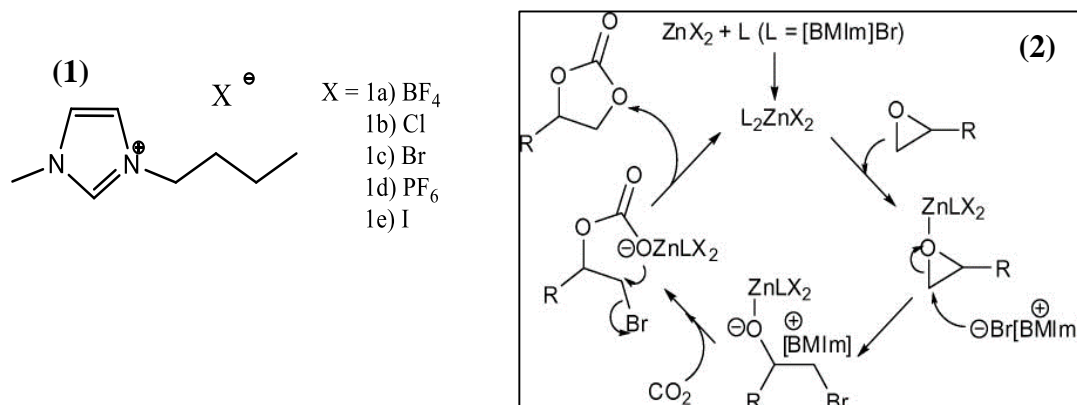
A síntese de carbonatos cíclicos tem atraído muita atenção nos últimos anos e vem desde então sendo desenvolvida, empregando diferentes condições reacionais e diferentes catalisadores e co-catalisadores. Assim, nasceram catalisadores<sup>49</sup> como, líquidos iónicos



(LI),<sup>54</sup> sais de metais alcalinos ou sais de metais alcalinos combinados (sais de amônio quaternários), haletos metálicos, óxidos metálicos, complexos de metais de transição (paládio (0), rutênio), complexos metálicos de salen (Al, Cr, Co, Ru<sup>II</sup> e Ru<sup>III</sup>), porfinas e complexos porfirínicos. Apenas alguns serão descritos detalhadamente.

#### a) Síntese carbonato cíclico na presença de LI

Os LI's (Esquema 11 (1)) têm sido investigados como catalisadores para a síntese de carbonatos cíclicos, devido à facilidade de recuperação do catalisador e a purificação do produto<sup>55</sup>. Este tipo de catalisadores foi usado, pela primeira vez, em 2001, por Peng e Deng<sup>56</sup>, que conseguiram sintetizar PC (com 67% de conversão) a partir de CO<sub>2</sub> e epóxidos, utilizando 2,5 mol% de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim]BF<sub>4</sub>) (Esquema 11 (1a)), a 25 atm e 110 °C durante 6h. Mais tarde, Xia *et al.*<sup>57</sup> conseguiram melhorar a conversão para 98% na ciclo-adição do CO<sub>2</sub> a óxido de propileno (PO), usando um sistema combinado de LI's (Esquema 11 (1a) - (1d)) com sais de zinco (como ZnCl<sub>2</sub> e ZnBr<sub>2</sub>) e uma pressão de 15 atm a 100°C durante 1h. O ciclo catalítico proposto encontra-se no Esquema 11 (2).

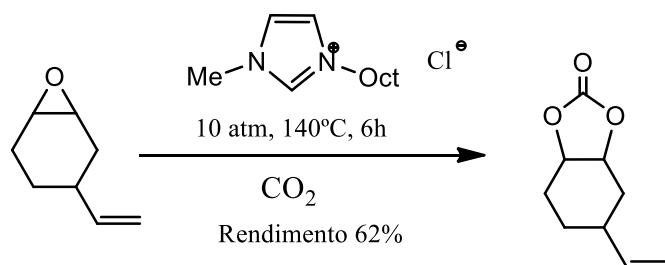


Esquema 11 – Líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio (1) com diferentes contra-íons (1a – 1e) e o ciclo catalítico proposto para ZnX<sub>2</sub> na ciclo adição do CO<sub>2</sub> a epóxido na presença do LI [bmim]Br (2). Adaptado da

Ref. 49

O ciclo catalítico envolve a ativação do epóxido pelo zinco e a subsequente abertura de anel dá-se com o brometo. O CO<sub>2</sub> poderia, então, inserir-se na ligação Zn – O dando-se o fecho do anel e originando o carbonato cíclico.

As influências do contra – ião do LI e do catião do LI são descritas tanto no trabalho de Peng e Deng como neste de Xia, ou de outros. De um modo geral, quanto maior o substituinte no catião melhor a atividade do LI na síntese do carbonato cíclico. O trabalho de Lee *et al*<sup>58</sup> apresentado no Esquema 12, que relata a adição de CO<sub>2</sub> a óxido de 4-vinil-ciclo-hexeno na presença do catalisador cloreto de 1-*n*-octil-3-metilimidazólio, também mostrou o mesmo efeito do catião na atividade do LI.



Esquema 12 – Adição do CO<sub>2</sub> ao óxido de 4-vinil-ciclohexeno catalisada pelo [omim] Cl.

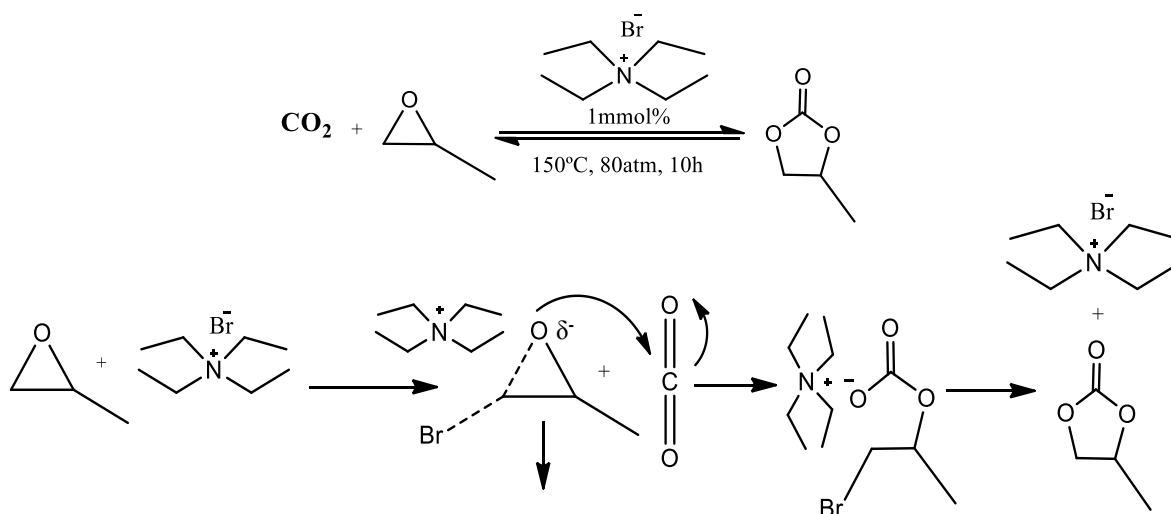
### b) Síntese carbonato cíclico na presença de sais de amónio

Existem inúmeros sais (sais de piridínio, fosfónio, sistemas baseados em zinco, alumínio, cobalto e estanho, etc.) aplicados na síntese de carbonatos a partir do CO<sub>2</sub> e epóxidos, e os mais comuns são os sais de amónio quaternários<sup>47,49</sup>. Os investigadores Caló e colegas<sup>59</sup> mostraram que o brometo de tetrabutilamónio (TBAB) poderia catalisar a síntese de carbonato de estireno a partir do CO<sub>2</sub> e do óxido de estireno, com um rendimento de 83%. A reação deu-se a 120°C e à pressão atmosférica. Em 2008, Park *et al.*<sup>60</sup> estudaram a adição de CO<sub>2</sub> a éter de butilglicidilo na presença de sais de tetra-alquilamónio e perceberam que a atividade catalítica melhorou à medida que o comprimento dos grupos alquilos aumentava, embora substituintes com comprimentos superiores a C8 não produzissem qualquer efeito benéfico no catalisador. O efeito do contra-ião foi também investigado, tendo-se verificado que os derivados de cloretos (como o cloreto de tetra-hexilamónio - THAC) são os mais ativos.

Baba *et al.*<sup>61</sup> combinaram os haletos de tetra-alquilamónio com halogenetos de organo-estanho (como os sais *n*-Bu<sub>3</sub>SnI) para sintetizar carbonatos cíclicos com um

rendimento muito perto de 100%, a partir do óxido de propileno e CO<sub>2</sub>. Os haletos de tetra-alquilamônio utilizados isoladamente mostraram ser pouco eficientes.

He *et al.*<sup>62</sup>, utilizando CO<sub>2</sub> sob condições supercríticas, começou a estudar catalisadores de sais de amônio quaternário immobilizados em sílica para a síntese dos carbonatos cíclicos a partir de epóxidos. Usando óxido de propileno como substrato, o grupo estudou uma série de sais de halogenetos de tetra-*n*-butilamônio immobilizados e não-immobilizados em sílica, quanto à sua atividade. Apenas os sais immobilizados de brometos e iodetos apresentaram altos rendimentos. Outros sais de amônio quaternário foram também investigados, incluindo brometos tetra-metílicos, etílicos e *n*-propilo. Quando immobilizados em sílica, os três sais exibiram excelentes rendimentos ( $\geq 96\%$ ) e seletividade ( $\geq 97\%$ ) para o carbonato cíclico. Quando não-immobilizados, com a exceção do brometo de tetra-metilamônio em que praticamente não houve reação, apresentavam rendimentos e seletividade semelhantes a quando immobilizados na síntese do carbonato de propileno (Esquema 13).



Esquema 13 – Esquema reaccional para a formação do carbonato utilizando como catalisador um haleto de alquilamônio (neste caso brometo de tetra-etilamônio). Adaptado da Ref. 47

### c) Síntese carbonato cíclico na presença de complexos porfirínicos

Na catálise, as porfirinas e metaloporfirinas revelaram ser catalisadores bastante eficazes na síntese de carbonatos orgânicos.<sup>35</sup> Os ligandos porfirínicos são amplamente utilizados devido à sua estrutura planar e capacidade para formar complexos, como as metaloporfirinas. Estas últimas são sintetizadas incorporando íons metálicos em porfirinas e apresentam, regra geral, uma atividade catalítica relativamente elevada.<sup>63</sup>

Estes iões vão conferir alguma rigidez à estrutura porfirínica, permitindo algum controlo da disposição espacial dos grupos funcionais a ela ligada. Os iões coordenados podem ainda ativar epóxidos por coordenação. Um co – catalisador pode ser necessário para a abertura do anel do epóxido.

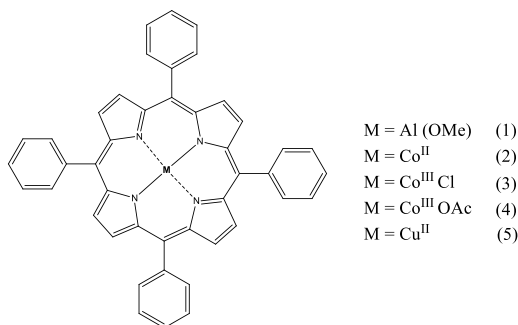
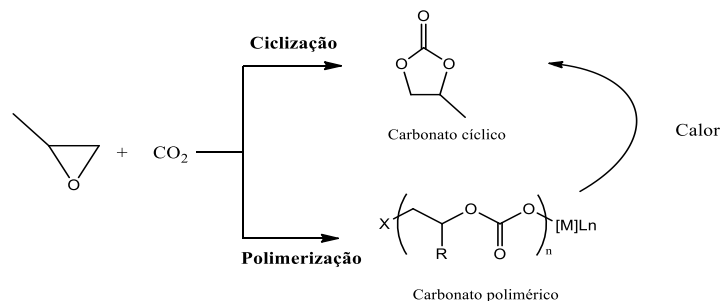


Figura 12 – TPP com diferentes metais centrais e/ou metais combinados com outros compostos, como catalisador.

Em 1978, Inoue *et al.*<sup>64</sup> sintetizaram com sucesso PC, utilizando um complexo porfirinato de alumínio (Figura 12 (1)) como catalisador e *N*-metilimidazólio (NMI) como co-catalisador.

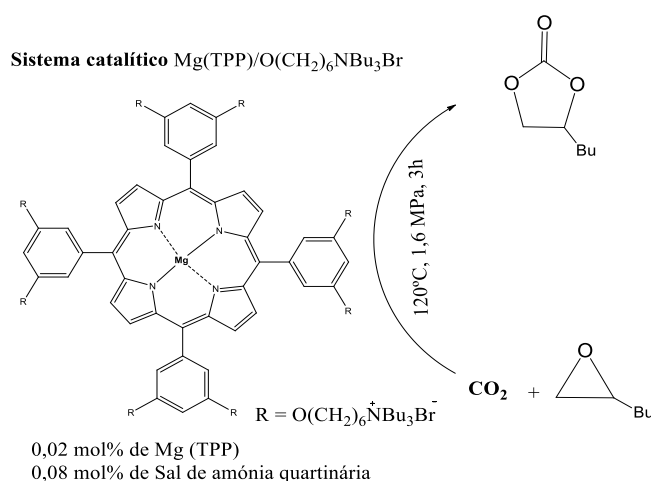


Esquema 14 - Síntese do PC e policarbonato a partir do CO<sub>2</sub> e PO, segundo Inoue. Adaptado da Ref. 33

Na ausência do co-catalisador, foi obtida uma mistura de produtos (PC e carbonato de polipropileno). O processo foi realizado à temperatura ambiente, à pressão atmosférica e em diclorometano (DCM), obtendo-se, contudo, um baixo rendimento (Esquema 14). Desde os estudos pioneiros de Inoue, vários complexos metaloporfirínicos contendo um número elevado de metais (M) têm sido desenvolvidos.<sup>65,66,67,68</sup> Nguyen *et al.*, por exemplo, testaram o sistema de porfirinato de cobalto/4-dimetilaminopiridina (DMAP) para a síntese do carbonato cíclico a partir de CO<sub>2</sub> e epóxidos. A porfirina utilizada foi a *meso*-tetra-fenil-porfirina (TPP), que podia complexar tanto com o Co<sup>II</sup>, (Figura 12 (2)) como com o Co<sup>III</sup> Cl (Figura 12 (3)). As condições de reação envolveram a utilização de

apenas 0,038 mol% de catalisador e uma pressão de 17 atm de CO<sub>2</sub> a 120°C. O melhor resultado foi obtido utilizando o complexo (3) da Figura 12. Em 2007, o grupo de estudo do Jing alargou os estudos do Nguyen, combinando os complexos de TPP de cobalto com outros contra-íões e utilizando o tribrometo de feniltrimetilamónio (PTAT) como co-catalisador. O complexo catalítico Co<sup>III</sup>acetato/TPP (Figura 12 (4)) originou um resultado menos satisfatório que aquele obtido por Nguyen, mas para esta reação apenas se utilizaram 7 atm, 20°C e 0,1 mol% de catalisador.<sup>49</sup>

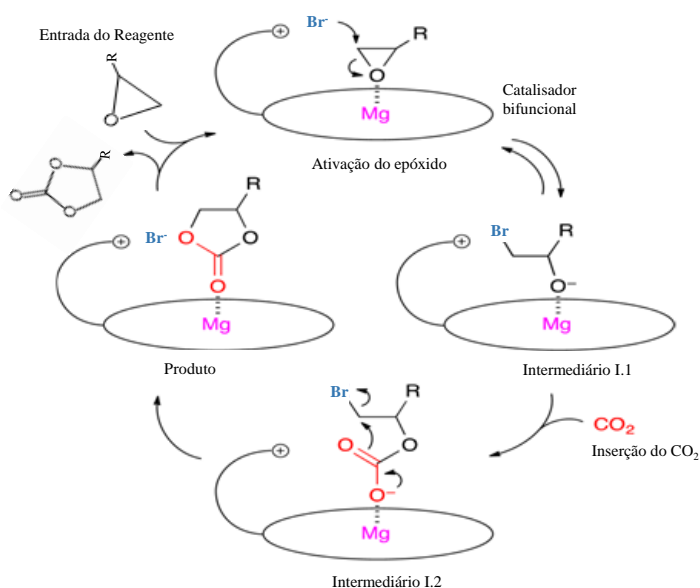
Mais recentemente, em 2014, Ema e colegas<sup>69</sup> descreveram um catalisador bifuncional altamente ativo. Os autores sintetizaram duas metaloporfirinas, M = Mg<sup>2+</sup> ou Zn<sup>2+</sup>, e complexaram-nas com uma série de derivados de sais de amónio quaternária (R), que por sua vez estão associados a diferentes halogénios (Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>). Concluíram que o sistema catalítico indicado no Esquema 15 é mais ativo do que todos os outros testados.



Esquema 15 – Síntese de carbonato cíclico catalisada por um catalisador bifuncional.

Portanto, comparando os catalisadores entre si (alterando o metal central, o halogénio dos sais de amónio ou fosfónio quaternários ou o comprimento da cadeia alquílica), tiraram algumas conclusões: notaram no que toca ao comprimento da cadeia alquílica que as atividades catalíticas diminuem ligeiramente nesta ordem (C6 > C8 ≈ C4), e que os aniões (grupo nucleofílico) presentes nos sais também influenciavam a atividade catalítica do catalisador que aumentava na ordem Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > I<sup>-</sup>. Estes resultados indicam claramente a importância da cooperação entre os dois grupos funcionais na mesma molécula. No catalisador do esquema 15, o centro de Mg<sup>2+</sup> e os iões Br<sup>-</sup> atuam como ácido de Lewis e nucleófilo, respetivamente, e a alta atividade catalítica deriva, segundo os autores, da

cooperação entre os dois íons. Com base nos resultados dos estudos mecanísticos, esse grupo propôs o ciclo catalítico mostrado no Esquema 16. Depois da coordenação do epóxido com o metal, ocorre o ataque nucleófilo pelo Br<sup>-</sup> pelo lado menos impedido do epóxido previamente ativado pelo metal central. O anião alcóxido originado (através de uma reação de abertura do anel) ataca o CO<sub>2</sub> (no carbono carbonilo electrofílico), seguindo-se o fecho do anel (ciclização do aduto) para formar o carbonato cíclico, regenerando o catalisador.



Esquema 16 – Ciclo catalítico proposto via ativação cooperativa do epóxido com o catalisador bifuncional. Adaptado da Ref. 60

Os autores também desenvolveram uma versão imobilizada deste catalisador. A metaloporfirina de zinco foi imobilizada em óxido de ferro *via* quatro grupos de amónio de brometo quaternário e mostrou ser igualmente eficiente.<sup>70</sup> Hoje encontram-se na literatura diversos catalisadores porfirínicos sintetizados com o objetivo de catalisar reações entre o CO<sub>2</sub> e epóxidos para formar carbonatos.<sup>35, 71,72,73,74</sup>

No âmbito deste trabalho foram utilizadas porfirinas e metaloporfirinas com diferentes substituintes como catalisadores heterogêneos para sintetizar o PC a partir do CO<sub>2</sub> gasoso e do PO. Nesta reação foi utilizado um sal de amónio quaternário como co-catalisador.

## 1.5. Porfirinas

As porfirinas fazem parte dos compostos orgânicos que desempenham funções biológicas essenciais na Natureza, mas, também, parte da solução de alguns dos problemas importantes que hoje enfrentamos. As porfirinas *meso-substituídas* sintéticas são, de entre a enorme diversidade de compostos tetrapirrólicos, as que apresentam maiores potenciais de aplicações. Neste trabalho, sintetizaram-se diferentes porfirinas e metaloporfirinas *meso-substituídas* para serem utilizadas como modelo para estudos de adsorção e conversão química de CO<sub>2</sub>. Deste modo torna-se fundamental conhecer as suas propriedades, relação estrutura/ reatividade, interações e as possíveis aplicações.

### 1.5.1 – Estruturas e propriedades

O nome porfirina já remonta da Grécia antiga em que era designado por *porphura*, quando se referia a cor púrpura. A estrutura macrocíclica das porfirinas foi primeiramente proposta por W. Küster em 1912, mas só 17 anos depois a estrutura foi aceite, graças ao trabalho de H. Fischer na síntese e elucidação da estrutura do heme (o grupo prostético da hemoglobina). A estrutura macrocíclica da porfirina mais simples, isto é, a que dá origem a todas as porfirinas pela presença de grupos substituintes ligados aos átomos que a compõe, é a porfina.

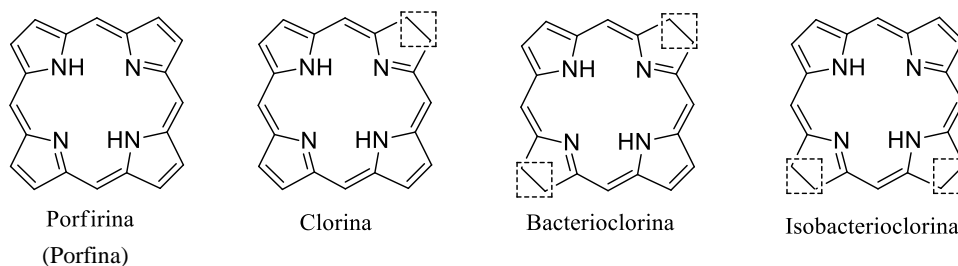


Figura 13 – Representação estrutural dos principais macrociclos tetrapirrólicos. Os quadrados a tracejado representam a localização da saturação. Adaptado da Ref. 77

Existem várias estruturas macrocíclicas reduzidas, sendo que estas são classificadas segundo o grau e posição da saturação das unidades pirrólicas: redução de uma saturação dá origem à clorina e a redução de duas dá origem à bacterioclorina e isobacterioclorina como se pode ver na Figura 13. <sup>75,76,77,78</sup>

As porfirinas são geralmente cristalinas e apresentam por regra, cores muito intensas e fluorescência forte. Partilham, em comum, uma estrutura macrocíclica

aromática, denominado anel porfirínico, composta por quatro anéis pirrólicos ligados entre si por pontes metino, (todas com hibridização  $sp^2$ ). Têm ao todo 20 átomos de carbono e 4 de azoto. A aromaticidade da estrutura macrocíclica provém da conjugação dos 22 elétrons  $\pi$  (de acordo com regra de Huckel  $4n+2$  com  $n=5$ ), que confere à porfirina a cor que usualmente se observa. Contudo, dos 22 elétrons  $\pi$  apenas 18 ( $n=4$ ) contribuem para a deslocalização electrónica.<sup>75,76,78</sup>

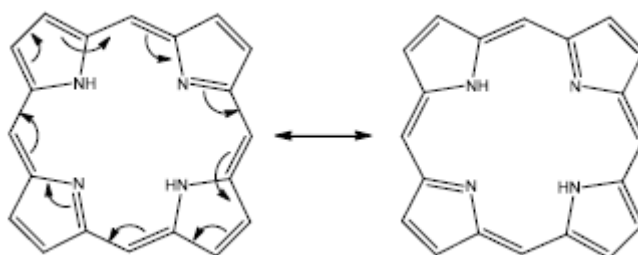


Figura 14 - Deslocalização eletrónica do macrociclo da porfirina.

