Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

"Preparação e aplicações de catalisadores heterogêneos suportados em compósitos nanoestruturados de carbono"

Wesley Romário da Silva

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2017

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

"Preparação e aplicações de catalisadores heterogêneos suportados em compósitos nanoestruturados de carbono"

Wesley Romário da Silva

Orientador: Paulo Marcos Donate

RIBEIRÃO PRETO - SP

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Wesley Romário

Preparação e aplicações de catalisadores heterogêneos suportados em compósitos nanoestruturados de carbono. Ribeirão Preto, 2017.

101 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química Orgânica.

Orientador: Donate, Paulo Marcos.

1. Química Orgânica. 2. Catálise. 3. Química Verde.

“Hoje ainda almejamos saber por que estamos aqui e de onde viemos. O desejo profundo da humanidade pelo conhecimento é justificativa suficiente para nossa busca contínua.”

Uma breve história do tempo - Stephen Hawking

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha família, que em tudo me apoiou e compreendeu minha ausência durante estes dois anos. Sem o suporte dado por todos vocês seria impossível a realização deste trabalho, muito obrigado.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Marcos Donate, por todas as oportunidades concedidas desde quando entrei no laboratório. Obrigado pelos ensinamentos, pelas discussões e pela amizade em todos esses anos.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. José Maurício Rosolen, pela colaboração e por todas as ideias que contribuíram para o trabalho.

Ao Prof. Dr. Gil Valdo José da Silva por todos os ensinamentos desde a graduação.

Ao Prof. Dr. Antonio Eduardo Miller Crotti, pela ajuda na identificação das moléculas através da espectrometria de massas, pela oportunidade de aprendizado durante a monitoria voluntária e principalmente pela amizade criada durante este tempo.

À Prof. Dr. Márcia Andreia Mesquita Silva da Veiga e seus alunos Flávio e Melina, pela ajuda na realização das análises por espectroscopia de absorção atômica.

À Prof.Dr. Ana Paula Ramos e ao técnico Lourivaldo, pelo auxílio nas medidas do tamanho de nanopartículas.

À Dr. Elaine Yoshiko Matsubara, pelo fornecimento dos suportes para imobilização das nanopartículas, por todo o auxílio, tanto com as análises dos catalisadores quanto com as discussões teóricas. Sua ajuda foi fundamental.

Ao técnico Rodrigo, pelas análises através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, obrigado pela disposição e educação.

Ao técnico Vinícius Palareti, pelas análises de RMN, obrigado por toda a ajuda e pela amizade todos estes anos.

Aos amigos do LSO: Mayla, Stefani, Vitor, Pedro Ribeiro, Pedro Oliva, Tati, Carlis, Preta, Douglas, Shirley, Pacu, Viviane, Alexandre, Mike, Bruno, Manon, Norba. Em especial aos mestres Heberto e Daniel, pelas discussões teóricas, pelas ajudas nos experimentos e principalmente pela amizade, porque bons amigos a gente leva para toda vida. Em especial também aos agregados do laboratório: André Riul, Renato Trevoso, Daniel Paraíba, Miquéias e Mohamed.

A minha namorada, Kimie, pelos momentos dentro e fora do laboratório. Seu apoio e compreensão são muito especiais.

Ao elenco do Passafome FC pela alegria e descontração de cada partida e pela amizade dentro e fora das quadras.

Aos amigos da turma 47 pela amizade que persiste até hoje: Magrelo, Thalita, Bárbara, Arieli, Lester, Rafa e Bruno.

Aos funcionários do Departamento de Química: Lâmia, Bel, Josi, André, Vinicius Banhos, Losane, Olímpia, Djalma, Luísa, Ivana, Crevelin, Dias; e também aos funcionários da Seção de Pós-Graduação da FFCLRP por toda atenção e ajuda.

A todos os docentes: da EMEF Ermelinda, da EMEF Wagner Hage, da ETEC Elias Nechar, da Universidade de Coimbra e do Departamento de Química da FFCLRP-USP, pela contribuição prestada em minha formação.

À Capes pela bolsa concedida.

À Fapesp e à Embrapa-Agroenergia pelo fomento à pesquisa, em especial ao Dr. Sílvio Vaz Júnior pela colaboração desde os tempos da graduação.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, na execução deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Índice

Resumo **1**

Summary **3**

Algumas abreviações **5**

1. Introdução **6**

1.1. Química verde 6

1.2. Catálise 10

1.3. Uso de nanotubos de carbono como suporte catalítico 15

2. Objetivos **21**

3. Resultados Obtidos **22**

3.1. Catalisadores preparados 22

3.2. Reações de hidrogenação do HMF 26

3.2.1. Teste de solventes 26

3.2.2. Hidrogenação do HMF em etanol 28

3.2.3. Hidrogenação do HMF em água 30

3.2.4. Estudo da influência da temperatura 33

3.2.5. Estudo da influência da pressão de H_2 35

3.2.6. Estudo da influência do tempo reacional 37

3.3. Estudo da reciclagem de catalisador utilizado na reação de hidrogenação do HMF .. 40

3.4. Síntese e hidrogenação de derivados do HMF 43

3.4.1. Síntese de derivados do HMF 43

3.4.2. Hidrogenação do composto **1a** [5-(acetiloximetil)furfural] 44

3.4.3. Hidrogenação do composto **2a** [5-(metoximetil)furfural] 47

3.5. Hidrogenação do furfural 49

4. Conclusões **51**

5. Atividades futuras **54**

6. Seção experimental **55**

6.1. Redução em microemulsão do $PdCl_2$ com $NaBH_4$ e imobilização das nanopartículas em suporte heterogêneo 55

6.2. Imobilização das nanopartículas de paládio em suporte heterogêneo e preparação do catalisador suportado 56

6.3. Preparação dos catalisadores suportados para análise por espectroscopia de absorção atômica 58

6.4. Reação de hidrogenação do HMF 59

6.5. Reciclagem do catalisador 2,5% Pd/NTC-CA 61

6.6. Síntese de derivados do HMF 62

6.6.1. Síntese de 5-(acetiloximetil)furfural (**1a**) 62
6.6.2. Síntese de 5-(metoximetil)furfural (**2a**) 63
6.7. Espectros de massas referentes às moléculas identificadas por GC-MS. 64
6.7.1. 2,5-(Di-hidroximetil)furano (DHMF) 64
6.7.2. 2,5-(Di-hidroximetil)tetra-hidrofurano (DHMTHF) 65
6.7.3. 5-(Hidroximetil)tetra-hidrofurfural (HMTHF) 66
6.7.4. Composto **1a** [5-(acetiloximetil)furfural] 67
6.7.5. Composto **1b** 68
6.7.6. Composto **1c** 69
6.7.7. Composto **2a** [5-(metoximetil)-furfural] 70
6.7.8. Composto **2b** 71
6.7.9. Composto **2c** 72
6.7.10. Álcool tetra-hidrofurfurílico 73
7. Referências bibliográficas 74

Resumo

No presente trabalho, foram preparados catalisadores heterogêneos baseados na deposição de paládio em três diferentes suportes heterogêneos, em duas concentrações distintas: carvão ativado (1,3 % Pd/CA e 1,7% Pd/CA), grafite (0,7% Pd/G e 2,2% Pd/G) e nanotubos de carbono crescido sobre carvão ativado (0,9% Pd/NTC-CA e 2,0% Pd/NTC-CA). O compósito NTC-CA foi preparado por crescimento da rede de NTC sobre uma superfície de grânulos de carvão ativado, utilizando a técnica de deposição química a vapor. A impregnação dos suportes heterogêneos com paládio foi feita através da técnica de redução em microemulsão, determinando-se a concentração do metal no catalisador através de espectroscopia de absorção atômica. Os catalisadores preparados foram utilizados na hidrogenação em fase aquosa do 5-(hidroximetil)furfural (HMF), um composto derivado de biomassa renovável e utilizado como fonte de inúmeros derivados químicos de considerável valor comercial. Estudou-se a seletividade dos catalisadores preparados frente à hidrogenação da ligação C=C e C=O) em diferentes condições de temperatura (90 a 130 °C), pressão (500 a 700 psi de H_2) e tempo de reação (2h, 4h e 6h). O estudo realizado demonstrou que os catalisadores baseados em carvão ativado (CA) e grafite (G) exibiram menor atividade catalítica quando comparados ao catalisador de nanotubos de carbono crescido sobre carvão ativado (NTC-CA), além de catalisarem também reações de hidrogenólise, formando grandes quantidades de subprodutos. O catalisador 0,9% Pd/NTC-CA exibiu alta seletividade para o produto 2,5-di-(hidroximetil)furano (DHMF) (>99% de seletividade a 130 °C, 500 psi de H_2 e 2h de reação) com 40% de conversão de HMF. Já o catalisador 2,0% Pd/NTC-CA atingiu altas taxas de conversão de HMF (>99%) e alta seletividade para a formação de DHMF (92% a 90 °C, 500 psi de H_2 e 6h de reação), ressaltando ainda que esse catalisador gerou baixíssima quantidade de subprodutos advindos de reações de hidrogenólise. Avaliou-se também a reutilização do catalisador 0,9% Pd/NTC-CA na reação de hidrogenação do HMF e as diferenças estruturais no catalisador após os vários ciclos catalíticos. Este estudo permitiu determinar que durante a reciclagem do catalisador não ocorreu perda de Pd, mas a atividade catalítica foi drasticamente diminuída devido a movimentação das nanopartículas dos nanotubos de carbono para o suporte de carvão ativado. A molécula de HMF foi derivatizada, produzindo-se o 5-(metoximetil)furfural (**2a**) e o 5-(acetiloximetil)furfural (**1a**), os quais também foram submetidos a reação de hidrogenação a fim de avaliar o comportamento dos catalisadores preparados frente a distintos compostos furânicos. Observou-se que substratos furânicos polares interagem melhor com catalisadores suportados polares e substratos furânicos apolares

interagem melhor com catalisadores suportados apolares. A partir dos estudos realizados, conclui-se que os catalisadores baseados em NTC-CA apresentam atividade promissora na reação de hidrogenação da ligação C=O do HMF, apresentando alta seletividade para a formação do DHMF com alta conversão de HMF. Deve ser ressaltado ainda que nos estudos realizados foram observados efeitos de interação entre solvente-substrato, solvente-catalisador e catalisador-substrato.

Summary

We have prepared various heterogeneous catalysts based on the deposition of different concentrations of palladium on three different supports: activated carbon (1.3% Pd/AC and 1.7% Pd/AC), graphite (0.7% Pd/G and 2.2% Pd/G), and carbon nanotubes grown on activated carbon (0.9% Pd/CNT-AC and 2.0% Pd/CNT-AC). The CNT-AC composite was obtained by growing the CNT network over a surface of activated carbon granules by the chemical vapor deposition technique. The heterogeneous supports were impregnated with palladium by reduction in microemulsion. Atomic absorption spectroscopy helped to determine the concentration of metal in the catalysts. The prepared catalysts were used in the aqueous phase hydrogenation of 5-(hydroxymethyl)furfural (HMF), a compound derived from renewable biomass and used as the source of numerous chemical derivatives of high commercial value. We studied the selectivity of these catalysts in the hydrogenation of the C=C and C=O bonds under different conditions of temperature (90 to 130 °C), pressure (500 to 700 psi H_2), and reaction time (2 h, 4 h, and 6 h). Compared to the catalyst based on carbon nanotube catalyst grown on activated carbon (CNT-AC), the catalysts based on activated carbon (AC) and graphite (G) exhibited lower catalytic activity and also catalyzed hydrogenolysis reactions, to culminate in a large quantity of by-products. The 0.9% Pd/CNT-AC catalyst was highly selective during the transformation of HMF into 2,5-dihydroxymethylfuran (DHMF) (> 99% selectivity at 130 ºC, 500 psi H_2, and 2 h of reaction), with 40% HMF conversion. The 2.0% Pd/CNT-AC catalyst provided high HMF conversion rates (> 99%) and was highly selective for the formation of DHMF (92% at 90 °C, 500 psi H_2, and 6 h of reaction). In addition, this catalyst generated only a very low amount of by-products from HMF hydrogenolysis reactions. We evaluated the reuse of the 0.9% Pd/CNT-AC catalyst in the HMF hydrogenation as well as any possible structural alterations that emerged in the catalyst after the many catalytic cycles. There was no loss of Pd during recycling, but the catalytic activity reduced drastically due to movement of the nanoparticles from the carbon nanotubes to the activated carbon support. The HMF molecule was derivatized, to produce 5-(methoxymethyl)furfural (**2a**) and 5-(acetyloxymethyl)furfural (**1a**), which were also subjected to hydrogenation to evaluate the behavior of the prepared catalysts. The polar and apolar furan substrates interacted with the polar and apolar supported catalysts better, respectively. Therefore, catalysts based on CNT-AC present promising activity in the hydrogenation of the C=O bond of HMF, are highly selective for the formation of DHMF, and give high HMF conversion. Interaction effects

between the solvent and the substrate, the solvent and the catalyst, and the catalyst and the substrate were observed.

Algumas abreviações

1a: 5-(acetiloximetil)furfural

2a: 5-(metoximetil)furfural

CA: carvão ativado

Co: cobalto

DHMF: 2,5-di-(hidroximetil)furano

DHMTHF: 2,5-di-(hidroximetil)tetra-hidrofurano

DMF: 2,5-dimetilfurano

FA: álcool furfurílico

FDCA: ácido furan-2,5-dicarboxílico

G: grafite

GC-FID: cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama, do inglês *gas chromatography- flame ionization detector*

GC-MS: cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas, do inglês *gas chromatography- mass spectrometry*

HMF: 5-(hidroximetil)furfural

HMTHF: 5-(hidroximetil)tetra-hidrofurfural

Mn: manganês

NFC: nanofibras de carbono

nm: nanômetro

NTC: nanotubos de carbono

NTC-CA: nanotubos de carbono crescidos sobre carvão ativado

NTCPM: nanotubos de carbono de parede múltipla

NTCPS: nanotubos de carbono de parede simples

Pd: paládio

RMN: ressonância magnética nuclear

TEM: microscopia eletrônica de transmissão, do inglês t*ransmission electron microscopy*

THFA: álcool tetra-hidrofurfurílico

TON: *turnover number*

1. Introdução

1.1. Química verde

O desenvolvimento tecnológico apresentado pela humanidade após a revolução industrial deve-se em grande parte às atividades da indústria química, destacando-se o desenvolvimento de combustíveis, medicamentos e polímeros, dentre outros materiais de importância fundamental para o dia a dia. Entretanto, devido à atividade antropogênica, caminhou-se rapidamente para um cenário de degradação ambiental, colocando em risco o futuro do planeta para as próximas gerações. Sendo assim, no final do século XX, encontros políticos e programas governamentais buscaram dar início a uma campanha global de conscientização ambiental. No ano de 1983, foi fundada a "Comissão Mundial para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento" pela Organização das Nações Unidas (ONU), a qual foi encarregada de elaborar um relatório sobre as perspectivas de desenvolvimento sustentável a longo prazo. Isso culminou na publicação, quatro anos mais tarde, do relatório "*Our common future*"[1] que definiu o desenvolvimento sustentável como sendo o desenvolvimento que atende às necessidades do presente sem comprometer a possibilidade das futuras gerações de atenderem às suas próprias necessidade.

Dando continuidade às ações de minimização e prevenção dos efeitos nocivos dos resíduos químicos sobre o ecossistema, no ano de 1991, a agência ambiental norte-americana *Environmental Protection Agency* (EPA) lançou o programa "Rotas Sintéticas Alternativas para Prevenção de Poluição", com o objetivo de implementar o desenvolvimento sustentável na área química, seja na indústria, na pesquisa ou ainda nas esferas governamentais. A partir deste estudo, o termo "*Green Chemistry*" se difundiu passando a ser apresentado por uma série de 12 princípios descritos a seguir, os quais deveriam ser seguidos a fim de se atingir produtos e processos sustentáveis:[2]

1) Prevenção, o planejamento experimental deve prevenir a formação de subprodutos, afinal é melhor evitar sua formação do que tratá-los posteriormente;

2) Economia de átomos, o produto final deve incorporar o máximo possível dos átomos dos reagentes. Baseado nesta premissa cunhou-se o termo "fator E", conhecido também por "Fator Ambiental" ou "*Environmental Factor*". O "fator E" é determinado pela proporção de resíduos gerados em função da quantidade produto produzido (kg de resíduos / kg do produto desejado). Neste cálculo são contabilizados todos os reagentes utilizados, os solventes da reação

e até mesmo os auxiliares utilizados na purificação do produto de interesse. Sendo assim, considera-se como ideal quando o procedimento leva a um "fator E" igual a zero;

3) Sínteses com compostos de menor toxicidade, buscar sempre a substituição de compostos mais tóxicos por outros menos tóxicos;

4) Desenvolvimento de compostos seguros, atentar sempre para a toxicidade final do produto final, o qual deve ser o menos tóxico possível;

5) Diminuição de solventes e auxiliares, ou usar somente quando estritamente necessários, sempre buscando alternativas com a menor toxicidade possível;

6) Eficiência energética, buscar métodos que permitam a realização de reações químicas à pressão e temperatura ambientes;

7) Uso de fontes renováveis de matéria prima, a substituição de matérias-primas de fontes não renováveis por aquelas provenientes de fontes renováveis deve ser uma busca constante em processos químicos;

8) Evitar a formação de derivados, a derivatização deverá evitada quando possível, pois o aumento no número de etapas levam a maiores gastos econômicos e energéticos, além de produzirem maior quantidade de resíduos;

9) Catálise, o uso de catalisadores tão seletivos quanto possível deve ser aplicado, pois é uma melhor alternativa do que o uso de reagentes estequiométricos;

10) Desenvolvimento de compostos para degradação, deve-se sempre buscar a síntese de produtos químicos que não persistam no ambiente e que se degradem de maneira inócua;

11) Análise em tempo real para a prevenção da poluição, isto é, a fim de evitar a produção de compostos tóxicos deve-se buscar métodos analíticos de detecção em tempo real;

12) Química segura para a prevenção de acidentes, os reagentes químicos utilizados em processos, assim como os produtos obtidos, precisam ser escolhidos tendo em vista seu potencial risco de causar acidentes como vazamentos, incêndios e explosões.

Na literatura podem ser encontrados exemplos de aplicação desses princípios de "*Green Chemistry*", tanto na pesquisa acadêmica[3,4,5] quanto em processos industriais,[6,7,8] indicando que a comunidade científica está disposta a trabalhar na direção de um futuro sustentável, contando com fomento governamental.[9]

Nos últimos anos, grande enfoque vem sendo dado ao uso de biomassa como matéria-prima renovável, seguindo os princípios da "química verde", uma vez que a biomassa surge como uma possibilidade real de substituição do petróleo na produção de matérias-primas mais baratas e menos poluentes. Ressalta-se também o potencial de inovação da biomassa, a qual permite que, partindo-se de uma fonte renovável e abundante em todo o planeta, possam ser

produzidos produtos químicos de alto valor agregado. A biomassa vegetal é um produto direto da fotossíntese, ou seja, é produzida através da conversão de CO_2 em açúcares que irão constituir os polímeros estruturais dos vegetais, amido, celulose, hemicelulose e lignina, além dos óleos. Partindo-se desta classe de compostos que compõem estruturalmente a biomassa vegetal podem ser obtidos açúcares (hexoses e pentoses), compostos fenólicos e triglicerídeos (figura 1).[10]

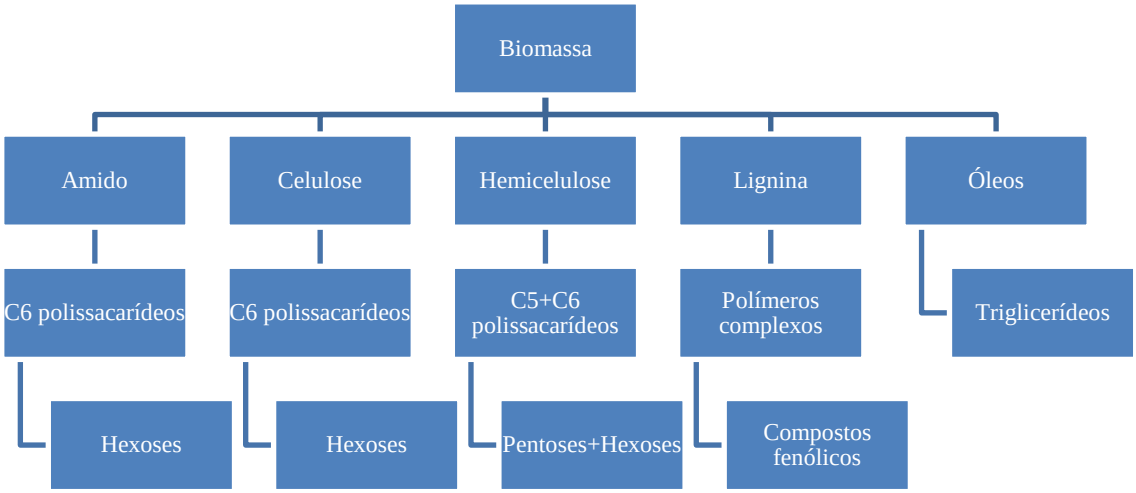
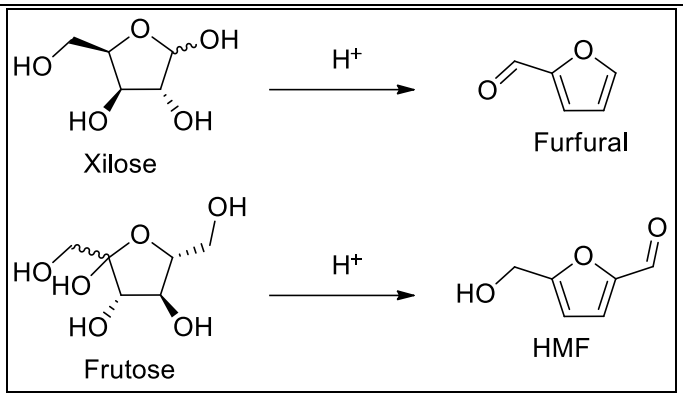


Figura 1 - Principais componentes da biomassa (Adaptada da ref. [9]).

