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.