As propriedades físico-químicas das porfirinas são influenciadas tanto pela deslocalização eletrónica/conjugação como pela aromaticidade do macrociclo (Figura 14). Estas propriedades permitem a identificação destes compostos através de técnicas espectroscópicas como o UV/Vis. A absorção da radiação ultravioleta/visível (UV/Vis) origina um espectro de absorção característico (Figura 15 (1)), caracterizado por transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que é composto por *i*) uma banda de absorção de grande intensidade entre os 400 e os 450 nm, denominada banda Soret, que possui um coeficiente de extinção molar elevado. A banda Soret é também característica de outros derivados tetrapirrólicos em que também existe conjugação macrocíclica. *ii*) Um conjunto de quatro bandas de menor intensidade entre os 500–750 nm, designadas por bandas Q.<sup>75,79,80</sup> Estas quatro bandas, que caracterizam o espectro de UV-Vis das porfirinas de base livre, dão lugar a duas quando se trata de metaloporfirinas ou porfirinas com os quatro átomos de azoto do macrociclo protonados. A intensidade das bandas Q é variável, pois depende do tipo e da posição dos grupos substituintes dos anéis do macrociclo.<sup>76</sup> Na formação de metaloporfirinas, é observada uma mudança de cor e uma transformação no espectro de UV-Vis, especialmente nas bandas Q. As duas bandas Q obtidas são chamados  $\alpha$  e  $\beta$ . As intensidades relativas destas bandas podem ser correlacionadas com a estabilidade do complexo formado entre a molécula e o metal. Assim, quando  $\alpha > \beta$ , o metal forma um



complexo estável com a porfirina e quando  $\alpha < \beta$  (por exemplo, Ni (II), Pd (II), Cd (II)), os metais são facilmente substituídos por prótons (Figura 15 (2)).<sup>80</sup>

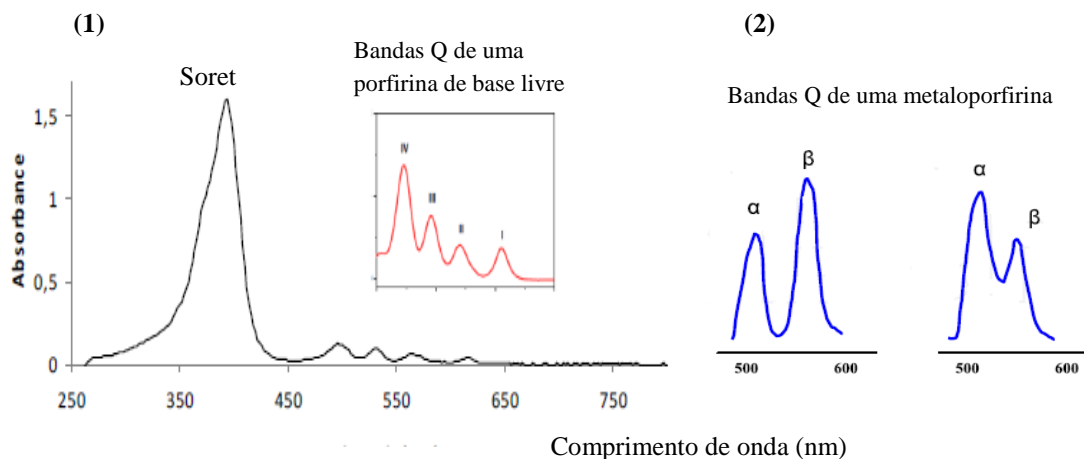


Figura 15 – (1) Espectro apresentado pelas porfirinas característico pela presença das quatro bandas Q e (2) representação das 2 bandas Q característico das metaloporfirinas. <sup>Adaptado da Ref. 80</sup>

As transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  referem-se à excitação de um elétron de uma orbital  $\pi$  – orbital ocupada de mais alta energia (ou HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*) – para uma orbital desocupada  $\pi^*$ , de mais baixa energia (ou LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). O espaço energético HOMO-LUMO e as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  variam com os substituintes do macrociclo porfirínico.<sup>81,82</sup>

O caráter aromático do macrociclo pode ser também confirmado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). O espectro RMN  $^1\text{H}$  das porfirinas caracteriza-se por efeitos anisotrópicos, que se traduzem pela forte blindagem dos prótons internos N – H em que os respectivos sinais de ressonância aparecem a campos muito altos (desvio químico ( $\delta$ ) entre -2 e -4 ppm), e pela desblindagem dos prótons *meso* (a  $\delta$  10–11 ppm) e  $\beta$ -pirrólicos ( $\delta$  8–9 ppm), cujos sinais surgem a campos significativamente baixos.<sup>75,76</sup>

A coordenação a diferentes íons metálicos, que funcionam como centros de reação, assim como a natureza dos substituintes presentes nas posições  $\beta$ -pirrólicas, confere uma grande diversidade de funcionalidades aos sistemas porfirínicos.<sup>75,76,83</sup>

### 1.5.2 – Métodos de síntese de porfirinas meso-substituídas

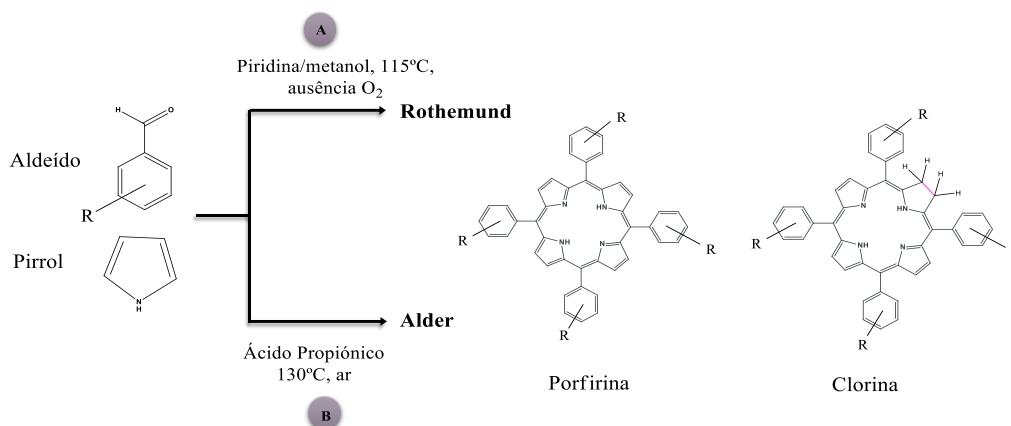
Tendo em conta que um dos objetivos deste trabalho é a síntese de porfirinas *meso-substituídas*, na secção seguinte apresentam-se, de forma resumida, os vários métodos sintéticos aplicados na síntese deste tipo de porfirinas. Estes métodos já sofreram alguns progressos devido ao interesse destas moléculas em diversas áreas científicas, pois estas apresentam grandes potencialidades que podem ser aproveitados para diferentes fins. A enorme diversidade de compostos tetrapirrólicos e dos respetivos complexos metálicos, tem contribuído significativamente para o desenvolvimento de outros domínios científicos, nomeadamente na área da Medicina,<sup>84,85</sup> Biologia,<sup>86</sup> Catálise.<sup>87,88</sup> e Ambiente.

Na literatura existem, basicamente, duas formas de sintetizar as porfirinas *meso-substituídas*: utilizando métodos diretos (condensação, ciclização e oxidação num só passo) ou métodos indiretos (ou dois passos, os passos de condensação e ciclização ocorrem no primeiro processo e o passo de oxidação dá-se no segundo processo).

#### a) Método de síntese de Rothmund/Adler-Longo

Utilizando o método de síntese direto, Rothmund<sup>89</sup> descreveu em 1935 a síntese da *meso*-tetrafenilporfirina (TPP) num só passo. Este método baseia-se na reação de condensação do pirrol com aldeídos, usando a piridina como solvente. Mas, apesar deste método se evidenciar pela simplicidade e a porfirina precipitar diretamente no meio reacional após um período de arrefecimento lento, o método apenas permitiu sintetizar porfirinas simétricas, com rendimentos baixos (< 5% excetuando a TPP com 10%) e sempre contaminada com pelo menos com 10-20% da correspondente clorina (identificado posteriormente por Calvin<sup>90</sup>).<sup>91, 92, 93</sup> Alguns anos depois, em 1967, Alder<sup>94,95,96</sup> muda completamente o método inicial de Rothmund, realizando a síntese em meio ácido (usando ou ácido acético ou propiónico) em vez de piridina, em atmosfera aeróbia (Esquema 17). Este método permitiu um rendimento de 20% para a síntese da TPP. Apesar do aumento considerável do rendimento, o método apresenta, tal como o de Rothmund, algumas limitações: não permitia obter *meso*-arilporfirinas com grupos volumosos nas posições *orto* dos grupos fenilos, nomeadamente halogénios; também persistia a contaminação da clorina e alguns aldeídos com grupos funcionais sensíveis ao ácido não puderem ser usados.<sup>95,97,98,99</sup> Para ajudar a ultrapassar estas dificuldades foi desenvolvida, em Coimbra, uma extensão do método Rothmund/Adler-Longo, que

consiste na reação aeróbia do pirrol com os aldeídos pretendidos utilizando o nitrobenzeno como co-solvente. A porfirina obtém-se por precipitação direta no meio reacional.<sup>100,101,102,103</sup>



Esquema 17 – Síntese da meso-tetrafenilporfirina segundo o método a) de Rothmund e b) de Adler-Longo

### b) Método de síntese de Lindsey

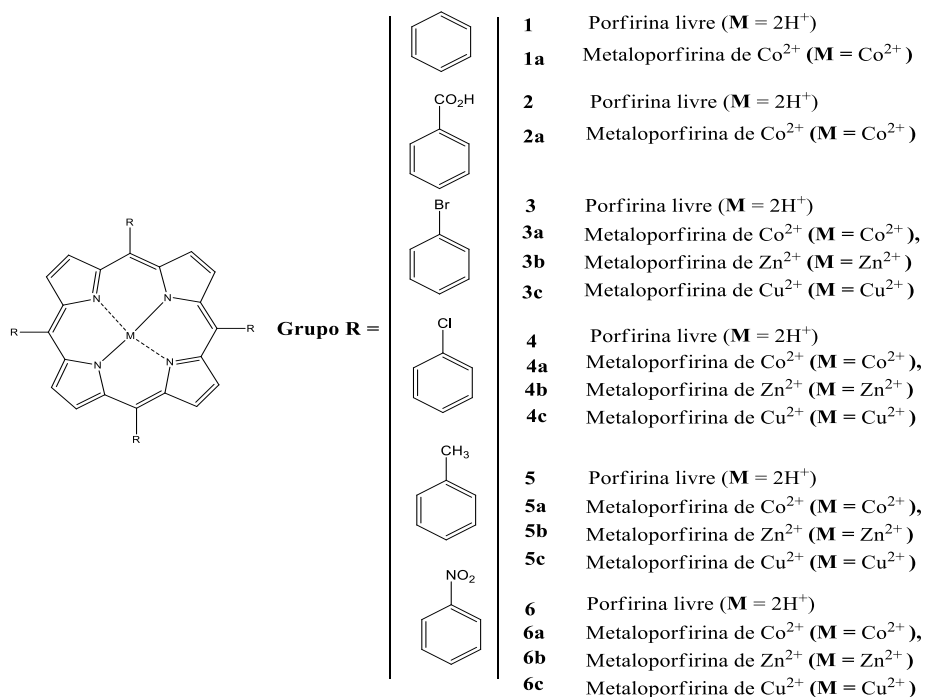
No que diz respeito ao método de dois passos, salientamos o trabalho descrito por Lindsey, em que no primeiro passo ocorre a condensação do pirrol com o aldeído desejado em solventes clorados, sob atmosfera inerte, a temperatura ambiente e na presença de catalisadores ácidos (ácidos de Lewis como TFA ou BF<sub>3</sub>), originando como intermediário reduzido o porfirinogénio. Num segundo passo, este último é oxidado à correspondente porfirina usando quinonas de elevado potencial (cloranil ou dicloro-dicianobenzoquinona (DDQ)).<sup>104,105</sup> As condições reacionais suaves e a elevada diluição dos reagentes permitiram reduzir a formação dos produtos secundários indesejados, o que facilita o processo de purificação e contribuí para o aumento do rendimento da reação. Este método envolve várias etapas (separando-se geralmente a etapa da condensação da de oxidação) e, como tal, é por norma mais moroso e trabalhoso. Mas, na síntese de porfirinas mais complexas é, por vezes, a única solução.



## 2. Objetivos do trabalho

O objetivo deste trabalho resume-se essencialmente em três partes:

PRIMEIRA PARTE: Síntese de diferentes porfirinas e metaloporfirinas (Esquema 18) para os estudos realizados na segunda e terceira partes do trabalho.

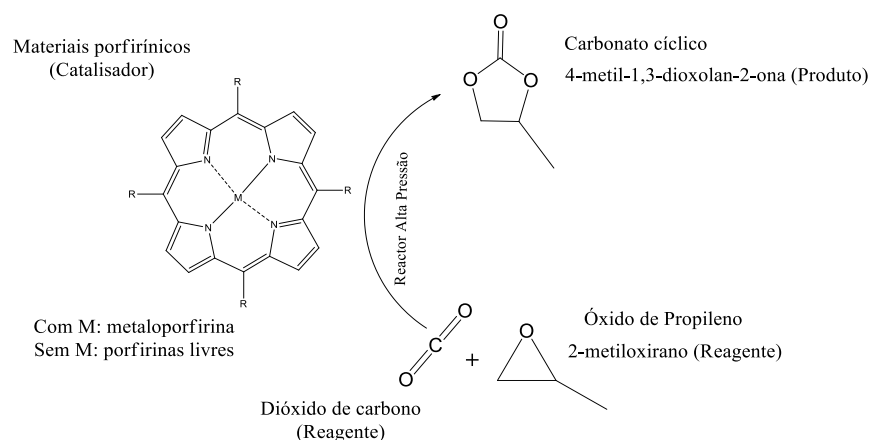


Esquema 18- Porfirinas e metaloporfirinas sintetizadas.

Nesta primeira parte, o plano consistiu, em sintetizar dois grupos de porfirinas: as livres *meso*-substituídas – TPP (1), TCPP (2), TBrPP (3), TCIPP (4), TCH<sub>3</sub>PP 5 e TNO<sub>2</sub>PP (6) – e as metaloporfirinas *meso*-substituídas, em que os metais utilizados foram: o cobalto (II), o cobre (II) e o zinco (II). Cada porfirina livre é complexada com esses três metais originando a – Co-TPP (1 (a)), Co-TCPP (2 (a)), Co-TBrPP (3 (a)), Zn-TBrPP (3 (b)), Cu-TBrPP (3 (c)), e assim sucessivamente para a TCIPP, TCH<sub>3</sub>PP e TNO<sub>2</sub>PP, Esquema 18.

SEGUNDA PARTE: Estudos de adsorção do CO<sub>2</sub> gasoso, por parte dos compostos sintetizados na primeira parte, de modo a analisar a sua capacidade de captura/sequestro deste gás. Nesta fase, mediu-se rigorosamente a quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido por cada grupo de porfirinas no estado sólido e analisou-se individualmente cada sistema, comparando-os entre si, de forma a compreender o tipo de interação existente entre as porfirinas e as metaloporfirinas com o gás CO<sub>2</sub>. Com isto, queremos desenvolver novos materiais para a captura/sequestro de dióxido de carbono e compreender qual a relação entre as estruturas desses compostos e a sua capacidade em adsorver. Procurámos também estudar o efeito dos diversos grupos funcionais na capacidade de adsorção nas diferentes amostras desses compostos.

TERCEIRA PARTE: Reações de conversão química de CO<sub>2</sub> utilizando as porfirinas e metaloporfirinas sintetizadas na primeira parte como catalisadores.



Esquema 19 – Conversão química de dióxido de carbono gasoso em carbonatos cíclicos.

Aqui estudou-se a viabilidade de se utilizar estes compostos para catalisar reações (na presença de um co-catalisador), de incorporação de CO<sub>2</sub> em óxido de propileno, por forma a originar carbonatos cíclicos, como se pode observar pelo Esquema 19.

O objetivo era investigar e analisar se existe ou não alguma relação ou ligação entre a capacidade de adsorção e a reatividade destes compostos porfirínicos com o CO<sub>2</sub> gasoso. O estudo da relação entre a estrutura das porfirinas e a sua capacidade de adsorção é um objetivo importante. Mas, tanto ou mais importante era ver se existe alguma relação entre a capacidade de adsorção e a capacidade de conversão catalítica quando a mesma porfirina é utilizada como catalisador da conversão de epóxidos em carbonatos cíclicos.





## 3. Secção Experimental

### 3.1 – Reagentes e solventes

Todos os reagentes e solventes utilizados foram obtidos comercialmente e utilizados sem purificação adicional, à exceção do pirrol que foi destilado previamente ao seu uso.

Tabela 2 – Lista de compostos utilizados neste trabalho experimental e as suas respetivas purezas e marcas.

<b>Composto</b>	<b>Marca</b>	<b>Grau pureza (%)</b>
Benzaldeído	Acros Organics	98
4-Carboxibenzaldeído	Sigma Aldrich	97
4-Bromobenzaldeído	Sigma Aldrich	98
4-Nitrobenzaldeído	Sigma Aldrich	98
4-Metilbenzaldeído	Sigma Aldrich	97
4-Clorobenzaldeído	Sigma Aldrich	99
Cloreto de cobalto (II) hexa-hidratado	Riedel-de Haen	99
Cloreto de cobre (II) di-hidratado	Riedel-de Haen	99
Cloreto de zinco (II)	Riedel-de Haen	99
Ácido propiónico	Acros Organics	98
Anidrido acético	Panreac e Merck	99
Ácido acético	Panreac	99
Nitrobenzeno	Sigma Aldrich	99
(±) Óxido de Propileno	Aldrich	99
Iodeto de Tetrabutílamónio	Aldrich	98

## 3.2 – Instrumentação

### 3.2.1. Cromatografia em camada fina e coluna

As reações foram controladas por cromatografia de camada fina (TLC, do inglês “*Thin Layer Chromatography*”), usando placas de alumínio revestidas com sílica 60 da *Merck* com indicador de fluorescência UV<sub>254</sub>. No TLC a fase estacionária encontra-se num suporte de vidro ou alumínio. Para a purificação dos produtos de reação, foram realizadas cromatografias em coluna, utilizando como fase estacionária, sílica gel 60 com porosidade 0,032-0,370 mm, fornecida pela *Acros Organics*.

### 3.2.2. Espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV/Vis)

Os espectros de UV-Vis foram obtidos à temperatura ambiente, usando um espectrofotômetro Ocean Optics USB-4000-UV-Vis, equipado com lâmpadas de deutério e halogénio, as quais percorrem o espectro entre os 800 e os 200 nm de comprimento de onda.

### 3.2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de <sup>1</sup>H foram obtidos no espectrómetro Bruker AVANCE 400 MHz do Departamento de Química da Universidade de Coimbra. Os desvios químicos ( $\delta$ ) estão descritos em partes por milhão, as constantes de acoplamento ( $J$ ) estão descritas em Hertz (hz) e, como padrão interno, foi usado o tetrametilsilano (TMS). Como solvente, foi utilizado o clorofórmio deuterado. Os padrões de divisão por acoplamento são designados por singleto (s), duplete (d), tripleto (t) e multiplete (m).

### 3.2.4. Espectrometria de Massa (MS)

Os espectros de massa foram obtidos num espectrómetro de massa do tipo *ion trap*: *Amazon SL*, *Bruker Daltonics*, usando uma fonte ionização do tipo *electrospray* (ESI). O programa de tratamento de dados utilizado foi o *Compass DataAnalysis da Bruker Daltonics*.

### 3.2.5. Difração de Raios –X de pó

As difrações de pó foram feitas no instrumento *D8 Advanced da Bruker* e os dados foram tratados com o software *Diffraact.suite*, no departamento de Física da Universidade.

### 3.2.6. Sistema Sievert para estudos de adsorção de CO<sub>2</sub>

Para a realização dos testes de adsorção de CO<sub>2</sub> recorreu-se a um sistema volumétrico do tipo *Sievert* no Departamento de Física da Universidade de Coimbra (Figura 16).



Figura 16 - Sistema volumétrico para adsorção de CO<sub>2</sub> onde se pode observar, 1, as válvulas de operação do sistema e a câmara onde fica introduzida a amostra, 2, os instrumentos de medida.

A equação de estado de Benedict-Webb-Rubin é utilizada para fazer a derivação das quantidades de CO<sub>2</sub> adsorvidas a partir dos dados de pressão e de temperatura. A equação dos gases perfeitos não se adequa, uma vez que temos correções de calibração do transdutor de pressão e pequenas variações de temperatura. O funcionamento do sistema baseia-se na contagem do número de moles de CO<sub>2</sub> a partir de um volume inicialmente conhecido e constituído pelas tubagens das válvulas. Este volume é o Volume de Referência ( $V_{ref}$ ). O gás do  $V_{ref}$  é posteriormente expandido para a câmara onde se encontra a amostra, câmara esta que também é de volume e pressão conhecido,

começando com vazio, na primeira experiência. Após determinado tempo, a pressão estabiliza, esperando-se que haja adsorção de  $\text{CO}_2$ . A diferença entre o valor esperado para a relação de volumes e o valor final de pressão é o que nos indica a variação do número de moles adsorvidos pela amostra. A temperatura deve ser constante durante todo o processo, e nestes estudos a temperatura foi a temperatura ambiente.

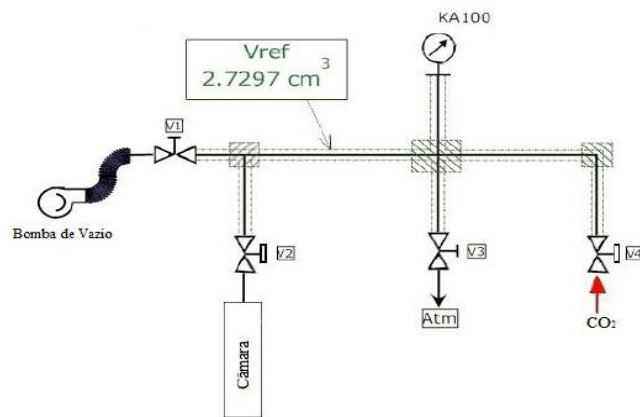


Figura 17- Esquema representativo do sistema de adsorção de  $\text{CO}_2$ .

Na Figura 17 encontra-se um esquema representativo do sistema Sievert, no qual estão representados o sistema de válvulas e direções de entrada e saída dos gases. Num processo inverso (processo de descarga), avalia-se a quantidade de  $\text{CO}_2$  desadsorvido pela amostra por medição do aumento de pressão num volume conhecido, quando se varia a pressão abaixo da pressão de equilíbrio anterior. Na Figura 18 estão representados todos os elementos que entram no sistema, incluindo a câmara.



Figura 18 - Câmara onde é inserida a amostra e respetivas peças.

Para começar os testes de adsorção de CO<sub>2</sub> fez-se um ensaio em branco, para confirmar que a câmara, o tubo de quartzo e a lã de vidro não interferiam no sistema. Na Figura 19 encontra-se a isotérmica de adsorção/desadsorção do ensaio em branco, e como se pode verificar, não há qualquer adsorção por parte do conjunto câmara + tubo de quartzo + lã de quartzo.

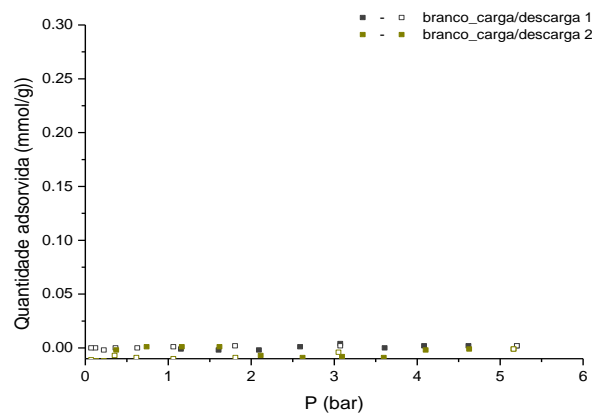


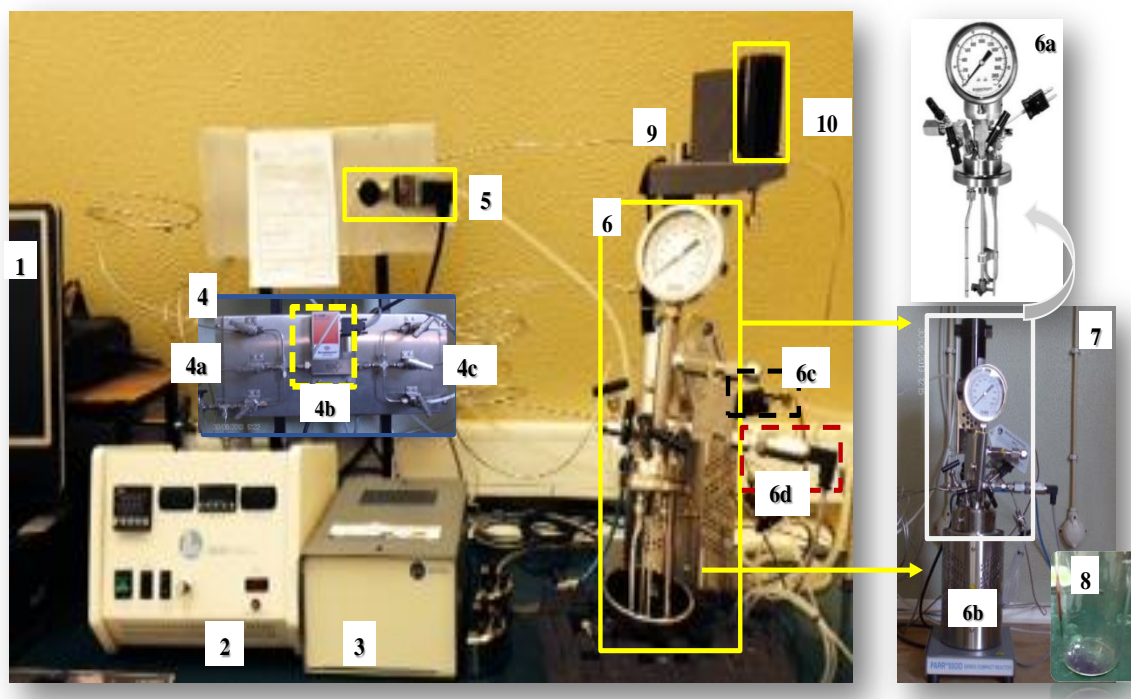
Figura 19 – Isotérmica de adsorção/desadsorção de CO<sub>2</sub> do ensaio em Branco: câmara, tubo de quartzo e lã de quartzo (procedimento normal, sem amostra).

Para preparar a amostra, esta tem que ser pesada, num tubo de quartzo, utilizando-se de lã de quartzo para tapar o tubo. Pretende-se que esta lã de quartzo funcione como um filtro, impedindo que a amostra saia, aspirada pelo sistema quando há uma diminuição brusca de pressão. Todo este conjunto (tubo de quartzo, amostra e lã de quartzo) é introduzido numa câmara que depois de devidamente fechada é ligada ao sistema. Faz-se então, um aquecimento em vazio dinâmico e deixa-se a 100°C durante 1hora, para que todos os restos de solventes sejam retirados da amostra.

O volume livre (volume do espaço vazio no interior da câmara -  $V_{cam}$ ) é feito por expansão de Hélio, admitindo que a adsorção deste pela amostra é desprezável. Para o funcionamento normal de cargas e descargas de CO<sub>2</sub> na amostra interessa-nos considerar o sistema ( $V_{ref} + V_{cam}$ ), as válvulas do vazio e do enchimento, e a válvula que liberta gás para a atmosfera, utilizada para despressurizar a tubagem quando a pressão é superior à pressão atmosférica.

### 3.2.7. Reator de Alta Pressão

Para a realização dos estudos de inserção de CO<sub>2</sub> gasoso em óxido de propileno com vista a formação do PC, utilizou-se o Reator Químico de Alta Pressão e de Alta temperatura (*Parr Series 5500 Compact Mini Bench Top Reactor*), existente no Departamento de Química da Universidade de Coimbra, Figura 20. O reator tem uma capacidade máxima de 600 ml, está preparado para operar a temperaturas na gama de 0 e 300°C e foi desenhado para suportar uma pressão máxima de 206 atm.



- |   |  |
|---|--|
| 1. Unidade de Aquisição de dados          | 2. Controlador digital da Temperatura e Pressão  |
| 3. Caixa de comunicação                   | 4. Linhas de alimentação e de reciclo (válvulas) |
| 4a. Válvula para saída do CO <sub>2</sub> | 4b. Controlador do fluxo mássico                 |
| 4c. Válvula de entrada do CO <sub>2</sub> | 5. Válvulas de arrefecimento                     |
| 6. Reator aberto                          | 6a. Cabeça do reator                             |
| 6b. Corpo do reator                       | 6c. Termostato                                   |
| 6d. Transdutor                            | 7. Reator Fechado                                |
| 8. Recipiente da amostra                  | 9. Suporte do reator                             |
| 10. Motor do agitador                     |  |

Figura 20 - Fotografia do Reator Parr presente no laboratório do nosso grupo de investigação.