Um dos passos determinantes nas estratégias de uso de biomassa em química renovável consiste em extrair a partir dos polímeros vegetais os respectivos produtos mostrados na figura 1. Esta dificuldade de conversão da biomassa lignocelulósica em insumos químicos está relacionada com a sua estrutura química e morfológica, pois é constituída de fibras de celulose e hemicelulose envolvidas em uma matriz de lignina. Essa matriz amorfa age como uma barreira que dificulta o ataque de micro-organismos e enzimas, tornando esses materiais pouco reativos e com estrutura rígida.[11]

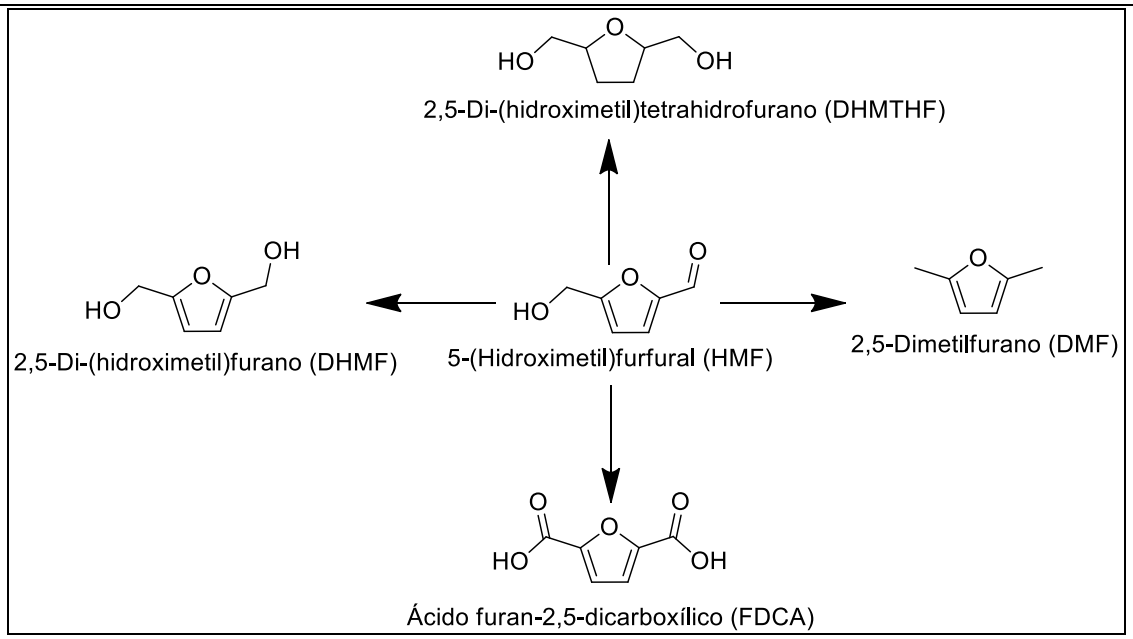
Grandes esforços têm sido realizados em busca de métodos práticos e eficientes que permitam o isolamento das unidades estruturais,[12] como hexoses e pentoses, as quais se destacam por produzirem compostos heterocíclicos aromáticos através de desidratação ácida,[13] conforme mostrado no esquema 1.



Esquema 1 - Desidratação ácida de açúcares para a produção de heterociclos aromáticos.

A xilose, uma pentose componente da hemicelulose, quando tratada em meio ácido gera o furfural, de grande valor tanto industrial quanto em química fina. O mesmo se pode dizer do 5-(hidroximetil)furfural (HMF), o qual contém dois grupos funcionais em sua estrutura, aumentando a possibilidade de reações orgânicas que podem ser utilizadas para convertê-lo em outros compostos de interesse.

O HMF é descrito como um bloco construtor de grande interesse industrial, pois seus derivados furânicos com diferentes grupos substituintes nas posições 2 e 5, podem substituir moléculas fundamentais na indústria de polímeros. Por exemplo, o HMF pode ser convertido em ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) através de reações de oxidação, conforme mostrado no esquema 2. O FDCA já foi descrito como um potencial substituinte do ácido tereftálico na síntese do polietileno tereftalato (PET), sendo que o polímero produzido a partir do FDCA, polietileno 2,5-furandicarboxilato (PEF), apresentou-se como um potencial concorrente ao PET haja vista que se equivalem tanto no preço quanto na performance.[14]



Esquema 2 - HMF e alguns derivados de interesse industrial.

Ainda na indústria de polímeros destaca-se a utilização de produtos derivados da redução do HMF, como o 2,5-di-(hidroximetil)furano (DHMF) e o 2,5-di-(hidroximetil)tetra-hidrofurano (DHMTHF), também mostrados no esquema 2, que devido a presença dos grupos hidroxila atuam como componentes na produção de poliésteres.[15] Convém destacar ainda que, na área de combustíveis, o 2,5-dimetilfurano (DMF), mostrado no esquema 2, vem atraindo um crescente interesse como um possível substituinte do etanol, o combustível renovável de maior relevância atualmente.[16] Comparativamente, o DMF apresenta densidade energética mais elevada (cerca de 40%) que o etanol, ponto de ebulição mais elevado (92-94 °C contra 78 °C do etanol) e não é solúvel em água. Suas propriedades químicas o tornam um combustível líquido adequado para o setor de transportes, podendo contribuir para a diminuição do consumo de combustíveis fósseis. Neste ponto, é interessante ressaltar a fundamental importância dos catalisadores para a obtenção tanto do HMF como de seus derivados, evitando-se assim o uso estequiométrico de outros compostos e, dessa maneira, gerando menos resíduos e tornando os processos de síntese ambientalmente adequados.

1.2. Catálise

Catálise é a ciência que estuda substâncias (catalisadores) capazes de alterar a velocidade e a seletividade de processos químicos, já os catalisadores são substâncias que alteram a velocidade de conversão de reagentes a produtos sem alterar a posição de equilíbrio

da reação, não sendo consumidos neste processo. Durante a reação os catalisadores podem assumir diferentes conformações, mas após o ciclo catalítico estar completo, o catalisador é exatamente a mesma substância do início.

Para definir uma reação catalítica é fundamental compreender o *turnover number* (TON), que representa o número de mols de substrato que um mol de catalisador pode converter em produto antes de perder sua atividade. Para que uma reação seja considerada catalítica, é necessário que o TON de um suposto sítio catalítico seja maior do que 1, sendo assim, quanto maior o valor de TON, maior a atividade catalítica deste sítio.[17]

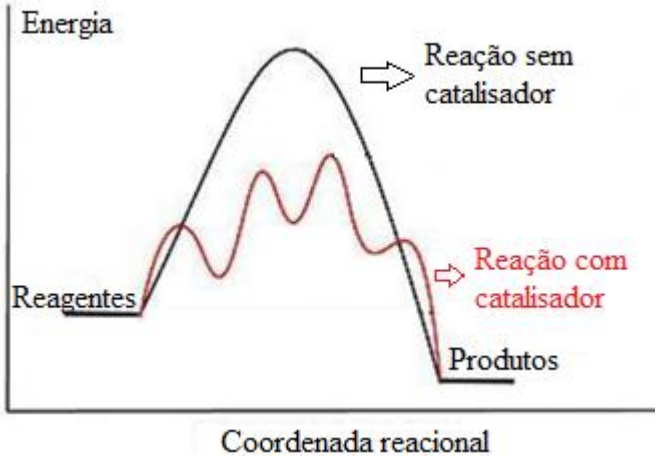


Figura 2 - Efeito do catalisador sobre o caminho da reação (Adaptada da ref.[18]).

Atualmente, são conhecidos inúmeros catalisadores, permitindo sua classificação de acordo com vários critérios: estrutura, composição, área de aplicação ou ainda estado de agregação. Baseado neste último, um dos critérios mais comuns disponíveis na literatura,[19] podemos separar os catalisadores em quatro grupos: catalisadores homogêneos, catalisadores heterogêneos, biocatalisadores e catalisadores homogêneos heterogeneizados.

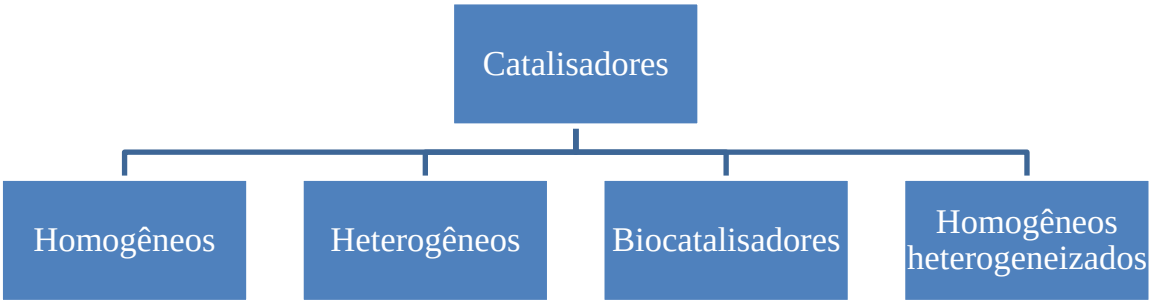


Figura 3 - Tipos gerais de catalisadores.

A catálise homogênea é definida como aquela em que o catalisador e o reagente encontram-se ambos na mesma fase, como, por exemplo, dissolvidos no mesmo solvente. Caso o catalisador se encontre numa fase diferente dos reagentes, tal como em reações onde o catalisador é sólido e os reagentes estão em fase gasosa ou líquida, a catálise é classificada como heterogênea. As enzimas representam a classe dos biocatalisadores e destacam-se por constituírem a *driving force* para as reações biológicas, haja vista que estão diretamente relacionadas a inúmeros processos vitais nos seres vivos.[20]

Os sistemas catalíticos homogêneos utilizam, em geral, catalisadores organometálicos e, normalmente, são usados para a produção de compostos de maior valor agregado. Todavia, a catálise homogênea apresenta desvantagens relacionadas com a separação e a reciclagem do catalisador, entrando em desacordo com as propostas de química sustentável. Neste ponto, observam-se as vantagens consideráveis da catálise heterogênea como a separação, a reciclagem e a purificação do catalisador, o que também favorece a sua aplicação em processos contínuos.

Com o objetivo de unir estes dois ramos e maximizar as vantagens de cada um (quadro comparativo na tabela 1), são encontrados na literatura exemplos de catalisadores homogêneos heterogeneizados, em que átomos,[21] moléculas,[22] ou até mesmo enzimas,[23] foram imobilizados em suportes sólidos buscando facilitar a separação e a reutilização dos catalisadores preparados.

Tabela 1 – Comparação entre catalisadores homogêneos e heterogêneos. (Adaptada de [19])

	Homogêneo	***Heterogêneo***
Centro catalítico	Todo o catalisador está ativo	Catálise ocorre somente na superfície do material
Seletividade	Alta	Baixa
Problemas difusão	Praticamente inexistentes	Presente devido a transferência de massa
Temperatura de trabalho	Máximo de 200 °C	Suporta temperaturas >250 °C
Perda de atividade	Presente devido a formação de *clusters* e envenenamento	Presente devido a sinterização e envenenamento
Separação do catalisador	Difícil e trabalhosa	Fácil, procedimento prático

A interação entre o sítio catalítico e o suporte sólido presente nos catalisadores heterogêneos pode ser feita por ligação não-covalente ou por ligação química covalente. Quando há ligação não-covalente, apesar de sua preparação ser mais simples, na aplicação prática pode ocorrer lixiviação, devido à existência de uma interação mais fraca do sitio catalítico com o suporte sólido e até sinterização, nos casos em que as reações são feitas em alta temperatura. Entretanto, apesar desta desvantagem, o uso de catalisadores imobilizados em suportes sólidos constitui um método atrativo a nível industrial, uma vez que permite efetuar reações em processos contínuos com elevada economia de solventes e sem a etapa adicional de separação do catalisador. Muitos materiais são descritos como suportes catalíticos, principalmente materiais porosos como o carvão ativado[24] e as zeólitas,[25] pois com base nessa característica estrutural tem-se maior área superficial tanto para a adsorção de reagentes gasosos como para a deposição de materiais que possam ser utilizados como catalisadores.

Os alótropos de carbono poroso constituem um conjunto de materiais muito práticos na preparação de catalisadores heterogêneos. Suas propriedades físicas e químicas são facilmente adaptáveis, permitindo exercer controle sobre o tamanho de poros e consequentemente sobre a área superficial, influenciando a difusão de reagentes e produtos na superfície e no interior do catalisador. Apresentam-se a seguir algumas vantagens desses materiais em relação a outros suportes catalíticos:[26]

- A superfície do carvão é resistente tanto a meios ácidos como básicos.

- A estrutura é estável em altas temperaturas.
- O tamanho dos poros pode ser adaptado conforme a necessidade para uma dada aplicação.
- Os materiais porosos de carbono podem ser preparados com uma grande variedade de formas macroscópicas (por exemplo, grânulos, pó, fibras, tecidos, pellets, discos).
- As propriedades químicas da superfície do suporte podem ser modificadas para controlar a polaridade e a hidrofobicidade.
- Os suportes de carbono são geralmente mais baratos do que outros tipos de suportes de catalisadores convencionais.

Estas propriedades podem ser exploradas num grande número de reações catalíticas. Z. Novák *et al.*[27] demonstraram a eficiência de um catalisador baseado em paládio depositado sobre carvão ativado. O material foi utilizado na reação de acoplamento cruzado de Sonogashira em meio aquoso com excelentes resultados (conversões maiores que 99%) para haletos arílicos. Destaca-se também que foi constatada a lixiviação de átomos de Pd do catalisador para a solução, indicando que ele age livremente no meio reacional. Testou-se também a reutilização do catalisador, a qual foi possível, muito embora com uma pequena perda de atividade catalítica que, de acordo com os autores, ocorre devido a perda de átomos de Pd que após o processo catalítico não retornam a superfície do catalisador (o metal não foi quantificado no catalisador reutilizado).

Resultados semelhantes foram obtidos por Lipshutz *et al.*[28] que depositou níquel sobre carvão ativado e utilizou esse catalisador na reação de aminação aromática e no acoplamento de Kumada, obtendo conversões variáveis (55-99% para aminação aromática e 47-99% no acoplamento de Kumada). O catalisador foi removido do meio reacional através de filtração permitindo a sua reutilização com sucesso. Como citado no trabalho de Z. Novák *et al.*[27] também foi proposto neste trabalho que o metal é lixiviado da superfície do carvão durante o processo catalítico, mas é reincorporado novamente, levando a baixa perda de metal quando o meio reacional é filtrado.

Os catalisadores suportados em carvão ativado também podem ser utilizados em sínteses multicomponentes. Sharghi *et al.*[29] produziram um catalisador baseado na deposição de nanopartículas de cobre sobre carvão ativado, que foi utilizado na síntese *one-pot* de derivados 1,2,3-triazóis, atuando regiosseletivamente e com alta atividade catalítica. Este catalisador

destacou-se também por sua fácil separação do meio reacional, através de filtração, e posterior reutilização por dez ciclos sem perda significativa de atividade.

Focando na hidrogenação de arenos, Park *et al*.[30] desenvolveram um catalisador baseado na deposição de nanopartículas de ródio sobre carvão ativado, que foi utilizado na hidrogenação do antraceno. Além da maior atividade catalítica, o material preparado destacou-se ainda por ser mais seletivo que um catalisador comercial de ródio sobre carvão ativado, que possui partículas micrométricas do metal. O número de reações em que se pode aplicar catalisadores baseados em carvão ativado é extenso, assim como os exemplos de materiais depositados, evidenciando a vasta aplicação desse tipo de material.

1.3. Uso de nanotubos de carbono como suporte catalítico

Desde a síntese dos nanotubos de carbono (NTC), feito por Iijima[31] no começo da década de 1990 através do processo de pirólise de grafite em plasma sob atmosfera controlada de hélio, este alótropo de carbono tornou-se alvo de numerosos estudos devido suas propriedades singulares, como flexibilidade[32] e condutividade,[33] por exemplo. Sua descoberta representou um marco nos estudos sobre nanotecnologia, pois com base nas propriedades apresentadas por este novo material, cientistas das mais distintas áreas se interessaram por sua aplicabilidade, ampliando os horizontes da nanotecnologia.

Atualmente, existem três métodos principais para a obtenção de NTC:

- descarga de arco;
- ablação a laser;
- deposição química de vapor.

A técnica de descarga de arco baseia-se na geração de um arco elétrico entre dois eletrodos de grafite, que estão separados por menos que 1 mm, sob atmosfera inerte (He ou Ar) e sob pressão reduzida (50-700 mbar). Uma corrente entre 50 e 120A a uma voltagem de aproximadamente 30V gera um plasma de alta temperatura entre os dois eletrodos. Na região do plasma, o carbono sublima e condensa rapidamente produzindo NTC e outros produtos baseados em carbono. A ablação a laser possui fundamentos teóricos semelhantes. Um laser é utilizado para elevar a temperatura acima de 3000 °C em um alvo de grafite, que vaporiza. O vapor resultante é resfriado por hélio formando NTC, assim como alguns subprodutos carbonáceos. Os NTC sintetizados por esses dois métodos apresentam paredes extremamente organizadas, entretanto, para a produção em larga escala são métodos difíceis de serem aplicados, pois exigem grafite de alta pureza, além de ser necessário trabalhar em altíssimas

temperaturas. Como opção, tem-se o método de deposição química de vapor, mais vantajoso por utilizar como fonte de carbono materiais renováveis e exigir temperaturas relativamente baixas (500-1200 °C). O material de carbono é arrastado por um gás inerte a um forno aquecido que leva a decomposição do precursor, gerando carbono atômico livre que se deposita sobre catalisadores metálicos permitindo o crescimento das nanoestruturas de carbono. Este método permite a utilização de suporte para deposição dos NTC, levando à formação de compósitos com características variadas.[34,35,36]

De maneira geral, os NTC podem ser considerados como uma folha de grafeno que se enrola formando um tubo com um espaço oco por dentro. Os nanotubos produzidos podem ser de paredes simples (NTCPS), ou nanotubos de paredes múltiplas (NTCPM) quando se formam vários tubos concêntricos. Deve ser citado também que há variação no ângulo de ligação entre as folhas de grafeno, conforme mostrado pela seta na figura 4, produzindo diferentes tipos de NTC com distintas propriedades tanto estruturais quanto físicas. Os NTC *armchair* e *zig-zag* são exemplos de quando a enovelamento da folha de grafeno ocorre em linha reta até a outra extremidade, entretanto, nos casos em que o enrolamento da folha de grafeno ocorre de outro modo, os produtos formados são denominados como NTC quirais.

