

**Catalisadores à base de biomassa e materiais esfoliados para aplicação em síntese orgânica**

**Vitória D. Alexandrino (PG)1\*, Jaqueline S. Soares (PQ)2, Leandro V. A. Gurgel1 (PQ), Mariana C. Prado (PQ)2, Liliane C. Soares (PQ)1**

1Universidade Federal de Ouro Preto, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas (ICEB), Departamento de Química.

2 Universidade Federal de Ouro Preto, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas (ICEB), Departamento de Física.

\*[vitoria.alexandrino1@aluno.ufop.edu.br](mailto:vitoria.alexandrino1@aluno.ufop.edu.br)

A busca por rotas sintéticas mais sustentáveis tem impulsionado o desenvolvimento de catalisadores ambientalmente amigáveis. Neste contexto, catalisadores obtidos a partir de biomassa renovável e materiais bidimensionais esfoliados têm se destacado como alternativas promissoras na síntese orgânica. Catalisadores à base de biomassa, como bagaço de cana de açúcar, oferecem uma solução versátil e baixo custo. Por outro lado, materiais esfoliados como óxidos metálicos em 2D, grafeno e dicalcogenetos de metais de transição (como MoS₂) apresentam propriedades eletrônicas, estruturais e catalíticas únicas, podendo favorecer reações de síntese orgânica, como a síntese de isoflavonas. Este trabalho aborda a preparação, caracterização e aplicação de catalisadores funcionalizados com materiais esfoliados, visando uma boa eficiência catalítica.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

*Palavras-chave: Catalisadores sustentáveis, biomassa, síntese orgânica, materiais esfoliados.*

*\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_*

**Introdução**



A forte necessidade de preservação do meio ambiente está desafiando os químicos a buscarem processos sintéticos de altíssimo rendimento, seletivos, econômicos em termos de consumo de energia e ambientalmente sustentáveis, e a catálise é um meio para isso. Considerando que a maioria das reações químicas industriais envolve pelo menos uma etapa catalítica, o uso de catalisadores heterogêneos obtidos a partir de fontes renováveis, como a biomassa, ganharam grande destaque (1). Esses catalisadores, aliados com às propriedades únicas dos materiais esfoliados, representa uma abordagem inovadora e eficiente para a síntese orgânica Nanomateriais bidimensionais, como MoS2, têm o potencial de ter um excelente desempenho catalítico (2). Esse trabalho visa explorar a preparação, caracterização e aplicação desses catalisadores em uma reação de síntese de isoflavonas (3).

**Experimental**

*Esfoliação do material*

Foram adicionados, em um vial, 84 mg de MoS2 e 14 mL do solvente 1-metil-2-pirrolidona (NMP). O vial foi deixado em banho de ultrassom por 12 h. Após esse tempo, a solução esfoliada foi pipetada para um tubo de 15 mL e centrifugada por mais 1 h e o sobrenadante foi retirado.

*Incorporação de MoS2 na CEDA*

100 mg de CEDA, celulose modificada com etilenodiamina (4), foram colocadas em um béquer sob um agitador magnético juntamente com a solução esfoliada de MoS2 por 3 h. Após esse tempo, o catalisador funcionalizado foi separado por filtração em papel de filtro faixa preta e secado em estufa à 40°C, obtendo-se o material denominado CEDA-MoS2.

*Aplicação em síntese orgânica*

Exatamente cerca de100 mg de CEDA-MoS2 foram adicionadas em um balão reacional de 10 mL juntamente com 1,02 mL de benzaldeído e 1,20 mL de hidroxiacetofenona. O sistema foi mantido em aquecimento (79-85ºC) por 26 h para obtenção da 7-fenilisoflavona. A reação foi acompanhada por TLC e revelação por UV-Vis.

*Extração e purificação*

Após o término da reação, o catalisador foi separado por filtração em um papel de filtro faixa preta, lavado com 10 mL de acetona e secado em estufa à 40°C. A acetona foi evaporada em rotavapor e 10 mL de etanol foram adicionados na tentativa de precipitar o produto. O etanol foi evaporado em rotavapor e foi realizada uma extração líquido-líquido utilizando diclorometano (20 mL) e salmoura (20 mL).