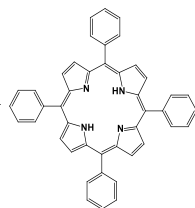
O reator é acompanhado por um sistema de monitorização composto por um controlador digital de temperatura e pressão (*Parr 4848 Reactor Controller*), um alarme de limites máximos de operação (*Paralab*), um Controlador de Caudais Mássicos (*Bronkhorst El-Flow Select MFC Model F-211CV - 200*), válvulas de Bola de 2 vias (*Hylok 112 Series Ball Valves 2-way Shut-Off Valve*) e válvulas de Bola de 3 vias (*Hylok 112 Series Ball Valves 3-way Switching Valve*) e tubagem diversa em aço inox e polietileno LLDPE. O controlador digital (MFC) serve de interface de leitura e controlo da temperatura e da pressão. Para além disso, permite a seleção da temperatura adequada por meio de um interruptor e estabelece a ligação com, o *software* de monitorização e controlo, bem como, com o reator e o alarme Paralab. O controlador de caudal de massa permite conhecer com muito rigor a quantidade e o caudal mássico de gás que entra e sai do reator. O set-point do mesmo é um valor de pressão escolhido que após ser atingido resulta na paragem imediata do fornecimento de gás ao reator. A distribuição e a contenção de gás no interior do reator são realizadas por intermédio de um elaborado sistema de válvulas (a válvula do corpo do reator e a válvula solenoide de arrefecimento). Para além destas válvulas acrescem ainda as 2 válvulas Hylok de 2 vias de arrefecimento da cabeça do reator e de fecho de um anel de reciclo para o exterior, e as 2 válvulas reservadas à despressurização do Reator em descarga e à paragem de fornecimento de gás em situações de emergências. A unidade dispõe de um sensor/detetor de gases para a eventualidade de ocorrerem fugas não detetadas e permitir condições de trabalho mais seguras.

### 3.3 – Síntese de porfirinas *meso*-substituídas

As porfirinas foram sintetizadas seguindo o método de Rothmund-Adler-Longo: (para a T(CH<sub>3</sub>)PP, TCPP, T(NO<sub>2</sub>)PP, TPP) e o mesmo método mas utilizando o nitrobenzo como co-solvente (para o caso da TBrPP e TCIPP). Algumas das reações foram feitas em duplicado devido ao baixo rendimento permitido por este método. As reações foram controladas por TLC e por espectroscopia de UV/Vis.

#### 3.3.1. TPP – Síntese da *meso*-tetra-fenil-porfirina

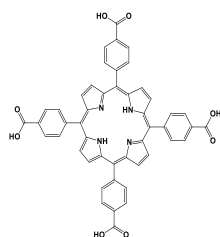
A 300 ml de ácido propiônico e 80 ml de anidrido acético adicionaram-se 14 ml ( $14 \times 10^{-2}$  mol) de benzaldeído. Após aquecimento a 120°C, adicionou-se o pirrol (11 ml,  $16 \times 10^{-1}$  mol) e, a reação ficou em refluxo por 2h. Terminada a reação, este ficou a arrefecer à temperatura ambiente (24h), para a precipitação do sólido. A mistura reacional foi filtrada a vácuo e lavada com água destilada. O precipitado foi depois colocado em refluxo durante 30 min e após arrefecimento, foi filtrado e colocado na estufa a 100°C.



**Massa obtida** ( $\eta$ ) = 2,35 g (11%); **MS:** massa calculada para C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub> (m/z): 614,74; encontrada [M+1]<sup>+</sup>: 615,3; **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  ppm: 8,84 (s, 8H, H <sub>$\beta$</sub>  pirrólico), 8,22 (d, 8H, Ar-H<sub>orto</sub>); 7,79 (m, 12H, Ar-H); -2,77 (s, 2H, NH); **UV-Vis (DCM),  $\lambda_{max}$ , nm (%)**: 417 (100); 515 (4), 540 (1,6), 590 (1,5), 647 (1,6).

#### 3.3.2. TCPP – Síntese da *meso*-tetra – (4 – carboxifenil)–porfirina

A 240 ml de ácido propiônico e 60 ml de anidrido acético, adicionaram-se 10,01 g ( $6,7 \times 10^{-2}$  mol) de 4-carboxibenzaldeído. Após aquecimento a 120°C, adicionou-se o pirrol (8 ml, 0,1 mol) ficando a mistura em refluxo durante 2h. Após arrefecimento à temperatura ambiente (24h), a mistura reacional foi filtrada e lavada com água destilada. O precipitado foi colocado em refluxo por 30 min e após arrefecimento foi filtrado e seco a 100°C.

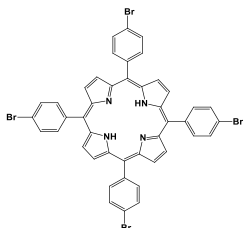


**Massa obtida** ( $\eta$ ) = 2,3 g (17,5%); **MS:** massa calculada para C<sub>48</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (m/z): 790,77; encontrada [M+1]<sup>+</sup>: 791,3; **RMN <sup>1</sup>H (DMF-d<sub>7</sub>):**  $\delta$  ppm: 8,89 (s, 8H, H <sub>$\beta$</sub>  pirrólico) 8,40 (dd, 16H, 4-carboxi.); -2,80 (s, 2H, NH); **UV-Vis (THF),  $\lambda_{max}$ , nm (%)**: 418 (100); 513 (5,5), 548 (2,4), 592 (1,7), 649 (1,2).



### 3.3.3. TBrPP – Síntese da *meso* – tetra – (4 – bromofenil) – porfirina

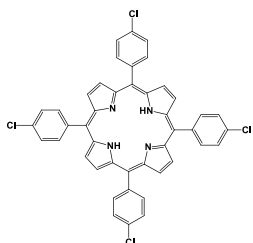
A 120 ml de nitrobenzeno e 170 ml de ácido acético adicionaram-se 5,587 g ( $3 \times 10^{-2}$  mol) de 4-bromobenzaldeído. Após aquecimento a 120°C, adicionou-se o pirrol (2,1 ml,  $3,3 \times 10^{-1}$  mol), ficando a mistura em refluxo durante 1h. Após arrefecimento (24h) da mistura, seguiram-se uma filtração e lavagens com metanol (3x50 ml). O precipitado obtido foi recristalizado três vezes na mistura CHCl<sub>3</sub>/Metanol (na proporção 20:60).



**Massa obtida ( $\eta$ )** = 2,081 g (30%); **MS:** massa calculada para C<sub>44</sub>H<sub>26</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (m/z): 930,3 encontrada [M]<sup>+</sup> 930,9; **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  ppm:** 8,84 (s, 8H, H <sub>$\beta$</sub>  pirrólico), 8,08 (d, 8H, Ar – H<sub>orto</sub>), 7,91 (d, 8H, Ar – H<sub>meta</sub>), -2,89 (s, 2H, NH); **UV-Vis (DCM),  $\lambda_{max}$ , nm (%):** 418 (100), 515 (5,4), 549 (2,5), 592 (1,7), 650 (1,4).

### 3.3.4. TCIPP – Síntese da *meso* – tetra – (4 – clorofenil) – porfirina

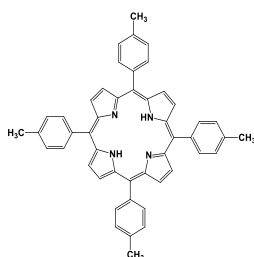
A 150 ml de nitrobenzeno e 190 ml de ácido acético, adicionaram-se 10 g ( $7,1 \times 10^{-2}$  mol) de 4-clorobenzaldeído. Após aquecimento a 120°C, adicionou-se o pirrol (6 ml, 0,86 mol) diluído em 6 ml de ácido acético, ficando a mistura em refluxo por 2h30. Terminada a reação, a mistura reacional ficou a arrefecer por 24h, sendo depois, filtrada, lavada com metanol (2x50 ml) e seca a 80°C.



**Massa obtida ( $\eta$ )** = 4,661 g (30%); **MS:** massa calculada para C<sub>44</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (m/z): 752,5 encontrada [M+1]<sup>+</sup> 753,2; **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  ppm:** 8,84 (s, 8H, H <sub>$\beta$</sub>  pirrólico), 8,14 (d, 8H, Ar – H<sub>orto</sub>), 7,76 (d, 8H, Ar – H<sub>meta</sub>), -2,86 (s, 2H, NH); **UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{max}$ , nm (%):** 418 (100), 515 (4), 551 (2), 590 (1,6), 649 (1).

### 3.3.5. T(CH<sub>3</sub>)PP – Síntese da *meso* – tetra – (4 – metilfenil) – porfirina

A 160 ml de ácido propiônico e 45 ml de anidrido acético, adicionaram-se 10 g ( $8,3 \times 10^{-2}$  mol) de 4-metilbenzaldeído. Após aquecimento a 120°C, adicionou-se o pirrol (6 ml,  $8,6 \times 10^{-1}$  mol), diluído em 6 ml de ácido acético, ficando a mistura em refluxo por 2h30.

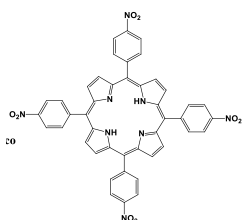


Terminada a reação, a mistura reacional ficou a arrefecer por 24h, sendo depois, filtrada, lavada com metanol (2x50 ml) e seca a 80°C.

**Massa obtida ( $\eta$ )** = 2,540 g (17%); **MS:** massa calculada para C<sub>44</sub>H<sub>26</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (m/z): 670,8 encontrada [M+1]<sup>+</sup> 671,5; **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  ppm:** 8,85 (s, 8H, H <sub>$\beta$</sub>  pirrólico), 8,10 (d, 8H, Ar – H<sub>orto</sub>), 7,56 (d, 8H, Ar – H<sub>meta</sub>), 2,70 (s, 12H, metil-H), -2,78 (s, 2H, NH); **UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{max}$ , nm (%):** 419 (100), 517 (3,5), 552 (1,7), 591 (0,6), 649 (1,2).

### 3.3.6. *T*(NO<sub>2</sub>)*PP* – Síntese da *meso* – tetra – (4– nitrofenil) – porfirina

A uma mistura de 300 ml de ácido propiônico e 4-nitrobenzaldeído (11 g, 7,2x10<sup>-2</sup> mol) de adicionaram-se 12 ml de anidrido acético. Após aquecimento a 120°C, adicionou-se o pirrol (5 ml, 7,2x10<sup>-1</sup> mol) diluído em 10 ml de ácido propiônico, ficando a mistura em refluxo por 30 min. Após 24h a arrefecer à temperatura ambiente, a mistura reacional foi filtrada e lavada com água destilada (6x100 ml). O sólido preto obtido foi seco e colocado em refluxo em 80 ml de piridina durante 1h. Após arrefecimento, o balão foi colocado a -4°C durante toda a noite. Depois, procedeu-se à filtração e à lavagem da mistura com acetona até que o líquido de lavagem deixou de sair preto.



**Massa obtida ( $\eta$ ) = 1,695 g (30%); MS:** massa calculada para C<sub>44</sub>H<sub>26</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (m/z): 794,73 encontrada [M+1]<sup>+</sup> 795,2; **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  ppm:** 8,40 (s, 8H, H <sub>$\beta$</sub>  pirrólico), 7,71 (d, 8H, Ar – H<sub>orto</sub>), 7,53 (d, 8H, Ar – H<sub>meta</sub>), -2,82 (s, 2H, NH); **UV-Vis (DCM),  $\lambda_{max}$ , nm (%):** 423 (100), 517 (9), 547 (5), 592 (3), 645 (2)

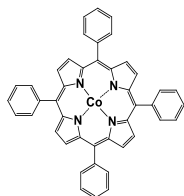
### 3.4 – Síntese de metaloporfirinas *meso*-substituídas

Para a síntese das diferentes metaloporfirinas seguiu-se a mesma reação geral. Adicionou-se dimetilformamida (DMF) a uma certa quantidade de porfirina livre. De seguida foi adicionado o metal (Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) pretendido em excesso (cerca de 10 vezes o número de moles da porfirina) à mistura reacional.

A reação foi controlada por TLC e UV/Vis e, era dada como concluída quando as 4 bandas Q se transformavam em duas, típicas do complexo metálico e o TLC indicava desaparecimento total dos reagentes iniciais. Após o arrefecimento em repouso e à temperatura ambiente, algumas porfirinas foram precipitadas em água destilada contendo NaHCO<sub>3</sub> e outras que, precipitaram diretamente do meio reacional, foram filtradas, lavadas com metanol e secas na estufa.

### 3.4.1 – Síntese de metaloporfirinas de cobalto (II)

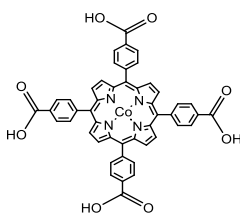
#### *Co-TPP - Síntese da meso – tetra – fenil - porfirinato de cobalto*



Seguindo o procedimento descrito em 3.4, dissolveram-se 0,500 g ( $8,13 \times 10^{-4}$  mol) de TPP ( $C_{44}H_{30}N_4$ ) em 70 ml de DMF. Após dissolução completa da porfirina a  $150^\circ\text{C}$  adicionaram-se 1,940 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $8,13 \times 10^{-3}$  mol). Após o refluxo (1h) e arrefecimento, o composto foi precipitado em água destilada contendo  $\text{NaHCO}_3$  e, posteriormente, filtrado e lavado com o mesmo solvente (2x). Após secagem a  $100^\circ\text{C}$ , o composto foi lavado abundantemente com o mesmo solvente e depois foi seco a  $100^\circ\text{C}$ .

**Massa obtida ( $\eta$ )** = 0,37 g (67%); **UV-Vis (DCM),  $\lambda_{\text{max}}$ , nm (%)**: 410 (100), 526 (8), 550 (4,5).

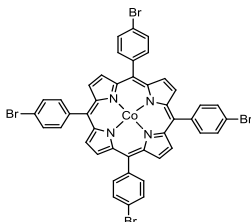
#### *Co-TCPP – Síntese da meso – tetra - (4-carboxifenil) - porfirinato de cobalto*



Seguindo o procedimento geral descrita em 3.4, dissolveram-se 0,500 g ( $6,32 \times 10^{-3}$  mol) de TCPP ( $C_{48}H_{30}N_4O_8$ ) em 100 ml de DMF. Após dissolução completa da porfirina a  $150^\circ\text{C}$  adicionaram-se 1,500 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $6,32 \times 10^{-3}$  mol). Após o refluxo (1h30) e arrefecimento, o composto foi precipitado em água destilada contendo  $\text{NaHCO}_3$  e, posteriormente, filtrado e lavado abundantemente com o mesmo solvente e seco a  $100^\circ\text{C}$ .

**Massa obtida ( $\eta$ )** = 0,3 g (56%); **UV-Vis (DMF),  $\lambda_{\text{max}}$ , nm (%)**: 435 (100), 555 (19), 595 (12,4)

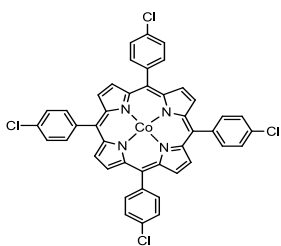
#### *Co-TBrPP - Síntese da meso - tetra- (4-bromofenil) – porfirinato de cobalto*



Seguindo o procedimento geral descrito em 3.4, dissolveram-se 0,510 g ( $5,48 \times 10^{-4}$  mol) de TBrPP ( $C_{44}H_{26}Br_4N_4$ ) em 70 ml de DMF. Após dissolução completa da porfirina a  $150^\circ\text{C}$  adicionaram-se 1,300 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $5,38 \times 10^{-3}$  mol). Após o refluxo (1h) e arrefecimento, o composto foi precipitado em água destilada contendo  $\text{NaHCO}_3$  e, posteriormente, filtrado e lavado abundantemente com o mesmo solvente e seco a  $100^\circ\text{C}$ .

**Massa obtida ( $\eta$ )** = 0,48 g (89%); **UV-Vis (DMF),  $\lambda_{\text{max}}$ , nm (%)**: 411 (100), 530 (7), 594 (1,3)

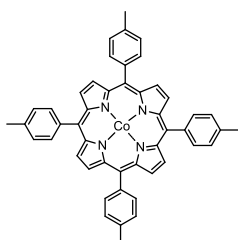
*Co-TCIPP – Síntese da meso-tetra-(4-clorofenil) – porfirinato de cobalto*



Seguindo o procedimento geral descrito em 3.4, dissolveram-se 0,510 g ( $6,78 \times 10^{-4}$  mol) de TCIPP ( $C_{44}H_{26}Cl_4N_4$ ) em 70 ml de DMF. Após dissolução completa da porfirina a  $150^\circ C$  adicionaram-se 1,600 g de  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  ( $6,78 \times 10^{-3}$  mol). Após o refluxo de 1h30 o balão ficou a arrefecer até à temperatura ambiente. O composto foi precipitado em água destilada contendo  $NaHCO_3$ , e, posteriormente, filtrado e lavado abundantemente com o mesmo solvente e seco a  $100^\circ C$ .

**Massa obtida ( $\eta$ )** = 0,53 g (96%); **UV-Vis ( $CHCl_3$ ),  $\lambda_{max}$ , nm (%)**: 435 (100), 549 (13), 654 (5).

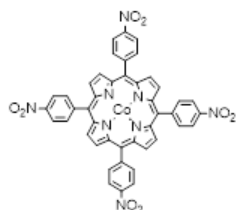
*Co-T(CH<sub>3</sub>)PP - Síntese da meso – tetra - (4-metilfenil) – porfirinato de cobalto*



Seguindo o procedimento geral descrito em 3.4, dissolveram-se 0,500 g ( $7,56 \times 10^{-4}$  mol) de TCH<sub>3</sub>PP ( $C_{44}H_{26}(CH_3)_4N_4$ ) em 120 ml de DMF e após dissolução completa da porfirina a  $150^\circ C$  adicionaram-se 1,770 g de  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  ( $7,56 \times 10^{-3}$  mol). Após o refluxo de 1h30 o balão ficou a arrefecer até à temperatura ambiente. O composto foi precipitado em água destilada contendo  $NaHCO_3$ , e, posteriormente, filtrado e lavado abundantemente com o mesmo solvente e seco a  $100^\circ C$ . Após secagem, o composto foi dissolvido em metanol (2x) durante aproximadamente 3h. Após filtração, foi seco a  $80^\circ C$ .

**Massa obtida ( $\eta$ )** = 0,45 g (82%); **UV-Vis ( $CHCl_3$ ),  $\lambda_{max}$ , nm (%)**: 430 (100), 544 (7,6), 580 (4,4)

*Co-T(NO<sub>2</sub>)PP – Síntese da meso-tetra-(4-nitrofenil) – porfirinato de cobalto*



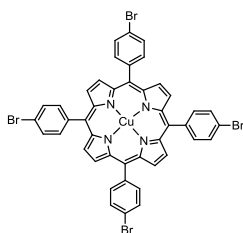
Seguindo o procedimento geral descrito em 3.4, dissolveram-se 0,602 g ( $7,6 \times 10^{-4}$  mol) de TNO<sub>2</sub>PP ( $C_{44}H_{26}(NO_2)_4N_4$ ) em 100 ml de DMF e após dissolução completa da porfirina a  $150^\circ C$ , adicionaram-se 2,310 g de  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  ( $9,7 \times 10^{-3}$  mol). Após o refluxo de aproximadamente 2h30 o balão ficou a arrefecer até à temperatura ambiente. O composto foi precipitado em água destilada contendo  $NaHCO_3$ , e, posteriormente, filtrado e lavado abundantemente com o mesmo solvente e seco a  $100^\circ C$ . Após secagem

a 100°C, o composto foi refluxado em água (a 100°C) e após filtração, foi seco a 100°C na estufa.

Massa obtida ( $\eta$ ) = 0,59 g (91%); UV-Vis (DCM),  $\lambda_{\max}$ , nm (%): 432 (100), 544 (10,4), 589 (5,8)

### 3.4.2. – Síntese de metaloporfirinas de cobre (II)

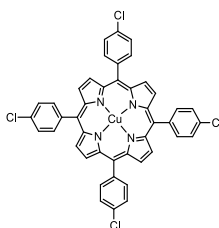
#### *Cu-TBrPP - Síntese da meso-tetra-(4-bromofenil) – porfirinato de Cobre*



Seguindo o procedimento geral descrito em 3.4., dissolveram-se 0,605 g ( $6,50 \times 10^{-4}$  mol) de TBrPP ( $C_{44}H_{26}Br_4N_4$ ) em 90 ml de DMF e após dissolução completa da porfirina a 150°C, adicionaram-se 1,110 g de  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  ( $6,50 \times 10^{-3}$  mol). Após o refluxo de 1h, o composto precipitou diretamente do meio reacional. Assim, foi filtrado, lavado abundantemente com metanol e seco a 80°C.

Massa obtida ( $\eta$ ) = 0,58 g (84%); UV-Vis (DCM),  $\lambda_{\max}$ , nm (%): 415 (100), 540 (5), 563 (0,9)

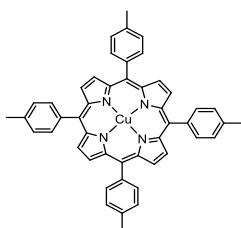
#### *Cu-TCIPP - Síntese da meso-tetra - (4-clorofenil) – porfirinato de Cobre*



Seguindo o procedimento geral descrito em 3.4., dissolveram-se 0,510 g ( $6,78 \times 10^{-4}$  mol) de TCIPP ( $C_{44}H_{26}Cl_4N_4$ ) em 70 ml de DMF e após dissolução completa da porfirina a 150°C, adicionaram-se 1,200 g de  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  ( $6,78 \times 10^{-3}$  mol). Após o refluxo de aproximadamente 30 min, o composto precipitou diretamente do meio reacional. Assim, este foi filtrado, lavado abundantemente com metanol e seco a 80°C.

Massa obtida ( $\eta$ ) = 0,433 g (78%); UV-Vis ( $CHCl_3$ ),  $\lambda_{\max}$ , nm (%): 415 (100), 539 (4), 558 (0,9)

#### *Cu-T(CH<sub>3</sub>)PP - Síntese da meso-tetra-(4-metilfenil) – porfirinato de Cobre*

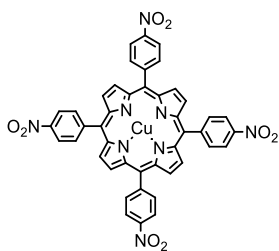


Seguindo o procedimento geral descrito em 3.4., dissolveram-se 0,400 g ( $5,96 \times 10^{-4}$  mol) de TCH<sub>3</sub>PP ( $C_{44}H_{26}(CH_3)_4N_4$ ) em 120 ml de DMF e após dissolução completa da porfirina a 150°C, adicionaram-se 1,300 g de  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  ( $5,96 \times 10^{-3}$  mol). Após o refluxo de 1h o composto precipitou diretamente do meio

reacional. Assim, foi filtrado, lavado com metanol e seguidamente redissolvido nesse solvente durante 3h sendo novamente filtrado e seco a 80°C.

**Massa obtida** ( $\eta$ ) = 0,416 g (95%); **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\max}$ , nm (%): 416 (100), 539 (5,4), 576 (1)

#### *Cu-T(NO<sub>2</sub>)PP – Síntese da meso-tetra- (4-nitrofenil) – porfirinato de cobre*

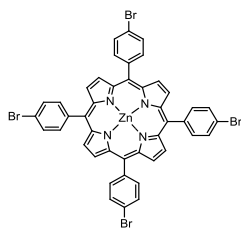


Segundo o procedimento geral descrito em 3.4, dissolveram-se 0,402 g ( $5 \times 10^{-4}$  mol) de TNO<sub>2</sub>PP (C<sub>44</sub>H<sub>26</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sub>4</sub>) em 100 ml de DMF. Após dissolução completa da porfirina a 150°C, adicionaram-se 0,9 g de CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ( $5 \times 10^{-3}$  mol). Após o refluxo de aproximadamente 1h30 o balão ficou a arrefecer até à temperatura ambiente. O composto precipitou diretamente do meio reacional. Assim, foi filtrado, lavado abundantemente com metanol e seco a 80°C.

**Massa obtida** ( $\eta$ ) = 0,374 g (86%); **UV-Vis** (DCM),  $\lambda_{\max}$ , nm (%): 420 (100), 542 (8,8), 577 (1,9)

### 3.4.3 – Síntese de metaloporfirinas de Zinco (II)

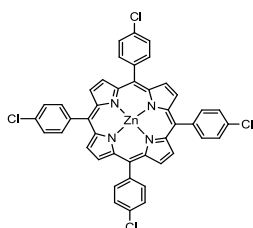
#### *Zn-TBrPP - Síntese da meso-tetra-(4-bromofenil) - porfirinato de Zinco*



Segundo o procedimento geral descrito em 3.4., dissolveram-se 0,510 g ( $5,48 \times 10^{-4}$  mol) de TBrPP (C<sub>44</sub>H<sub>26</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>4</sub>) em 70 ml de DMF e após dissolução completa da porfirina a 150°C, adicionaram-se 1 g de ZnCl<sub>2</sub> ( $7,34 \times 10^{-3}$  mol). Após o refluxo de 1h, o composto foi precipitado em água destilada contendo NaHCO<sub>3</sub>, e, posteriormente, filtrado e lavado abundantemente com o mesmo solvente e seco a 100°C.

**Massa obtida** ( $\eta$ ) = 0,49 g (90%); **UV-Vis** (DCM),  $\lambda_{\max}$ , nm (%): 420 (100), 548 (6), 584 (1)

#### *Zn-TCIPP - Síntese da meso-tetra-(4-clorofenil) – porfirinato de Zinco*

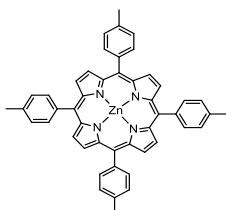


Segundo o procedimento geral descrito em 3.4., dissolveram-se 0,510 g ( $6,78 \times 10^{-4}$  mol) de TCIPP (C<sub>44</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>) em 70 ml de DMF e após dissolução completa da porfirina a 150°C, adicionaram-se-se 100 g de ZnCl<sub>2</sub> ( $7,34 \times 10^{-3}$  mol). Após o refluxo de 1h o composto precipitou diretamente do meio reacional. Assim,

foi filtrado e lavado com metanol e seguidamente redissolvido nesse solvente durante 3h (3x). Depois foi novamente filtrado e seco a 80°C.

**Massa obtida ( $\eta$ )** = 0,505 g (90%); **UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>)**,  $\lambda_{\text{max}}$ , **nm (%)**: 420 (100), 548 (6,9), 583 (2,6)

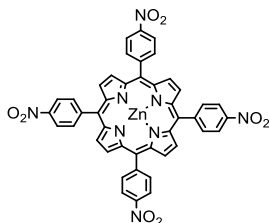
*Zn-TCH<sub>3</sub>PP - Síntese da meso-tetra-(4-metilfenil) – porfirinato de Zinco*



Seguindo o procedimento geral descrito em 3.4., dissolveram-se 0,450 g ( $6,71 \times 10^{-4}$  mol) de TCH<sub>3</sub>PP (C<sub>44</sub>H<sub>26</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sub>4</sub>) em 125ml de DMF e após dissolução completa da porfirina a 150°C, adicionaram-se 1,500 g de ZnCl<sub>2</sub> ( $11 \times 10^{-3}$  mol). Após o refluxo de 1h o balão ficou a arrefecer até à temperatura ambiente. O composto foi precipitado em água destilada contendo NaHCO<sub>3</sub>, e, após filtração e lavagem com água (3x) foi seco na estufa a 100°C e dissolvido em metanol (4x) e seco a 80°C.