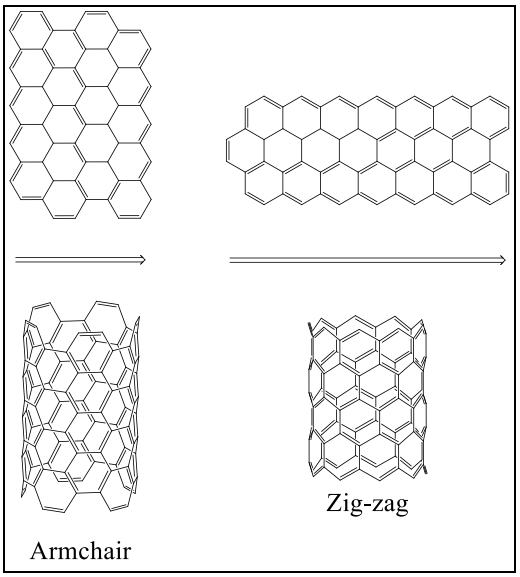


Figura 4 – Sentido de enrolamento da folha de grafeno na formação de NTC *armchair* e NTC *zig-zag*.

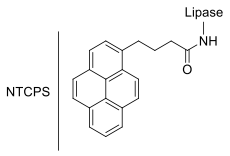
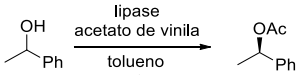
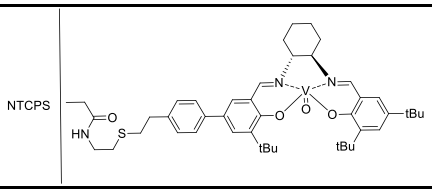
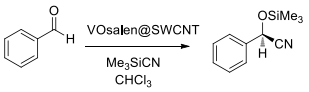
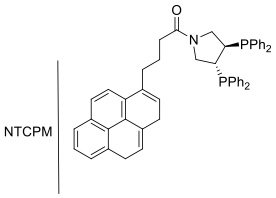
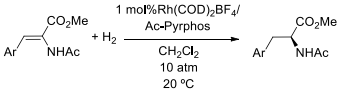
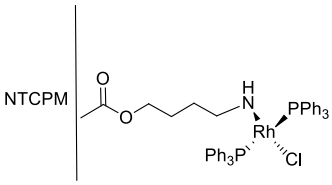
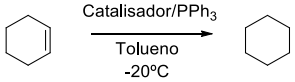
Os NTC despertaram grande atenção como suporte catalítico em decorrência das suas vantagens principalmente em relação ao carvão ativado:

- os NTC podem ser obtidos com alta pureza;

- a natureza mesoporosa dos NTC limita a transferência de massa, sendo de grande interesse para reações realizadas em fase líquida;
- a alta condutividade térmica dos NTC limita a sinterização do catalisador devido ao emprego de elevadas temperaturas;
- os NTC possuem estruturas bem definidas, que permitem modificações químicas a fim de realizar a imobilização de catalisadores dos mais diferentes tipos;
- os planos de grafeno que formam os NTC permitem uma interação eletrônica diferenciada que afeta a atividade catalítica e a seletividade dos catalisadores.

Baseando-se nessas vantagens, os materiais de carbono nanoestruturados têm sido empregados como suporte, não apenas de metais, mas também de ligantes e enzimas em reações enantiosseletivas, conforme mostrado na tabela 2.

Tabela 2 - Catalisadores suportados em NTC.

Entrada	Ligante imobilizado	Tipo de reação *ee* (%)
1		 99% Ref. [37]
2		 66% Ref.[22]
3		 93% Ref. [38]
4		 (o produto não tem centro estereogênico) Rendimento: >99% Ref. [39]

H. K. Lee e colaboradores,[37] (entrada 1 da tabela 2) descreveram um sistema catalítico, baseado na imobilização de uma lipase em NTCPS através de interação não-covalente, o qual

exibiu considerável atividade na reação de acetilação 1-feniletanol, na presença de acetato de vinila em tolueno, com excesso enantiomérico de 99%.

Destaca-se também o trabalho de C. Baleizão[22] (entrada 2 da tabela 2) que descreve a imobilização de um complexo de Salen-vanádio em NTCPS através de uma ligação covalente. Esses catalisadores imobilizados foram avaliados nas reações de cianosililação de aldeídos, produzindo 67% de rendimento e 66% de excesso enantiomérico.

L. Xing e colaboradores,[38] (entrada 3 da tabela 2) descreve a imobilização de um complexo de Rh-Pyrphos em NTCPM exclusivamente através de um processo de adsorção por interação π-π. Esse catalisador foi aplicado em reações de hidrogenação do éster metílico de derivados do ácido acrílico, produzindo excesso enantiomérico superior a 90%. Deve ser salientado ainda que não houve perda de atividade nem de seletividade quando da reutilização do catalisador em 9 ciclos consecutivos.

M. Pérez-Cadenas e colaboradores,[39] (entrada 4 da tabela 2) descreveram a imobilização do catalisador de Wilkinson em NTCPM funcionalizados com aminas e aplicado em reações de hidrogenação de olefinas. Os autores observaram pequena lixiviação do metal (~4%) e reutilizaram o catalisador com uma ligeira diminuição da atividade catalítica (de >99% para 85%).

A partir dos exemplos apresentados verifica-se que os NTC possibilitam a imobilização de ligantes quirais e enzimas permitindo sua aplicação em processos de catálise enantiosseletiva em reações diferentes (acetilação, cianosililação e hidrogenação), levando a obtenção de produtos com elevado excesso enantiomérico.

Outro grande destaque deve ser dado às reações realizadas em fase líquida, pois além de ser um excelente exemplo da aplicação de catalisadores, são as principais reações utilizadas em química fina para a obtenção de produtos de interesse industrial. O carvão ativado, apesar de ser um suporte amplamente utilizado, apresenta a desvantagem da lixiviação dos metais durante a reação, dificultando a sua reutilização. Sendo assim, os materiais nanoestruturados são considerados como uma boa alternativa para contornar este problema, uma vez que as interações entre os elétrons da folha de grafeno e o metal nela adicionado são fortes o suficiente para minimizar eventuais perdas, ancorando fortemente as partículas metálicas. Na literatura, encontram-se muitos exemplos de imobilização de vários metais, assim como da ampla aplicação dos catalisadores preparados em vários tipos de reação química.

Baker e colaboradores,[40,41,42] conduziram diversos estudos sobre a hidrogenação de etileno, but-1-eno e buta-1,3-dieno em catalisadores de níquel suportados em diferentes tipos de nanofibras de carbono (NFC, que se diferenciam dos nanotubos por não possuírem a

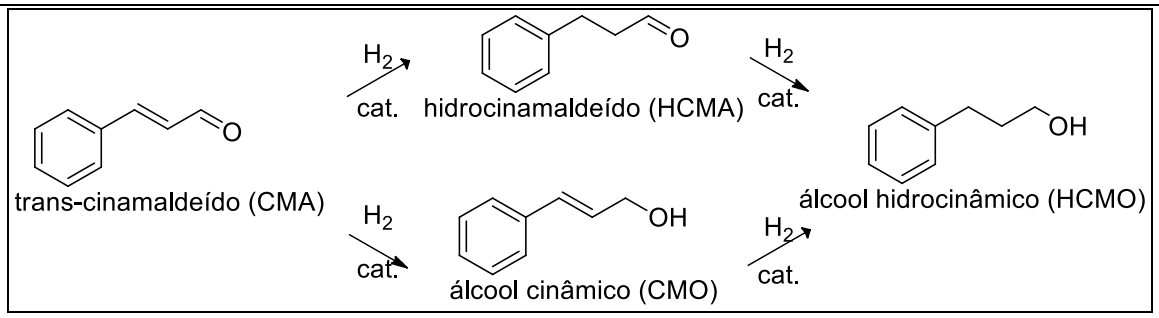
cavidade oca), alumina e carvão ativado. Os autores correlacionaram a maior atividade dos catalisadores nanoestruturados frente aos outros suportes com a interação metal-suporte, devido a sensibilidade da hidrogenação.

T. G. Ross e colaboradores,[43] utilizaram nanopartículas de ródio (de 1,1 a 2,2 nm) suportadas em NFC na hidrogenação de ciclo-hexeno. Estes catalisadores revelaram-se extremamente ativos, mesmo sob baixas pressões de hidrogênio, com baixos conteúdos de metal (1% m/m) e baixas concentrações de ciclo-hexeno (1% v/v). Os autores[43] justificaram a quase independência da atividade catalítica frente ao tamanho das nanopartículas e que outros fatores, como o possível agrupamento do material de suporte na fase líquida e a presença de espécies contendo oxigênio na superfície de suporte, são responsáveis pelos resultados observados.

M. Takasaki e colaboradores,[44] por sua vez prepararam um catalisador de platina depositada sobre NTC (5% m/m) que foi utilizado na hidrogenação de *trans*-estilbeno e *trans*-β-metilestireno, Verificou-se que, comparativamente a um catalisador comercial de 5% Pt/carvão ativado e a um catalisador preparado contendo 5% Pt/grafite, o catalisador nanoestruturado era significativamente mais ativo.

No nosso grupo de pesquisa, a partir de uma colaboração entre o Laboratório de Síntese Orgânica (Prof. Paulo Marcos Donate) e o Laboratório de Materiais de Intercalação e Nanotecnologia de Carbono (Prof. José Maurício Rosolen), ambos do Departamento de Química da FFCLRP – USP, foram publicados dois artigos sobre o uso de catalisadores metálicos suportados em NTC.

P. H. Z. Ribeiro e colaboradores,[45] depositaram nanopartículas de paládio sobre NTCPM, os quais foram crescidos sobre carvão ativado a partir da decomposição de fontes renováveis de carbono (metanol e etanol), através de uma técnica desenvolvida pelo grupo do Prof. Rosolen.[35] O estudo envolveu a avaliação da quimiosseletividade dos catalisadores nanoestruturados na reação de hidrogenação do *trans*-cinamaldeído (esquema 3).



Esquema 3 - Hidrogenação do *trans*-cinamaldeído.

Além de se determinar a elevada seletividade para formação de hidrocinamaldeído (HCMA) (96% de seletividade), foi possível reutilizar o catalisador nanoestruturado por 5 ciclos consecutivos sem perda significativa de atividade catalítica. Esse estudo também demonstrou que o suporte catalítico oxidou as nanopartículas de Pd^0 para Pd^{4+}, evidenciando a forte influência do suporte na capacidade de transferência de carga das nanopartículas metálicas.

L. F. do Nascimento e colaboradores,[46] produziram um catalisador baseado na deposição de nanopartículas de rutênio sobre nanotubos de carbono crescidos sobre carvão ativado (3,2% Ru/NTC-CA). Foi investigado o comportamento deste catalisador na reação de oxidação do álcool benzílico, revelando que o catalisador utilizado é seletivo para a formação de benzaldeído e, mesmo com uma porcentagem de metal inferior a um catalisador comercial (5% Ru/CA), foi ligeiramente mais ativo, apresentando 99% de conversão para o catalisador nanoestruturado enquanto que o catalisador suportado em CA levou a uma conversão de aproximadamente 92%.

A partir dos fundamentos teóricos e dos exemplos da literatura descritos nesta breve introdução, verifica-se que a utilização de materiais nanoestruturados abriu um novo horizonte de estudos na área de catálise, uma vez que apresenta grandes vantagens sobre outros suportes clássicos, como o carvão ativado e a alumina por exemplo. Portanto, é de fundamental importância estudar comparativamente o comportamento de catalisadores imobilizados em diferentes tipos de suportes, avaliando as possíveis variações na seletividade da reação e a possibilidade de obtenção de diferentes produtos partindo do mesmo substrato.

2. Objetivos

O projeto de pesquisa teve por objetivo a utilização de materiais micronanoestruturados como catalisadores em reações de hidrogenação de moléculas orgânicas, visando entender as influências da estrutura do suporte catalítico na obtenção dos produtos de interesse ou ainda na seletividade da hidrogenação frente a diferentes tipos de ligações múltiplas.

Tendo em vista esta praticidade, no presente trabalho realizou-se a preparação de nanopartículas de paládio através da técnica de redução de $PdCl_2$ em microemulsão com $NaBH_4$, as quais foram depositadas em três diferentes suportes heterogêneos (carvão ativado, grafite e NTC), em duas concentrações distintas: 1,3% Pd/CA e 1,7% Pd/CA (para o carvão ativado), 0,7% Pd/G e 2,2% Pd/G (para o grafite), 0,9% Pd/NTC-CA e 2,0% Pd/NTC-CA (para os nanotubos de carbono crescidos sobre carvão ativado).

Esses catalisadores foram usados na reação de hidrogenação do 5-(hidroximetil)furfural (HMF) e estruturas correlatas, visando determinar a seletividade de cada catalisador frente aos diferentes tipos de reações, realizadas sob diferentes condições de temperatura, pressão de hidrogênio e tempo reacional.

3. Resultados Obtidos

3.1. Catalisadores preparados

No presente estudo, foram utilizados os seguintes suportes catalíticos:

- carvão ativado (CA) com 325 mesh de granulometria, obtido da Alpha Carbo Industrial;
- grafite esferoidal (G), obtida da Alpha Carbo Industrial;
- compósitos de nanotubos de carbono (NTC) crescidos sobre carvão ativado nanoestruturado, os quais foram preparados e fornecidos pela Drª Elaine Yoshiko Matsubara, *pós-doc* do Laboratório de Materiais de Intercalação e Nanotecnologia de Carbono do Departamento de Química da FFCLRP – USP. Os compósitos de nanotubos de carbono de parede múltipla crescidos sobre carvão ativado (NTC-CA) foram preparados conforme descrito por Montoro *et al.*[35] O procedimento baseia-se no crescimento dos nanotubos de carbono de parede múltipla (NTC) sobre o substrato de carvão ativado (CA), aplicando a técnica deposição química de vapor (ou CVD, do inglês *chemical vapour deposition*) de metanol sobre catalisadores de manganês (Mn) e cobalto (Co), produzindo NTC com poucos defeitos estruturais.

Com o intuito de se fazer a deposição de nanopartículas metálicas, seguiu-se o procedimento descrito por I. R. Moraes e colaboradores,[47] produzindo nanopartículas de paládio geradas a partir da técnica de redução em microemulsão de $PdCl_2$ com $NaBH_4$. Esta técnica consiste na mistura de duas emulsões reversas, uma contendo o precursor metálico e a outra contendo o agente redutor. Quando ambas são misturadas, as micelas presente no meio interagem propiciando o contato entre o metal e o agente redutor. A microemulsão obtida é um sistema termodinamicamente estável, podendo ser armazenada por longos períodos de tempo sem que ocorra agregação das partículas.

O tamanho das partículas metálicas foi medido em um aparelho *Zetasizer Nano*, obtendo-se a informação de que aproximadamente 99,9% das partículas apresentavam um tamanho médio de 37,26 nm, conforme mostrado na figura 5, comprovando a eficiência deste procedimento experimental na geração de nanopartículas. Entretanto, convém ressaltar que, como o controle das condições reacionais é imprescindível para a obtenção de bons resultados no processo de preparação das nanopartículas, a variação na proporção dos constituintes da emulsão e da temperatura reacional pode influenciar no tamanho final das partículas. Sendo

assim, para a obtenção de partículas ainda menores, seria fundamental estudar as variações provocadas por cada constituinte da emulsão conforme a sua proporção no meio reacional, além de também avaliar os efeitos da temperatura sobre o tamanho das nanopartículas obtidas.

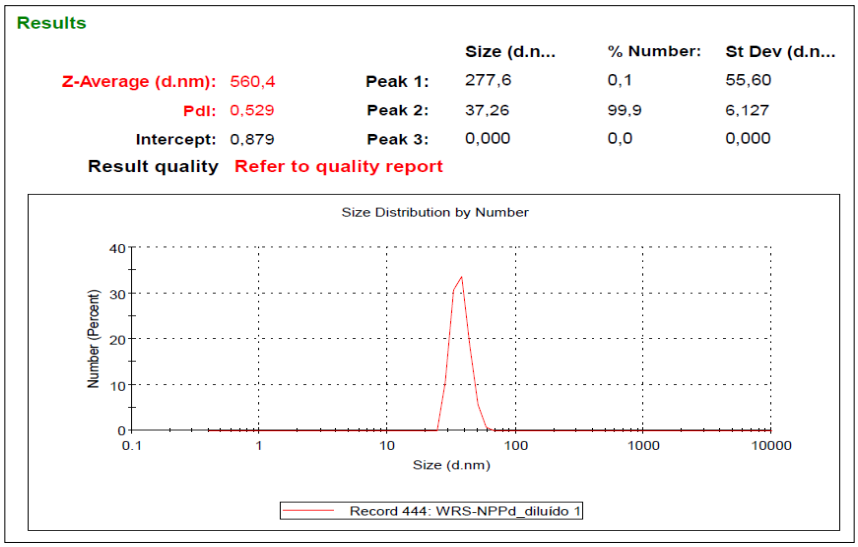


Figura 5 - Medida do tamanho das nanopartículas.

O passo seguinte do nosso estudo consistiu em realizar a imobilização dessas nanopartículas metálicas nos suportes sólidos citados anteriormente (CA, G e NTC-CA). Essa impregnação foi realizada através da imersão dos suportes na microemulsão. Esse procedimento foi realizado antes de quebrar a emulsão para evitar a aglomeração das nanopartículas, o que resultaria em uma menor atividade catalítica devido à redução na área superficial do catalisador.

A quantidade de cada suporte utilizado para a preparação dos catalisadores foi calculada considerando que toda a massa de metal na emulsão seria absorvida pelo suporte catalítico. Convém ressaltar que para cada suporte foram preparados dois catalisadores com duas concentrações distintas de nanopartículas: 2,5% e 5,0% de paládio (m/m).

A microemulsão já com os sólidos dispersos foi então deixada sob agitação magnética durante 2h à temperatura ambiente, seguido por um período de 24h de repouso. Após esse tempo, a microemulsão foi quebrada pela adição de etanol e mantida sob agitação por 2h seguida de 24h de repouso. Após esse tempo, observou-se a decantação do catalisador, então o sobrenadante foi retirado com auxílio de uma pipeta de Pasteur. Para garantir a total remoção dos componentes da microemulsão, o catalisador foi lavado com etanol e por último com água destilada a fim de remover os íons e surfactantes presentes inicialmente. O catalisador foi

secado em estufa a 100 °C durante 24h, obtendo-se um pó preto extremamente fino. Os catalisadores preparados através desse procedimento foram:

- 2,5% Pd/G;
- 5,0% Pd/G;
- 2,5% Pd/CA;
- 5,0% Pd/CA;
- 2,5% Pd/NTC-CA;
- 5,0% Pd/NTC-CA.

Esses catalisadores foram utilizados nas reações de hidrogenação descritas adiante.

Um passo importante na caracterização dos materiais anteriormente descritos consiste na determinação da concentração do Pd em cada catalisador e, no caso dos materiais baseados em NTC-CA, também na determinação da concentração dos metais residuais (Mn e Co) advindos da síntese dos nanotubos de carbono sobre a superfície de carvão ativado. Para a determinação desses valores, primeiramente realizou-se a digestão de uma amostra de 20 mg de cada catalisador com ácido clorídrico concentrado sob refluxo por 30 min. A solução obtida foi filtrada e coletada em um balão volumétrico de 10,00 mL. Uma amostra de cada catalisador foi analisada por Espectroscopia de Absorção Atômica, obtendo-se os resultados mostrados na tabela 3.

Tabela 3 - Concentração dos metais nos catalisadores preparados neste trabalho.

	Concentração (% em massa)		
Amostra	**Pd**	**Co**	**Mn**
NTC-CA	**---**	9,4	8,2
2,5% Pd/NTC-CA	**0,9**	6,8	7,3
5,0% Pd/NTC-CA	**2,0**	7,6	5,6
2,5% Pd/CA	**1,3**	---	---
5,0% Pd/CA	**1,7**	---	---
2,5% Pd/G	**0,7**	---	---
5,0% Pd/G	**2,2**	---	---

Observa-se que, apesar de ter ocorrido a impregnação pelo paládio, em todas as amostras há um decréscimo da concentração obtida em relação à concentração desejada. Supôs-se que a perda de nanopartículas estivesse ocorrendo na etapa de lavagem dos catalisadores, indicando

que o método de impregnação apesar de possibilitar a deposição do metal sobre o suporte heterogêneo, infelizmente estava levando a uma grande perda das nanopartículas metálicas. Para verificar essa possibilidade, foi desenvolvido um estudo paralelo com auxílio dos alunos de iniciação científica Vitor dos Santos de Souza e Danielle Kimie Kikuchi, onde foi preparado um novo catalisador baseado em NTC-CA buscando obter um catalisador com porcentual final em massa de Pd de 5,0%. No preparo deste material, durante a etapa de lavagem, lavou-se com etanol por 5 vezes e em todas as etapas a agitação magnética utilizada não foi vigorosa, sendo que cada etapa de lavagem era realizada no período da manhã permitindo que o catalisador decantasse durante o restante do dia e da noite. A análise por Espectroscopia de Absorção Atômica desse material revelou que o porcentual em massa de Pd no catalisador foi de 4,9%, evidenciando a necessidade de se realizar as lavagens com extremo cuidado a fim de minimizar a perda das nanopartículas metálicas.