*Preparação para análises*

O produto foi solubilizado em CDCl3 para caracterização por RMN de 13C e 1H. A solução esfoliada de MoS2 foi depositada em um susbtrato de silício e analisada por AFM e por Espectroscopia Raman. A CEDA e a CEDA-MoS2 pré e pós aplicação na reação de síntese orgânica também foram analisadas por Espectroscopia Raman. Foi realizada uma varredura no UV-Vis do meio reacional e da solução esfoliada a fim de se avaliar se o MoS2 foi lixiviado para o meio reacional.



**Resultados e Discussão**

Na Figura 1(a) é mostrada a imagem de AFM da solução esfoliada de MoS2 depositada em substrato de silício. Foi possível observar flocos esfoliados de pequenas dimensões, típicos da metodologia empregada.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

**Figura 1.** (a) Imagem de AFM da solução esfoliada de MoS2; (b) Espectro Raman da CEDA pura e da CEDA-MoS2.

A análise da Espectroscopia Raman confirmou a presença de MoS2 na CEDA-MoS2 (Figura 1(b)). O MoS2 apresenta dois picos característicos localizados no espectro em torno de 386 cm−1 e 409 cm−1 (5). A CEDA-MoS2 pós reação de síntese não apresentou picos de MoS2, mas é necessário análisar outros pontos para se confirmar a ocorrência de lixiviação de MoS2 para o meio reacional.

A análise no UV-Vis da solução esfoliada de MoS2 evidenciou a presença dos dois picos característicos dos excítons localizados em 610,6 nm e 671,0 nm, ou seja, a esfoliação do material foi realizada com êxito (6). O espectro do meio reacional não apresentou qualquer pico de MoS2. Esse resultado sugere que não houve lixiviação do MoS2 para o meio reacional em quantidade suficiente para ser detectada por UV-Vis. Posteriormente, a técnica de FAAS ou ICP-OES será utilizada para avaliação quantitativa da presença de Mo no meio reacional.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| (a) | (b) |

Desenho de um círculo

O conteúdo gerado por IA pode estar incorreto.

Até o presente momento os resultados da análise de RMN ainda não foram obtidos.

**Conclusões**

A partir da esfoliação de MoS2 com NMP e a tentativa de incorporação desse material em um catalisador à base de biomassa, foi obtido um catalisador funcionalizado com nanoflocos de MoS2, que pode ser utilizado para reações de síntese orgânica. A eficiência desse catalisador ainda está sendo estudada e experimentos serão realizados para quantificar o MoS2 que se incorporou na superfície da CEDA.

**Agradecimentos**

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, COFECUB, INCT Nanomateriais de Carbono, Rede 2D FAPEMIG pelo apoio financeiro, e à Universidade Federal de Ouro Preto e o grupo de pesquisa GFQO pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

**Referências**

1. Goncalves FJ, Kamal F, Gaucher A, Gil R, Bourdreux F, Martineau-Corcos C, et al. Synthesis, characterisation and application of pyridine-modified chitosan derivatives for the first non-racemic Cu-catalysed Henry reaction. Carbohydr Polym. 1o de fevereiro de 2018;181:1206–12.

2. Morant-Giner M, Gentile G, Prato M, Filippini G. Molybdenum Disulfide-Based Catalysts in Organic Synthesis: State of the Art, Open Issues, and Future Perspectives. Small. 27 de dezembro de 2024;20(52).

3. Chen PY, Wang TP, Chiang MY, Huang KS, Tzeng CC, Chen YL, et al. Environmentally benign syntheses of flavanones. Tetrahedron. 2011;67(23).

4. Pereira AR, Soares LC, Teodoro FS, Elias MMC, Ferreira GMD, Savedra RML, et al. Aminated cellulose as a versatile adsorbent for batch removal of As(V) and Cu(II) from mono- and multicomponent aqueous solutions. J Colloid Interface Sci. 15 de setembro de 2020;576:158–75.

5. Plechinger G, Heydrich S, Eroms J, Weiss D, Schüller, Korn T. Raman spectroscopy of the interlayer shear mode in few-layer MoS2 flakes. 24 de maio de 2012; Disponível em: http://arxiv.org/abs/1205.1916

6. Backes C, Smith RJ, McEvoy N, Berner NC, McCloskey D, Nerl HC, et al. Edge and confinement effects allow in situ measurement of size and thickness of liquid-exfoliated nanosheets. Nat Commun. 7 de agosto de 2014;5.

**Figura 2.** Espectros de UV-Vis do (a) meio reacional e (b) da solução esfoliada de MoS2 respectivamente.