**Massa obtida ( $\eta$ )** = 0,41 g (80%); **UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>)**,  $\lambda_{\text{max}}$ , **nm (%)**: 423 (100), 556 (4,7), 596 (2,3)

*Zn-T(NO<sub>2</sub>)PP – Síntese da meso-tetra – (4-nitrofenil) – porfirinato de Zinco*



Seguindo o procedimento geral descrito em 3.4, dissolveram-se 0,400 g ( $5 \times 10^{-4}$  mol) de TNO<sub>2</sub>PP (C<sub>44</sub>H<sub>26</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sub>4</sub>) em 100 ml de DMF. Após dissolução completa da porfirina a 150°C, adicionaram-se 1,100 g ( $5 \times 10^{-3}$  mol) de Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. Após o refluxo de 1h o balão ficou a arrefecer até à temperatura ambiente.

O composto foi precipitado em água destilada contendo NaHCO<sub>3</sub>, e, após filtração e lavagem com água (3x) foi seco na estufa a 100°C e dissolvido em metanol (5x) e seco a 80°C.

**Massa obtida ( $\eta$ )** = 0,362 g (84%); **UV-Vis (DCM)**,  $\lambda_{\text{max}}$ , **nm (%)**: 434 (100), 565 (9,9), 608 (5,3)

### 3.5. Preparação das amostras para os estudos de adsorção do CO<sub>2</sub> gasoso

Primeiramente foi pesado um conjunto composto por um tubo de quartzo, amostra e lã de quartzo (que serviu para reter a amostra). Depois, o conjunto (tubo + amostra + lã de quartzo) foi colocado na estufa a 120°C durante 1h. Terminado esse tempo, foi então medida a massa do conjunto durante aproximadamente 30 min, até não haver variação, onde após extrapolação dos valores para t=0 se retirou o valor da massa seca (Tabela 3).

O volume livre da câmara, para cada amostra, foi determinado por expansão de Hélio à temperatura ambiente. Para os estudos de CO<sub>2</sub> gasoso até 5 bar cada ciclo demorou entre 1h a 1h30 min.

Tabela 3 – Massa e volume livre da câmara para as amostras de porfirinas e de complexos porfirínicos.

Amostra	Massa seca (g)	Volume livre da câmara (cm <sup>3</sup> )
TBrPP	0,1165	3,681 (19)
Co-TBrPP	0,2924	3,592 (24)
Cu-TBrPP	0,1822	3,694 (17)
Zn-TBrPP	0,2013	3,609 (14)
TCIPP	0,1749	3,629 (20)
Co-TCIPP	0,1692	3,606 (24)
Cu-TCIPP	0,1001	3,641 (10)
Zn-TCIPP	0,2197	3,591 (11)
T(CH <sub>3</sub> )PP	0,1503	3,597 (19)
Co-T(CH <sub>3</sub> )PP	0,2152	3,655 (20)
Cu-T(CH <sub>3</sub> )PP	0,2344	3,586 (13)
Zn-T(CH <sub>3</sub> )PP	0,2714	3,411 (30)



### 3.6. Procedimento para a reação de síntese de carbonatos

Todas as reações foram realizadas num reator de alta pressão (Parr). Para cada composto porfirínico pesaram-se 50 mg e depois determinou-se a massa do co-catalisador *n*-Bu<sub>4</sub>NI a partir da razão molar catalisador/co-catalisador (1:1). Para o volume de óxido de propileno, este foi determinado a partir de 500 equivalentes molar em relação ao catalisador (Tabela 4).

Tabela 4 – Quantidades dos catalisadores e co-catalisadores assim como o volume de óxido de propileno utilizados nas reações de conversão de CO<sub>2</sub>.

Entrada	Porfirina (Catalisador)	MM (g/mol) catalisador	Quantidade (mmol) catalisador <sup>a)</sup>	Massa (mg) co-catalisador <sup>b)</sup>	Volume PO (mL) <sup>c)</sup>
1	TPP	614,74	0,0813	30,04	2,85
2	Co – TPP	671,65	0,0744	27,50	2,60
3	T (Cl) PP	752,52	0,0664	24,54	2,32
4	Co –T(Cl) PP	809,43	0,0617	22,82	2,16
5	T(Br)PP	930,32	0,0537	19,85	1,88
6	Co –T(Br) PP	987,24	0,0506	18,70	1,77
7	T(CH <sub>3</sub> )PP	670,84	0,0745	27,53	2,61
8	Co – T(CH <sub>3</sub> )PP	727,76	0,0687	25,37	2,40

a)  $m_{\text{pesado}} = 50\text{mg}$  para cada catalisador; b)  $MM = 369,37\text{ g/mol}$ ;

c)  $MM = 58,08\text{g/mol}$ ;  $d = 0,830\text{g/cm}^3$ ;  $V(\text{mL}) = \frac{500\text{mmol}_{\text{catalisador}} \times MM_{OP}}{d}$

Todos os compostos (catalisador, óxido de propileno (PO) e co-catalisador) foram transferidos para um recipiente de amostra do reator e este foi depois colocado na câmara de reação do reator. O reator foi fechado e carregado com uma pressão de 10 bar de CO<sub>2</sub> e depois aquecido a 75°C. Após 6h de reação, o reator foi deixado a arrefecer até à temperatura ambiente e depois ventilado. A mistura foi filtrada, onde se recuperou o catalisador e co-catalisador, e em seguida foi retirada uma amostra para RMN <sup>1</sup>H para a determinação da conversão dos reagentes.



## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterização das porfirinas *meso*-substituídas

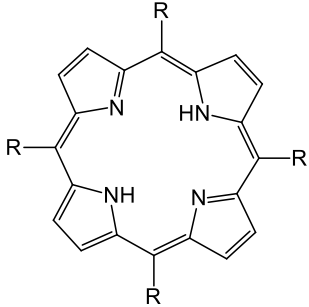
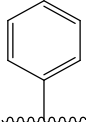
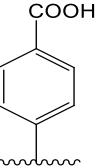
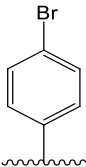
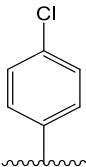
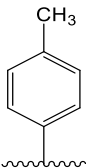
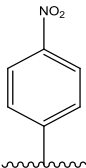
A síntese e purificação das porfirinas TPP (1), TCPP (2), TBrPP (3), e TNO<sub>2</sub>PP (6) foram feitas de acordo com a literatura.<sup>106,107,108</sup> Para as porfirinas TCIPP (4) e TCH<sub>3</sub>PP (5) até à data não foram encontradas publicações, em que é usado o mesmo método (síntese e purificação) empregue neste trabalho. As informações relativas à síntese encontram-se descritas, em detalhe, na secção 3.3 do capítulo 3.

Todas as porfirinas sintetizadas, assim como as massas obtidas e os respetivos rendimentos, encontram-se na Tabela 5. A caracterização dos compostos foi realizada recorrendo às técnicas de espectrometria de massa, espectroscopia de <sup>1</sup>H-RMN e UV/Vis, e a caracterização do material foi feita por difração de Raios – X de pó.

Os espectros de UV/Vis das porfirinas sintetizadas apresentam as bandas que são características das porfirinas (uma banda *Soret* e quatro bandas Q), assim como, os espectros de <sup>1</sup>H-RMN que também mostram desvios químicos característicos destes compostos. Por fim, nos espectros de massa foi possível identificar as massas de todos os compostos sintetizados. Relativamente aos difratogramas, estes mostram que as porfirinas apresentam alguma cristalinidade.

Todos os espectros e os difratogramas de raios-X de pó das porfirinas encontram-se em anexo (Figuras 43 a 58). Em anexo é também possível encontrar o mecanismo de reação da TPP, que é utilizado como exemplo para as restantes reações efetuadas.

Tabela 5 – Esquema das diferentes porfirinas (representado por diferentes R) *meso*-substituídas sintetizadas.

Macrociclo	R	Porfirina	$\eta$ % (massa obtida)
		<b>TPP</b> (1)	11 (2,35g)
		<b>TCPP</b> (2)	17,5 (2,300g)
		<b>TBrPP</b> (3)	30 (2,081g)
		<b>TCIPP</b> (4)	30 (4.661g)
		<b>TCH<sub>3</sub>PP</b> (5)	17 (2,540g)
		<b>TNO<sub>2</sub>PP</b> (6)	30 (1,695g)

A título de exemplo apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos para a TBrPP (Tabela 5 (3)). Obtiveram-se para esta porfirina 2,081 g de composto o que corresponde a um rendimento de 30%. O espectro de UV-Vis apresentado por este composto foi obtido em DCM e encontra-se na Figura 21. Nesse espectro, é possível observar a banda Soret a 418 nm (100%) e as quatro bandas *Q* descritas por ordem

decrecente de intensidade: 515 nm (5,4%), 549 nm (2,5%), 592 nm (1,7%) e 650 nm (1,4%).

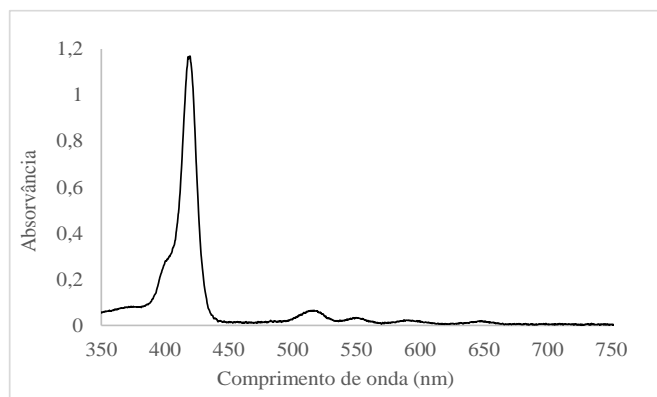


Figura 21 - Espectro de UV-Vis da TBrPP em DCM.

O espectro de massa do composto encontra-se representado na Figura 23. A massa molecular calculada para a TBrPP ( $C_{44}H_{26}Br_4N_{44}$ ) foi de 930,3 e o pico correspondente ao íon molecular  $[M]^+$  encontrado foi de  $m/z = 930,9$ . Na natureza são encontrados para o átomo de bromo dois isótopos estáveis, uma de massa 79 -  $^{79}Br$  e outra de massa 81 -  $^{81}Br$ , ambos com uma abundância de aproximadamente 50%. A presença do bromo no espectro de massa é evidenciada pela existência de  $M^+$  (normalmente em intensidades elevadas devido a alta abundância dos seus isótopos) em função da distribuição isotópica, isto é, um átomo de bromo na molécula ou fragmento provoca o aparecimento de dois picos ( $M^+$  e  $[M+2]^+$ ) com razão 1:1 separados por duas unidades de massa. A presença de dois bromos implica o aparecimento de picos com intensidades relativas 1:3:1, três bromos com intensidades relativas 1:3:3:1 e assim sucessivamente. (Figura 22).

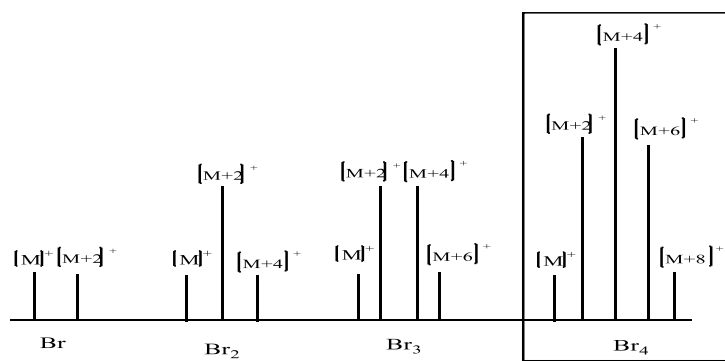


Figura 22 -  $M^+$  em função da distribuição isotópica do átomo de bromo na molécula.

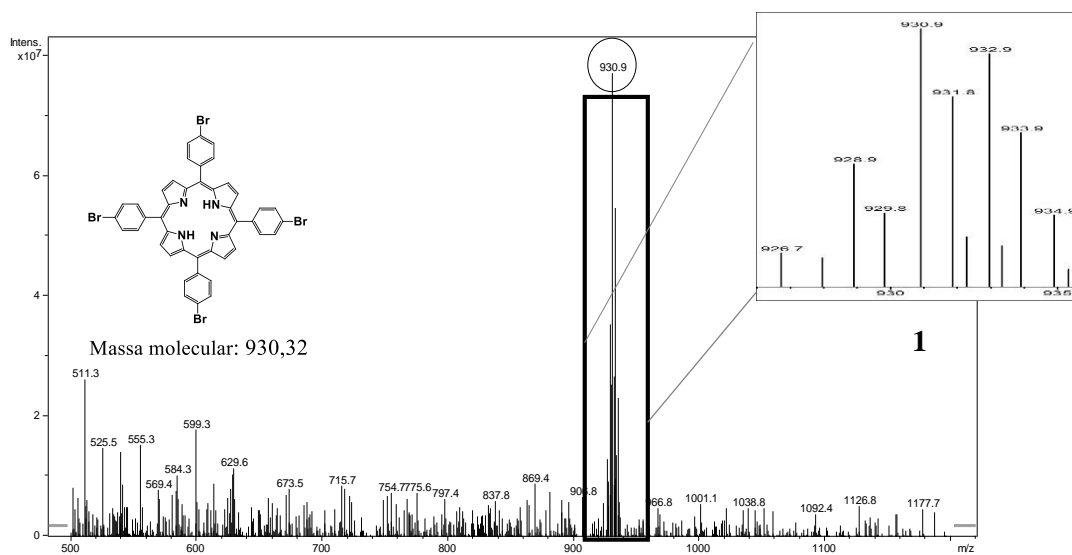


Figura 23 – Espectro de Massa da TBrPP com ampliação do padrão isotópico do bromo (1).

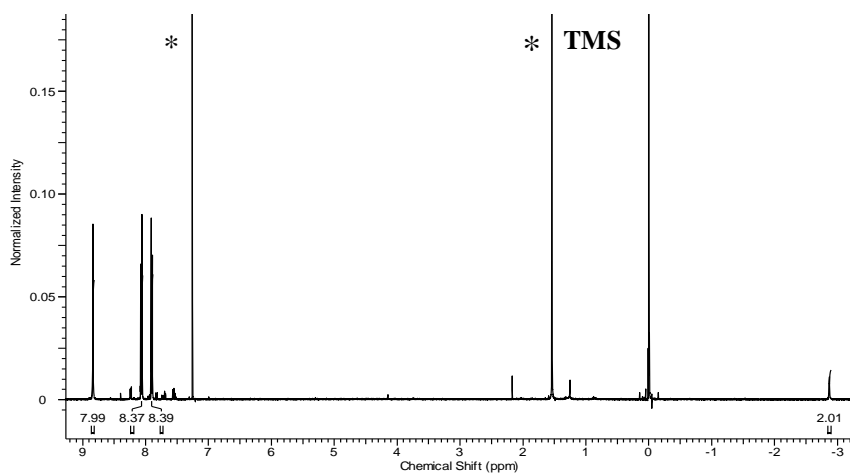


Figura 24 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da TBrPP em  $\text{CDCl}_3$ . O símbolo \* representa solventes (neste caso  $\text{CHCl}_3$  e gordura).

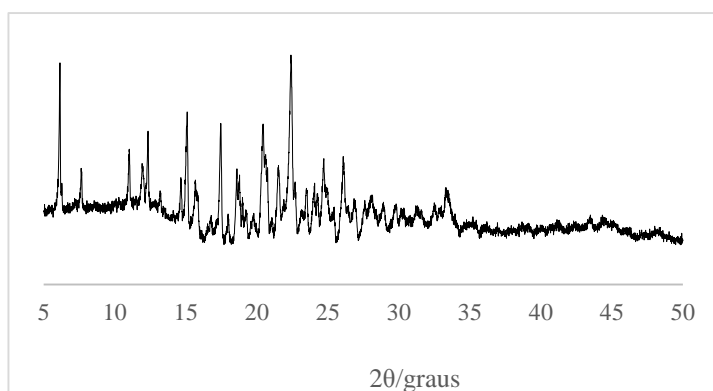


Figura 25 – Difratoograma de Raios-X de pó da TBrPP.

Assim, é espectável encontrar no espectro de massa um pico com intensidade relativa  $[M+8]^+$  (Figura 22) correspondente ao apresentado no espectro da Figura 23 (1). Contudo, verifica-se que o padrão isotópico apresentado na figura é um pouco mais complicado pois estão, também, presentes na molécula, os isótopos de  $^{13}\text{C}$ . A Figura 26 apresenta algumas combinações possíveis dos isótopos de bromo na molécula em estudo. Baseando-se nestas mesmas combinações é esperado o aparecimento no espectro da Figura 23 (1) um pico  $[M+8]^+$  intenso.

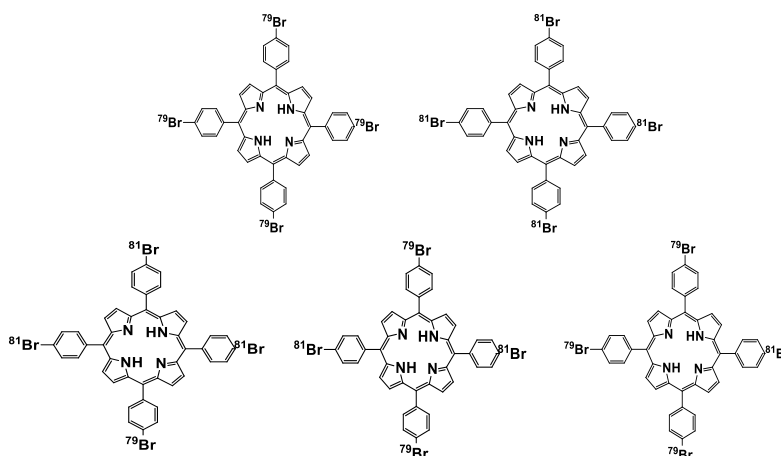


Figura 26 – Possibilidades dos isótopos na macromolécula com quatro átomos de bromo.

Relativamente ao espectro de RMN  $^1\text{H}$  da TBrPP, este foi obtido em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) e encontra-se na Figura 24. Analisando o espectro verifica-se que este apresenta um singlete a  $\delta$  8,84 ppm que corresponde aos oito prótons  $\beta$  pirrólicos, um duplete a  $\delta$  8,08 ppm que é atribuídos aos oito prótons na posição *orto* e a  $\delta$  7,91 ppm outro duplete atribuído aos oito  $\text{H}_{\text{meta}}$  do anel benzénico. Finalmente, a  $\delta$  -2,89 ppm tem-se um singlete e este sinal corresponde aos dois  $\text{H}_{\text{NH}}$ , no centro da porfirina.

Relativamente ao difratograma de raios-X de pó, este indica que o composto apresenta alguma cristalinidade (Figura 25).

A caracterização das restantes porfirinas sintetizadas encontra-se resumida na Tabela 6. Nessa tabela encontra-se a análise de todos os espectros de UV-Vis (em que são apresentadas a banda Soret e as quatro bandas Q), de RMN (com os desvios químicos característicos) e de massa de cada porfirina sintetizada.

As porfirinas utilizadas para estudos de adsorção e conversão catalítica de  $\text{CO}_2$ , foram as seguintes: TPP (apenas conversão), TBrPP, TCIPP e  $\text{TCH}_3\text{PP}$ . Por falta de tempo não nos foi possível explorar os efeitos dos grupos funcionais das restantes

porfirinas a tempo de serem publicadas na tese. De qualquer das formas encontram-se sintetizadas e caracterizadas pois o trabalho é para ser continuado.

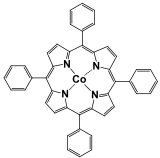
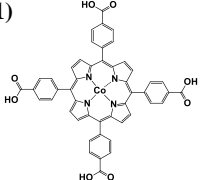
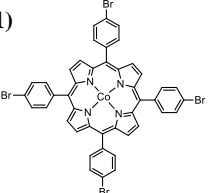
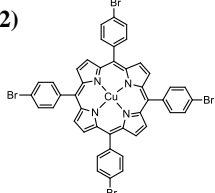
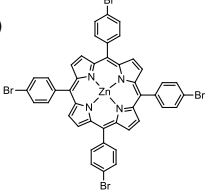
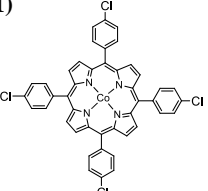
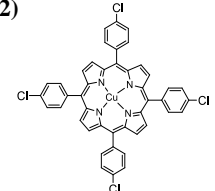
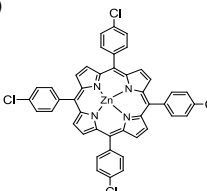
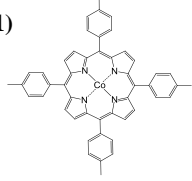
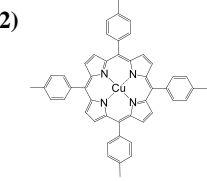
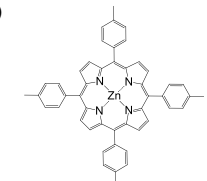
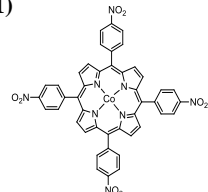
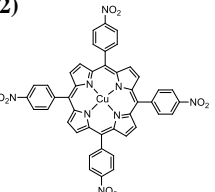
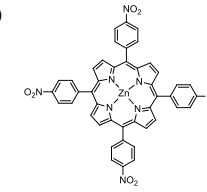
Tabela 6 – Análise dos espectros de UV-Vis, RMN e MS das restantes porfirinas.

Porfirina	UV-Vis (solvente) $\lambda$ , nm (%)	MS (m/z)	RMN $^1\text{H}$ (solvente) $\delta$ , ppm
<b>TPP</b>	(DCM), 417 (100); 515 (4), 540 (1,6), 590 (1,5) e 647 (1,6).	$[\text{M}+1]^+$ 615,3	( $\text{CDCl}_3$ ), 8,84 (s, 8H, $\text{H}_\beta$ pirrólico), 8,22 (d, 8H, Ar- $\text{H}_{\text{orto}}$ ); 7,79 (m, 12H, Ar – H); -2,77 (s, 2H, NH)
<b>TCPP</b>	(THF), 418 (100); 513 (5,5), 548 (2,4), 592 (1,7), e 649 (1,2).	$[\text{M}+1]^+$ 791,3.	(DMF-d7), 8,89 (s, 8H, $\text{H}_\beta$ pirrólico) 8,40 (dd, 16H, 4-carboxi.); -2,80 (s, 2H, NH)
<b>TBrPP</b>	(DCM), 418 (100), 515 (5,4), 549 (2,5), 592 (1,7) e 650 (1,4).	$[\text{M}]^+$ 930,9	( $\text{CDCl}_3$ ), 8,84 (s, 8H, $\text{H}_\beta$ pirrólico) 8,08 (d, 8H, Ar – $\text{H}_{\text{orto}}$ ) 7,91 (d, 8H, Ar – $\text{H}_{\text{meta}}$ ), -2,89 (s, 2H, NH)
<b>TCIPP</b>	( $\text{CHCl}_3$ ), 418 (100), 515 (4), 551 (2), 590 (1,6) e 649 (1).	$[\text{M}+1]^+$ 753,2	( $\text{CDCl}_3$ ), 8,84 (s, 8H, $\text{H}_\beta$ pirrólico) 8,14 (d, 8H, Ar – $\text{H}_{\text{orto}}$ ) 7,76(d, 8H, Ar – $\text{H}_{\text{meta}}$ ), -2,86 (s, 2H, NH)
<b>T(CH<sub>3</sub>)PP</b>	( $\text{CHCl}_3$ ), 419 (100), 517 (3,5), 552 (1,7), 591 (0,6) e 649 (1,2).	$[\text{M}+1]^+$ 671,5	( $\text{CDCl}_3$ ), 8,85 (s, 8H, $\text{H}_\beta$ pirrólico), 8,10 (d, 8H, Ar – $\text{H}_{\text{orto}}$ ), 7,56 (d, 8H, Ar – $\text{H}_{\text{meta}}$ ), 2,70 (s, 12H, metil-H) -2,78 (s, 2H, NH)
<b>T(NO<sub>2</sub>)PP</b>	(DCM), 423 (100), 517 (9), 547 (5), 592 (3) e 645 (2)	$[\text{M}+1]^+$ 795,2	( $\text{CDCl}_3$ ), 8,40 (s, 8H, $\text{H}_\beta$ pirrólico), 7,71 (d, 8H, Ar – $\text{H}_{\text{orto}}$ ), 7,53 (d, 8H, Ar – $\text{H}_{\text{meta}}$ ), -2,82 (s, 2H, NH)



## 4.2. Caracterização de metaloporfirinas *meso*-substituídas

Tabela 7 – Metaloporfirinas *meso*-substituídas sintetizadas neste trabalho.

Porfirina	Cobalto II	Cobre II	Zinco II
<b>1. TPP</b>	(1) 	-----	-----
$\eta$ (massa)	<b>67%</b> (0,37g)		
<b>2. TCPP</b>	(1) 	-----	-----
$\eta$ (massa)	<b>56%</b> (0,3g)		
<b>3. TBrPP</b>	(1) 	(2) 	(3) 
$\eta$ (massa)	<b>89%</b> (0,48g)	<b>84%</b> (0,58g)	<b>90%</b> (0,490g)
<b>4. TCIPP</b>	(1) 	(2) 	(3) 
$\eta$ (massa)	<b>96%</b> (0,530g)	<b>78%</b> (0,433g)	<b>90%</b> (0,505g)
<b>5. TCH<sub>3</sub>PP</b>	(1) 	(2) 	(3) 
$\eta$ (massa)	<b>82%</b> (0,450g)	<b>95%</b> (0,416g)	<b>80%</b> (0,410g)
<b>6. TNO<sub>2</sub>PP</b>	(1) 	(2) 	(3) 
$\eta$ (massa)	<b>91%</b> (0,590g)	<b>86%</b> (0,374g)	<b>84%</b> (0,362g)

Quando ocorre complexação entre uma porfirina e um metal pelo menos um dos pares de elétrons de dois átomos de azoto centrais são partilhados com o metal, atuando este último como ácido de Lewis. O metal, além de coordenar com os pares de elétrons dos átomos de azoto, também substitui os dois átomos de hidrogénio dos pirróis, havendo assim partilha de mais dois pares de elétrons com os outros dois átomos de azoto centrais remanescentes.

