

Estudo da utilização de carvão ativado nanoestruturado com diferentes nanotubos de carbono para uso em reações orgânicas seletivas.

Pedro H. Zana Ribeiro* (PG)¹, Leandro Fontanetti do Nascimento (PG)¹, Elaine Yoshiko Matsubara(PQ)¹, José Maurício Rosolen (PQ)¹, Paulo Marcos Donate (PQ)¹.

¹Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Avenida Bandeirantes 3900, 14040-901, Ribeirão Preto - SP, Brasil.

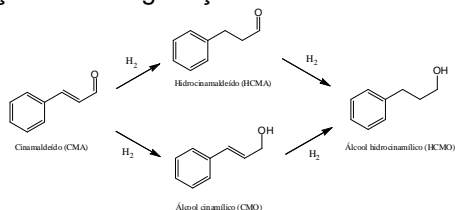
*pedrohzi@pg.ffclrp.usp.br

Palavras Chave: Catálise heterogênea, nanotubos de carbono, hidrogenação catalítica.

Introdução

Os nanotubos de carbono (NTC) têm propriedades intrínsecas como a morfologia tubular, resistência mecânica, capacidade de transferência de carga com um grande número de espécies químicas entre outras, que os tornam suportes catalíticos muito superiores aos classicamente utilizados, como o carvão ativo, a sílica etc., abrindo novas possibilidades para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos.¹

No presente trabalho foram avaliadas a atividade catalítica, a seletividade e a reciclagem de catalisadores de paládio e de rutênio suportados em carvão ativado nanoestruturado com NTC (CA/NTC) na reação de hidrogenação do *trans*-cinamaldeído.



Esquema 1. Produtos da hidrogenação catalítica do *trans*-cinamaldeído

Resultados e Discussão

Os CA/NTC utilizados neste trabalho foram preparados pela técnica de CVD.² Eles têm característica estrutural do tipo *multi-wall*, mas apresentam diferente distribuição de diâmetro e grau de desordem nas paredes. No NTC-E/C os nanotubos são mais organizados e o diâmetro médio é cerca de 1/3 menor do que nas amostras NTC-ME/C. A incorporação de nanopartículas de Pd e Ru foram conduzidas usando microemulsão.

Pelos resultados dos ensaios catalíticos realizados, verificou-se que o aumento da temperatura favorece a hidrogenação da ligação C=C, enquanto o aumento da pressão de hidrogênio favorece a hidrogenação da C=O (Tabelas 1 e 2).

O NTC crescido com etanol (NTC-E/C) apresentou maior seletividade para o HCMA (95,9%). O mesmo ocorreu com o NTC-E/C tratado com HNO₃

(Pd-NTC-E*/C). Além disso, verificou-se que o catalisador de rutênio permitiu a obtenção de CMO, o que não foi observado para o catalisador de paládio (Tabela 3).

Tabela 1. Efeito da temperatura na seletividade

T (°C)	Conversão	HCMA	HCMO	CMO
50	25,3	85,4	12,7	1,9
70	66,8	87,9	9,8	-
90	76,6	85,0	6,4	-

(300 mg de CMA; 6 mL de dioxano; 30 mg de 2,5% Pd-NTC-E/C; 10 atm.; 30 minutos)

Tabela 2. Efeito da pressão de H₂ na seletividade

P (atm)	Conversão	HCMA	HCMO	CMO
5	37,3	91,8	7,1	-
10	66,8	87,9	9,8	-
15	87,6	82,4	14,5	0,4

(300 mg de CMA; 6 mL de dioxano; 30 mg de 2,5% Pd-NTC-E/C; 70 °C; 30 minutos)

Tabela 3. Seletividade dos diferentes catalisadores de NTC

Catalisador	Conv.	HCMA	HCMO	CMO
2,5% Pd-NTC-E/C	41,8	95,9	4,1	-
2,5% Pd-NTC-ME/C	27,1	89,4	8,8	-
2,5% Pd-NTC-E*/C	32,8	91,4	8,0	-
3,0% Ru-NTC-E/C	45,1	57,6	10,0	32,4

(300 mg de CMA; 6 mL de dioxano; 30 mg de cat.; 70 °C; 5 atm.; 30 minutos)

Também foi avaliada a capacidade de reciclagem do catalisador. Verificou-se um aumento da atividade do catalisador a partir da segunda reação de reciclagem, com boa seletividade (Tabela 4).

Tabela 4. Reciclagem do catalisador de 2,5% Pd-NTC-E/C

Reação	Conversão	HCMA	HCMO	CMO
1	46,0%	71,8%	28,2%	-
2	100%	72,5%	27,5%	-
3	100%	80,0%	20,0%	-
4	100%	81,3%	18,7%	-
5	100%	83,3%	16,7%	-

(1,0 g de CMA; 10 mL dioxano; 100 mg de 2,5% Pd-NTC-E/C; 70 °C; 10 atm.; 2 horas)

Conclusões

Os compósitos catalíticos obtidos se mostraram promissores, principalmente os Pd-NTC-E/C, onde os NTC com menor diâmetro apresentaram melhor seletividade. Tal fato mostra que no compósito CA/NTC as características dos NTC podem ser usadas para modificar a atividade catalítica.

Agradecimentos

FAPESP, CAPES e CNPq.

¹ Tessonnier, J. P.; Pesant, L.; Ehret, G.; Ledoux, M. J.; Pham-Huu, C.; *Applied Catalysis A: General*, **2005**, *288*, 203.

² Montoro, L. A.; Corio, P.; Rosolen, J. M.; *Carbon*, **2007**, *45*, 1234.