Ainda com base nos dados mostrados na tabela 3, deve-se destacar que também foi possível quantificar as concentrações dos metais residuais (Co e Mn) derivados da síntese dos NTC, que continuam elevados nas amostras dos catalisadores preparados conforme o método descrito anteriormente. Por isso, é de fundamental importância determinar o quanto esses metais residuais irão influenciar no posterior estudo das reações de hidrogenação. Para evitar confusões, neste trabalho os catalisadores serão descritos a partir deste ponto com as porcentagens reais de paládio que possuem, conforme mostrado na tabela 3.

A caracterização microscópica dos catalisadores baseados em materiais micronanoestruturados foi feita através da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). O catalisador foi disperso com solução de álcool isopropílico sobre uma grade metálica alocada no porta-amostras. A imagem obtida, conforme mostrado na figura 6, permitiu observar a deposição de nanopartículas de Pd nas paredes dos NTC, assim como a formação de um grande aglomerado na extremidade dos nanotubos, constituídos pelos metais Mn e Co, que foram utilizados como catalisadores no crescimento dos nanotubos de carbono sobre carvão ativado.

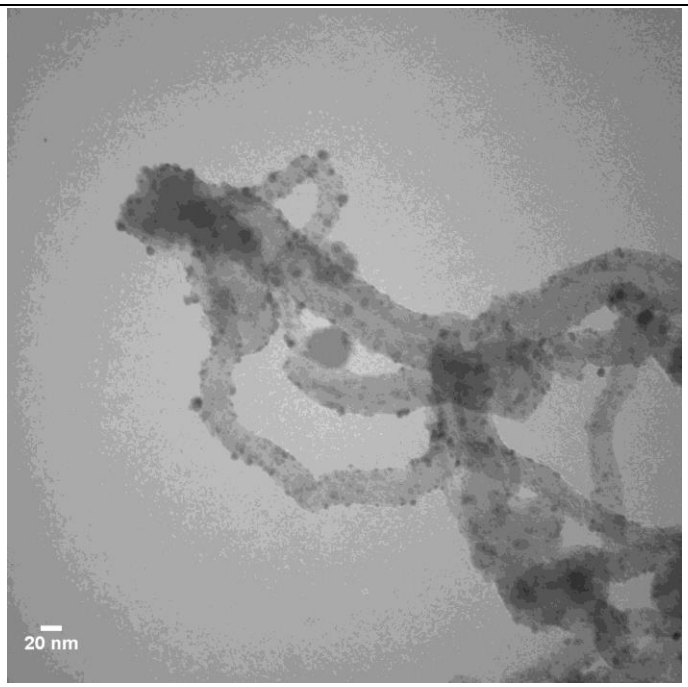


Figura 6 - Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador 0,9% Pd/NTC-CA.

É interessante ressaltar que as nanopartículas de Pd apresentam tamanhos inferiores a 20 nm, confirmando a confiabilidade do procedimento utilizado na preparação dos catalisadores micronanoestruturados. Então, deu-se início ao estudo da hidrogenação do HMF visando estabelecer a influência do suporte heterogêneo de cada catalisador nessa reação.

3.2. Reações de hidrogenação do HMF

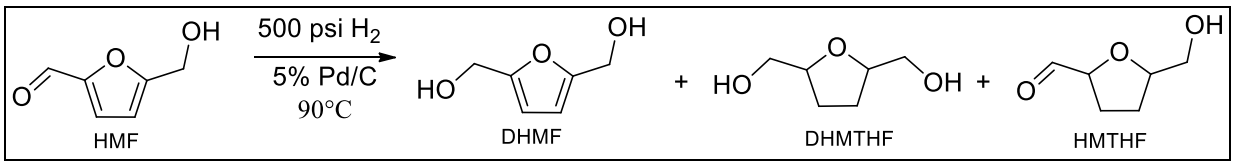
3.2.1. Teste de solventes

A hidrogenação do HMF exige alta energia por se tratar da redução de ligações conjugadas. Por isso, a maioria dos procedimentos descritos na literatura[48,49] envolve a aplicação de elevadas pressões de hidrogênio e altas temperaturas. Neste estudo, inicialmente foram realizadas diversas reações de hidrogenação catalítica do HMF utilizando um catalisador comercial de 5% Pd/C (marca Sigma-Aldrich, código: 75992), nas quais foram testados diferentes solventes, buscando encontrar aquele que apresentasse resultados mais promissores. Devido à polaridade do substrato, optou-se por utilizar solventes com momento dipolar mais alto que favorecessem sua solubilização. Conforme mostrado no esquema 4, as condições experimentais utilizadas nas reações de hidrogenação foram:

- Pressão: 500 psi de H_2;
- Temperatura: 90 ºC;

- Tempo reacional: 2h;
- Solvente: 6 mL;
- Substrato: 50 mg de HMF;
- Catalisador: 5 mg;
- Agitação magnética.

Pequenas alíquotas de cada reação (0,5 mL) foram coletadas, o catalisador utilizado foi retirado através de filtração com papel de filtro e, após as devidas diluições, foram analisadas por GC-FID, a fim de determinar a conversão de HMF e a seletividade dos produtos formados, os quais foram identificados por GC-MS.



Esquema 4 - Hidrogenação do HMF com catalisador comercial de 5% Pd/C.

Como mostrado no esquema 4, os produtos formados na reação de hidrogenação do HMF foram 2,5-di-hidroximetilfurano (DHMF), 2,5-di-hidroximetiltetra-hidrofurano (DHMTHF) e 5-hidroximetiltetra-hidrofurfural (HMTHF). Na tabela 4 estão mostrados os resultados obtidos em termos de conversão (**C**) de HMF e seletividade (**S**) para os produtos obtidos. A seletividade de cada produto foi determinada pela porcentagem (%) de sua área no cromatograma em relação ao total da área de todos os produtos determinados (100%).

Tabela 4 - Conversão de HMF (**C**) e seletividade (**S**) dos principais produtos formados na reação de hidrogenação do HMF em diferentes solventes utilizando um catalisador comercial de 5% Pd/C.

Solventes	C (%)	S (%)		
		DHMF	**DHMTHF**	**HMTHF**
Sem solvente	42	65	35	-
Metanol	95	90	5	5
Etanol	96	88	12	-
Isopropanol	60	80	20	-
Água	>99	>99	-	-
Carbonato de propileno	6	>99	-	

Pelos resultados obtidos, observa-se que as maiores conversões de HMF (95-99%) ocorreram com o uso de solventes próticos mais polares (água, etanol e metanol), os quais solubilizaram de modo mais eficiente o substrato. Quando a reação foi realizada sem solvente observou-se uma baixa conversão de HMF (42%) e quando foi realizada com isopropanol, a conversão de HMF foi um pouco maior (60%). Com relação à seletividade da reação de hidrogenação, observou-se que o uso da água como solvente produz exclusivamente (>99%) o 2,5-di-hidroximetilfurano (DHMF). Seletividades um pouco menores para a formação desse mesmo produto (88-90%) foram observadas com uso de etanol e metanol como solventes da reação. O isopropanol produziu uma seletividade ainda menor (80%) para o DHMF, enquanto que na reação realizada sem solvente foi produzido 65% de DHMF e 35% de 2,5-di-hidroximetiltetra-hidrofurano (DHMTHF). Esses resultados indicam que há grande influência do solvente na seletividade da hidrogenação do HMF. Uma possível explicação para isso pode ser que os solventes mais polares favorecem a interação do catalisador com as funções mais básicas da molécula a ser hidrogenada, como a carbonila, enquanto que os solventes menos polares atuam de modo oposto, levando a um aumento na formação de produtos advindo da hidrogenação das duplas ligações C=C. O solvente carbonato de propileno, polar aprótico, apesar da alta seletividade para a formação de DHMF (99%), levou à menor conversão observada neste estudo (6%), indicando a necessidade do uso de solventes próticos para aumentar a conversão da reação de interesse.

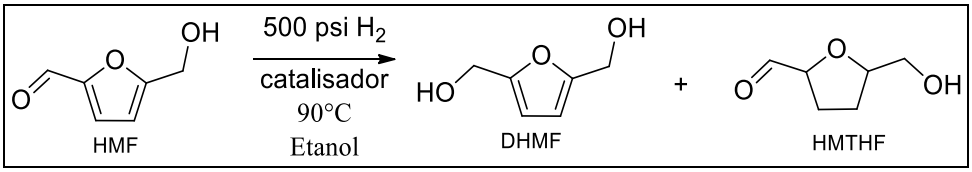
Quanto à hidrogenação do substrato, observa-se que ocorre preferencialmente a redução da carbonila do HMF, gerando o produto DHMF. A maior seletividade para a formação desse produto pode ser atribuída à maior facilidade na redução do grupo carbonila do HMF, uma vez que o anel insaturado de cinco membros apresenta aromaticidade e, por isso, seriam necessárias condições mais enérgicas para reduzir essa parte da molécula e obter compostos com maior grau de hidrogenação. Vale ressaltar ainda que o carvão ativado possui grupos oxigenados que facilitam a interação do suporte com ligações C=O, intensificando ainda mais a seletividade para a formação do DHMF.

3.2.2. Hidrogenação do HMF em etanol

Conforme descrito no tópico anterior, os solventes em que se observou maior conversão na hidrogenação do HMF foram a água e o etanol (separadamente). Portanto, para realizar o estudo dos novos catalisadores os testes de hidrogenação foram realizados nas mesmas condições descritas no tópico 3.2.1, utilizando somente esses dois solventes.

Cabe aqui ressaltar que os suportes catalíticos sem as nanopartículas de Pd foram testados separadamente na reação de hidrogenação do HMF, tanto em etanol como em água, em duas temperaturas diferentes, 90°C e 130°C, não sendo observada qualquer conversão do HMF em produto hidrogenado. Assim, podemos afirmar que os produtos obtidos nesses ensaios de hidrogenação são exclusivamente produzidos devido à ação das nanopartículas de Pd.

No esquema 5 abaixo estão mostradas as condições nas quais os ensaios de hidrogenação do HMF foram realizados com os novos catalisadores de Pd/suporte e os principais produtos obtidos.



Esquema 5 - Hidrogenação do HMF em etanol com os novos catalisadores de Pd/suporte.

Na tabela 5 são mostrados os resultados obtidos nesses ensaios de hidrogenação. Destaca-se que todos os catalisadores preparados exibiram atividade inferior ao catalisador comercial de 5% Pd/C, no entanto, deve-se ter cuidado nessa comparação, pois as porcentagens de paládio nesses catalisadores são muito inferiores a do catalisador comercial. Além disso, o catalisador comercial passa por um processo prévio de ativação com H_2 que o torna mais ativo para a reação de hidrogenação.

Tabela 5 - Conversão de HMF (**C**), seletividade (**S**) em DHMF e em HMTHF obtidas na reação de hidrogenação do HMF em etanol com os novos catalisadores de Pd/suporte.

Catalisadores	C (%)	S (%)	
		DHMF	**HMTHF**
0,7% Pd/G	<1	-	-
2,2% Pd/G	25	50	50
1,3% Pd/CA	<1	-	-
1,7% Pd/CA	21	53	47
0,9% Pd/NTC-CA	5	>99	-
2,0% Pd/NTC-CA	10	>99	-

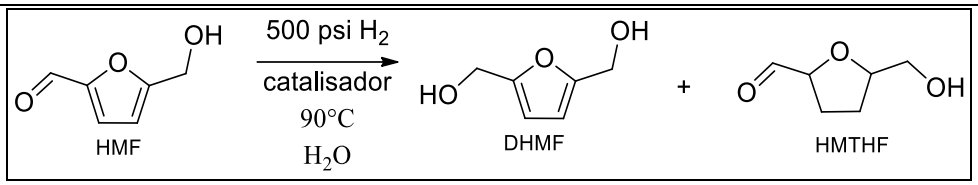
Este comportamento também foi observado para os catalisadores baseados em NTC-CA. No trabalho publicado, P. H. Z. Ribeiro[45] e colaboradores descreveram a reutilização do catalisador 1,5% Pd/NTC-CA na reação de hidrogenação do *trans*-cinamaldeído, a 70 ºC e 145 psi de pressão de H_2. O catalisador exibiu aumento da atividade catalítica após o primeiro ciclo, de 45% para >99% de conversão, preservando esta atividade mesmo após cinco reações consecutivas. Sendo assim, para posteriores estudos de reutilização, este comportamento dos catalisadores baseados em NTC-CA deve ser avaliado.

Para o catalisador de 2,2% Pd/G e para o catalisador de 1,7% Pd/CA, foram obtidos resultados muito semelhantes, tanto na conversão de HMF (25 e 21%, respectivamente) quanto na seletividade para a formação do DHMF (50 e 53%, respectivamente), com atividade um pouco melhor sendo exibida pelo catalisador suportado em grafite, provavelmente devido ao seu teor de Pd ligeiramente superior. Ressalta-se também que, experimentalmente, observou-se que ambos os catalisadores de grafite apresentaram melhor dispersão neste solvente (etanol) quando comparados aos catalisadores suportados em CA e NTC-CA, sendo que este último formou aglomerados, provavelmente devido a seu caráter mais polar provocado tanto pelo suporte de CA onde os NTC foram crescidos como pelos resíduos de metais (Co e Mn) advindos de sua síntese. O catalisador com 0,9% Pd/NTC-CA apresentou uma taxa de conversão de apenas 5%, enquanto que o catalisador com 2,0% Pd/NTC-CA apresentou uma taxa de conversão duas vezes maior (10%) devido ao seu maior teor de paládio. Apesar das baixas taxas de conversão apresentadas, ambos os catalisadores baseados em NTC-CA foram altamente seletivos para produção de DHMF (>99%), sem detecção de nenhum outro subproduto.

Observou-se também que os catalisadores 0,7% Pd/G e 1,3% Pd/CA, apesar de conterem baixos teores de paládio, não apresentaram atividade catalítica relevante, exibindo conversão de HMF quase nula (<1%). Entretanto, deve-se ressaltar que em condições mais enérgicas de pressão de hidrogênio e temperatura de reação a atividade catalítica poderá aumentar e apresentar resultados interessantes como os que foram descritos no parágrafo anterior.

3.2.3. Hidrogenação do HMF em água

Baseado nos resultados descritos no tópico 3.2.1, utilizou-se água como solvente da reação de hidrogenação do HMF, obtendo-se resultados muito interessantes em comparação ao etanol, como pode ser observado na tabela 6.



Esquema 6 - Hidrogenação do HMF em água com os novos catalisadores de Pd/suporte

Tal como ocorreu nas reações realizadas em meio alcoólico, os suportes catalíticos quando testados separadamente não apresentam nenhuma atividade catalítica, sendo esta resultante única e exclusivamente da presença do metal impregnado no suporte.

Tabela 6 - Conversão de HMF (**C**), seletividade (**S**) em DHMF e em HMTHF obtidas na reação de hidrogenação do HMF em água com os novos catalisadores de Pd/suporte.

Catalisadores	C (%)	S (%)	
		DHMF	**HMTHF**
0,7% Pd/G	<1	-	-
2,2% Pd/G	15	>99	-
1,3% Pd/CA	5	>99	-
1,7% Pd/CA	20	75	25
0,9% Pd/NTC-CA	16	>99	-
2,0% Pd/NTC-CA	70	85	15

Os resultados mostrados na tabela 6 indicam que os catalisadores com menor concentração de Pd impregnado em grafite (0,7% Pd/G) e em carvão ativado (1,3% Pd/CA), não exibiram atividade catalítica significativa nas condições experimentais empregadas. Por outro lado, o catalisador 2,2% Pd/G exibiu uma baixa atividade catalítica (15% de conversão de HMF), provavelmente por conter poucos defeitos estruturais e exibir um caráter mais hidrofóbico não se dispersou adequadamente em ambiente aquoso. O catalisador 1,7% Pd/CA apresentou uma atividade catalítica em meio aquoso semelhante àquela obtida em etanol, conversões de HMF de 20% e 21%, respectivamente. Entretanto, a seletividade deste catalisador para a formação de DHMF se elevou de 53% para 75%, indicando que no solvente aquoso mais polar, este catalisador torna-se mais seletivo para a hidrogenação da ligação C=O em comparação com a ligação C=C, apesar de haver formado 25% de HMTHF. Os catalisadores de NTC-CA impregnados com Pd apresentaram uma melhor atividade catalítica em meio aquoso, possivelmente em virtude da presença do carvão ativado como suporte para os NTC e dos metais residuais (Mn e Co), como já descrito no tópico anterior. Uma possibilidade que não

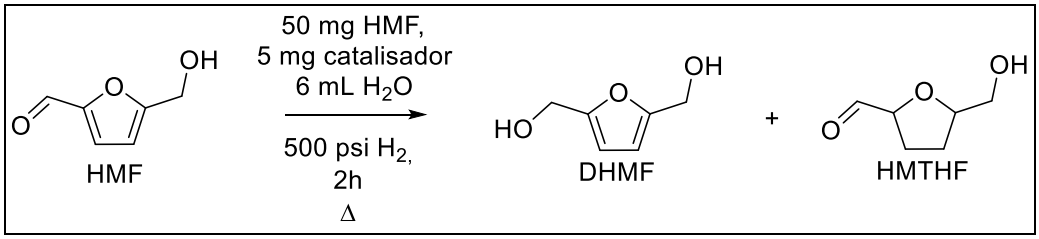
pode ser descartada é a presença de falhas na estrutura dos nanotubos de carbono. Esses defeitos poderiam ser oriundos do processo de produção desse material gerando falhas na rede molecular (grupos oxigenados, quebra na conjugação, etc.), que alterariam a distorção da nuvem de elétrons π e permitiriam uma maior interação com o solvente ou substrato. O catalisador 0,9% Pd/NTC-CA apresentou um aumento na taxa de conversão de aproximadamente três vezes (de 5% para 16%) em comparação ao ensaio realizado em etanol, mantendo ainda a elevada seletividade para o DHMF (>99%). Verificou-se que o catalisador 2,0% Pd/NTC-CA em meio aquoso apresentou alta taxa de conversão de HMF (70%) e também elevada seletividade para a formação do DHMF (85%). Porém, deve ser ressaltado que houve formação de aproximadamente 15% do subproduto HMTHF, resultante da hidrogenação do anel furânico, a exemplo do que já havia ocorrido com o catalisador 1,7% Pd/CA.

Na literatura, os NTC são descritos como materiais que incrementam a atividade catalítica de metais. Comparativamente aos estudos com CA os NTC costumam apresentar uma maior atividade catalítica, pois são considerados melhores suportes catalíticos do que o carvão ativado. As vantagens dos NTC são baseadas em sua estrutura mesoporosa dinâmica, que limitam a ocorrência de obstruções por entupimento de poros e aumentam os fenômenos de difusão. Outra vantagem dos catalisadores baseados em NTC é sua maior seletividade para hidrogenação de ligações C=O em relação à hidrogenação de ligações C=C, em comparação aos catalisadores suportados em carvão ativado. É possível interpretar isso em termos de um efeito eletrônico do ligante, onde os elétrons π dos planos de grafeno presentes nos NTC podem ser facilmente estendidos às partículas metálicas, aumentando assim a densidade de carga do metal, o que dificulta a adsorção do metal através das ligações C=C, aumentando a seletividade para as ligações C=O.[50]

Em virtude dos resultados obtidos neste trabalho, que demonstraram a promissora atividade catalítica dos catalisadores baseados em NTC-CA na reação de hidrogenação do HMF em água, deu-se continuidade ao estudo desta reação variando-se as condições experimentais (temperatura, pressão de hidrogênio e tempo reacional), a fim de determinar as variáveis de influência e as condições ideais para obter os produtos desejados e, além disso, poder entender melhor o comportamento desses catalisadores em diferentes meios reacionais.

3.2.4. Estudo da influência da temperatura

Tendo em vista os resultados obtidos anteriormente, nesta etapa desenvolveu-se um estudo das atividades catalíticas dos catalisadores preparados, utilizando-os na reação de hidrogenação do HMF em diferentes temperaturas, conforme as condições mostradas no esquema 7.



Esquema 7 - Reação de hidrogenação do HMF em diferentes temperaturas.