As metaloporfirinas de cobalto sintetizadas não apresentam fluorescência, apenas as de cobre e de zinco. Como se viu na introdução teórica (capítulo 1 seção 1.5.1), o espectro de UV/Vis de porfirinas complexadas com metais sofre alterações ao nível da Soret e das bandas Q. A Soret pode sofrer um desvio e, as quatro bandas Q passam a duas – também designadas bandas  $\alpha$  e  $\beta$ . Em alguns casos não é visualizada no espectro a banda  $\beta$  devido à sua baixa intensidade. As intensidades relativas destas duas bandas como vimos na seção 1.5.1, podem depender da estabilidade do complexo formado entre a molécula e o metal. Assim, se  $\alpha > \beta$  podemos estar na presença de um complexo estável mas, se pelo contrário ( $\alpha < \beta$ ), os metais podem ser facilmente substituídos por protões na metaloporfirina.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de protão (RMN  $^1\text{H}$ ) das metaloporfirinas são muito semelhantes aos espectros de RMN  $^1\text{H}$  das porfirinas que lhes deram origem. A única diferença observada está no sinal cujo desvio químico é negativo que desaparece, pois esses dois protões da porfirina livre em questão são substituídos pelo metal coordenado.

Todas as porfirinas complexadas sintetizadas, assim como as massas obtidas e os respetivos rendimentos, encontram-se na Tabela 7. A síntese e purificação destas metaloporfirinas podem ser encontradas descritas, em detalhe, na seção 3.4 do capítulo 3.

Uma vez que as porfirinas que originaram as respectivas metaloporfirinas se encontram caracterizadas na seção 4.1, então estas últimas foram apenas caracterizadas por espectroscopia de UV-Vis. Relativamente aos difratogramas de raios-X de pó, estes mostram que as metaloporfirinas apresentam pouca cristalinidade. Todos os espectros e os difratogramas de raios-X de pó das metaloporfirinas estão em anexo (Figura 59 a 76).

A título de exemplo, segue uma análise aos espectros de UV-Vis das metaloporfirinas de TBrPP (cobalto, cobre e zinco), ver tabela 7, entrada 4. A adição do metal à porfirina livre TBrPP alterou o espectro de UV-Vis desta. Como era esperado foram identificadas uma banda Soret e duas bandas Q. Para a Co-TBrPP (Figura 27) existe

um pequeno desvio da Soret para a esquerda, em relação à porfirina livre, passando o máximo desta para 411 nm (100%). As quatro bandas Q passaram a duas, como era de se esperar, com a  $Q_I$  a 530 nm (7) e  $Q_{II}$  a 594 nm (1,3%).

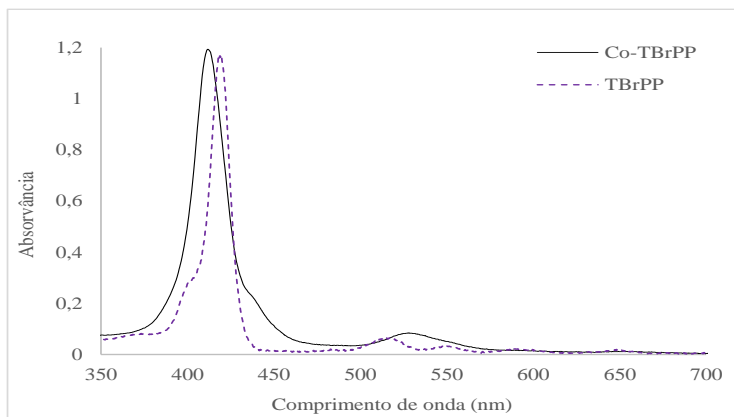


Figura 27 - - Espectro de UV-Vis de Co-TBrPP em DCM.

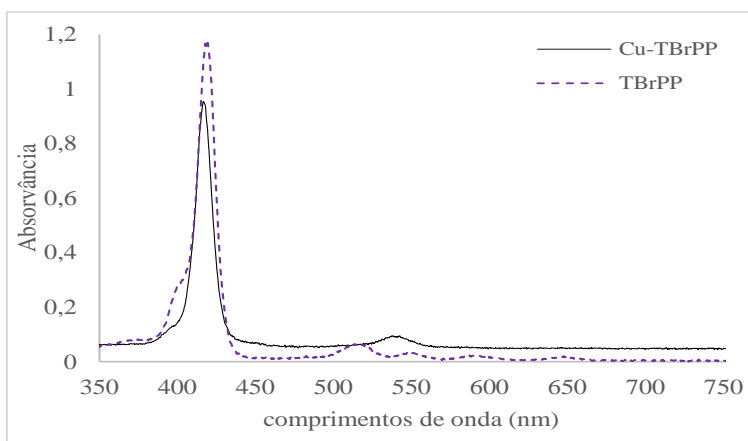


Figura 28 – Espectro de UV-Vis de Cu-TBrPP em  $CHCl_3$ .

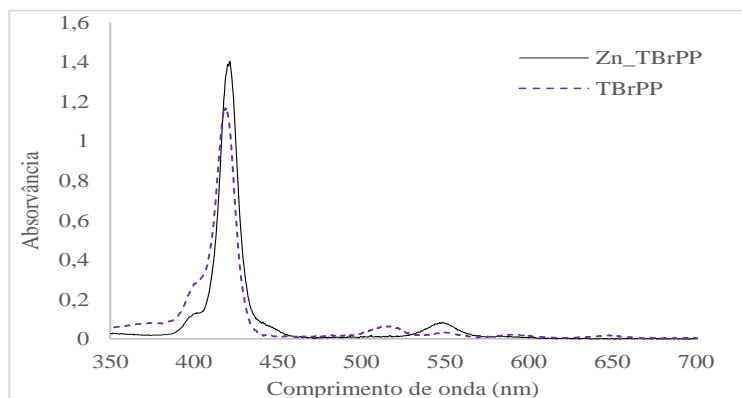


Figura 29 – Espectro de UV-Vis de Zn-TBrPP em  $CHCl_3$ .

O complexo de cobre (Figura 28) apresenta a banda Soret a 415 nm (100) e as bandas Q a 540 nm (5%) e 563 nm (0,9%). Relativamente ao complexo de zinco (Figura 29), este apresenta a banda Soret a 420 nm (100%) e as Q a 548 nm (6%) e 584 nm (1%).

A análise dos espectros das restantes porfirinas complexadas sintetizadas, à semelhança das porfirinas livres, encontra-se resumida na Tabela 8. Nessa tabela, estão apresentadas todas as bandas encontradas no UV-Vis (Soret e as bandas Q) de todos os compostos.

Tabela 8 – UV-Vis de todas as metaloporfirinas sintetizadas.

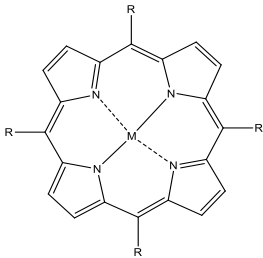
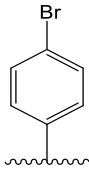
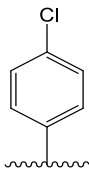
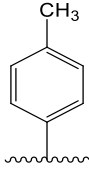
Porfirinas	Bandas no UV-Vis		
	Soret nm (%)	Q <sub>I</sub> nm (%)	Q <sub>II</sub> nm (%)
Co-TPP	410 (100)	526 (8)	550 (4,5)
Co-TCPP	435 (100)	555 (19)	595 (12,4)
Co-TBrPP	411 (100)	530 (7)	594 (1,3)
Cu-TBrPP	415 (100)	540 (5)	563 (0,9)
Zn-TBrPP	420 (100)	548 (6)	584 (1)
Co-TCIPP	435 (100)	549 (13)	654 (5)
Cu-TCIPP	415 (100)	539 (4)	558 (0,9)
Zn-TCIPP	420 (100)	548 (6,9)	583 (2,6)
Co-T(CH <sub>3</sub> )PP	430 (100)	544 (7,6)	580 (4,4)
Cu-T(CH <sub>3</sub> )PP	416 (100)	539 (5,4)	576 (1)
Zn-T(CH <sub>3</sub> )PP	423 (100)	556 (4,7)	596 (2,3)
Co-T(NO <sub>2</sub> )PP	432 (100)	544 (10,4)	589 (5,8)
Cu-T(NO <sub>2</sub> )PP	420 (100)	542 (8,8)	577 (1,9)
Zn-T(NO <sub>2</sub> )PP	434 (100)	565 (9,9)	608 (5,3)

À semelhança das porfirinas livres e de forma a dar alguma coerência aos estudos feitos, nos ensaios de adsorção de CO<sub>2</sub>, utilizaram-se apenas as metaloporfirinas das porfirinas livres estudadas na adsorção (TBrPP, TCIPP e TCH<sub>3</sub>PP). Nos estudos de conversão química de CO<sub>2</sub>, utilizaram-se, somente, os complexos de cobalto das porfirinas livres estudadas na conversão: TPP, TBrPP, TCIPP e TCH<sub>3</sub>PP. A TPP não foi utilizada nos ensaios de adsorção pois os seus dados já se encontram publicados.<sup>109</sup>

### 4.3. Adsorção e conversão catalítica em porfirinas e metaloporfirinas

Na Tabela 9 encontramos de forma resumida as porfirinas e metaloporfirinas sintetizadas que foram sujeitas aos testes de adsorção de CO<sub>2</sub> gasoso e cuja caracterização se encontra na seção 4.1 e 4.2. (respetivamente).

Tabela 9 – Porfirinas e metaloporfirinas sintetizadas e que foram sujeitas aos testes de adsorção de CO<sub>2</sub> gasoso.

Macrociclo	Grupo R	M	Porfirina
		Sem metal (2H)	<b>TBrPP (1)</b>
		Co <sup>2+</sup>	<b>Co-TBrPP (1a)</b>
		Cu <sup>2+</sup>	<b>Cu-TBrPP (1b)</b>
		Zn <sup>2+</sup>	<b>Zn-TBrPP (1c)</b>
		Sem metal (2H)	<b>TCIPP (2)</b>
		Co <sup>2+</sup>	<b>Co-TCIPP (2a)</b>
		Cu <sup>2+</sup>	<b>Cu-TCIPP (2b)</b>
		Zn <sup>2+</sup>	<b>Zn-TCIPP (2c)</b>
		Sem metal (2H)	<b>TCH<sub>3</sub>PP (3)</b>
		Co <sup>2+</sup>	<b>Co-TCH<sub>3</sub>PP (3a)</b>
		Cu <sup>2+</sup>	<b>Cu-TCH<sub>3</sub>PP (3b)</b>
		Zn <sup>2+</sup>	<b>Zn-TCH<sub>3</sub>PP (3c)</b>

A possibilidade de recorrer a porfirinas para estudos de adsorção de CO<sub>2</sub> gasoso advém do facto de possuírem a vantagem da versatilidade, isto é, pertencerem a uma classe de compostos cristalinos, onde é relativamente acessível a possibilidade de efetuar alterações à estrutura molecular. Essa possibilidade passa pela introdução de diferentes grupos funcionais (substituintes) em diferentes posições ( $\beta$ , *meso* ou ambas) do macrociclo e por este poder, ainda, estar livre ou ligado a catiões metálicos na estrutura aromática. Essa versatilidade oferece a hipótese de se estudar uma enorme variabilidade de estruturas e

funções destes compostos, fazendo destas moléculas interessantes compostos para estudos de captura de CO<sub>2</sub>, de onde se podem extrair conclusões acerca das relações entre a estrutura e a atividade como sequestradores de CO<sub>2</sub>.

### 4.3.1. Estudos de adsorção de CO<sub>2</sub> em porfirinas *meso* – substituídas até 5 bar

Em todos os ensaios realizados utilizou-se o perfil de adsorção de CO<sub>2</sub> da TPP para comparação no que respeita às adsorções. Isto porque, é a porfirina *meso*-substituída mais simples, pois, o seu anel aromático não se encontra ligado a nenhum substituinte ou catião metálico. Os dados de adsorção de CO<sub>2</sub> da TPP (0,02 mmol<sub>CO2</sub>/mmol<sub>TPP</sub>) utilizados para efeitos de comparação foram obtidos da literatura.<sup>109</sup> Sabe-se também da literatura que não existe, praticamente, adsorção de dióxido de carbono gasoso por parte da TPP na forma precipitada cristalina ou semi-cristalina.

Começou-se por estudar a adsorção de dióxido de carbono da porfirina TBrPP (**1**), depois da TClPP (**2**) e por fim da TCH<sub>3</sub>PP (**3**) até 5 bar. As estruturas químicas destas porfirinas diferem da estrutura da TPP por possuírem quatro átomos de bromo (composto **1**), de cloro (composto **2**) e grupos metilo (composto **3**), ligadas ao fenilo (como se pode constatar também pela Tabela 9). Os perfis de adsorção de CO<sub>2</sub> apresentados, para esta pressão, encontram-se apresentados no gráfico da Figura 30. Nele, é possível verificar que a presença de átomos de bromo (composto **1**), de cloro (composto **2**) e do grupo metilo (composto **3**) à TPP alterou o perfil de adsorção desta. Assim, verificamos que a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> da TPP é aumentada e muito (para cerca de 0,40 mmol<sub>CO2</sub>/mmol<sub>TBrPP</sub>) quando se adicionam átomos de bromo à molécula e que a adição de cloros ou grupos metilo à estrutura da TPP não teve um efeito tão notório, comparativamente ao átomo do bromo, uma vez que, os valores de capacidade de adsorção desses compostos são muito próximos dos da TPP (0,12 mmol<sub>CO2</sub>/mmol<sub>TClPP</sub> para o composto **2** e 0,08 mmol<sub>CO2</sub>/mmol<sub>T(CH3)PP</sub>, para o composto **3**).

Os resultados (de todos os compostos explorados neste estudo) são os mesmos para os 3 ciclos, dentro dos limites de sensibilidade das medições, demonstrando a repetibilidade do processo.

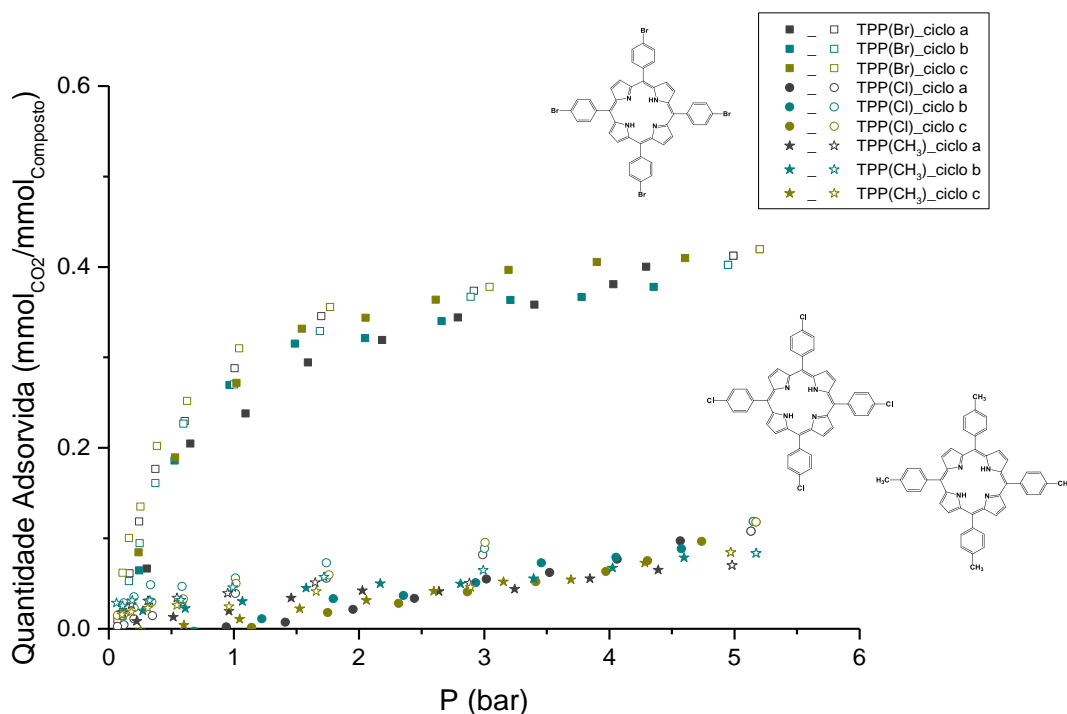


Figura 30 - Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO<sub>2</sub> pela TBrPP, TCIPP e T(CH<sub>3</sub>)PP, até 5 bar (os pontos fechados correspondem ao processo de carga e os pontos abertos correspondem ao processo de descarga).

A Tabela 10 resume os valores de adsorção obtidos pelas porfirinas **1**, **2** e **3**, também evidenciados no gráfico da Figura 30.

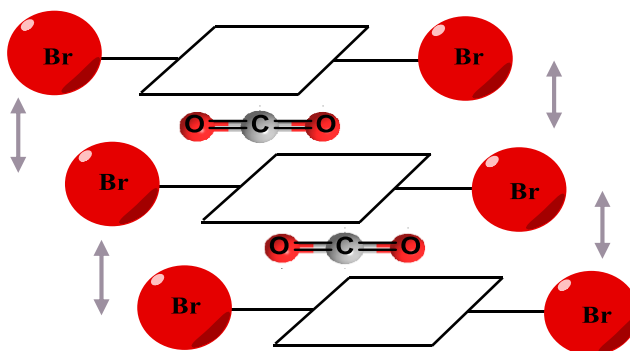
Tabela 10 – Valores de capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> gasoso e volumes estimadas das porfirinas estudadas.

	Porfirina	Adsorção de CO <sub>2</sub> (mmol <sub>CO2</sub> /mmol <sub>Porfirina</sub> )	Volume da porfirina estimado (Å <sup>3</sup> ) <sup>110</sup>	Volume do átomo ou grupo estimado (Å <sup>3</sup> ) <sup>110</sup>
<b>1</b>	<b>TBrPP</b>	0,4	554	23,7
<b>2</b>	<b>TCIPP</b>	0,12	531	18,15
<b>3</b>	<b>T(CH<sub>3</sub>)PP</b>	0,08	541	20,16
--	<b>TPP</b>	0,02	473	8,87

A explicação para estes resultados poderá estar relacionada com o empacotamento das moléculas. Os volumes estimados para as moléculas TBrPP (**1**), TCIPP (**2**) e TCH<sub>3</sub>PP

(3) (Tabela 10), encontram-se descritos na Tabela 10. Pensamos que estes valores podem explicar, o efeito que a variação do ligando vai tendo na molécula da TPP.

O composto **1**, que apresenta maior volume, cerca de  $554 \text{ \AA}^3$ , ao empacotar, permite que se formem cavidades capazes de albergar as moléculas de  $\text{CO}_2$  (assumindo que o volume de uma molécula de  $\text{CO}_2$  é de  $51 \text{ \AA}^3$ ).<sup>109</sup> O volume do composto em causa pode ser justificado se se pensar no átomo que se encontra na periferia da molécula, neste caso, o bromo. Este apresenta um tamanho suficientemente grande, para impedir que as moléculas se aproximem muito uma das outras, fazendo com que o empacotamento não seja demasiado próximo, como se pode ver pelo Esquema 20. Também pode existir, em adição ao efeito anterior, interações entre os pares de electrões não ligantes dos átomos de bromo e a molécula do  $\text{CO}_2$ , que pode resultar numa maior facilidade de ligação do bromo ao  $\text{CO}_2$  devido ao facto de ter uma nuvem eletrónica maior. Portanto, as cavidades formadas na sua estrutura tridimensional seriam maiores e isso faria com que o gás tivesse mais facilidade em entrar, facilitando desta forma a sua adsorção.

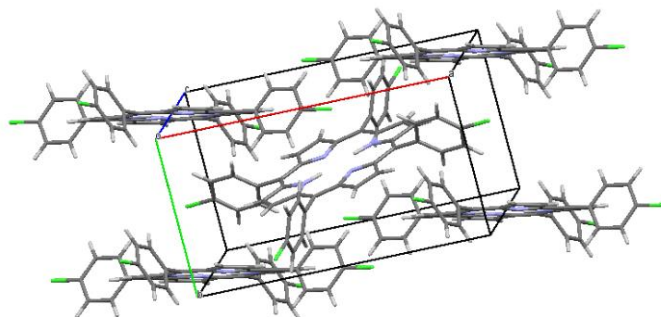


Esquema 20 – Diagrama de empacotamento da TBrPP<sup>110</sup>

Por outro lado, quando se substitui o bromo pelo cloro (composto **2**) ou o metilo (composto **3**), o cenário muda. Isto é, sendo os volumes dos dois compostos muito próximos mas, com **3** ligeiramente superior ao **2** ( $531 \text{ \AA}^3$  para **2** e  $541 \text{ \AA}^3$  para **3**), seria espectável que a adsorção de  $\text{CO}_2$  do composto **3** fosse também ligeiramente superior ao do composto **2**. No entanto, o que se verifica é o oposto. O composto **2** como já se viu, apresenta maior capacidade para adsorver  $\text{CO}_2$  que **3** e ambos são levemente superiores à da TPP. A explicação para este facto pode estar na repulsão eletrónica que pode existir entre as nuvens eletrónicas dos átomos de cloro situados nas periferias da molécula, uma vez que estes átomos possuem, tal como o bromo, electrões desemparelhados na camada

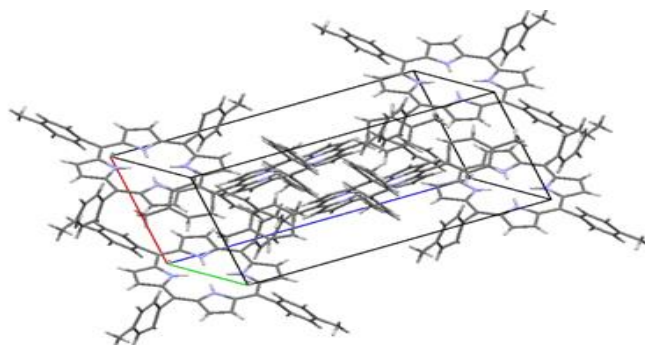


de valência. Assim, o espaço entre as moléculas no empacotamento tende a ser para esta molécula ligeiramente superior ao do composto **3**. O Esquema 21<sup>111</sup> apresenta o empacotamento da TCIPP, cujo volume da célula unitária é  $1910 \text{ \AA}^3$  (a célula unitária é constituída por 5 moléculas da TCIPP) e onde se podem observar as possíveis cavidades, acessíveis a moléculas.



Esquema 21 – Empacotamento das moléculas de TCIPP numa célula unitária.<sup>111</sup>

Em contraste, este fenómeno tende a não ocorrer no grupo metilo pois, todos os eletrões do carbono encontram-se emparelhados com os do hidrogénio. O Esquema 22 apresenta o empacotamento da TCH<sub>3</sub>PP, cujo volume da célula unitária<sup>112</sup> é  $1896 \text{ \AA}^3$  (a célula unitária é constituída por 6 moléculas da TCH<sub>3</sub>PP) e onde se pode observar que não há praticamente nenhuma cavidade acessível a outras moléculas.

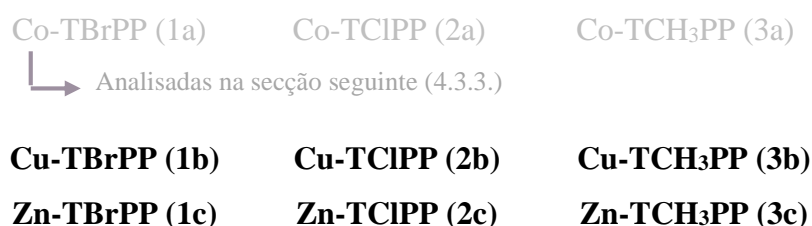


Esquema 22 – Empacotamento das moléculas de T(CH<sub>3</sub>)PP numa célula unitária<sup>112</sup>

A análise destes dados experimentais é complexa devido à coexistência de diversos fatores moleculares e supra moleculares (empacotamento cristalino) mas, é claro, o efeito positivo da presença de bromo na estrutura da TPP.

### 4.3.2. Estudos de adsorção de CO<sub>2</sub> em metaloporfirinas *meso* – substituídas de cobre e zinco II até 5 bar

O efeito do metal aqui estudado foi focado nos complexos porfirínicos acabados de referir (TBrPP, TCIPP, TCH<sub>3</sub>PP). E os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 33-35. Os complexos de Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> foram estudados apenas na sua propriedade de adsorção de CO<sub>2</sub>, como veremos nesta secção.



Começando por analisar as isotérmicas de adsorção de CO<sub>2</sub> da TBrPP livre e dos respetivos complexos de cobre (**1b**) e de zinco (**1c**) (Figura 33), deparamo-nos com perfis de adsorção bastante distintos. No primeiro, relativo ao complexo de cobre, verifica-se que a adição deste metal à porfirina livre reduziu para menos de metade a capacidade de adsorção da porfirina que lhe deu origem (cerca de 0,14 mmol CO<sub>2</sub>/mmol<sub>porfirina</sub>). Mas, para o complexo de zinco, temos o oposto, pois este metal aumentou a capacidade de adsorção da TBrPP para cerca de 0,46 mmol CO<sub>2</sub>/mmol<sub>porfirina</sub>, valor mais elevado dos três complexos metálicos da TBrPP.

Relativamente ao TCIPP e aos respetivos complexos (**2b**) e (**2c**), verifica-se que a situação é bem diferente (Figura 34). Isto é, a metaloporfirina de cobre aumentou em quase 5 vezes a capacidade da TCIPP para adsorver CO<sub>2</sub> (cerca de 0,52 mmol CO<sub>2</sub>/mmol<sub>porfirina</sub>), enquanto a metaloporfirina de zinco aumentou essa capacidade para quase o dobro da livre que a originou, ou seja, cerca de 0,20 mmol CO<sub>2</sub>/mmol<sub>porfirina</sub>.

Com isto, verificamos que a adição dos metais cobre e zinco às porfirinas TBrPP e TCIPP tem uma influência forte na capacidade de adsorver CO<sub>2</sub> por parte destas últimas. O mesmo não se pode afirmar para os complexos metálicos (**3b**) e (**3c**) da porfirina TCH<sub>3</sub>PP (Figura 35), pois os valores das suas capacidades de adsorção são praticamente iguais, cerca de 0,11 mmol CO<sub>2</sub>/mmol<sub>porfirina</sub> e muito semelhantes ao da porfirina TCH<sub>3</sub>PP. Os gráficos 31 e 32 sumarizam os valores obtidos dos estudos de adsorção de CO<sub>2</sub> por parte dos compostos porfirínicos estudados nesta secção.

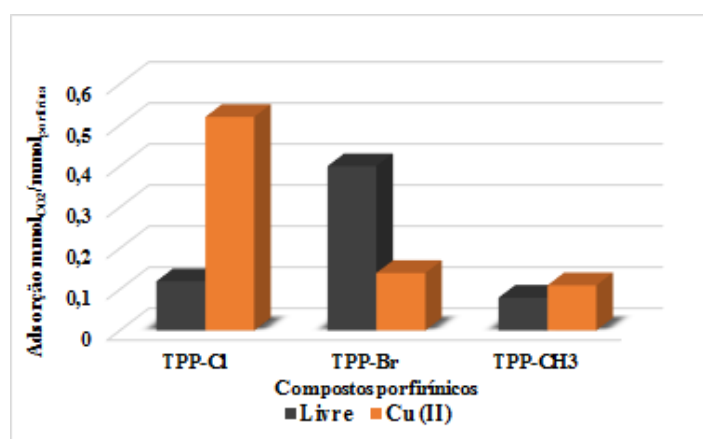


Figura 31 – Valores da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> das porfirinas e dos respectivos complexos de cobre (II).

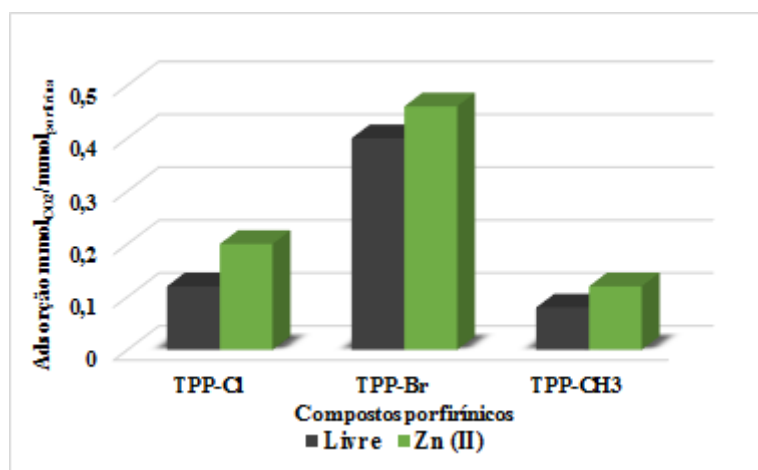


Figura 32 – Valores da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> das porfirinas e dos respectivos complexos de zinco (II).

Nesta secção foi apenas analisado o efeito do cobre e do zinco (II), no perfil de adsorção/desadsorção de CO<sub>2</sub> dos complexos a negrito, porque o complexo de cobalto (II) requer uma análise detalhada, em separado, pois foi com os complexos de cobalto (II) que foram feitos os estudos catalíticos de inserção do CO<sub>2</sub> em epóxidos. Isto, porque, foram os complexos que apresentaram melhores capacidades de adsorção (de um modo geral) relativamente às respectivas porfirinas que lhes deram origem. Foi a partir desses estudos que se conseguiu concluir acerca das relações estruturas/atividade.

Por falta de tempo, não tivemos a oportunidade de explorar as metaloporfirinas de cobre e de zinco (II) como catalisadores nos estudos de conversão catalítica de CO<sub>2</sub>, a fim de fazer uma comparação com os dados obtidos na adsorção.

### 4.3.3. Estudos de adsorção de CO<sub>2</sub> em metaloporfirinas *meso* – substituídas de cobalto (II) até 5 bar

Após explorar as porfirinas *meso*-substituídas livres em 4.3.1, onde se estudou o efeito do ligando na adsorção de CO<sub>2</sub>, agora tenta-se perceber se a adição do metal às mesmas porfirinas livres teria algum efeito na capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> dessas porfirinas até 5 bar. Nas sínteses, foi utilizado como catião metálico o cobalto no estado de oxidação 2+ (ver secção 3.4).

O efeito do metal aqui estudado foi focado nos complexos porfirínicos que se encontram apresentados na Tabela 9. Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 33-35. Nesta seção, será apenas analisado o efeito do metal cobalto no perfil de adsorção/desadsorção de CO<sub>2</sub> nos complexos **1a**, **2a** e **3a**.

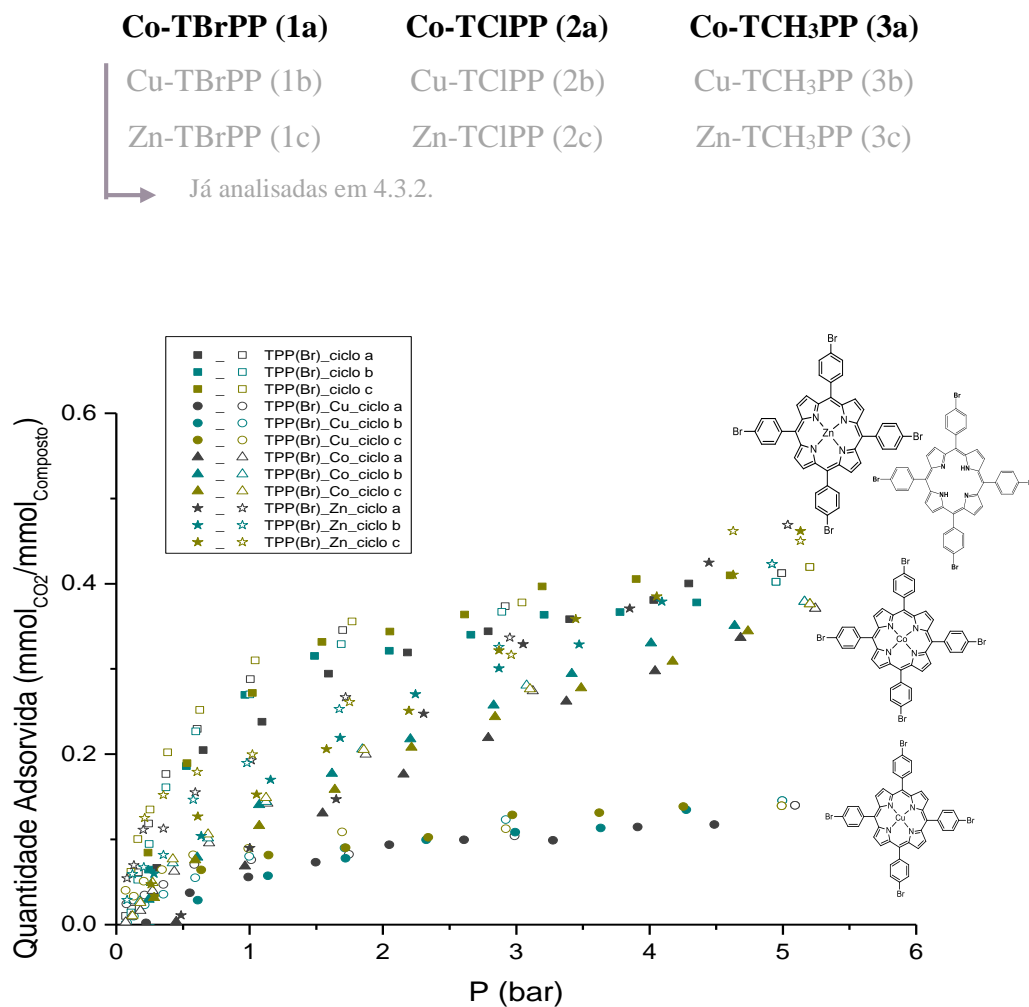


Figura 33 – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO<sub>2</sub> pela TBrPP, Co – TBrPP, Cu – TBrPP, e Zn-TBrPP até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

A Figura 33 apresenta as isotérmicas de adsorção/desadsorção da TBrPP e dos seus respectivos complexos (Co-TBrPP **1a**, Cu-TBrPP e Zn-TBrPP) para comparação. Comparando os perfis de adsorção de CO<sub>2</sub> da TBrPP e do seu complexo de cobalto **1a**, verificou-se que a presença do metal na molécula alterou ligeiramente a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> da porfirina que lhe deu origem, confirmando-se uma leve diminuição, cerca de 0,37 mmol<sub>CO2</sub>/mmol<sub>TBrPP (Co)</sub>, relativamente à livre. Porém, sendo essa diferença pouco significativa, conclui-se que, no caso da TBrPP, a adição do cobalto provoca um efeito pouco evidente na capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> desta porfirina.

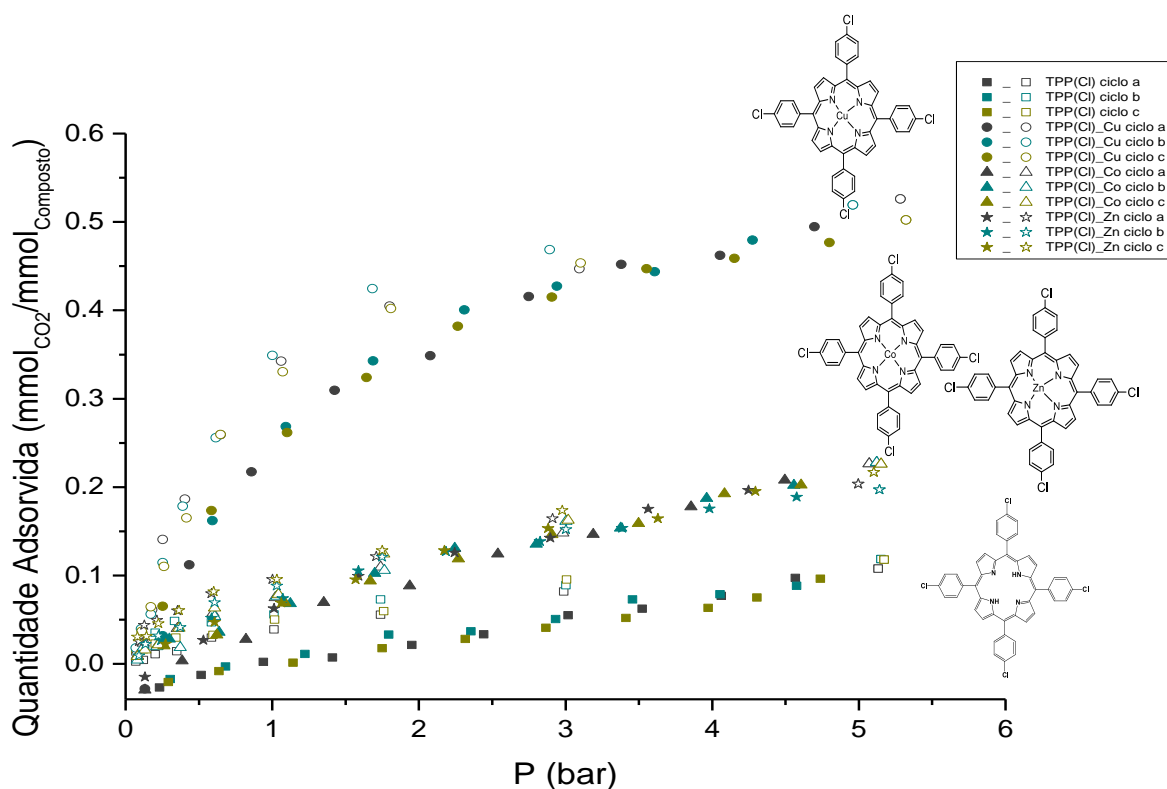


Figura 34 – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO<sub>2</sub> pela TCIPP, Co – TCIPP, Cu – TCIPP, e Zn – TCIPP até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

As Figuras 34 e 35 apresentam, respetivamente, os resultados obtidos para os complexos de cobalto **2a** e **3a**. Em ambos os compostos tem-se um aumento considerável da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> (cerca de 0,23 mmol<sub>CO2</sub>/mmol<sub>TCIPP(Co)</sub> para **2a** e cerca de 0,29 mmol<sub>CO2</sub>/mmol<sub>TCH3PP(Co)</sub> para **3a**) relativamente à porfirina que lhes deu origem (**2** e **3** respetivamente). A adição do cobalto teve, portanto, um efeito significativo na

capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> destas duas porfirinas, e isto, pode dever-se às interações adicionais que poderão ocorrer entre o metal o CO<sub>2</sub>. Isto é, além da interação que poderá existir entre o ligando e o CO<sub>2</sub>, que se viu na secção anterior, pode existir uma coordenação extra entre o ião cobalto 2+ e a molécula de CO<sub>2</sub> no complexo de cobalto (II).

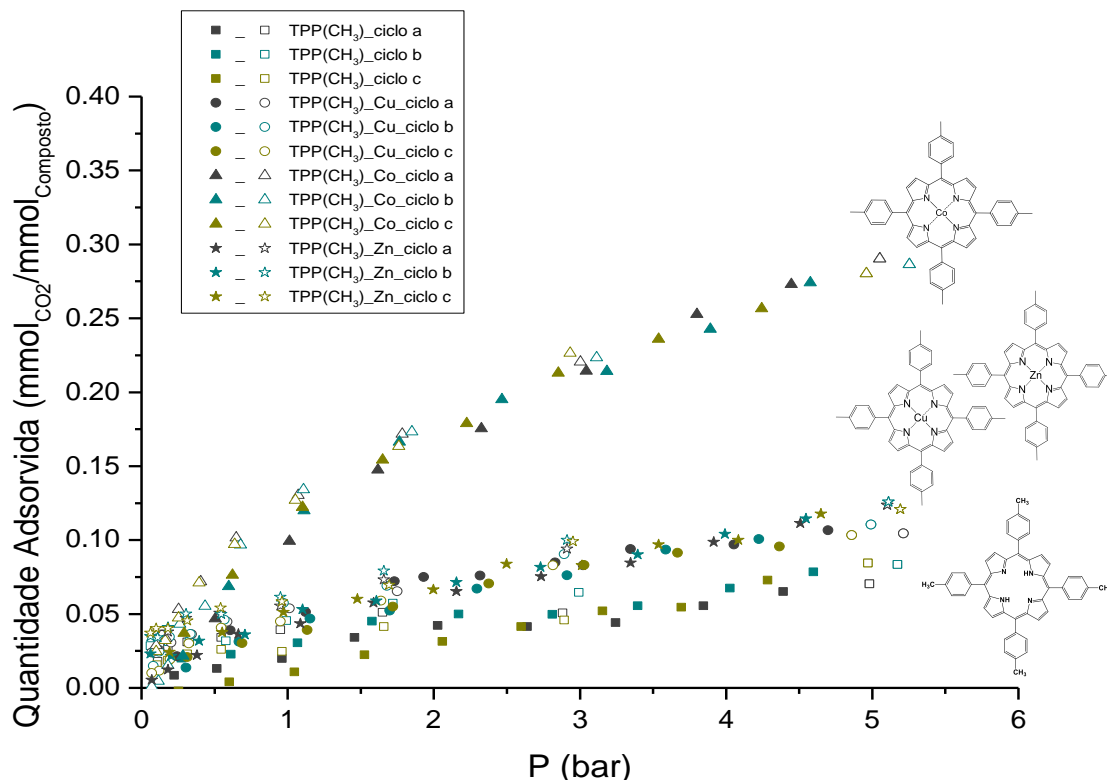


Figura 35 – Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO<sub>2</sub> da T(CH<sub>3</sub>)PP, Co – T(CH<sub>3</sub>)PP, Cu – T(CH<sub>3</sub>)PP, e Zn– T(CH<sub>3</sub>)PP até 5 bar (os pontos fechados representam a carga e os pontos abertos a descarga).

No gráfico da Figura 36 e na tabela 11, encontram-se resumidas as capacidades de adsorção de CO<sub>2</sub> de todos os complexos de cobalto estudados e também os das porfirinas lhes deram origem para efeitos de comparação.

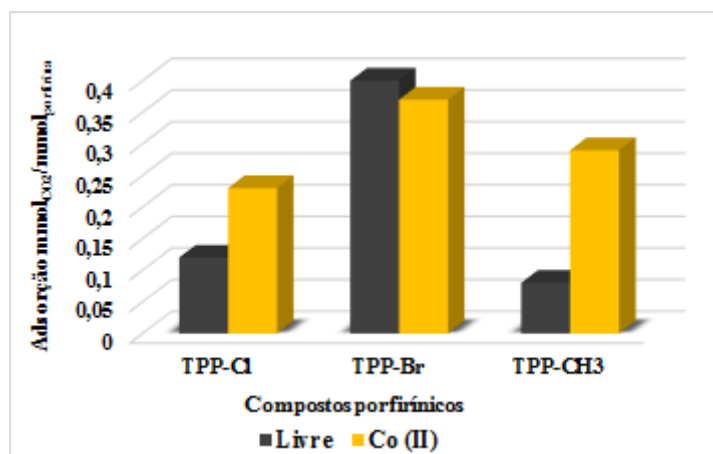


Figura 36 – Valores da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> das porfirinas e dos respectivos complexos de cobalto (II).

Tabela 11 - Capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> dos complexos de cobalto (II)

Porfirina	Livre (mmol <sub>CO<sub>2</sub></sub> /mmol <sub>porfirina</sub> )	Ligada a Cobalto (mmol <sub>CO<sub>2</sub></sub> /mmol <sub>porfirina</sub> )
TPP-Br	0,40 (1)	0,37 (1a)
TPP-Cl	0,12 (2)	0,23 (2a)
TPP-CH <sub>3</sub>	0,08 (3)	0,29 (3a)
TPP	0,02 <sup>109</sup>	0,36 <sup>113</sup>

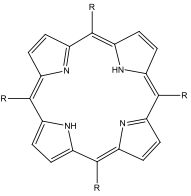

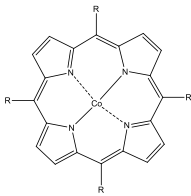

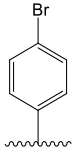
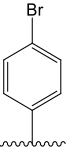
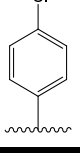
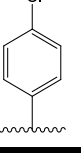
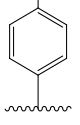
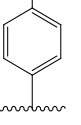
Com base nestes dados avançamos para os estudos de catálise no sentido de ver se existia alguma relação entre a capacidade de adsorver fisicamente e reversivelmente o CO<sub>2</sub> e a capacidade da mesma porfirina em catalisar a inserção de CO<sub>2</sub> em epóxidos para obter carbonatos.

Era nossa hipótese de trabalho que deveria existir essa relação, já que o CO<sub>2</sub> teria de ser adsorvido no material porfirínico antes de ser ativado para reagir com o epóxido.

### 4.3.4. Conversão catalítica em porfirinas livres e de Cobalto II para a formação de carbonatos cíclicos

Depois de se ter estudado a adsorção de CO<sub>2</sub> fomos ver a atividade catalítica dessas porfirinas e metaloporfirinas. Nos ensaios de conversão química do dióxido de carbono, utilizaram-se como catalisadores as porfirinas e os respetivos complexos de cobalto que se encontram apresentados na Tabela 12.

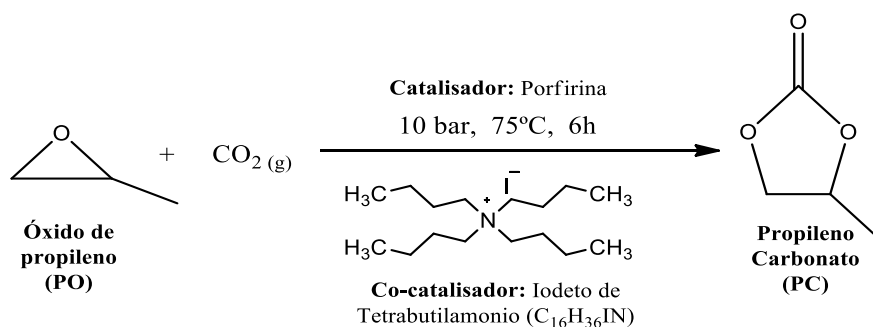
Tabela 12 – Porfirinas e os respetivos complexos de cobalto que foram utilizados como catalisador na síntese de carbonato cíclico.

Macrociclo livre	Grupo R	Porfirina	Macrociclo ligado ao Co <sup>2+</sup>	Grupo R	Porfirina
		TPP (1)			Co-TPP (1a)
		TBrPP (2)			Co-TBrPP (2a)
		TCIPP (3)			Co-TCIPP (3a)
		TCH <sub>3</sub> PP (4)			Co-TCH <sub>3</sub> PP (4a)

O procedimento geral utilizado para a síntese de carbonatos a partir do CO<sub>2</sub> encontra descrito em detalhe na parte experimental (capítulo 3), secção 3.6. Para a realização deste estudo, utilizaram-se 50 mg de cada porfirina. A massa do iodeto de tetrabutílamónio (co-catalisador) depende do tipo de catalisador que está a ser estudado, (ver secção 3.6. Tabela 4). O epóxido utilizado nesta reação é o óxido de propileno (ver Esquema 23).



A reação foi levada a cabo adicionando o óxido de propileno, o iodeto de tetrabutilamonio e o composto porfirínico em estudo no reator que, foi depois selado. Seguidamente, o reator foi pressurizado para 10 bar de CO<sub>2</sub> e posteriormente aquecido até à temperatura de reação (75°C). O conteúdo reacional ficou em agitação durante 6h.



Esquema 23 – Reação de Síntese de PC a partir de CO<sub>2</sub> e PO.

O material obtido foi caracterizado por RMN<sup>1</sup>H e RMN<sup>13</sup>C. Depois, foi calculado o rendimento percentual para cada catalisador com base nos espectros de RMN<sup>1</sup>H. A Tabela 13 resume as quantidades de catalisador (em mmol) e co-catalisador (em mg) utilizadas nas reações, assim como os resultados obtidos para o *Turnover number* (TON) e o *Turnover frequency* (TOF) e a percentagem de conversão calculada para cada sistema catalítico.

Com vista a aumentar o rendimento da reação, recorreremos à utilização de um sistema combinado catalisador/co-catalisador. Estudos realizados no nosso grupo de investigação foram uma grande ajuda na definição da proporção molar necessária entre o catalisador e o co-catalisador (que, como vimos no capítulo 3, secção 3.6 é de 1:1), para que a reação apresente melhores resultados. As condições reacionais – temperatura, pressão e tempo de reação – seguiram um princípio análogo, sendo, portanto, otimizadas com o apoio desse mesmo estudo.

A reação de ciclo-adição do dióxido do carbono foi realizada sem solvente, usando como catalisadores as porfirinas e metaloporfirinas que se encontram apresentadas na Tabela 13: (TPP (**1**), Co–TPP (**1a**), TCIPP (**2**), Co–CITPP (**2a**), TBrPP (**3**), Co–TBrPP (**3a**), TCH<sub>3</sub>PP (**4**), Co–TCH<sub>3</sub>PP (**4a**)).

Tabela 13 – Ciclo-adição do CO<sub>2</sub> a P.O utilizando uma proporção catalisador/co-catalisador fixa, a 75°C, 10 bar e durante 6h.

Entrada	Catalisador	Quantidade (mmol) de cat. <sup>a</sup>	Quantidade (mg) de cocat.	TON <sup>b</sup>	TOF <sup>c</sup>	Conversão (%) <sup>d</sup>
1	Sem cat.	--	--	--	--	5
2	TPP	0,0873	30,04	123,2	20,5	30
3	TPP-Co	0,0744	27,50	453,7	75,6	90
4	TCIPP	0,0664	24,54	267,5	44,5	50
5	TCIPP-Co	0,0617	22,87	500	83	98
6	TBrPP	0,0537	19,85	269,5	45,5	51
7	TBrPP-Co	0,0506	18,70	500	83	98
8	TCH <sub>3</sub> PP	0,0745	27,53	216,5	36,1	45
9	TCH <sub>3</sub> PP-Co	0,0687	25,37	364	60,6	76

<sup>a</sup>50 mg do respetivo catalisador usado para cada experiência. <sup>b</sup>Turnover number (TON)=Número de moles do epóxido consumido por mole de catalisador; <sup>c</sup>Turnover frequency (TOF)=TON/h; <sup>d</sup>Determinado a partir do espectro de RMN <sup>1</sup>H do produto obtido no final da reação. Cat.= catalisador; cocat = co-catalisador;

Num ensaio a uma temperatura inferior (25°C) à temperatura de trabalho (75°C), à pressão de 10 bar, os catalisadores mostraram uma atividade catalítica reduzida. Também se fez um ensaio em que não foram utilizados nem o catalisador nem o co-catalisador, nas mesmas condições reacionais de trabalho (75°C, 10 bar, 6h), a que se chamou reação em branco. O resultado mostrou que na ausência de catalisador apenas uma pequena percentagem (cerca de 5%) do produto é formado. Isto mostra a importância do catalisador e do co-catalisador na otimização catalítica do processo (reação 1; Tabela 13).

Analisando os resultados obtidos, foi verificado que a **1a** apresenta um valor de TOF elevado (TOF = 75.6 h<sup>-1</sup>) comparativamente com a porfirina que lhe deu origem, a **1** (TOF = 20.5 h<sup>-1</sup>). Verificou-se, ainda, que os diferentes substituintes adicionados à **1**, originando as porfirinas livres **2**, **3** e **4** apresentavam valores de TOF muito semelhantes entre eles e que, apesar de serem superiores a **1**, são, ainda assim, baixos. Quando é ligado um catião metálico, neste caso o Co<sup>2+</sup>, à estrutura **1**, originando a **1a**, e se adicionam diferentes substituintes nesta última, originando os compostos **2a**, **3a** e **4a**, curiosamente,

os valores de TOF para esses compostos aumentam consideravelmente, **2a** e **3a** com TOF=83 h<sup>-1</sup> e **4a** com TOF = 60 h<sup>-1</sup>, relativamente às correspondentes livres **2**, **3** e **4**.