No esquema 7 estão mostrados os dois principais produtos obtidos nesta etapa, os quais indicam a seletividade do catalisador frente a dois tipos distintos de ligações que podem ser hidrogenadas (C=C e C=O). Entretanto, em alguns ensaios foram observados outros produtos, tais como o dimetilfurano e o 2,5-di-(hidroximetil)tetra-hidrofurano (DHMTHF), já observados anteriormente no estudo com o catalisador comercial de 5% Pd/C. Isso indica que além dos produtos mostrados no esquema acima, alguns produtos de hidrogenólise também podem ser obtidos com os catalisadores preparados em diferentes suportes. Como o foco deste estudo se concentra na avaliação da seletividade dos catalisadores preparados em nosso laboratório, nos dados a seguir serão discutidas apenas as seletividades para o DHMF e o HMTHF, a fim de manter uma continuidade lógica. Não foram feitos estudos que buscassem obter seletivamente outros produtos, porém, esta é uma possibilidade em aberto que futuramente poderá ser estudada, pois muitos dos derivados do HMF encontram grande aplicação industrial.

Os resultados obtidos estão mostrados na tabela 7, onde pode ser observado claramente que todos os catalisadores apresentaram aumento da conversão de HMF com o aumento da temperatura. Entretanto, a seletividade para hidrogenação da carbonila do HMF diminui com aumento da temperatura, levando à formação de maiores quantidades de HMTHF e também de outros subprodutos resultantes tanto de reação de hidrogenação como da reação de hidrogenólise. Considerando-se as taxas de conversão obtidas, a temperatura mais adequada para a reação foi 110 °C, na qual se obteve um aumento da conversão de HMF sem grandes diminuições da seletividade para a formação de DHMF.

Tabela 7 - Conversão de HMF (**C**), seletividade (**S**) em DHMF e em HMTHF obtidas no estudo da influência da temperatura na reação de hidrogenação do HMF.

Catalisadores	Temperatura (°C)								
	90			110			130		
	C_{HMF}	S_{DHMF}	S_{HMTHF}	C_{HMF}	S_{DHMF}	S_{HMTHF}	C_{HMF}	S_{DHMF}	S_{HMTHF}
0,7% Pd/G	<1%	-	-	<1%	-	-	4%	>99%	-
2,2% Pd/G	15%	>99%	-	17%	>99%	-	31%	32%	68%
1,3% Pd/CA	5%	>99%	-	6%	>99%	-	10%	80%	20%
1,7% Pd/CA	20%	75%	25%	22%	23%	23%	36%	-	-
0,9% Pd/NTC-CA	16%	>99%	-	39%	>99%	-	40%	>99%	-
2,0% Pd/NTC-CA	70%	85%	15%	75%	85%	11%	76%	87%	4%

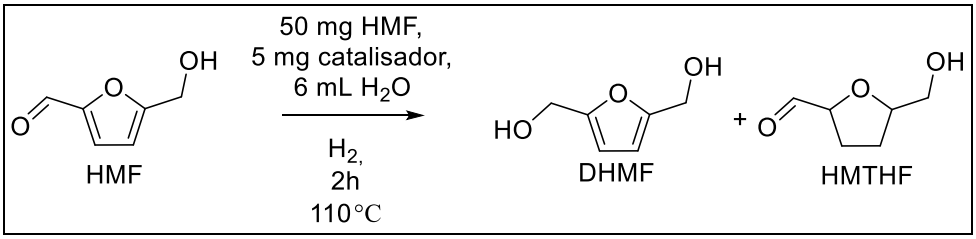
Os catalisadores suportados em grafite foram os menos ativos quando comparado com os outros suportes catalíticos com concentração semelhante de paládio. O catalisador 0,7% Pd/G exibiu pequena atividade (conversão de HMF ~4%) apenas a 130°C, apesar da alta seletividade na hidrogenação da carbonila e consequente formação do DHMF (99%). Mesmo em temperatura mais elevada, o catalisador 2,2% Pd/G apresentou baixa taxa de conversão de HMF (<31%) e pequena seletividade para DHMF (32%). Entretanto, deve-se destacar que o catalisador 2,2% Pd/G, na temperatura de 130°C, produziu grande quantidade de HMTHF (seletividade de 68%) em proporção superior ao DHMF (seletividade de 32%), sendo esta a única reação em qual tal fato foi observado.

Os catalisadores suportados em carvão ativado também não foram muito ativos, convertendo menos de 36% de HMF, mesmo na temperatura mais elevada de 130°C. Esses catalisadores também apresentaram baixa seletividade. Observou-se que o catalisador 1,7% Pd/CA, na temperatura de 110°C, exibiu uma seletividade de apenas 23% tanto para DHMF quanto para HMTHF, além da formação de outros subprodutos. Comparado ao catalisador 2,2% Pd/G e ao catalisador 2,0% Pd/NTC-CA, ambos com concentração semelhante de Pd, o catalisador 1,7% Pd/CA exibiu atividade catalítica intermediária, porém, produziu maior quantidade de subprodutos, sendo que a 130 °C, tanto o HMTHF quanto o DHMF não foram identificados no produto da reação, tendo sido observada a formação de 2,5-(di-hidroximetil)tetra-hidrofurano (DHMTHMF) e grandes quantidades de produtos resultantes da hidrogenólise. Já o catalisador 1,3% Pd/CA mostrou baixa taxa de conversão de HMF (<10%) mesmo com o aumento da temperatura. Além disso, a seletividade desse catalisador para a formação do DHMF diminuiu de >99% para 80% quando a temperatura foi aumentada para 130 ºC.

Os catalisadores baseados em NTC-CA mostraram maior atividade catalítica nas condições reacionais empregadas. A seletividade de >99% para a formação do DHMF exibida pelo catalisador 0,9% Pd/NTC-CA, em todas as temperaturas estudadas, indica que este material é o mais seletivo na reação de hidrogenação do HMF. O catalisador 2,0% Pd/NTC-CA foi o catalisador mais ativo, tendo em vista que a conversão de HMF se manteve entre 70-76% nas diferentes temperaturas de reação. Por outro lado, em todas as temperaturas empregadas, a seletividade deste último catalisador para a formação do DHMF se manteve entre 85-87%.

3.2.5. Estudo da influência da pressão de H_2

Dando-se continuidade ao estudo da atividade catalítica dos materiais preparados, realizou-se a reação de hidrogenação do HMF em diferentes pressões de H_2, conforme mostrado no esquema 8.



Esquema 8 - Reação de hidrogenação do HMF em diferentes pressões de H_2.

Conforme pode ser observado na tabela 8, o catalisador 0,7% Pd/G exibiu baixa atividade catalítica quando submetido a uma pressão de H_2 de 600 psi. No entanto, na pressão de 700 psi, apesar do pequeno incremento na conversão de HMF (de 8% para 14%), mostrou perda da seletividade para DHMF que diminuiu de >99% para 36%, produzindo preferencialmente HMTHF (64%). Para o catalisador 2,2% Pd/G observou-se um aumento considerável na conversão de HMF (de 17% para >99%) com o aumento da pressão de H_2 de 500 psi para 700 psi. No entanto, o aumento da conversão foi acompanhado da diminuição da seletividade e consequente formação de outros subprodutos.

Tabela 8 - Conversão de HMF (**C**), seletividade (**S**) em DHMF e em HMTHF obtidas no estudo da influência da pressão de H_2 na reação de hidrogenação do HMF.

Catalisadores	Pressão de H_2 (psi)								
	500			600			700		
	C_{HMF}	S_{DHMF}	S_{HMTHF}	C_{HMF}	S_{DHMF}	S_{HMTHF}	C_{HMF}	S_{DHMF}	S_{HMTHF}
0,7% Pd/G	<1%	-	-	8%	>99%	-	14%	36%	64%
2,2% Pd/G	17%	>99%	-	73%	82%	10%	>99%	48%	6%
1,3% Pd/CA	6%	>99%	-	37%	59%	38%	46%	58%	33%
1,7% Pd/CA	22%	23%	23%	44%	3%	24%	67%	-	33%
0,9% Pd/NTC-CA	38%	>99%	-	38%	92%	8%	39%	89%	11%
2,0% Pd/NTC-CA	75%	85%	11%	78%	77%	23%	>99%	76%	24%

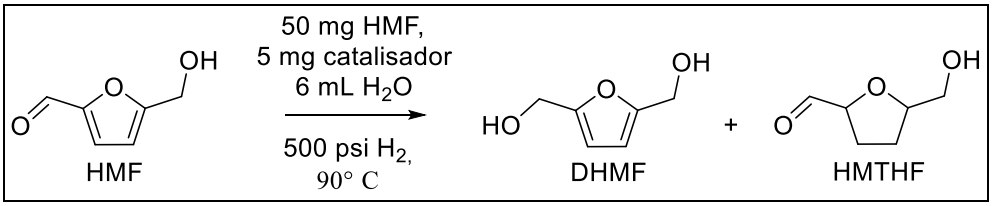
A tendência na formação de grande quantidade de subprodutos, tal como ocorreu no estudo da influência da temperatura, se manteve para os catalisadores suportados em carvão ativado. O catalisador 1,3% Pd/CA mostrou um aumento de aproximadamente 8 vezes na conversão de HMF (de 6% para 46%) no intervalo de pressão de H_2 estudado. Todavia, esse aumento da conversão do HMF foi acompanhado por um aumento na formação de subprodutos, diminuindo a seletividade para o DHMF (de 99% para 58%). O catalisador 1,7% Pd/CA atingiu o máximo de conversão de HMF (67%) a 700 psi, formando preferencialmente o HMTHF, cujo teor a 500 psi era de 23% e a 700 psi subiu para 33%.

Os materiais baseados em NTC-CA mostraram menor sensibilidade à variação da pressão de H_2. O catalisador 0,9% Pd/NTC-CA praticamente não mostrou nenhuma variação na conversão de HMF (~38%) com o aumento da pressão de H_2. No entanto, a seletividade para o DHMF sofreu uma diminuição de aproximadamente 10% quando a reação foi feita em 700 psi de H_2. O catalisador 2,0% Pd/NTC-CA converteu aproximadamente 75% do HMF a 500 psi, atingindo >99% de conversão quando a pressão utilizada foi aumentada para 700 psi. Como observado para os outros catalisadores, também houve um decréscimo na seletividade para o DHMF de 85% para 76% com aumento da pressão de H_2, nas condições reacionais estudadas. Tanto para o catalisador 0,9% Pd/NTC-CA quanto para o 2,0% Pd/NTC-CA observou-se aumento da formação de HMTHF (até 24%) com o aumento da pressão de H_2.

3.2.6. Estudo da influência do tempo reacional

3.2.6.1. Estudo da influência do tempo reacional a 90°C (2h, 4h e 6h)

Nesta etapa do trabalho realizou-se o estudo da influência do tempo reacional na reação de hidrogenação do HMF. Para esse estudo, escolheu-se inicialmente realizar as reações na menor temperatura estudada até o momento (90°C) e na menor pressão de H_2 (500 psi), para avaliar o efeito de longos tempos de reação. Os resultados obtidos estão mostrados na tabela 9.



Esquema 9 - Reação de hidrogenação do HMF com diferentes tempos reacionais na temperatura de 90°C.

Tabela 9 - Conversão de HMF (**C**), seletividade (**S**) em DHMF e em HMTHF obtidas no estudo da influência do tempo reacional na hidrogenação do HMF na temperatura de 90 °C.

Catalisadores	**Tempo de reação (h)**								
	2 h			4 h			6 h		
	C_{HMF}	S_{DHMF}	S_{HMTHF}	C_{HMF}	S_{DHMF}	S_{HMTHF}	C_{HMF}	S_{DHMF}	S_{HMTHF}
0,7% Pd/G	<1%	-	-	<1%	-	-	<1%	-	-
2,2% Pd/G	15%	>99%	-	34%	17%	38%	42%	-	42%
1,3% Pd/CA	5%	>99%	-	9%	>99%	-	11%	>99%	-
1,7% Pd/CA	20%	75%	25%	80%	15%	41%	>99%	-	40%
0,9% Pd/NTC-CA	16%	>99%	-	20%	>99%	-	22%	>99%	-
2,0% Pd/NTC-CA	70%	85%	15%	88%	92%	5%	>99%	92%	5%

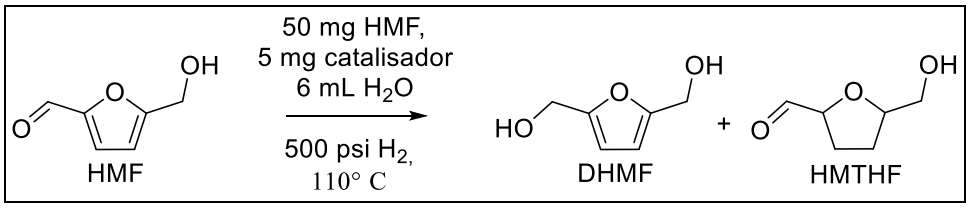
Pelos resultados obtidos, nota-se que há algumas tendências gerais que podem ser destacadas, como por exemplo, para os catalisadores com maior porcentagem de paládio (2,2% Pd/G, 1,7% Pd/CA e 2,0% Pd/NTC-CA), verificou-se que com o aumento do tempo de reação houve um aumento na formação de outros subprodutos, com perda de seletividade para o DHMF e/ou o HMTHF, que foi menor para o catalisador 2,0% Pd/NTC-CA. Para os catalisadores com menor porcentagem de paládio, com exceção de 0,7% Pd/G que não apresentou nenhuma atividade catalítica nas condições empregadas mesmo após 6h de reação, verificou-se que 1,3% Pd/CA e 0,9% Pd/NTC-CA destacam-se por sua elevada seletividade

(>99%) para a formação de DHMF, muito embora as conversões de HMF tenham sido baixas (máximos de 11% e 22%, respectivamente).

Os catalisadores 2,2% Pd/G e 1,7% Pd/CA exibiram comportamento muito semelhante a 4h e 6h de reação, ainda que tenham apresentado aumento da conversão de HMF com maior tempo de reação (com 6h de reação o catalisador 1,7% Pd/CA converte todo o HMF), a seletividade diminuiu gradativamente a ponto de, com 6h de reação, não ter sido identificado DHMF e a seletividade para o HMTHF ter sido baixa (42% e 40%, respectivamente), com formação de vários subprodutos.

Observou-se que o catalisador 2,0% Pd/NTC-CA foi o melhor catalisador em termos de conversão de HMF, uma vez que após 6h de reação converteu todo o HMF, produzindo DHMF com 92% de seletividade, formando ainda 5% de HMTHF e cerca de 3% de subprodutos produzidos a partir da hidrogenação e da hidrogenólise do DHMF.

3.2.6.2. Estudo da influência do tempo reacional a 110°C (1h, 2h e 3h)



Esquema 10 - Reação de hidrogenação do HMF em diferentes tempos reacionais na temperatura de 110°C.

O estudo da influência do tempo reacional na reação de hidrogenação do HMF também foi realizado em uma temperatura mais elevada (110°C) e 500 psi de pressão de H_2, pois nos estudos anteriores sobre o efeito da temperatura e da pressão de H_2 verificou-se que nessas condições combinadas foram obtidos os melhores resultados em termos de atividade catalítica dos materiais preparados. Os resultados obtidos estão mostrados na tabela 10.

Tabela 10 - Conversão de HMF (**C**), seletividade (**S**) em DHMF e em HMTHF obtidas no estudo da influência do tempo reacional na hidrogenação do HMF na temperatura de 110 °C.

Catalisadores	**Tempo de reação (h)**								
	1			2			3		
	C_{HMF}	S_{DHMF}	S_{HMTHF}	C_{HMF}	S_{DHMF}	S_{HMTHF}	C_{HMF}	S_{DHMF}	S_{HMTHF}
0,7% Pd/G	<1%	-	-	<1%	-	-	<1%	-	-
2,2% Pd/G	4%	>99%	-	17%	>99%	-	34%	18%	38%
1,3% Pd/CA	2%	>99%	-	6%	>99%	-	16%	-	57%
1,7% Pd/CA	12%	50%	50%	22%	23%	23%	53%	-	21%
0,9% Pd/NTC-CA	8%	>99%	-	39%	>99%	-	39%	77%	2%
2,0% Pd/NTC-CA	52%	86%	14%	75%	85%	11%	76%	60%	10%

A partir da análise dos dados mostrados na tabela 10, nota-se que todos os catalisadores, com exceção de 0,7% Pd/G, que não exibiu nenhuma atividade catalítica nas condições empregadas, apresentaram aumento da conversão de HMF com maiores tempos de reação.

O catalisador 2,2% Pd/G manteve uma alta seletividade para o DHMF (>99%) até 2h de reação. Porém, com 3h de reação observou-se uma queda do teor de DHMF para apenas 18% e um aumento do teor de HMTHF para 38%, bem como um aumento na formação de subprodutos da reação que totalizaram 44%. Portanto, o aumento do tempo de reação na temperatura de 110°C fornece maior energia para que reações indesejadas ocorram, com consequente diminuição da seletividade. Comportamento semelhante foi observado com o catalisador 1,3% Pd/CA, que mostrou elevada seletividade para o DHMF (>99%) até 2h de reação, porém, com apenas mais uma hora de reação ocorreu o consumo de todo DHMF provocando um aumento na formação de HMTHF e de outros subprodutos.

Resultados decepcionantes foram observados com o catalisador 1,7% Pd/CA que desde o princípio demonstrou a sua baixa seletividade nesta reação. Apesar da conversão de HMF ter aumentado de 12% com 1h de reação para 53% com 3h de reação, a seletividade para o DHMF e para o HMTHF, que no início eram os únicos produtos formados com teores iguais, caiu quase que pela metade com 2h de reação e após 3h de reação não foi mais detectado nenhum resquício de DHMF. O teor de HMTHF diminuiu para apenas 21%, tendo ocorrido grande formação de subprodutos.

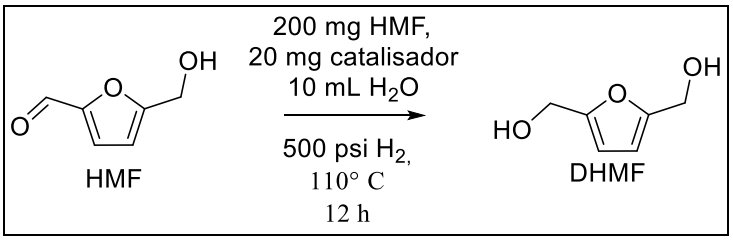
Os catalisadores baseados em NTC-CA apresentaram os melhores resultados, tanto em termos de conversão de HMF quanto em termos de seletividade para a formação do DHMF, quando comparados com os demais catalisadores contendo as mesmas concentrações de paládio. O catalisador 0,9% Pd/NTC-CA produziu um grande aumento na conversão de HMF,

de 8% com 1h de reação para 39% com 2h de reação, a qual se manteve constante com 3h de reação. Porém a seletividade para a formação do DHMF diminuiu de >99% com 2h de reação para 77% com 3h de reação, produzindo ainda pequena quantidade de HMTHF (2%) e alguns subprodutos. O catalisador 2,0% Pd/NTC-CA aumentou a conversão de HMF de 52% com 1h de reação para 75% com 2h de reação, a qual se manteve praticamente constante com 3h de reação. Com relação à seletividade desse catalisador, verificou-se que inicialmente foi produzido apenas DHMF (86%) e HMTHF (14%), mas com 2h de reação a seletividade para ambos diminuiu para 85% e 11% respectivamente, indicando que passaram a interagir com o catalisador levando à formação de outros subprodutos. Essa tendência se manteve com 3h de reação, diminuindo ainda mais os teores de DHMF (para 60%) e de HMTHF (para 10%), com maior formação de subprodutos.

A partir deste estudo pode-se concluir que longos tempos de reação levam a perda de seletividade, pois além do próprio HMF sofrer outras reações além da hidrogenação, os próprios produtos formados são consumidos em reações tanto de hidrogenação como de hidrogenólise, acarretando a formação de subprodutos indesejados.

3.3. Estudo da reciclagem de catalisador utilizado na reação de hidrogenação do HMF

A partir dos resultados obtidos anteriormente, procurou-se avaliar o comportamento dos catalisadores preparados durante a sua reciclagem. Para realizar esses ensaios, aumentou-se a escala da reação visando-se separar o catalisador e caracterizá-lo posteriormente após várias reações consecutivas, a fim de determinar as possíveis diferenças na sua composição e na sua estrutura. Testou-se realizar inicialmente a reciclagem do catalisador 0,9% Pd/NTC-CA nas condições mostradas no esquema 11, cujos resultados obtidos encontram-se na tabela 11.



Esquema 11 - Reação de hidrogenação com HMF com reciclagem do catalisador 0,9% Pd/NTC-CA.

A perda da atividade catalítica foi notada já no segundo ciclo de reação, pois a conversão de HMF diminuiu de 60% para apenas 11%, enquanto a seletividade para o DHMF diminuiu de >99% para 82%. No terceiro ciclo de reação não houve hidrogenação da molécula de HMF, mostrando a perda total da atividade do catalisador 0,9% Pd/NTC-CA.