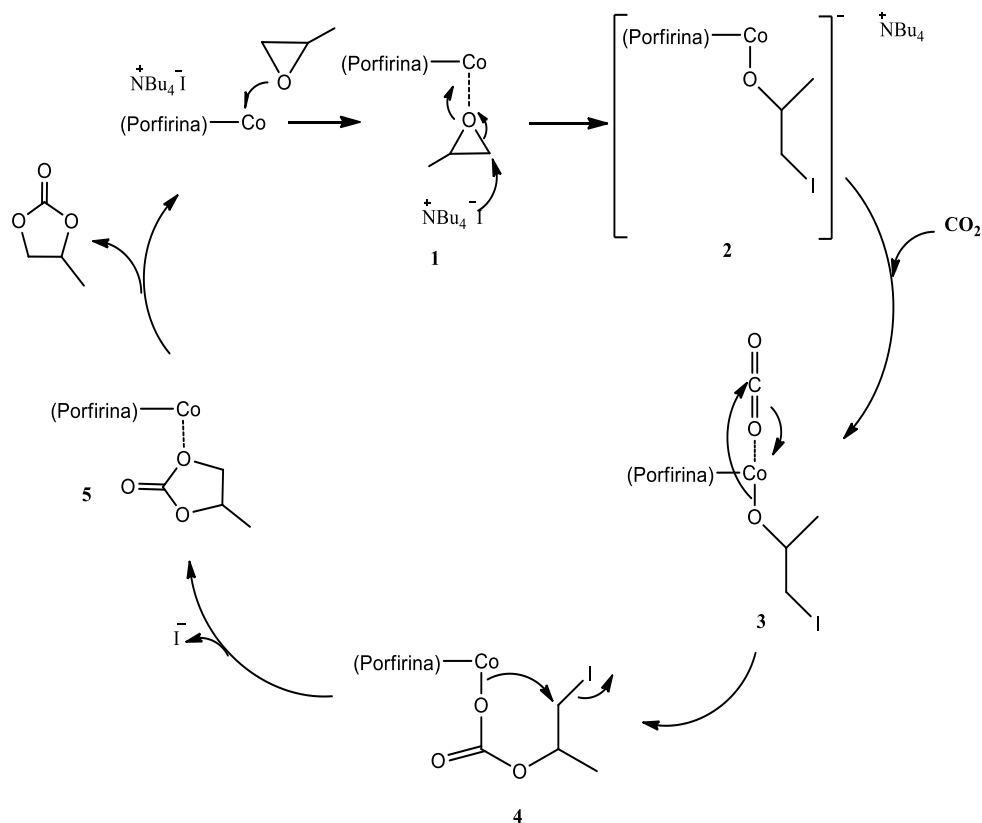
O óxido de propileno foi facilmente convertido em PC com elevada seletividade (>99%) e rendimento (98%) sem quaisquer produtos polimerizados, quando são utilizados os catalisadores **2a** e **3a**, que apresentaram os valores de TOF mais elevados (reações 5 e 7, Tabela 13) (para dados espectrais ver informações de apoio nas Figuras 37-40).

Acredita-se que a presença de ácidos e bases de Lewis no centro da molécula pode resultar em alto desempenho catalítico. A presença de co-catalisador foi necessária para se conseguir obter um elevado TON e o n-Bu<sub>4</sub>NI mostrou ser o melhor co-catalisador a utilizar, o qual foi facilmente separado/recuperado no final de cada estudo. Na cicloadição de CO<sub>2</sub> e epóxidos para dar carbonatos, a coordenação entre o epóxido e o metal é um dos passos chave da reação<sup>114</sup>. Como se viu na introdução teórica, a coordenação ao metal central (ácido de Lewis) facilita a abertura do anel através da reação de S<sub>N</sub>2 e de S<sub>N</sub>1.<sup>115,116</sup>

Estudos já publicados sobre a síntese de carbonatos cíclicos a partir de CO<sub>2</sub> e epóxidos sugerem a possibilidade de ocorrer a ativação do CO<sub>2</sub> através da base de Lewis e a do epóxido a partir do ácido de Lewis.<sup>117,118,119,120</sup> A utilização do co-catalisador n-Bu<sub>4</sub>NI ajuda no processo de ativação de CO<sub>2</sub>, resultando, assim, num TOF mais elevado. Com este estudo, verificou-se que a Co-TPP é um bom catalisador e, que, a presença de átomos de cloro e bromo como substituintes resultou num aumento notável da atividade da Co-TPP em comparação com a presença do grupo metilo como substituinte na Co-TPP.

O mecanismo proposto para síntese de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos e CO<sub>2</sub> encontra-se no esquema 24. O mecanismo foi proposto com base nos estudos teóricos (por *Density Funcional Teory calculations* – DFT) que se encontram na literatura.<sup>121,122,123</sup>

Neste trabalho como se viu, utilizou-se, como catalisador, um sistema binário porfirina ou metaloporfirina/n-Bu<sub>4</sub>NI. Este tipo de sistema geralmente combina um ácido de Lewis e um nucleófilo adequado (que é normalmente um haleto).



Esquema 24 – Ciclo catalítico proposto para a reação de síntese de carbonato cíclico.

O ácido de Lewis torna o processo de abertura do anel menos energética, tornando o ataque nucleofílico mais facilitado, levando assim, a que a inserção do  $\text{CO}_2$  seja também mais fácil. Os haletos nucleofílicos podem baixar significativamente a energia do estado de transição que leva a abertura do anel do epóxido em estudo. O passo determinante da reação de síntese de carbonato cíclico é o passo da inserção do  $\text{CO}_2$  na molécula.

O passo inicial é a coordenação do óxido de propileno com o centro catalítico da metaloporfirina de cobalto (sendo o  $\text{Co}^{2+}$ , um ácido de Lewis), representado pelo complexo porfirina-Co. Esta coordenação ao centro catalítico, polariza a ligação C–O do epóxido (tornando o carbono mais electro – deficiente relativamente ao epóxido não-coordenado), facilitando desta forma a sua abertura. Assim, o complexo formado sofre um ataque nucleofílico por parte do contra-íon do co-catalisador, o anião iodeto (base de Lewis), pelo lado menos impedido do epóxido ativado, causando a abertura do anel, intermediário **2**. O primeiro estado de transição é caracterizado pela quebra da ligação C–O com a formação simultânea da ligação C–I.

A inserção do  $\text{CO}_2$  pode ocorrer quando este se coordena com o centro catalítico da metaloporfirina e, sofre um ataque concertado por parte do oxigénio, intermediário **3**,

levando a formação do carbonato linear, o intermediário **4**. O segundo estado de transição envolve a formação da ligação C – O e da ligação Co – O que envolve a molécula de CO<sub>2</sub>. A ciclização da molécula ocorre através do ataque intramolecular e concertado, ao carbono primário, com a libertação do iodeto, que é um bom grupo de saída. Assim que ocorre a formação do carbonato cíclico coordenado, intermediário **5**, este é libertado pelo complexo catalítico que se regenera, podendo novamente ligar-se a outro epóxido.

Em todas as porfirinas, a complexação de cobalto (II) foi positiva no sentido de aumentar a velocidade de reação, bem como o seu rendimento e seletividade.

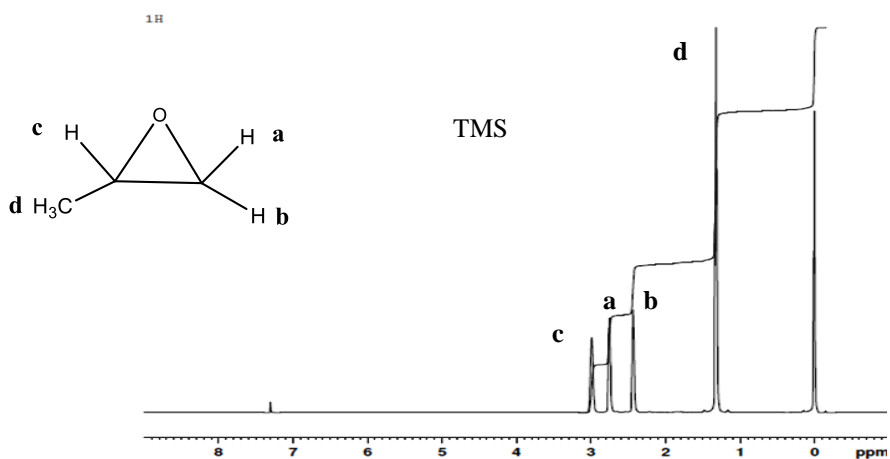


Figura 37 – Espectro de RMN <sup>1</sup>H do óxido de propileno em CDCl<sub>3</sub>.

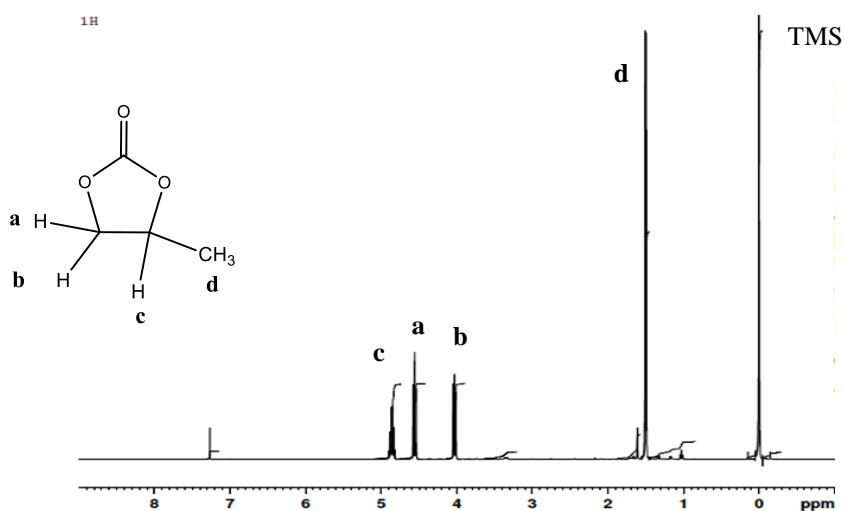


Figura 38 – Espectro de RMN <sup>1</sup>H do PC, catalisado pelo Co-TCIPP, em CDCl<sub>3</sub>.

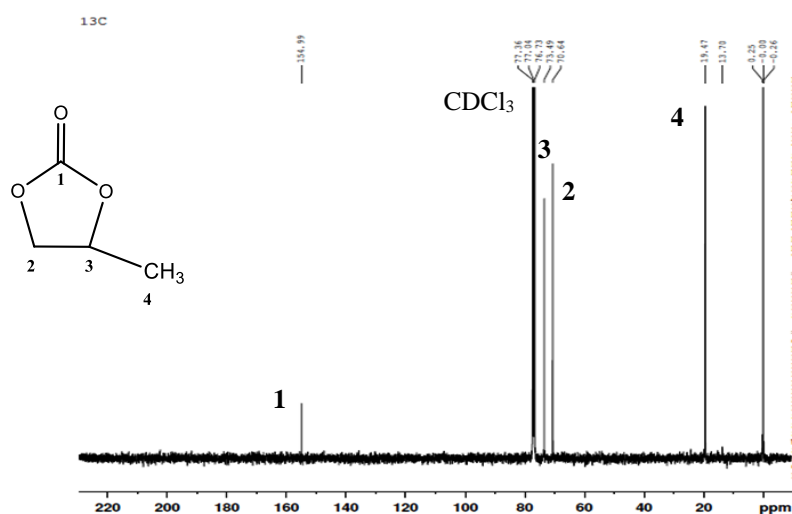


Figura 39 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do propileno carbonato, catalisado pelo Co-TCIPP, em  $\text{CDCl}_3$ .

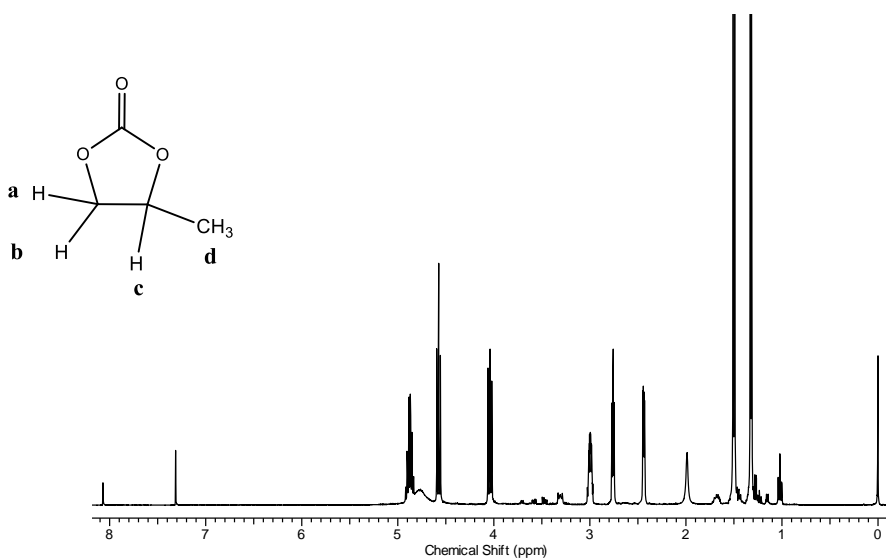
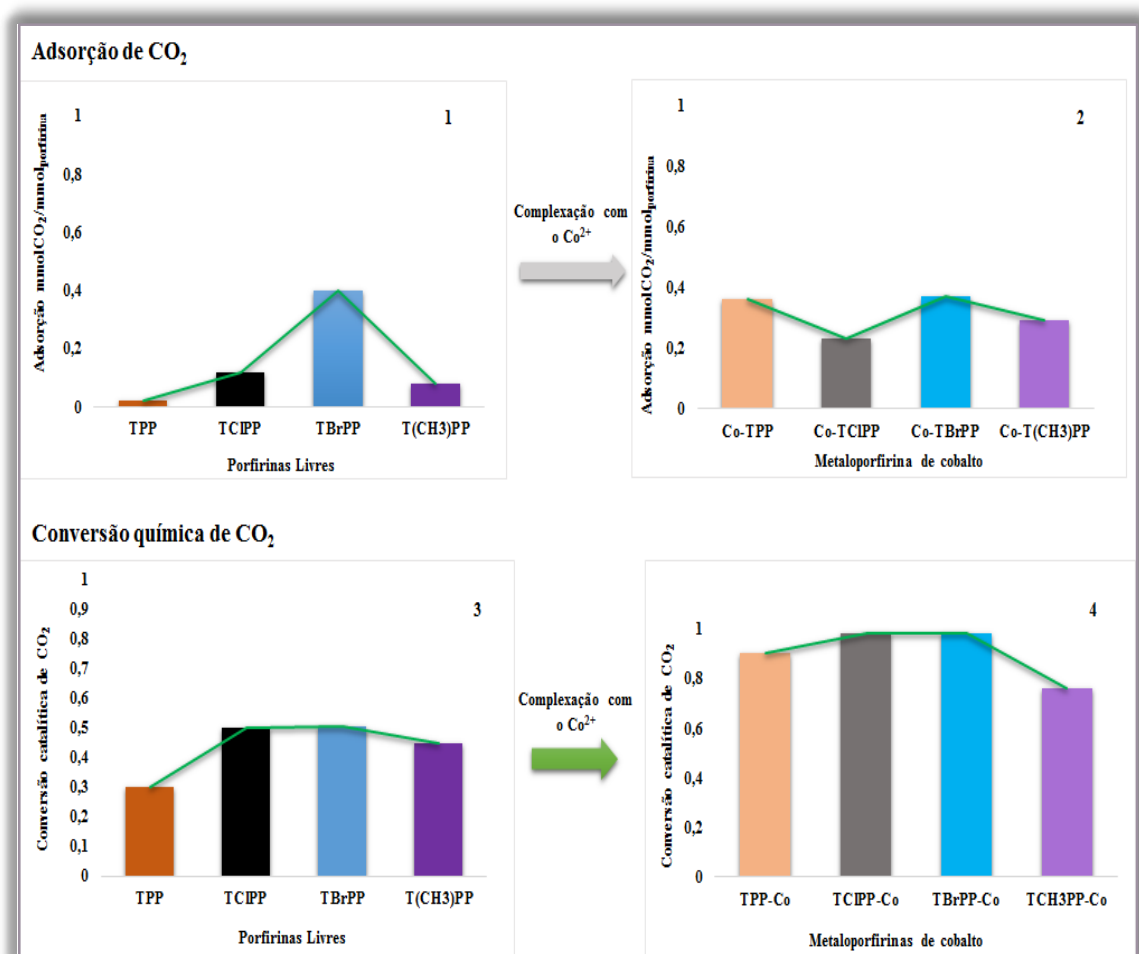


Figura 40 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do PC, catalisado pelo TCIPP, em  $\text{CDCl}_3$ .

A figura 38 apresenta o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do carbonato de propileno, catalisada pela metaloporfirina Co-TCIPP, onde se pode notar que praticamente não existe material de partida (epóxido). Na figura 40, encontramos um espectro de RMN  $^1\text{H}$  do carbonato de propileno, catalisado pela correspondente porfirina de base livre, TCIPP, onde se verifica a existência de picos atribuídos ao reagente. Assim, comparando as duas figuras, verificamos que de facto a metaloporfirina da figura 38 apresenta melhor atividade.

### 4.3.5. Comparação entre a adsorção e a conversão catalítica de porfirinas livres e de cobalto (II)

O Esquema 25 apresenta uma comparação entre o desempenho das porfirinas livres na adsorção física e na conversão química do CO<sub>2</sub> e o desempenho dos respectivos complexos de cobalto, também nos dois processos. Assim, estes gráficos resultam da compilação de todos os resultados obtidos e discutidos nas três seções anteriores.



Esquema 25 – Compilação dos resultados obtidos nos estudos de adsorção e de conversão de CO<sub>2</sub>.

De uma forma resumida, conclui-se que, na adsorção, tanto a adição de substituinte (gráfico 1), como a adição de cobalto II (gráfico 2) à TPP melhoraram a capacidade de adsorver CO<sub>2</sub>. O efeito do substituinte verificado no gráfico 1 indica-nos que a adição do bromo a TPP é a melhor opção entre os restantes substituintes. Quando

passamos para o gráfico 2, verificamos que a adição do cobalto a cada porfirina livre provoca, de forma generalizada, um aumento notável na capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> destas, sendo as mais fracas (em adsorver CO<sub>2</sub>) as mais ajudadas.

Quando passamos para a conversão catalítica, a tendência que se verificou na adsorção de CO<sub>2</sub> mantém-se. Isto é, mais uma vez se verifica que tanto a adição do substituinte (gráfico 3), como do cobalto (II) (gráfico 4) à TPP melhoraram o desempenho catalítico dessas moléculas. O gráfico 3 mostra a evolução da catálise à medida que se altera o substituinte na TPP e pode-se concluir que, apesar dos três substituintes melhorarem a actividade da TPP, o cloro e o bromo foram os que apresentaram melhores resultados. Se agora se analisar o gráfico 4, verificamos que a adição do cobalto também aumentou consideravelmente a atividade de todas as porfirinas, em especial aquelas contendo cloro e bromo, em que a atividade quase duplicou. À semelhança do verificado na adsorção, o cobalto (II) ajuda a melhorar o desempenho de todos os compostos explorados e as mais fracas (em converter CO<sub>2</sub>) são as mais ajudadas.

Portanto, olhando para o quadro geral, os gráficos 2 e 4 mostram de forma quase inequívoca que a metaloporfirina Co-TBrPP é o composto mais indicado, tanto para a adsorção de CO<sub>2</sub>, como para a conversão catalítica deste mesmo gás. E que existe uma relação, entre a capacidade de adsorção física do CO<sub>2</sub> nos materiais porfirínicos e a sua capacidade catalítica, confirmando a nossa hipótese de trabalho.



### 5. Conclusão e perspectivas futuras

Os ensaios realizados neste trabalho centraram-se na procura de novos materiais para a adsorção de CO<sub>2</sub> gasoso e, através deles, explorar a possibilidade de produção de carbonatos orgânicos com a conversão química desse mesmo gás. Assim, estudaram-se diferentes porfirinas *meso* – substituídas (com os grupos substituintes – bromo, cloro e grupo metilo – nas posições *meso*) e as respetivas metaloporfirinas de cobalto (II), cobre (II) e zinco (II), no que respeita à capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> gasoso e ao seu desempenho como catalisadores na conversão química. Estes estudos podem contribuir para os avanços dos métodos de captura de CO<sub>2</sub> gasoso e sua conversão com vista à redução da concentração do CO<sub>2</sub> atmosférico, no âmbito da Qualidade Ambiental.

De um modo geral, relativamente aos estudos de adsorção de CO<sub>2</sub> gasoso até 5 bar, podemos tirar as seguintes importantes conclusões: A primeira é que, das porfirinas *meso* – substituídas estudadas, a *meso*-tetra-4-bromofenilporfirina (TBrPP) foi a que apresentou melhor resultado no que respeita à capacidade de adsorção. A segunda é que as metaloporfirinas apresentaram uma melhor capacidade de adsorção comparativamente às porfirinas de base livre que lhes deram origem e a terceira é que das metaloporfirinas estudadas, a Cu-TCIPP e a Zn-TBrPP apresentaram melhores resultados (com valores muito próximos) no que respeita à capacidade de adsorção (Figura 40).

A interpretação dos estudos de adsorção entre as outras metaloporfirinas estudadas (de cobre (II) e de zinco (II)) revelou-se mais difícil, pois, estas metaloporfirinas foram apenas utilizadas nos estudos de adsorção de CO<sub>2</sub>. Contudo, fazendo uma comparação

entre os três complexos metálicos, concluímos que, regra geral, nenhum dos complexos de cobalto se apresentou como o pior resultado, como acontece com o Cu-TBrPP que é, dos três complexos metálicos de TBrPP, o que apresenta pior capacidade de adsorção, assim como o Zn-TCIPP e o Cu-TCH<sub>3</sub>PP, como se pode ver pela Figura 41 e Tabela 14.

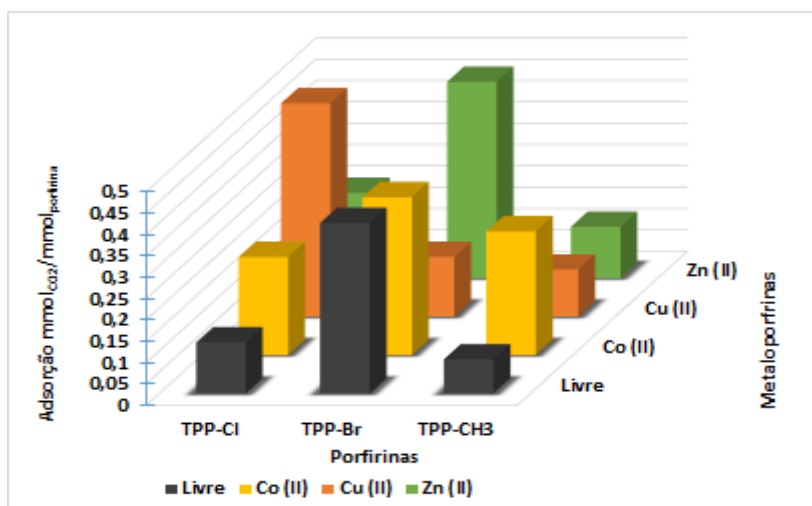


Figura 41 – Capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> das porfirinas e dos respectivos complexos de cobalto, cobre e zinco (II).

Tabela 14 – Valores da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> das porfirinas e dos respectivos complexos.

Porfirina	Livre mmol <sub>CO<sub>2</sub></sub> / mmol <sub>porfirina</sub>	Cobre mmol <sub>CO<sub>2</sub></sub> / mmol <sub>porfirina</sub>	Cobalto mmol <sub>CO<sub>2</sub></sub> / mmol <sub>porfirina</sub>	Zinco mmol <sub>CO<sub>2</sub></sub> / mmol <sub>porfirina</sub>
TBrPP	0,40	0,14	0,37	0,46
TCIPP-	0,12	0,52	0,23	0,20
T(CH <sub>3</sub> )PP	0,08	0,11	0,29	0,12

Relativamente aos estudos de conversão catalítica de CO<sub>2</sub>, verificamos uma tendência semelhante à observada na adsorção. Concluímos que as metaloporfirinas de cobalto (II), comparativamente às porfirinas livres que lhes deram origem, apresentaram

melhor atividade catalítica. As metaloporfirinas Co-TBrPP e a Co-TCIPP são as que apresentam melhor percentagem de conversão e selectividade para o carbonato cíclico pretendido. Conhecendo as diversas aplicações dos carbonatos cíclicos, a sua produção partindo de CO<sub>2</sub> (fonte de “Carbono Verde”) apresentaria um enorme passo para a Indústria Química, uma vez que a produção atual é a partir do fosgênio (fonte de carbono proveniente dos combustíveis fósseis).

Quando comparados os resultados obtidos na conversão com aqueles obtidos na adsorção (para as mesmas porfirinas e metaloporfirinas exploradas no estudo de conversão), verificamos que a complexação das porfirinas com o cobalto II, ajudou todas as metaloporfirinas resultantes a melhorar os resultados no que respeita a conversão e seletividade (Figura 42).

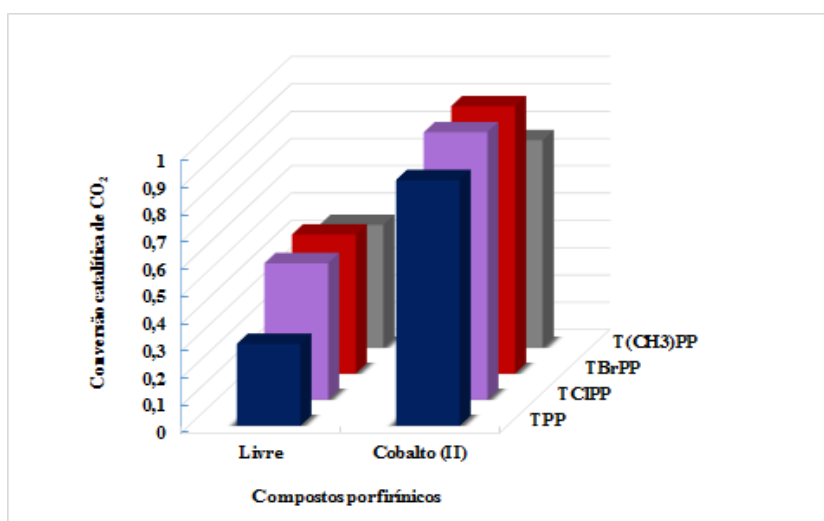


Figura 42 – Valores de conversão catalítica de CO<sub>2</sub> das porfirinas e dos respectivos complexos de cobalto (II).

Os estudos feitos nesta tese mostram que devem ser englobados mais grupos funcionais e mais metais em busca do melhor adsorvente, e que os compostos estudados devem ser mais explorados no futuro. Adicionalmente, deve-se recorrer a outras técnicas de análise, no sentido de se poder investigar mais aprofundadamente os tipos de interações que ocorrem entre as porfirinas e o CO<sub>2</sub> e, assim, poder extrair conclusões acerca das relações entre a estrutura e a atividade destes compostos.



## 6. Referências

- <sup>1</sup> S. Arrhenius, “*On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground,*” *Philosophical Magazine and Journal of Science*, 236-275, 1896.
- <sup>2</sup> R. Henson, *Alterações Climáticas*, Parte 1 – Aspectos fundamentais, pp. 3-42, Dorling Kindersley – Civilização, Editores, L.<sup>da</sup>, Porto, 2009, ISBN 978-989-550-725-2.
- <sup>3</sup> Fourth Assessment Report of the IPCC, *Climate Change – Impacts, Adaptation and Vulnerability*, pp. 7-33, 2007.
- <sup>4</sup> M. Arozamena et al, *Atlas visual da Ciência – Clima*, cap. C5 – Mudanças climáticas, pp. 76-91, Editorial Sol 90, 2006.
- <sup>5</sup> R. Henson, *Alterações Climáticas*, Parte 2 – Sintomas, pp. 45-158, Dorling Kindersley – Civilização, Editores, L.<sup>da</sup>, Porto, 2009, ISBN 978-989-550-725-2.
- <sup>6</sup> C. Nobre, J. Reid, A. Veiga, *Fundamentos científicos das mudanças climáticas*, pp. 8-30, 1<sup>a</sup> Edição, SP: Rede Clima/INPE, 2012. ISBN: 978-85-17-00064-5.
- <sup>7</sup> E. S. Júnior, *A rápida retração do gelo marinho no Ártico e as tensões socio-ambientais associadas*, *Revista Geonorte*, v.7, n.1, p.349-360, 2013.
- <sup>8</sup> D. Marcelino, M. J. Barata, M. Borges, R. Pereira, *O Ártico enquanto zona de Tensão e Conflito, entre os ditames da geopolítica clássica, e a ética da ecológica*. Programa de Doutoramento em Política Internacional e Resolução de Conflitos. Instituto Superior Miguel Torga, 2007. Disponível em <http://repositorio.ismt.pt/handle/123456789/246>. Acesso em Julho 2015.
- <sup>9</sup> F. D. Santos, K. Forbes, R. Moita (editores), *Mudança Climática em Portugal. cenários, Impactos e medidas de adaptação – SIAM,*” sumário executivo e conclusões, pp. 7-9, Gradiva, 2001. Disponível em <http://siam.fc.ul.pt/>. Acesso em Julho 2015.
- <sup>10</sup> Relatório de CAN - *Climate Action Network Europe*, pp. 28-29, 2013.
- <sup>11</sup> A. R. Santos, *Modelo de Prospectiva para Emissões de Gases com Efeito de Estufa em Portugal*. Volume I: Projecto MISP – *Climate Change: Mitigation Strategies In Portugal*, Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

- <sup>12</sup> A. Carvalho, *Climate Change, Forest Fires and Air Quality in Portugal in the 21st Century*, Climate Change and Variability, cap. 14, pp. 243-268, Ed. Suzanne Simard, 2010.
- <sup>13</sup> R. Henson, *Alterações Climáticas*, Parte 4 – Debates e Soluções, pp. 286-312, Dorling Kindersley – Civilização, Editores, L.<sup>da</sup>, Porto, 2009, ISBN 978-989-550-725-2.
- <sup>14</sup> *Roteiro Nacional De Baixo Carbono 2050. Opções de transição para uma economia de baixo carbono competitiva em 2050*, Agência portuguesa do ambiente, Comité Executivo da Comissão para as Alterações Climáticas, pp. 21-25, 2012.
- <sup>15</sup> J. Olivier et al., *Trends in global CO<sub>2</sub> emissions*, PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, pp. 8-15, *Report de 2013*. Disponível em [www.pbl.nl/en](http://www.pbl.nl/en) or [edgar.jrc.ec.europa.eu](http://edgar.jrc.ec.europa.eu). Acesso em Agosto 2015.
- <sup>16</sup> NOAA: *Concentração atmosférica global de CO<sub>2</sub> ultrapassa pela primeira vez marco de 400 ppm*, em Março 2015, informou a Agência Nacional Oceânica e Atmosférica (NOAA) no site [theguardian.com/uk/environment](http://theguardian.com/uk/environment). Acesso em Agosto 2015.
- <sup>17</sup> D. W. Keith, “*Why Capture CO<sub>2</sub> from the Atmosphere?*,” *Science*, vol. 325, pp. 1654-1655, 25, 2009.
- <sup>18</sup> N. P. Wickramaratne, M. Jaroniec. *Activated carbon spheres for CO<sub>2</sub> adsorption*, ACS Appl. Mater. Interfaces 5 1849-1855, 74, 2013.
- <sup>19</sup> A. Boonpoke, S. Chiarakorn, N. Laosiripojana, S. Towprayoon, A. Chidthaisong. *Synthesis of Activated Carbon and MCM-41 from Bagasse and Rice Husk and their Carbon Dioxide Adsorption Capacity*, Journal of Sustainable Energy & Environment 2 77-81, 2011.
- <sup>20</sup> S. Choi, J. H. Drese, C. W. Jones, “*Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources*” ChemSusChem, 2, 796 – 854, 2009.
- <sup>21</sup> D. Liu, Y. Wu, Q. Xia, Z. Li, H. Xia. *Experimental and molecular simulation studies of CO<sub>2</sub> adsorption on zeolitic imidazolate frameworks: ZIF-8 and amine-modified ZIF-8*. Adsorption 19 25-37, 2013.
- <sup>22</sup> J-H. Wee, “*A review on carbon dioxide capture and storage technology using coal fly ash*”, Appl.Energ., 106, 143-151, 2013.
- <sup>23</sup> S. J. T. Pollard, F. E. Thompson, G. L. McConnachie, *Microporous carbons from Moringa oleifera husks for water purification in less developed countries*, Water Research, 29, p.337-347, 1995.
- <sup>24</sup> A. M. Warhurst, G. D. Fowler, G. L. McConnachie, S. J. T. Pollard, *Pore structure and adsorption characteristics of steam pyrolysis carbons from Moringa oleifera*, Carbon, 35, n.8, p.1039-1045, 1997.
- <sup>25</sup> A. M. Fraccaroli, H. Furukawa, et al., *Metal–Organic Frameworks with Precisely Designed Interior for Carbon Dioxide Capture in the Presence of Water*, J. Am. Chem. Soc. 2014.
- <sup>26</sup> N. Planas, A. L. Dzubak, R. Poloni, L. Lin, A. McManus, T. McDonald, J. Neaton, J. Long, B. Smit, L. Gagliardi., *The Mechanism of Carbon Dioxide Adsorption in an Alkylamine-Functionalized Metal–Organic Framework*, J. Am. Chem. Soc 135, 7402-7405, 2013.
- <sup>27</sup> K. Bennaceur, N. Gupta, M. Monea, T. S. Ramakrishan, T. Randen, S. Sakurai, S. Whittaker. “*CO<sub>2</sub> Capture and Storage – A Solution Within*”, Oilfield Review, 44-61, 2004.
- <sup>28</sup> D. E. Schrag, “*Storage of Carbon Dioxide in Offshore Sediments*,” Science, 325, 1658-1659, Setembro 2009.

- <sup>29</sup> B. Metz, O. Davidson, H. d. Coninck, M. Loos e L. Meyer, “*IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*,” pp. 3-15, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- <sup>30</sup> F. M. e O. Jr., “*Onshore Geologic Storage of CO<sub>2</sub>*,” *Science*, 325, 1656-1658, Setembro 2009.
- <sup>31</sup> S. Chu, “*Carbon Capture and Sequestration*,” *Science*, 325, 1599, Setembro 2009.
- <sup>32</sup> M. Aresta e A. Dibenedetto, “*Utilization of CO<sub>2</sub> as a chemical feedstock: opportunities and challenges*,” *Dalton Transactions*, 2975-2992, 2007.
- <sup>33</sup> T. Sakakura e K. Kohno, “*The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide*,” *Chemical Communications*, 1312-1330, 2009.
- <sup>34</sup> T. Sakakura, J.-C. Choi e H. Yasuda, “*Transformation of Carbon Dioxide*,” *Chem. Rev.*, 107, 2365-2387, 2007.
- <sup>35</sup> C. Maeda, Y. Miyazaki e T. Ema, “*Recent progress in catalytic conversions of carbon dioxide*,” *Catal. Sci. Technol.*, 4, 1482-1497, 2014.
- <sup>36</sup> “*Carbon dioxide utilization – electrochemical conversion of CO<sub>2</sub>*”, Research and Innovation, position paper 07, 2011.
- <sup>37</sup> S. Angus, B. Armstrong e K. M. de Reuck, *International Thermodynamic Tables of the Fluid State - 3: Carbon Dioxide*, Oxford: Pergamon, 1976.
- <sup>38</sup> L. Glasser, “*Equations of State and Phase Diagrams*,” *Journal of Chemical Education*, 79, 874-876, 2002.
- <sup>39</sup> D. J. Darensbourg, W.-C. Chung, K. Wang e H.-C. Zhou, “*Sequestering CO<sub>2</sub> for Short-Term Storage in MOFs: Copolymer Synthesis with Oxiranes*,” *ACS Catalysis*, 4, 1511-1515, 2014.
- <sup>40</sup> K. M. Yu, I. Curcic, J. Gabriel e S. C. Tsang “*Recent Advances in CO<sub>2</sub> Capture and Utilization*,” *ChemSusChem*, 1, 893-899, 2008.
- <sup>41</sup> W. Wang, S. Wang, X. Ma e J. Gong, “*Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide*,” *Chemical Society Reviews*, 40, 3703-3727, 2011.
- <sup>42</sup> M. Aresta, A. Dibenedetto e C. Pastore, *An integrated approach to the synthesis of organic carbonates: discovery of new catalysts*, *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 49 (1), 356, 2004.
- <sup>43</sup> N. MacDowell, N. Florin et al. *An overview of CO<sub>2</sub> capture technologies*. *Energy & Environmental Science*, *Phys. Chem.*, 12, 1-28, 2010.
- <sup>44</sup> D. Adams, P. Dyson, J. Tavener, *Chemistry In Alternative Reaction Media*. Wiley, 2004. ISBN 0471498483.
- <sup>45</sup> W. Nelson, *Green solvents for chemistry. Perspectives and practice*. 2003. ISBN 0195157362.
- <sup>46</sup> C. Capello, U. Fischer e K. Hungerbuhler, *What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents*, 2007.
- <sup>47</sup> J. Clements, *Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates*, *Review Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 663-674, 2003.
- <sup>48</sup> A. Shaikh, S. Sivaram “*Organic Carbonates*” *Chemical Reviews* 96 (3): 951–976, 1996.
- <sup>49</sup> M. North, R. Pasquale e C. Young, *Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub>*, *Green Chem.*, 12, 1514-1539, 2010.
- <sup>50</sup> J. B. Silva, J. A. J. Rodrigues, M. do C. A. Nono, *Caracterização de Materiais Catalíticos. Tese doutoramento*, 2008.

- <sup>51</sup> G. Nascimento Costa, *Síntese de Catalisadores Quirais Derivados do Binol: Avaliação em Hidroformilação de Produtos Naturais e Hidrovinilação do Estireno*, Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, 2012.
- <sup>52</sup> A. F. Peixoto, *Desenvolvimento de novos catalisadores de metais de transição. Catálise de reações de carbonilação conducentes à obtenção de produtos de valor acrescentado*, Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2005.
- <sup>53</sup> F. R. F. Dias, V. F. Ferreira; A. C. Cunha, *Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica*, Rev. Virtual Quim., 4 (6), 840-871, 2012.
- <sup>54</sup> S. Ghazali-Esfahani et al., *Cycloaddition of CO<sub>2</sub> to epoxides catalyzed by imidazolium-based polymeric ionic liquids*, Green Chem., 15, 1584, 2013.
- <sup>55</sup> S. Zhang, et al., *Fixation and conversion of CO<sub>2</sub> using ionic liquids*, Catal. Today 115, 61–69, 2006.
- <sup>56</sup> J. Peng, Y. Deng, *Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids*. New J. Chem, 25: 639-641, 2001.
- <sup>57</sup> F. Li, L. Xiao, C. Xia, *Chemical fixation of CO<sub>2</sub> with highly efficient ZnCl<sub>2</sub>/[(bmim)Br] catalyst system*, Tetrahedron Lett., 45, 8307–8310, 2004.
- <sup>58</sup> E.H. Lee, J.Y. Ahn, M.M Dharman, S.W Park, D.W. Park, “*Synthesis of cyclic carbonate from vinyl cyclohexene oxide and CO<sub>2</sub> using ionic liquids as catalysts*”, Catal. Today, 131, 130-134, 2008.
- <sup>59</sup> V. Caló, A. Nacci, A. Monopoli, A. Fanizzi, *Cyclic carbonate formation from carbon dioxide and oxiranes in tetrabutylammonium halides as solvents and catalysts*, Org. Lett., 4, 2561–2563, 2002.
- <sup>60</sup> H.-Y. Ju et al. *Catalytic performance of quaternary ammonium salts in the reaction of butyl glycidyl ether and carbon dioxide*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 14, 157–160, 2008.
- <sup>61</sup> A. Baba, T. Nozaki, H. Matsuda, *Carbonate formation from oxiranes and carbon dioxide catalyzed by organotin halide-tetraalkylphosphoniumhalide complexes*, Bull Chem Soc Jpn, 60, 1552—1554, 1987.
- <sup>62</sup> J. Q. Wang, D. L. Kong, J. Y. Chen, F. Cai, L. N. He, *Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide over silica-supported quaternary ammonium salts under supercritical conditions*, J Mol Catal A, 249, 143–148, 2006.
- <sup>63</sup> D. Bai, Z. Zhang, G. Wang, F. Ma, *Cycloaddition of epoxide and CO<sub>2</sub> to cyclic carbonate catalyzed by VO(IV) porphyrin*, Appl. Organometal. Chem., 29, 240–243, 2015.
- <sup>64</sup> T. Aida e S. Inoue, *Activation of carbon dioxide with aluminum porphyrin and reaction with epoxide. Studies on (tetraphenylporphinato) aluminum alkoxide having a long oxyalkylene chain as the alkoxide group*, J. Am. Chem. Soc. 105, 1304–1309, 1983.
- <sup>65</sup> R. L. Paddock, Y. Hiyama, J. M. McKay, S. T. Nguyen, *Co(III) porphyrin/DMAP: an efficient catalyst system for the synthesis of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and epoxides*, Tetrahedron Lett., 45, 2023–2026, 2004.
- <sup>66</sup> L. Jin, H. Jing, T. Chang, L. Wang, Z. Liu, *Ruthenium salen/ phenyltrimethylammonium tribromide catalyzed coupling reaction of carbon dioxide and epoxides*. Catal Commun, 2007, 8: 1630– 1634 J. Mol. Catal. A: Chem., 261, 262–266, 2007.
- <sup>67</sup> D. Bai, Q. Wang, Y. Song, B. Li, H. Jing, *Synthesis of cyclic carbonate from epoxide and CO<sub>2</sub> catalyzed by magnetic nanoparticle-supported porphyrin*, Catal. Commun, 12, 684–688, 2011.



- <sup>68</sup> F. Ahmadi, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, *Highly efficient chemical fixation of carbon dioxide catalyzed by high-valent tetraphenylporphyrinatotin(IV) triflate*, Inorg. Chem. Commun., 14, 1489–1493, 2011.
- <sup>69</sup> T. Ema, Y. Miyazaki, J. Shimonishi et al., *Bifunctional Porphyrin Catalysts for the Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO<sub>2</sub>: Structural Optimization and Mechanistic Study*, J. Am. Chem. Soc., 136 (43), pp 15270–15279, 2014.
- <sup>70</sup> T. Ema, Y. Miyazaki et al., *Robust porphyrin catalysts immobilized on biogenous iron oxide for the repetitive conversions of epoxides and CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates*, Green Chem., 2013.
- <sup>71</sup> A. Chen, Y. Zhang, J. Chen, et al. *Metalloporphyrin-based organic polymers for carbon dioxide fixation to cyclic carbonate*, J. Mater. Chem. A, 3, 9807-9816, 2015.
- <sup>72</sup> A. Modak, M. Nandi, J. Mondal and A. Bhaumik, “*Porphyrin based porous organic polymers: novel synthetic strategy and exceptionally high CO<sub>2</sub> adsorption capacity*” Chem. Commun, 48, 248–250, 2012.
- <sup>73</sup> C. Chatterjee and M. H. Chisholm, *The Influence of the Metal (Al, Cr, and Co) and the Substituents of the Porphyrin in Controlling the Reactions Involved in the Copolymerization of Propylene Oxide and Carbon Dioxide by Porphyrin Metal(III) Complexes. 1. Aluminum Chemistry*” Inorg. Chem., 50, 4481–4492, 2011.
- <sup>74</sup> C. Chatterjee and M. H. Chisholm, *Influence of the Metal (Al, Cr, and Co) and the Substituents of the Porphyrin in Controlling the Reactions Involved in the Copolymerization of Propylene Oxide and Carbon Dioxide by Porphyrin Metal(III) Complexes. 2. Chromium Chemistry*” Inorg. Chem., 51, 12041–12052, 2012.
- <sup>75</sup> L. R. Milgrom, *The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*, caps. 1 e 2, Oxford University Press, 1997.
- <sup>76</sup> K. Smith, *Porphyrins and Metalloporphyrins*”, Elsevier Scientific Publishing Company, 1975.
- <sup>77</sup> D. Dolphin, *The Porphyrins: Structure and Synthesis Part B*, vol.2, Academic Press Inc, 1979.
- <sup>78</sup> D. Dolphin, *The Porphyrins: Structure and Synthesis PartA*, vol.1, Academic Press Inc, 1978.
- <sup>79</sup> M. Gouterman, *Spectra of Porphyrins*, J Mol Spectrosc, 6, 138–163, 1961.
- <sup>80</sup> J. Uddin, *Macro to Nano Spectroscopy*, cap. 6, 87-103, InTech, 2012.
- <sup>81</sup> F. A. Carey. *Organic Chemistry*, 6 Ed.. McGraw-Hill Companies, 2006.
- <sup>82</sup> H. D. Burrows, M. M. Pereira. *Química: Síntese e estrutura – Uma abordagem prática*, Escolar Editora, 2006.
- <sup>83</sup> R. Sheldon, *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, Marcel Dekker Inc., 1994.
- <sup>84</sup> J. C. Grancho, M. M. Pereira, M. G. Miguel, A. M. A. R. Gonsalves, H. D. Burrows, *Synthesis, spectra and photophysics of some free base tetrafluoroalkyl and tetrafluoroaryl porphyrins with potential applications in imaging*, Photochem. Photobiol., 75, 249, 2002.
- <sup>85</sup> S. K. Pandey, A. L. Gryshuk, A. Graham, et al. *Fluorinated photosensitizers: synthesis, photophysical, electrochemical, intracellular localization, in vitro photosensitizing efficacy and determination of tumor-uptake by <sup>19</sup>F in vivo NMR spectroscopy*, Tetrahedron, 59, 10059, 2003.
- <sup>86</sup> D. G. Johnson, M. P. Niemczyk, D. W. Minsek, G. P. Wiederrecht, et al., *Photochemical electron transfer in chlorophyll-porphyrin-quinone triads: the role of the porphyrin-bridging molecule*, J. Am. Chem. Soc., 115, 5692, 1993.

- <sup>87</sup>D. Mansuy, P. Battioni, *Cytochrome, Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, Sheldon R.A. Marcel Dekker Inc, 1994.
- <sup>88</sup>S. L. H. Rebelo, M. M. Pereira, M. M. Q. Simões, et al. *Mechanistic studies on metalloporphyrin epoxidation reactions with hydrogen peroxide: evidence for two active oxidative species*, J. Catalysis, 234, 76, 2005.
- <sup>89</sup>P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.*, *A New Porphyrin Synthesis. The Synthesis of Porphin*, 1, 58, 625-627, 1936.
- <sup>90</sup>S. Aronoff, M. Calvin, *The porphyrin-like products of the reaction of pyrrole with benzaldehyde*, 1, J. Org. Chem., 08 (3), pp.205-223, 1943.
- <sup>91</sup>J. Lindsey, et al. *Rothmund and Adler-Longo Reactions Revisited: Synthesis of Tetraphenylporphyrins under Equilibrium Conditions*, J Org Chem 52, 827–836, 1987.
- <sup>92</sup>K. Kadish, et al., *The Porphyrin Handbook: Synthesis and Organic Chemistry*, Academic Press, 2000.
- <sup>93</sup>S. Shanmugathasan, et al., *Advances in Modern Synthetic Porphyrin Chemistry*, Tetrahedron 56, 1025–1046, 2000.
- <sup>94</sup>A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *Mechanistic Investigations of Porphyrin Syntheses. I. Preliminary Studies on mes-Tetraphenylporphin*, J. Org. Chem., 86, 3145, 1964.
- <sup>95</sup>A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Godmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *A Simplified Synthesis for meso-Tetraphenylporphine*, J. Org. Chem., 32,476, 1967.
- <sup>96</sup>A. D. Adler, L. Sklar, F. R. Longo, J. D. Finarelli, M. G. Finarelli, *A mechanistic study of the synthesis of meso-tetraphenylporphin*, J. Heterocycl. Chem., 5, 669, 1968.
- <sup>97</sup>D. Dolphin, K. Rousseau, *A purification of meso-tetraphenylporphyrin*, Tetrahedron, 48, 4251, 1974.
- <sup>98</sup>G. H. Barnett, M. F. Hudson, K. M. Smith, *Concerning meso-Tetraphenylporphyrin Purification*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1401, 1975.
- <sup>99</sup>J. T. Groves, T. E. Nemo, *Aliphatic hydroxylation catalyzed by iron porphyrin complexes*, J. Am. Chem. Soc., 105, 6243, 1983.
- <sup>100</sup>M. M. Pereira, *Estudos de ativação de peróxido de hidrogénio como oxidante – catálise por metaloporfirinas e preparação de ácidos peroxocarboxílicos*, Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra, Coimbra, 1991.
- <sup>101</sup>A. M. A. R. Gonsalves, J. M. T. B. Varejão, M. M. Pereira, *Some new aspects related to the synthesis of meso-substituted porphyrins*, J. Heterocycl. Chem., 28, 635, 1991.
- <sup>102</sup>E. G. Azenha, Serra, A. C. Pineiro, M.; Pereira, M. M.; de Melo, J. S.; Arnaut, L. G.; Formosinho, S. J.; Gonsalves, *Heavy-atom effects on metalloporphyrins and polyhalogenated porphyrins*, A. Chem. Phys., 280, 177-190, 2002.
- <sup>103</sup>R. A. W. Johnstone,.; Nunes, M.; Pereira, M. M.; Gonsalves, A. Serra, A. C. *Improved Syntheses of 5,10,15,20-Tetrakisaryl- and Tetrakisalkylporphyrins*, Heterocycles, 43, 1423-1437, 1996.
- <sup>104</sup>J. Lindsey, et al, *Synthesis of Tetraphenylporphyrins under Very Mild Conditions*, Tetrahedron Lett 27, 4969–4970, 1986.

- <sup>105</sup> R. W. Wagner,; Lawrence, D. S.; Lindsey, J. S. *An improved synthesis of tetramesitylporphyrin*, *Tetrahedron Lett.*,28, 3069-3070, 1987.
- <sup>106</sup> A. D. Adler, L. Sklar, F. R. Longo, J. D. Finarelli, M. G. Finarelli,, *A mechanistic study of the synthesis of meso-tetraphenylporphin*, *J. Het. Chem.* 5, 669-678, 1968.
- <sup>107</sup> Xiaoming *et al.*, *super absorbent conjugated microporous polymers: a synergistic structural effect on exceptional uptake of amines*, The Royal Society of Chemistry 2013.
- <sup>108</sup> Bettelheim *et al.*, *Electrochemical Polymerization of Amino-, Pyrrole, and Hydroxy-Substituted Tetraphenylporphyrins*, *Inorganic chemistry*, vol.26, nº7, 1987.
- <sup>109</sup> A. S, Joana *et al.*, *Reversible sequestering of CO<sub>2</sub> on a multiporous crystalline framework of 2-quinolyl-porphyrin*, *Tetrahedron Letters*, 54, 2449–2451, 2013.
- <sup>110</sup> Programa ChemBio 3D Ultra usado para a obtenção do volume estimado das moléculas pelo modelo de mecânica molecular MM2.
- <sup>111</sup> T. Hokelek, D. Ulku, N. Gunduz, M. Hayvali, Z. Kilic, 5,10,15,20 – Tetrakis (p-chlorophenyl) porphyrin, *Acta Crystallogr.,Sect. C: Cryst. Struct. Commun*, 49, 1667, 1993.
- <sup>112</sup> R.J.Butcher, G.B.Jameson, C.B.Storm, *Crystal structure of meso-tetratolylporphyrin: implications for the solid-state nitrogen-15 CPMA S NMR*, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (10), pp 2978–2980, 1985.
- <sup>113</sup> M. Nobre Ribeiro, *Síntese de Porfirinas e Metaloporfirinas de cobalto II para captura de CO<sub>2</sub> gasoso*, Tese de Mestrado, Coimbra, pp. 65-70, 2014.
- <sup>114</sup> (a) Darensbourg, D. J.; Holtcamp, M. W. *Coord. Chem. ReV.* 1996, 153, 155-174. (b) Super, M. S.; Beckman, E. J. *Trends Polym. Sci.* 1997, 5, 236-240. (c) Kuran, W. *Prog. Polym. Sci.* 1998, 23, 919-992. (d) Nozaki, K. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 42, 215-221, 2003.
- <sup>115</sup> Parker, R. E.; Isaacs, N. S. *Mechanisms Of Epoxide Reactions*, *Chem. Rev.* 59, 737-799, 1959.
- <sup>116</sup> March, J. *AdVanced Organic Chemistry*, 4th ed.; 1992.
- <sup>117</sup> Darensbourg, D. J.; Holtcamp, M. W. *Catalysts for the reactions of epoxides and carbon dioxide*, *Coord. Chem. Rev.* 153,155-174, 1996.
- <sup>118</sup> Yamaguchi, K.; Ebitani, K.; Yoshida, T.; Yoshida, T.; Yoshida, H.; *Mg-Al Mixed Oxides as Highly Active Acid-Base Catalysts for Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epoxides*, *Am. Chem. Soc.* 121, 4526-4527, 1999.
- <sup>119</sup> Yano, T.; Matsui, H.; Koike, T.; Ishiguro, H.; Fujihara, H.; Yoshihara. M.; *Magnesium oxide-catalysed reaction of carbon dioxide with an epoxide with retention of stereochemistry*, *Chem. Commun.*, 1129-1130, 1997.
- <sup>120</sup> Mrinmay, M.; Debashis, C.; and Venkatachalam, *Zr(IV) complexes containing salan-type ligands: Synthesis, structural characterization and role as catalysts towards the polymerization of ε-caprolactone, rac-lactide, ethylene, homopolymerization and copolymerization of epoxides with CO<sub>2</sub>*, *R. RSC Advances* 2015.
- <sup>121</sup> C-G, Fernando, et al., *A DFT Study on the Mechanism of the Cycloaddition Reaction*, *Chem. Eur. J.* 19, 6289 – 6298, 2013.
- <sup>122</sup> N. Michael e P. Riccardo, *Mechanism of Cyclic Carbonate Synthesis from Epoxides and CO<sub>2</sub>*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 2946 –2948, 2009.
- <sup>123</sup> W. Ting-Ting, X. Yong e D. Wei-Qiao, *Reaction Mechanism of Epoxide Cycloaddition to CO<sub>2</sub>*, *J. Phys. Chem. A.* 118, 9239–9243, 2014.