Tabela 11 - Conversão de HMF (**C**) e seletividade (**S**) em DHMF obtidas no estudo de reciclagem do catalisador 0,9% Pd/NTC-CA.

Catalisador	**1° ciclo**		**2° ciclo**		**3°ciclo**	
	C (%)	**S** (%)	**C** (%)	**S** (%)	**C** (%)	**S** (%)
0,9% Pd/NTC-CA	60%	>99%	11%	82%	<1%	-

Baseando-se nos resultados obtidos levantou-se a possibilidade de que o catalisador utilizado estivesse perdendo as nanopartículas de paládio ou ainda que, devido à alta temperatura da reação (110 ^{o}C) e ao longo tempo de reação de cada ciclo (12h), estivesse ocorrendo sinterização do metal depositado no suporte catalítico. Também não deve ser descartada a possibilidade de que o HMF e seus derivados ou subprodutos reacionais estejam se depositando sobre a superfície catalítica diminuindo a sua atividade. Para fins analíticos, após o terceiro ciclo de reciclagem, o catalisador foi separado e secado conforme descrito na seção experimental. Preparou-se uma amostra desse catalisador para ser analisada por espectroscopia de absorção atômica. A concentração dos metais antes e após a reciclagem desse catalisador está mostrada na tabela 12.

Tabela 12 - Concentração de metais (% em massa) no catalisador 0,9% Pd/NTC-CA antes e após a reciclagem.

Catalisador	**% em massa dos metais no catalisador**					
	Inicial			Final		
	Pd	Co	Mn	Pd	Co	Mn
0,9% Pd/NTC-CA	0,9	6,8	7,3	0,9	0,4	<0,1

A análise por espectroscopia de absorção atômica do catalisador usado nos ensaios de reciclagem determinou que o teor dos metais cobalto e manganês, catalisadores residuais da preparação dos nanotubos de carbono sobre o carvão ativado, foi drasticamente reduzido, ambos ficando com teores abaixo de 0,5% (ver tabela 12). Entretanto, a concentração inicial de paládio (0,9% em massa) foi mantida, indicando que não ocorreu perda dessas nanopartículas. Sendo assim, a drástica redução da atividade catalítica pode ter ocorrido por causa da

sinterização das partículas de paládio, possivelmente causada pela alta temperatura e pelo longo tempo de reação em que os ensaios foram realizados. A fim de verificar esta possibilidade, foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do catalisador reciclado, que podem ser visualizadas na figura 7.

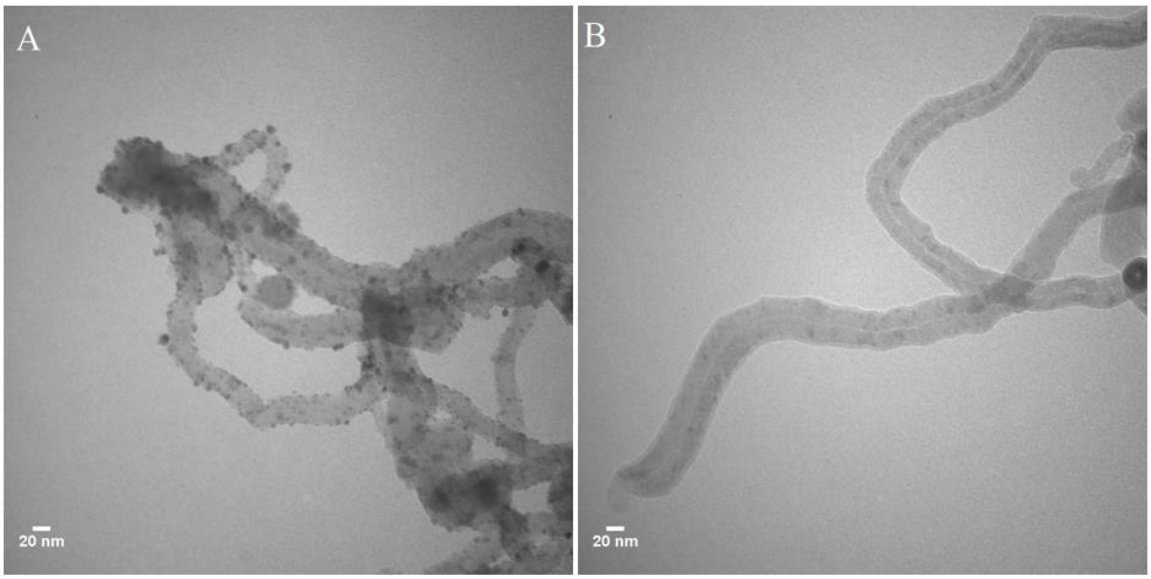


Figura 7 - A: catalisador 0,9% Pd/NTC-CA antes da utilização na reação de hidrogenação do HMF. **B:** catalisador 0,9% Pd/NTC-CA após a sua reutilização por 3 ciclos consecutivos na reação de hidrogenação do HMF.

Através da comparação dessas imagens do catalisador, é possível observar uma grande quantidade de nanopartículas aderidas às paredes do NTC antes da utilização do catalisador, já no catalisador reciclado essa observação é extremamente difícil, sendo assim, acredita-se que houve movimentação das nanopartículas dos NTC para o suporte de carvão ativado, porém esta é uma possibilidade que não foi possível confirmar através da análise microscópica.

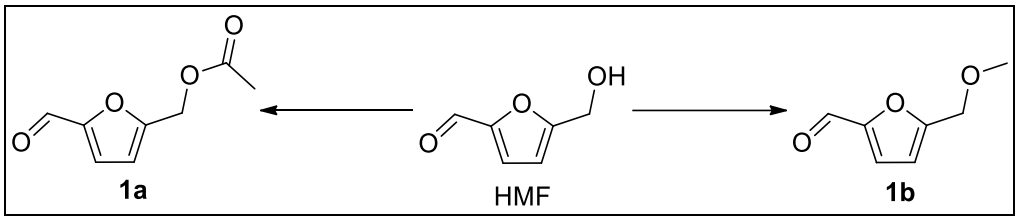
Apesar de ainda não ter sido finalizado, este estudo trouxe uma noção inicial sobre o possível comportamento das nanopartículas e do catalisador quando reciclado. Para entender melhor o comportamento das partículas metálicas e do suporte catalítico do tipo NTC-CA, será importante refazer os ensaios de reciclagem do catalisador em diferentes temperaturas e pressões de H_2, a fim de determinar as diferenças estruturais que o catalisador sofre nas várias condições experimentais estudadas.

Apesar dos resultados negativos descritos acima, estudos anteriores realizados em nosso laboratório mostraram que um catalisador de 1,5% Pd/NTC-CA submetido a ensaios de reciclagem na reação de hidrogenação do *trans*-cinamaldeído, a 70 ^{o}C e 145 psi de pressão de H_2, teve a sua atividade catalítica preservada mesmo após cinco reações consecutivas.[45]

3.4. Síntese e hidrogenação de derivados do HMF

3.4.1. Síntese de derivados do HMF

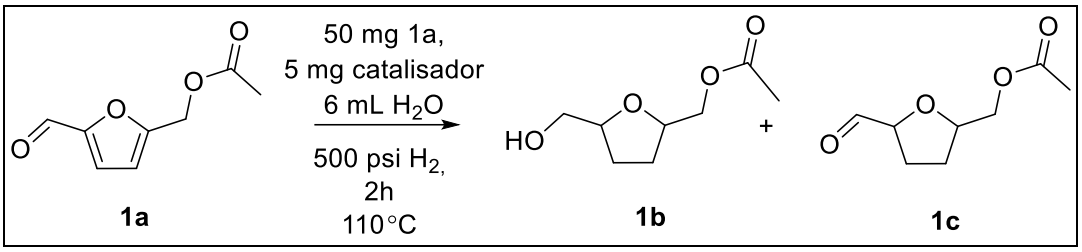
Até esta etapa foram estudados diversos fatores que influenciam a seletividade na reação de hidrogenação do HMF: efeitos do solvente, da temperatura, da pressão de hidrogênio, do tempo reacional e do tipo de catalisador. Outro fator que despertou o nosso interesse foi avaliar o comportamento de outros substratos derivados do HMF quando submetidos às mesmas condições da reação de hidrogenação. Com esse intuito, foram sintetizados dois derivados de HMF seguindo procedimentos descritos na literatura,[51,52] (ver esquema 12). As reações realizadas envolveram transformações da função hidroxila da molécula de HMF, gerando grupamentos menos polares conforme mostrado no esquema 12. Esses derivados foram submetidos à reação de hidrogenação com os vários catalisadores preparados neste trabalho.



Esquema 12 - Derivados sintetizados a partir do HMF.

3.4.2. Hidrogenação do composto 1a [5-(acetiloximetil)furfural]

No esquema 13 são mostradas as condições em que se realizou a reação de hidrogenação do composto **1a** (baseadas nas condições que levaram aos melhores resultados nos estudos anteriores com HMF) e os dois produtos principais produzidos (**1b** e **1c**), ambos identificados por espectrometria de massas.



Esquema 13 - Reação de hidrogenação do 5-(acetiloximetil)furfural (**1a**).

É interessante ressaltar que o produto resultante da hidrogenação somente da carbonila do aldeído do composto **1a**, foi identificado em quantidades bem pequenas, indicando que a sua formação não é a que ocorre preferencialmente, ou então esse produto pode ter sido formado e rapidamente hidrogenado ao composto **1b**. Os resultados obtidos neste estudo estão mostrados na tabela 13.

Tabela 13 - Conversão do composto **1a** (**C**) e seletividade (**S**) para formação dos produtos **1b** e **1c** na reação de hidrogenação do 5-(acetiloximetil)furfural (**1a**).

Catalisadores	C (%)	S (%)	
		1b	**1c**
0,7% Pd/G	67	24	-
2,2% Pd/G	>99	66	7
1,3% Pd/CA	18	56	12
1,7% Pd/CA	73	25	-
0,9% Pd/NTC-CA	23	61	17
2,0% Pd/NTC-CA	45	29	14

A partir dos resultados mostrados na tabela 13 podem ser obtidas algumas informações gerais a respeito desta reação. A hidrogenação das ligações C=C do anel do composto **1a** parece ser mais rápida do que a hidrogenação da carbonila. Os catalisadores suportados em grafite exibiram maior atividade que os demais, produzindo elevada conversão do material de partida

(67-99%). No entanto, para todos os catalisadores estudados, a seletividade não foi alta, pois somando as porcentagens dos produtos **1b** e **1c**, em nenhum caso se atinge 80% de seletividade. Isso significa que em todos os casos ocorreu a formação de mais de 20% de outros subprodutos. Portanto, entende-se que para esta reação, independente do tipo de catalisador utilizado, a seletividade da reação constitui um desafio a ser superado, talvez devido ao fato do substrato não se adsorver adequadamente nos sítios ativos dos catalisadores testados.

Analisando-se os catalisadores individualmente, nota-se que o catalisador 0,7% Pd/G, apesar de apresentar alta taxa de conversão do material de partida, é pouco seletivo, gerando uma grande quantidade de subprodutos. Já o catalisador 2,2% Pd/G apresenta o melhor resultado tanto em termos de conversão do material de partida (>99%) quanto em termos de seletividade para a formação do produto **1b** (66%), o melhor resultado dentre todos os catalisadores testados nessa reação.

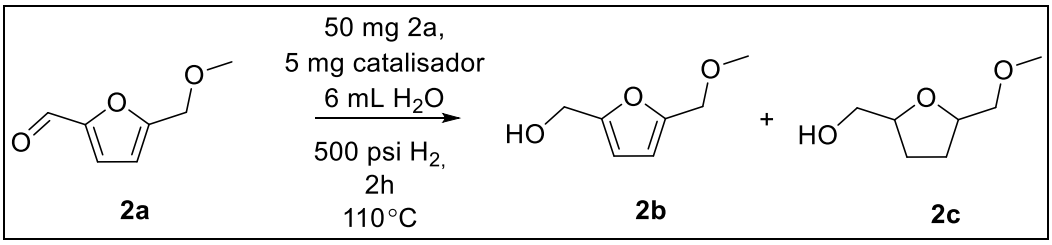
Os catalisadores suportados em carvão ativado apresentaram resultados contrários aos descritos acima, pois enquanto o catalisador 1,3% Pd/CA apresentou baixa conversão de **1a** (18%) e seletividade relativamente alta para a formação de **1b** (56%), o catalisador 1,7% Pd/CA converteu 73% do material de partida **1a**, porém produziu grande quantidade de subprodutos, diminuindo a seletividade para a formação de **1b** (25%). Apesar da dificuldade na identificação dos demais subprodutos observados, acredita-se que o material 1,7% Pd/CA possa estar catalisando reações de hidrogenação e hidrogenólise dos produtos **1b** e **1c**, tal como ocorreu nos estudos de temperatura, pressão de hidrogênio e tempo de reação com HMF. Outro fator a ser destacado é a polaridade do composto **1a**, mais apolar que o HMF, e que pode ter dificuldade para interagir com o suporte de CA, pois este possui grandes quantidades de grupos oxigenados em sua estrutura, favorecendo a adsorção de moléculas polares.

Os catalisadores baseados em NTC-CA, apresentaram comportamento semelhante aos catalisadores suportados em carvão ativado, pois o catalisador 0,9% Pd/NTC-CA converteu apenas 23% do material de partida **1a** e apresentou uma seletividade de 61% para a formação do produto **1b**. Já o catalisador 2,0% Pd/NTC-CA converteu 45% do material de partida, mas também produziu grande quantidade de subprodutos, diminuindo a seletividade para a formação de **1b** (29%). Os resultados indicam que, diferentemente dos dados observados para o HMF, onde o catalisador 2,0% Pd/NTC-CA apresentou grande seletividade, quando se usa o composto **1a** como material de partida, forma-se grande quantidade de subprodutos. Acredita-se que a interação do material de partida **1a,** que apresenta caráter mais apolar do que o HMF, com o suporte NTC-CA, de caráter mais polar do que o grafite, não seja tão efetiva.

É interessante notar que, ao contrário do que foi observado nos estudos com HMF, os melhores resultados nesta etapa foram obtidos com os catalisadores suportados em grafite. Acredita-se que essa diferença seja em decorrência da maior interação entre o grafite com a molécula do 5-(acetiloximetil)furfural (**1a**), a qual apresenta caráter menos polar quando comparada ao HMF, favorecendo sua interação com o suporte de grafite, que não apresenta grupos polares em sua estrutura.

3.4.3. Hidrogenação do composto 2a [5-(metoximetil)furfural]

O esquema 14 mostra as condições nas quais foram realizados os ensaios de hidrogenação do derivado **2a** e os principais produtos obtidos (**2b** e **2c**), os quais foram identificados por espectrometria de massas.



Esquema 14 - Reação de hidrogenação do 5-(metoximetil)furfural (**2a**).

Diferentemente dos resultados obtidos com o composto 5-(acetiloximetil)furfural (**1a**), onde o produto resultante da hidrogenação somente da carbonila estava presente em baixíssimas quantidades, neste caso, foi possível identificar o composto análogo (**2b**) e, provavelmente, o produto **2c** foi obtido pela hidrogenação posterior de **2b**. Os resultados obtidos neste estudo estão mostrados na tabela 14.

Tabela 14 - Conversão do composto **2a** (**C**) e seletividade (**S**) para formação dos produtos **2b** e **2c** na reação de hidrogenação do 5-(metoximetil)furfural (**2a**).

Catalisadores	C (%)	S (%)	
		2b	**2c**
0,7% Pd/G	95	44	41
2,2% Pd/G	>99	8	79
1,3% Pd/CA	37	54	24
1,7% Pd/CA	97	5	62
0,9% Pd/NTC-CA	23	52	22
2,0% Pd/NTC-CA	97	25	30

Analisando-se os resultados mostrados na tabela 14, nota-se que os catalisadores suportados em grafite foram os mais ativos em termos de conversão do composto **2a**. Até mesmo o catalisador 0,7% Pd/G, que em ensaios anteriores não apresentou atividade catalítica satisfatória, quando utilizado na reação de hidrogenação desse material de partida, atingiu uma conversão de 95% do 5-(metoximetil)furfural (**2a**). Com relação à seletividade, notou-se que

os dois catalisadores suportados em grafite, 0,7% Pd/G e 2,2% Pd/G, foram os únicos que atingiram seletividade superior a 80%, quando somados os teores dos produtos **2b** e **2c**.

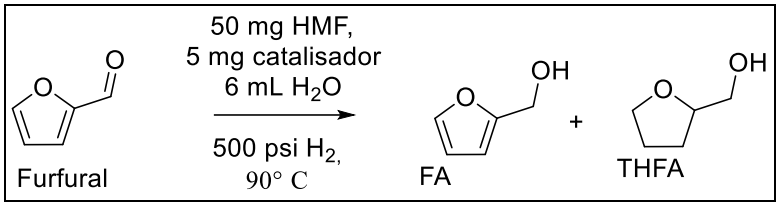
Os catalisadores suportados em carvão ativado apresentaram atividade catalítica muito inferior aos catalisadores suportados em grafite, tanto em relação à conversão de **2a** quanto em relação à seletividade para a formação dos produtos. O catalisador 1,3% Pd/CA produziu uma conversão de 37% de **2a**, enquanto o catalisador 1,7% Pd/CA converteu 97% de **2a**. Somando-se a seletividade para a formação de **2b** e **2c**, os catalisadores 1,3% Pd/CA e 1,7% Pd/CA atingiram 78% e 67%, respectivamente, evidenciando o seu desempenho inferior aos catalisadores suportados em grafite.

A partir dos dados da tabela 14, verifica-se que os catalisadores baseados em NTC-CA foram os menos eficientes, pois, quando comparados aos outros catalisadores com concentrações semelhantes de paládio, a atividade catalítica com relação à conversão do material de partida **2a** e a seletividade para a formação dos produtos são menores do que os demais catalisadores. O catalisador NTC-CA 0,9% converteu apenas 23% do material de partida, a mais baixa dos catalisadores estudados, com uma seletividade de 74%, somando **2b** e **2c**, também inferior aos catalisadores 0,7% Pd/G e 1,3% Pd/CA. Já o catalisador 2,0% Pd/NTC-CA, apesar de levar ao mesmo valor de conversão que o catalisador 1,7% Pd/CA (97%), apresentou a menor seletividade entre todos os catalisadores estudados Acredita-se que, assim como ocorreu na reação de hidrogenação do composto 1, 5-(acetiloximetil)furfural (**1a**), a melhor interação do suporte menos polar (grafite) levou a melhores resultados tanto com relação a conversão como em relação a seletividade.

A partir dos resultados obtidos até o momento, supõe-se que as diferenças nos resultados obtidos para a reação de hidrogenação dos vários derivados de HMF com os diferentes catalisadores testados sejam resultados da influência da interação entre catalisador-solvente e da interação catalisador-substrato. Se esta suposição estiver correta, para as reações de hidrogenação de compostos com polaridade semelhante ao HMF, ou ainda de compostos mais polares, deverão ser obtidos melhores resultados com os catalisadores baseados em NTC-CA, haja vista que estes possuem melhor interação com moléculas de maior polaridade devido a alta polaridade do suporte carvão ativado (CA) onde foram crescidos os NTC, além da presença de Mn e Co, e da possibilidade de existir deformidades nas estruturas dos nanotubos resultantes do processo de preparação dos mesmos a partir de metanol.

3.5. Hidrogenação do furfural

Continuou-se o estudo da reação de hidrogenação dos derivados de HMF, utilizando, neste último caso, o furfural, um composto derivado da xilose e de grande aplicação industrial.[53] Conforme mostrado no esquema 15, os principais produtos obtidos foram o álcool furfurílico (FA), identificado através da injeção de um padrão comercial, e o álcool tetra-hidrofurfurílico (THFA), identificado por espectrometria de massas.



Esquema 15 - Reação de hidrogenação do furfural.

Como pode ser observado na tabela 15, não foi identificada a formação do produto tetra-hidrofurfural, ou se esse produto foi formado ele foi rapidamente consumido resultando na formação do álcool tetra-hidrofurfurílico (THFA).

Tabela 15 - Conversão de furfural (**C**) e seletividade (**S**) dos principais produtos obtidos na reação de hidrogenação do furfural usando etanol como solvente.

Catalisadores	C (%)	S (%)	
		FA	**THFA**
0,7% Pd/G	15	62	38
2,2% Pd/G	65	9	91
1,3% Pd/CA	28	57	43
1,7% Pd/CA	68	73	27
0,9% Pd/NTC-CA	55	-	>99
2,0% Pd/NTC-CA	75	-	>99

Os resultados obtidos nesta etapa mostram que os catalisadores suportados em grafite foram os materiais menos ativos em termos de conversão de furfural, pois o catalisador 0,7% Pd/G converteu apenas 15% do furfural, com maior seletividade para o álcool furfurílico (62%), enquanto que o catalisador 2,2% Pd/G converteu 65% de furfural com grande seletividade para a formação do álcool tetra-hidrofurfurílico (91%).

Os catalisadores suportados em carvão ativado, 1,3% Pd/CA e 1,7% Pd/CA, levaram à conversão de 28% e 68% do furfural, respectivamente, com formação preferencial de álcool furfurílico (57% e 73%, respectivamente). É interessante comparar esses catalisadores com o comportamento do catalisador 2,2% Pd/G que, apesar da menor taxa de conversão do que o catalisador 1,7% Pd/CA, apresentou maior seletividade para a formação de THFA, o que pode indicar que, neste caso específico, a hidrogenação da dupla ligação C=C ocorre mais rapidamente quando se usa o grafite como suporte catalítico.

Os catalisadores baseados em NTC-CA foram os mais ativos, como já havia sido observado no estudo da hidrogenação do HMF. O catalisador 0,9% Pd/NTC-CA converteu 55% do furfural, com >99% de seletividade para o THFA, valor muito superior aos catalisadores 0,7% Pd/G e 1,3% Pd/CA, que contêm quantidades próximas de paládio. O catalisador 2,0% Pd/NTC-CA foi o catalisador que apresentou os melhores resultados, tanto em termos de conversão de furfural (75%) como em termos de seletividade para a formação de THFA (>99%), indicando que este catalisador é bastante ativo para hidrogenar tanto a carbonila (C=O) quanto duplas ligações C=C.

4. Conclusões

Os estudos descritos nesta dissertação são de relativa importância para determinar inúmeros fatores que contribuem para otimizar processos catalíticos, seja em termos de conversão ou de seletividade.

Primeiramente, determinou-se a capacidade dos compósitos nanoestruturados de carbono (nanotubos de carbono crescidos sobre carvão ativado ou NTC-CA) poder ser utilizados como suporte para impregnação de nanopartículas metálicas de paládio, produzidas através de um procedimento experimental inovador que permitiu a obtenção de partículas com tamanho médio de 37 nm. O procedimento realizado foi bastante eficiente e, após uma modificação posterior na etapa de lavagem, permitiu que todas as partículas produzidas fossem imobilizadas no suporte catalítico. Deve ser salientado ainda que, além da deposição de nanopartículas de Pd sobre o material micronanoestruturado, o procedimento também foi eficiente para produzir catalisadores baseados na deposição das nanopartículas de Pd sobre suportes de grafite (G) e de carvão ativado (CA), permitindo a deposição de uma grande quantidade de metal sobre o suporte catalítico. Ressalta-se ainda que a análise por microscopia eletrônica de transmissão comprovou que os catalisadores baseados em NTC-CA possuem nanopartículas de Pd em tamanho inferior a 20 nm, trazendo maior confiabilidade para o procedimento de preparação de catalisador desenvolvido neste trabalho.

O estudo da reação de hidrogenação do 5-(hidroximetil)furfural (HMF) com um catalisador comercial 5% Pd/C comprovou o efeito dos solventes da reação sobre a conversão e a seletividade frente a hidrogenação da ligação C=O ou C=C. Enquanto os solventes mais polares como água, etanol e metanol levaram a conversões de HMF e seletividade para a formação do 2,5-di-hidroximetilfurano (DHMF) da ordem de 90%, quando a reação foi realizada sem solvente e com isopropanol, a conversão de HMF foi de apenas 42% e 60%, respectivamente, demonstrando a necessidade de utilizar um solvente polar para obter maiores valores de conversão do material de partida.

Inicialmente, foi verificado que os suportes utilizados não apresentavam atividade catalítica isoladamente, pois não foram capazes de converter o HMF em produtos, mesmo sob condições enérgicas de 130 °C e 500 psi de H_2. Assim, concluiu-se que toda a atividade catalítica exibida pelos catalisadores era devido a presença das nanopartículas de paládio incorporadas no suporte.

Na etapa subsequente, estudou-se o comportamento dos catalisadores preparados (0,7% Pd/G, 2,2% Pd/G, 1,3% Pd/CA, 1,7% Pd/CA, 0,9% Pd/NTC-CA e 2,0% Pd/NTC-CA),

verificando a influência de dois solventes (etanol e água) na hidrogenação do HMF. O catalisador 2,2% Pd/G apresentou melhor resultado quando o solvente utilizado foi o etanol, tendo sido verificado experimentalmente que este era o catalisador que melhor se dispersava no meio reacional, provavelmente devido a característica mais hidrofóbica do suporte quando comparado aos outros catalisadores testados. Porém, em meio aquoso esse catalisador exibiu menor atividade catalítica, inclusive tendo sido observado que o catalisador pouco se dispersava no interior do reator. Já o catalisador 2,0% Pd/NTC-CA exibiu comportamento totalmente oposto quando a reação foi realizada em etanol, resultando em uma conversão de HMF relativamente baixa (10%), apesar da seletividade para a formação do DHMF ser >99%. Entretanto, quando o solvente utilizado foi a água, a conversão de HMF saltou para 70%, muito embora a seletividade para a formação do DHMF tenha caído para 85%.

Em um panorama geral, os catalisadores baseados em CA e NTC-CA exibiram maior atividade catalítica em meio aquoso, enquanto que os catalisadores suportados em grafite exibiram maior atividade catalítica no meio alcoólico. O estudo do efeito das condições de temperatura, pressão de hidrogênio e tempo reacional sobre a reação de hidrogenação do HMF demonstrou que a conversão de HMF tende a aumentar para todos os catalisadores com o aumento dos valores desses parâmetros. Entretanto, a seletividade para a formação do DHMF diminui gradativamente, com maior destaque para os catalisadores suportados em carvão ativado e em grafite, pois estes catalisam tanto a hidrogenação de ligações C=O e C=C quanto as reações de hidrogenólise, levando à obtenção de uma grande número de derivados do HMF e outros subprodutos. Verificou-se que os catalisadores baseados em NTC-CA, apesar de pequenas diminuições na seletividade, foram sempre os mais ativos e os mais seletivos para a formação do DHMF.

A vantagem de utilizar NTC-CA como suporte catalítico frente ao carvão ativado (CA) para a preparação de catalisadores para hidrogenação pode ser explicada pelo efeito que os planos de grafeno exercem sobre o metal depositado na superfície do nanotubo. Os elétrons π do plano de grafeno podem ser facilmente estendidos às partículas metálicas, aumentando assim a densidade de carga do metal, o que dificulta a adsorção do metal através da ligação C=C e aumenta a seletividade para a hidrogenação das ligações C=O.

Quanto ao estudo da reciclagem do catalisador 0,9% Pd/NTC-CA na reação de hidrogenação do HMF, apesar de decepcionante pelo fato do catalisador ter perdido a atividade catalítica após a segunda reação sucessiva em que foi usado, os resultados obtidos, foram extremamente relevantes, pois foi possível determinar que a porcentagem de Pd incorporada ao catalisador manteve-se constante. Porém, a partir das análises por microscopia eletrônica de

transmissão realizadas observou-se que as nanopartículas não estavam mais aderidas à superfície dos NTC, tendo migrado provavelmente para o suporte de CA, onde de alguma forma ficaram incapazes para catalisar a reação de hidrogenação.

A transformação da molécula de HMF em alguns derivados e o uso de furfural como substratos na reação de hidrogenação também trouxeram novas informações importantes a respeito da interação envolvendo o catalisador e o substrato. O estudo realizado demonstrou que a interação catalisador-substrato também tem influência na atividade catalítica. Enquanto os catalisadores de NTC-CA exibiram alta atividade catalítica na hidrogenação do furfural, os catalisadores de grafite foram extremamente ativos para a hidrogenação do 5-(metoximetil)furfural (**1a**) e do 5-(acetiloximetil)furfural (**2a**), substratos menos polares do que HMF e furfural.

Portanto, a partir dos experimentos descritos e discutidos nesta dissertação foi possível observar a ocorrência de interações que influenciam diretamente a conversão do material de partida em produtos, exibindo maior ou menor seletividade conforme o tipo de interação que ocorre na reação. Para isso, deve-se atentar para as interações solvente-substrato, solvente-catalisador e catalisador-substrato, além da influência das variáveis físicas necessárias para que a reação aconteça (temperatura, pressão de hidrogênio e tempo reacional).

A partir de tudo o que foi aqui exposto, foram apresentadas novas formas de se observar os diferentes efeitos exercidos sobre uma reação catalítica, baseados nas variáveis físicas e nas interações que afetam a seletividade de uma reação modelo, a hidrogenação do HMF, que foi realizada sob a influência de distintos alótropos de carbono.

5. Atividades futuras

Propomos a seguir alguns experimentos que poderão ser realizados futuramente a fim de complementar o estudo descrito nesta dissertação. A maioria das atividades refere-se a melhor caracterização do catalisador, tais como:

- Refazer os estudos de reciclagem dos catalisadores baseados em NTC-CA;
- Realização da análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X ou *XPS* (do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*) dos catalisadores baseados em NTC-CA, CA e G. Os espectros obtidos deverão permitir que o catalisador seja caracterizado a nível atômico, revelando a proporção de cada átomo na sua superfície, assim como o respectivo estado de oxidação do metal. A detecção de grandes proporções de oxigênio no catalisador baseado em NTC-CA pode ser uma indicação de que existem grupos oxigenados nas paredes dos NTC influenciando o seu comportamento nas reações catalíticas;
- Mensurar a área superficial dos catalisadores descritos nesta dissertação através da metodologia de B.E.T. (Brauneur-Emmet-Teller), que consiste em uma técnica que mede a adsorção de gases em um determinado sólido, permitindo a quantificação da sua área superficial, uma propriedade importante quando se trata de catalisadores pois, suportes com elevada área superficial facilitam a dispersão dos sítios metálicos e aumentam a superfície de contato entre o catalisador e o meio reacional, fator importante para minimizar a barreira energética imposta pela transferência de massa;
- Utilizar os catalisadores preparados neste trabalho na reação de oxidação do HMF a fim de avaliar sua seletividade frente aos grupos presentes na molécula e determinar a seletividade para os diferentes produtos possíveis de serem formados.

6. Seção experimental

6.1. Redução em microemulsão do $PdCl_2$ com $NaBH_4$ e imobilização das nanopartículas em suporte heterogêneo

Na microemulsão usada neste trabalho utilizou-se como fase orgânica o *n*-heptano e como surfactante o Brij 30® (éter polioxietileno-4-lauril), que atua limitando nanometricamente o tamanho das partículas através da interação durante o processo de crescimento das nanopartículas metálicas. Não foi utilizado nenhum co-surfactante. As proporções em massa utilizadas para cada um dos componentes foram:

Solução aquosa de $NaBH_4$ / solução HCl 0,1 mol/litro = 12% em massa

Brij 30® = 23% em massa

n-heptano = 65% em massa

A massa utilizada de $PdCl_2$ variou conforme a concentração que se desejava obter no catalisador. Entretanto, mantiveram-se as proporções descritas acima com pequenas variações na proporção da solução aquosa ácida utilizada para solubilizar o sal de paládio. Deve ser ressaltado que a medida do tamanho das nanopartículas foi realizada em um aparelho *Zetasizer Nano*, diluindo uma amostra de 1µL da microemulsão em 1 mL de água.

6.2. Imobilização das nanopartículas de paládio em suporte heterogêneo e preparação do catalisador suportado

Os catalisadores foram preparados através da impregnação do suporte (carvão ativado, grafite ou nanotubos de carbono crescidos sobre carvão ativado) com nanopartículas de paládio produzidas através da técnica de redução em microemulsão do sal $PdCl_2$. Como exemplo, descreve-se a seguir o procedimento usado para a preparação do catalisador 0,9% Pd/NTC-CA:

- Foram preparadas duas soluções em dois erlemmeyers de 125 mL, ambos contendo aproximadamente 3,0 g de *n*-heptano e 1,0 g de Brij 30®. As misturas foram agitadas com movimentos circulares e nomeadas como 'erlen 1' e 'erlen 2'.
- Erlen 1: Adicionou-se 12,81 mg de $PdCl_2$ dissolvidos em 0,75 g de uma solução de HCl 0,1 mol/litro. Colocou-se a solução obtida em um banho de ultrassom até que se tornasse transparente. Depois disso, a solução foi colocada em um banho de água a 40 ºC sob agitação magnética.
- Erlen 2: Adicionou-se 106 mg de $NaBH_4$ dissolvidos em 0,75 mg de água destilada. Colocou-se a solução resultante em um banho de ultrassom até ficar transparente. Depois disso, a solução foi colocada em um banho de água a 40 ºC sob agitação magnética.
- Quando as soluções de ambos os erlenmeyers estavam na mesma temperatura (40 ºC), verteu-se rapidamente a solução do 'erlen 2' sobre a solução do 'erlen 1', observando a formação instantânea de uma espuma, com a solução tornando totalmente preta. Manteve-se sob agitação a 40 ºC durante 0,5h ou até que cessasse a formação de bolhas, o que indicaria o fim da redução do sal de paládio pelo $NaBH_4$.
- Retirou-se então o banho de água e adicionou-se 300 mg de NTC/CA, mantendo-se a mistura sob agitação magnética durante 2h. Após esse tempo, deixou-se a suspensão em repouso durante 24h.
- Após esse tempo, adicionou-se 50 mL de etanol para quebrar a microemulsão e manteve-se esta mistura por 2h sob agitação magnética. Deixou-se então a suspensão em repouso por mais 24h.
- Depois disso, iniciou-se a lavagem do catalisador. Adicionou-se 25 mL de etanol e manteve-se a suspensão sob agitação magnética por 10 minutos. Após a decantação das nanopartículas de paládio, pipetou-se o líquido sobrenadante.

Esta etapa de lavagem, decantação e pipetagem foi repetida mais 4 vezes. Então, adicionou-se 25 mL de água destilada e manteve-se a mistura sob agitação magnética por 10 minutos. Passado esse tempo e após ocorrer a decantação do material sólido, pipetou-se o sobrenadante. Adicionou-se novamente 25 mL de etanol e manteve-se a mistura sob agitação magnética por 10 minutos. Passado esse tempo e após a decantação do material sólido, pipetou-se o sobrenadante. O material resultante foi secado em estufa a aproximadamente 80 ºC durante 48h, obtendo-se um sólido preto finamente dividido.

6.3. Preparação dos catalisadores suportados para análise por espectroscopia de absorção atômica

Para realizar a caracterização do material obtido conforme descrito no item 6.2 e determinação da concentração de metais presentes no catalisador, fez-se a digestão de 20 mg do sólido obtido em 5 mL de HCl concentrado, deixando-se sob refluxo durante 30 minutos. Em seguida, filtrou-se a solução e transferiu-se para um balão volumétrico de 10,00 mL, completando o volume até o menisco.

A análise do material obtido foi feita em um aparelho de espectroscopia de absorção atômica de chama e, além da determinação do teor de Pd, para os catalisadores que utilizaram NTC-CA como suporte, determinou-se também a concentração de Co e Mn, uma vez que esses são os catalisadores responsáveis pelo crescimento do NTC sobre o carvão ativado no processo de "*chemical vapour deposition*" (CVD). As amostras foram analisadas em um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, modelo ContrAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), utilizando um atomizador de chama de ar-acetileno. A fonte de radiação empregada neste sistema foi uma lâmpada de arco-curto de xenônio sob alta pressão operada em modo *hot-spot* a 300 W. Os comprimentos de onda empregados para as análises de Pd, Mn e Co foram, respectivamente, 244,791; 279,827 e 240,725 nm.

6.4. Reação de hidrogenação do HMF

As reações de hidrogenação foram realizadas em um reator de aço inox de 100 mL, com agitação magnética e utilizando um banho de óleo de silicone para atingir a temperatura desejada. As condições e a faixa de valores que foram utilizados nessas reações estão descritas a seguir:

- Pressão de H_2: 500-700 psi.
- Temperatura: 90-130 ºC.
- Tempo reacional: 1h, 2h, 3h, 4h e 6h (após o banho atingir a temperatura desejada).
- Volume do solvente: 6 mL.
- Substrato: 50 mg.
- Catalisador: 5 mg.

Decorrido o tempo reacional, o reator foi resfriado e a mistura reacional foi filtrada em papel de filtro. A fase aquosa obtida após a filtração teve sua força iônica aumentada através da dissolução de cloreto de sódio até a saturação. A fase aquosa foi extraída com acetato de etila (3 x 5 mL), as fases foram separadas, a fase orgânica foi secada com sulfato de magnésio anidro e posteriormente filtrada em papel de filtro. Para injeção no GC-MS preparou-se em um *vial* uma amostra de 0,5 mL, contendo 150 µL da fase orgânica obtida após a filtração e 350 µL de acetato de etila.

As amostras dos ensaios de hidrogenação foram analisadas por cromatografia em fase gasosa, determinando-se a conversão do HMF pelo cálculo da integral dos picos correspondentes ao material de partida e aos produtos formados. O aparelho utilizado foi um cromatógrafo de fase gasosa munido de detector de ionização por chama (GC-FID), marca Shimadzu, modelo GC-2010 Plus, dotado de injetor automático modelo AOC-20i+s. A coluna cromatográfica usada foi do tipo Restek Rtx®-5, com filme de espessura 0,25 µm, comprimento de 30 metros e diâmetro interno de 0,25 mm.

Condições de injeção das amostras: modo de injeção: *Split*, temperatura: 250 ºC, gás de arraste: N_2, pressão: 108,6 KPa, fluxo total: 12,9 mL/min., fluxo na coluna: 1,64 mL/min., velocidade linear: 36,8 cm/s, fluxo de purga: 3,0 mL/min., taxa de *Split*: 5,0.

Condições da corrida cromatográfica: temperatura inicial: 40 ºC, tempo de equilíbrio: 1,0 min., taxa de aumento: 10 ºC/min., temperatura final: 290 ºC, tempo total: 35 min.

Condições do detector: temperatura: 300 ºC, fluxo de H_2: 40,0 mL/min., fluxo de ar: 400,0 mL/min.

Os produtos obtidos foram identificados através da injeção da mesma amostra em um equipamento GC-MS (do inglês, *gas chromatography-mass spectrometry*). As condições analíticas foram as mesmas utilizadas para as análises por cromatografia gasosa, com exceção do gás da fase móvel, que para o GC-MS foi o hélio (He).

6.5. Reciclagem do catalisador 2,5% Pd/NTC-CA

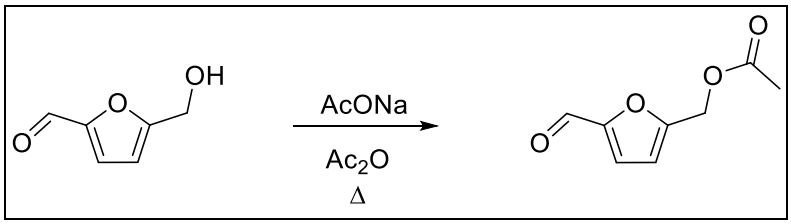
A fim de testar a reciclagem do catalisador, realizou-se a reação de hidrogenação do HMF em maior escala e com maior tempo de reação. Dissolveu-se 200 mg de HMF em 10 mL de água destilada juntamente com 20 mg de 0,9% Pd/NTC-CA. O meio reacional foi purgado por três vezes com H_2 e pressurizado com 500 psi de H_2 durante 12h a 110°C com agitação magnética. Após esse tempo, o reator foi resfriado até atingir a temperatura ambiente, despressurizado e o catalisador foi separado por decantação. A fase aquosa foi saturada com cloreto de sódio e, na sequência, extraída com acetato de etila (3 x 10 mL). A fase orgânica foi secada com sulfato de magnésio anidro e posteriormente filtrada em papel de filtro. Para injeção no GC-MS preparou-se em um *vial* uma amostra de 0,5 mL, contendo 150 µL da fase orgânica obtida após a filtração e 350 µL de acetato de etila.

O catalisador separado por decantação foi lavado com água destilada (3 x 10 mL) e então reutilizado para uma nova reação como já descrito acima.

6.6. Síntese de derivados do HMF

A síntese de cada derivado do HMF está descrita a seguir. As caracterizações dos compostos obtidos foram realizadas através da técnica de ressonância magnética nuclear. Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^{1}H RMN de 300, 400 ou 500 MHz) foram obtidos em espectrômetros Bruker DPX-300, DRX-400 ou Bruker DRX-500. Os deslocamentos químicos (δ) estão relatados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno, a constante de acoplamento (*J*) em Hertz (Hz) e o número de hidrogênios foi deduzido da integral relativa.

6.6.1. Síntese de 5-(acetiloximetil)furfural (1a)



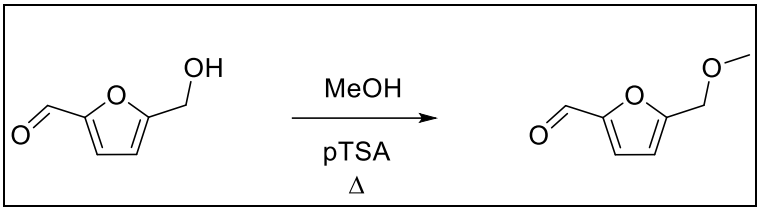
Esquema 8 - Acetilação do HMF.

De acordo com procedimento descrito por Nishimura *et al.*,[51] dissolveu-se 8 mmol (1,000 g) de HMF em 2,0 mL de anidrido acético em um balão de 15 mL, com 3 bocas, adaptado a um condensador de refluxo e sob agitação magnética. Aqueceu-se a mistura com banho de óleo até 80 °C, adicionando-se em seguida 12 mmol (1,0000 g) de acetato de sódio. Manteve-se a reação sob refluxo durante 3h e, após esse tempo, a mistura reacional foi resfriada e vertida em um erlenmeyer contendo 20 mL de água. Essa mistura foi extraída com acetato de etila (3 x 20 mL) e a solução orgânica obtida foi lavada com água (3 x 10 mL). Após esta etapa, adicionou-se sulfato de magnésio anidro para realizar a secagem da fase orgânica e, em seguida, filtrou-se a fase orgânica e evaporou-se o sob pressão reduzida em rotaevaporador. Obteve-se um óleo de coloração negra, com um rendimento de 75%.

^{1}H RMN 300 MHz ($CDCl_3$): δ 2,00 (3H, s), 4,92 (2H, s), 6,35 (1H, d, *J* = 3,6 Hz), 6,96 (1H, d, *J* = 3,6 Hz), 9,29 (1H, s).

^{13}C RMN 75 MHz ($CDCl_3$): δ 20,6 (CH_3), 57,8 (CH_2), 112,5 (C4 furano), 121,5 (C3 furano), 152,8 (C2 furano), 155,4 (C5 furano), 170,2 (COO), 177,7 (CHO).

6.6.2. Síntese de 5-(metoximetil)furfural (2a)



Esquema 9 - Eterificação do HMF.

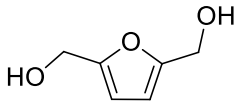
De acordo com procedimento descrito por Yoshida *et al.*,[52] dissolveu-se 3,61 mmol (0,4550 g) de HMF em 40 mL de metanol, juntamente com 0,05 mmol (0,0100 g) de ácido *para*-tolueno sulfônico (pTSA). A mistura reacional foi refluxada durante 10h. Depois disso, evaporou-se o metanol e refluxou-se o óleo residual obtido com 30 mL de água durante 1h. O produto foi então extraído com éter etílico (3 x 15 mL), saturando-se a fase aquosa com cloreto de sódio. A fase orgânica foi recolhida, lavada com solução saturada de bicarbonato de sódio e secada com sulfato de magnésio anidro. Após filtração, evaporou-se o solvente sob pressão reduzida no rotaevaporador, obtendo um óleo amarelo transparente com um rendimento de 35%.

^{1}H RMN 300 MHz ($CDCl_3$): δ 3,3 (3H, s), 4,4 (2H, s), 6,5 (1H, d, *J* = 3,5 Hz), 7,2 (1H, d, *J* = 3,5 Hz), 9,5 (1H, s).

^{13}C RMN 75 MHz ($CDCl_3$): δ 58,5 (CH_3), 66,4 (CH_2), 111,2 (C4 furano), 121,9 (C3 furano), 152,6 (C2 furano), 158,2 (C5 furano), 177,6 (CHO).

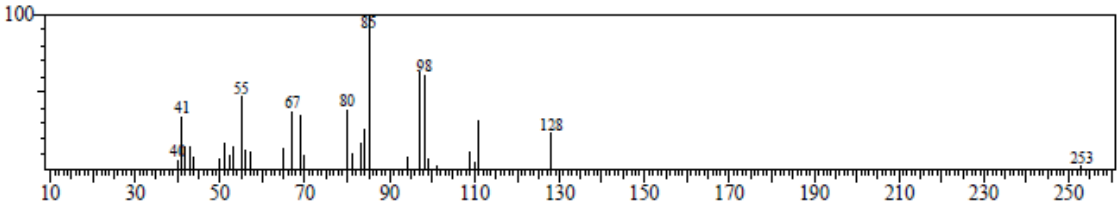
6.7. Espectros de massas referentes às moléculas identificadas por GC-MS.

6.7.1. 2,5-(Di-hidroximetil)furano (DHMF)

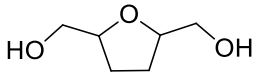


Tempo de retenção: 10,992 min.

Espectro de massas:

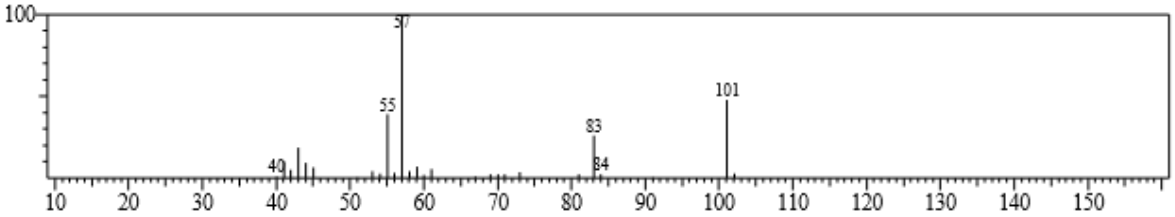


6.7.2. 2,5-(Di-hidroximetil)tetra-hidrofurano (DHMTHF)

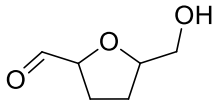


Tempo de retenção: 10,325 min.

Espectro de massas:

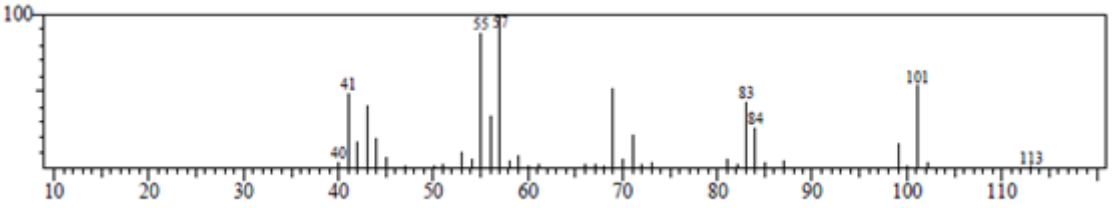


6.7.3. 5-(Hidroximetil)tetra-hidrofurfural (HMTHF)

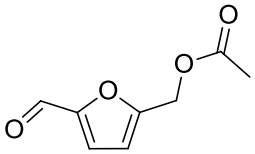


Tempo de retenção: 9,183 min.

Espectro de massas:

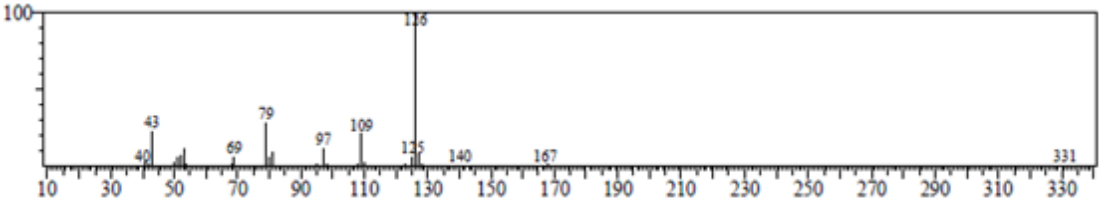


6.7.4. Composto 1a [5-(acetiloximetil)furfural]

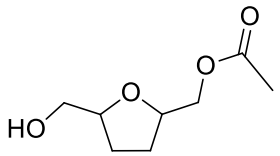


Tempo de retenção: 12,067 min.

Espectro de massas:

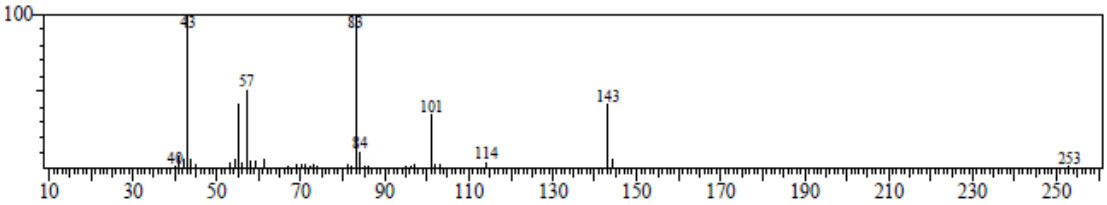


6.7.5. Composto 1b

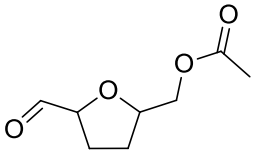


Tempo de retenção: 11,810 min.

Espectro de massas:

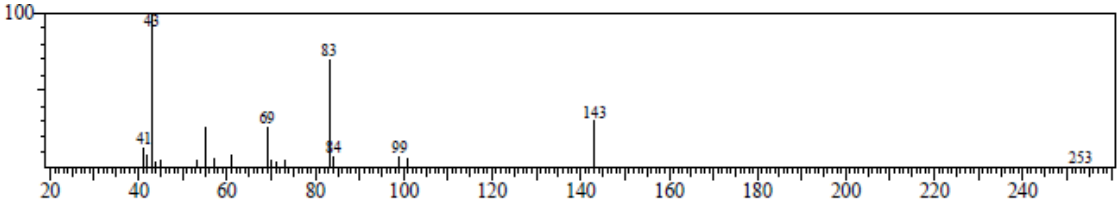


6.7.6. Composto 1c

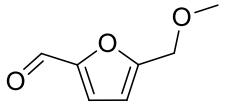


Tempo de retenção: 11,170 min.

Espectro de massas:

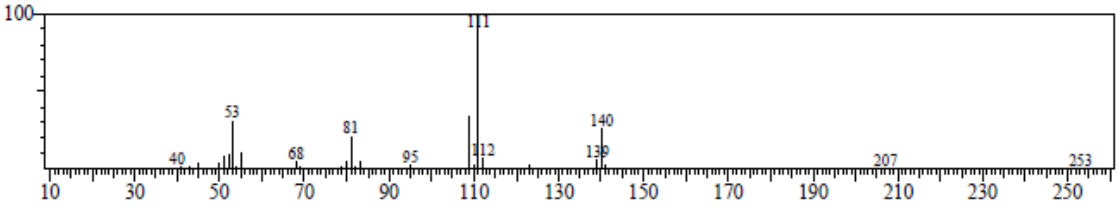


6.7.7. Composto 2a [5-(metoximetil)-furfural]

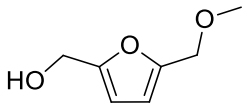


Tempo de retenção: 9,875 min.

Espectro de massas:

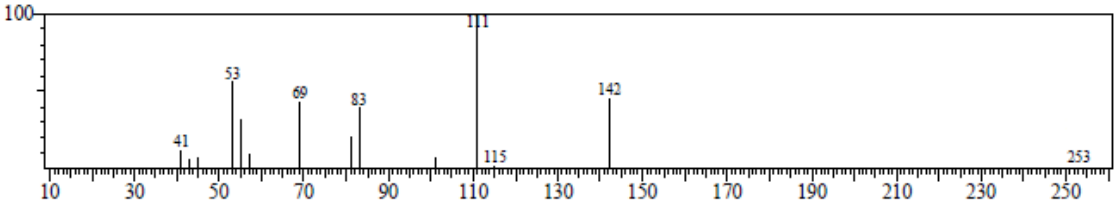


6.7.8. Composto 2b

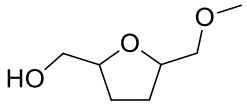


Tempo de retenção: 10,892 min.

Espectro de massas:

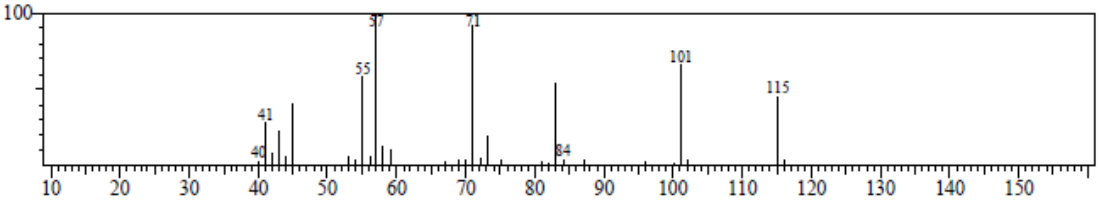


6.7.9. Composto 2c

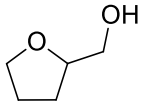


Tempo de retenção: 9,017 min.

Espectro de massas:

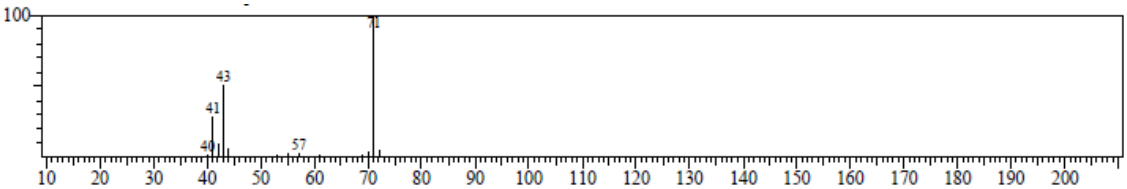


6.7.10. Álcool tetra-hidrofurfurílico



Tempo de retenção: 4,967 min.

Espectro de massas:



7. Referências bibliográficas

1. H. G. Brundtland, Our Common Future: The World Commission on Environment and Development, United Nations: Oxford, **1987**.
2. P. Anastas e J. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, **1998.**
3. D. C. M. Bordin, M. N. R. Alves, E. G. de Campos, B. S. De Martinis, *J. Sep. Sci.*, **2016**, *39*, 1168.
4. M. F. P. Botelho, P. M. Donate, *Curr. Microwave Chem.*, **2015**, *2*, 83.
5. L. M. Ramos, A. Y. P. L. Tobio, M. R. dos Santos, H. C. B. de Oliveira, A. F. Gomes, F. C. Gozzo, A. L. de Oliveira, B. A. D. Neto, *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 10184.
6. K. Sato, M. Aoki, R. Noyori, *Science*, **1998**, *281*, 1646.
7. M. A. Ryan, *Chem. Matters*, **1999**, *17*, 9.
8. M. J. L. Tschan, E. Brulé, P. Haquette, C. M. Thomas, *Polym. Chem.*, **2012**, *3*, 836.
9. P. M. Donate, *Orbital: Electron. J. Chem.*, **2014**, *6*, 101.
10. S. Vaz Júnior, *Biomassa para Química Verde*. Embrapa Agroenergia, Brasília-DF, **2013**.
11. F. A Santos, J. H. Queiróz, J. L. Colodette, S. A. Fernandes, V. M. Guimarães, S. T. Rezende, *Quím. Nova*, **2012**, *35*, 1004.
12. Y. Lu, X. Y. Wey, Z. M. Zong, Y. Lu,W. Zhao, J. P. Cao, *Prog. Chem.*, **2013**, *25*, 838.
13. E. L. Kunkes, D. A. Simonetti, R. M. West, J. C. Serrano-Ruiz, C. A. Gärtner, J. A. Dumesic, *Science*, **2008**, *322*, 417.
14. E.de Jong, M. A. Dam, L. Sipos, G. J. M. Gruter, *Biobased Monomers, Polymers, and Materials*, em ACS Symposium Series, Washington-DC, **2012**.
15. I. Delidovich, P. J. C. Hausoul, L. Deng, R. Pfützenreuter, M. Rose, R. Palkovits, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 1540.
16. Y. Román-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic, *Nature*, **2007**, *447*, 982.
17. G. V. Smith, F. Notheisz, *Capítulo 1: Introduction to Catalysis*, em *Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry*, Elsevier, **2000**.
18. R. Buffon, *Catálise por compostos de coordenação*, Chemkeys, **2002**. (Disponível em http://chemkeys.com/br/2006/10/18/catalise-por-compostos-de-coordenacao/. Acessado em 14/01/2017).
19. J. Hagen, *Capítulo 1: Introduction*, em *Industrial Catalysis*, 2nd edition, **2006**, Willey-VCH.

20. J. Hagen, *Capítulo 4: Biocatalysis*, em *Industrial Catalysis*, 2nd edition, **2006**, Willey-VCH.
21. V. Georgakilas, D. Gournis, V. Tzitzios, L. Pasquato, D. M. Guldie, M. Prato, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 2679.
22. C. Baleizão, B. Gigante, H. Garcia, A. Corma, *J. Catal*., **2004**, *221*, 77.
23. A. P. M. Tavares, *J. Colloid Interf. Science*, **2015**, *454*, 52.
24. P. Serp, J. L. Figueiredo, *Capítulo 15: Carbon-Supported Catalysts for the Chemical Industry*, em *Carbon Materials for Catalysis*, **2009**, Wiley.
25. J. Hagen, *Capítulo 7: Shape-Selective Catalysis: Zeolites*, em *Industrial Catalisys*, 2nd edition, **2006**, Wiley.
26. P. Serp, J. L. Figueiredo, *Capítulo 4: Carbon as Catalyst Support*, em *Carbon Materials for Catalysis*, **2009**, Wiley.
27. Z. Novák, A. Szabó, J. Répási, A. Kotschy, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 3327.
28. B. H. Lipshutz, S. Tasler, W. Chrisman, B. Spliethoff, B. Tesche, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 1177.
29. H. Sharghi, R. Khalifeh, M. M. Doroodmanda, *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, *351*, 207.
30. K. H. Park, K. Jang, H. J. Kim, S. U. Son, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1152.
31. S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **1993**, *363*, 603.
32. S. Iijima, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 2089.
33. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, *60*, 2204.
34. A. Szabó, *Materials*, **2010**, *3*, 3092.
35. A. Montoro, P. Corio, J. M. Rosolen, *Carbon*, **2007**, *45*, 1234.
36. E. Y. Matsubara: Desenvolvimento e estudo físico-químico de compósitos de nanotubos de carbono, Tese (Doutorado em Ciências), FFCLRP, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2010.
37. H. K. Lee, J. K. Lee, M. Kim, C. J. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc*., **2010**, *31*, 650.
38. L. Xing, J. Xie, Y. Chen, L. Wang, Q. Zhou, *Adv. Synth. Catal*., **2008**, 350, 1013.
39. M. Pérez-Cadenas, L. J. Lemus-Yegres, M. C. Román-Martinez, C. S. M. de Lecea, *Applied Catal. A: General*, **2011**, *402*, 132.
40. C. Park, R.T.K. Baker, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 2453.
41. A. Chambers, T. Nemes, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 2251.
42. C. Park, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 5168.

43. T. G. Ros, D. E. Keller, A. J. van Dillen, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, *J. Catal*, **2002**, *211*, 85.
44. M. Takasaki, Y. Motoyama, K. Higashi, S. H. Yoon, I. Mochida, H. Nagashima, *Chem. Asian J.*, **2007**, *2*, 1524.
45. P. H. Z. Ribeiro, E. Y. Matsubara, J. M. Rosolen, P. M. Donate, R. Gunnella, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2015**, *410*, 34.
46. L. F. Nascimento, E. Y. Matsubara, P. M. Donate, J. M. Rosolen, *Reac. Kinet. Mech. Catal.*, **2013**, *110*, 471.
47. I. R. Moraes, E. Y. Matsubara, J. M. Rosolen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2009**, *11*, 109.
48. M. J. Gilkey, B. Xu, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, 1420.
49. X. Tong, Y. Ma, Y. Li, *Appl. Catal. A: General*, **2010**, *385*, 1.
50. P. Serp and B. Machado, *Capítulo 7: Heterogeneous Catalysis on Nanostructured Carbon Material Supported Catalysts*, em *Nanostructured carbon materials for catalysis*, **2015**, RSC.
51. R. H. V. Nishimura, V. E. Murie, R. A. Soldi, G. C. Clososki, *Synthesis*, **2015**, *47*, 1455.
52. N. Yoshida, N. Kasuya, N. Haga, K. Fukuda, *ACS Catal.*, **2013**, *3*, 2655.
53. J. N. Chheda, Y. Román-Leshkov, J. A. Dumesic, *Green Chem.*, **2007**, *9*, 342.