



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

CATALISADORES HETEROGÊNEOS APLICADOS À REAÇÃO DE BIGINELLI

Letícia Gomes do Nascimento
Eng^a. de Materiais, UFPA, 2014
Orientador: Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso
Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Roberto de Oliveira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Goiás, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Goiânia – GO – Brasil

Março de 2017

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZARAS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: ☒ Dissertação ☐ Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Nome completo do autor: Letícia Gomes do Nascimento

Título do trabalho: Catalisadores Heterogêneos Aplicados À Reação De Biginelli

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento ☒ SIM ☐ NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

Letícia Gomes do Nascimento
Assinatura do (a) autor(a)

Data: 31 / 03 / 2017

¹Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

LETÍCIA GOMES DO NASCIMENTO

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS APLICADOS À REAÇÃO DE
BIGINELLI**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Goiás, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Christian Gonçalves
Alonso

Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Roberto de
Oliveira

GOIÂNIA - GO - Brasil
Março de 2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Gomes do Nascimento, Letícia
CATALISADORES HETEROGÊNEOS APLICADOS À REAÇÃO DE
BIGINELLI [manuscrito] / Letícia Gomes do Nascimento. - 2017.
XIX, 88 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso ; co-orientador Dr.
Guilherme Roberto de Oliveira.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto
de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química ,
Goiânia, 2017.

Bibliografia. Apêndice.

Inclui siglas, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Catálise heterogênea. 2. Dihidropirimidinonas. 3. Reação de
Biginelli. 4. Carvões sulfonados. 5. Óxidos de nióbio. I. Gonçalves Alonso ,
Christian , orient. II. Título.

CDU 66.0



UFG

Universidade Federal de Goiás

Instituto de Química

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Ata da defesa de Dissertação de Mestrado do
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química do Instituto de Química da
Universidade Federal de Goiás.

Aos dias 07 (sete) de março do ano de 2017 (dois mil e dezessete), com início às 09:00 hs (nove horas) no Instituto de Química da UFG, reuniu-se a Banca Examinadora, composta pelos seguintes doutores: Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso, Prof. Dr. Guilherme Roberto de Oliveira, Prof. Dr. Fabiano Molinos de Andrade e Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo, sob a presidência do primeiro, para julgar a dissertação de Letícia Gomes do Nascimento intitulada: "Catalisadores Heterogêneos Aplicados a Reação de Biginelli" como requisito para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química. O presidente da Banca Examinadora abriu a sessão prestando esclarecimentos sobre os trâmites da avaliação e, em seguida, passou a palavra a candidata para que a mesma fizesse uma exposição do seu trabalho. Terminada a exposição, a candidata foi arguida pelos membros da Banca Examinadora e, após as arguições, foi determinado um intervalo de tempo para que a banca, em sessão fechada, procedesse ao julgamento do trabalho. O resultado do julgamento foi o seguinte:

Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso: Aprovada

Prof. Dr. Guilherme Roberto de Oliveira: APROVADA

Prof. Dr. Fabiano Molinos de Andrade: APROVADA

Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo: aprovada

A seguir, na presença do público e da candidata, o presidente da Banca Examinadora declarou que Letícia Gomes do Nascimento, candidata ao título de mestre em Engenharia Química foi:

Aprovada ☒; Reprovada ().

Este resultado deverá ser homologado pela Coordenadoria de Pós-Graduação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do IQ/UFG. Nada mais havendo a tratar, o Senhor Presidente cumprimentou a candidata e encerrou os trabalhos. E para constar, eu, Bruno Balduino Borges, lavrei a presente ata que segue assinada pelos membros da banca examinadora.

Goiânia, 07 de março de 2017.

Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso (UFG)

Prof. Dr. Guilherme Roberto de Oliveira (UFG)

Prof. Dr. Fabiano Molinos de Andrade (UFG)

Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo (UEM)

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

(Arthur Schopenhauer)

Dedico este trabalho ao meu pai Francisco Clésio e ao meu esposo Silvano Santos pelo amor e incentivo durante toda minha jornada acadêmica.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me dado saúde e forças para enfrentar todas as dificuldades no decorrer deste trabalho.

Ao professor Dr. Christian Gonçalves Alonso, pela oportunidade, ensinamentos e pela confiança depositada em mim.

Ao professor Dr. Guilherme Roberto de Oliveira, pelo suporte e dedicação demonstrada durante a realização deste trabalho.

À Caroline Winter pelos conhecimentos transmitidos e imensurável ajuda durante no decorrer deste trabalho.

Aos meus amigos da pós-graduação, Maria Eugênia, Mayara, Carolina, André, Camila, Michelly, Jéssica e Rodrigo pelos momentos divididos e pela imensa ajuda para a conclusão deste trabalho.

Às Professoras Dr^a. Indianara Conceição Ostroski e Dr^a. Caridad Noda Pérez pelo carinho e incentivo.

À todos os professores do Programa Pós-graduação em Engenharia Química da UFG que contribuíram de forma significativa para minha formação acadêmica.

Aos técnicos Rangel, Gustavo e Hugo pelas análises realizadas na Central Analítica do IQ/UFG.

Ao laboratório de RMN do Instituto de Química da UFG pelas caracterizações de RMN ^1H e ^{13}C .

Aos colegas Fernando e Isabela, pelas análises de TPD-NH₃ e área específica.

Ao meu esposo Silvano pelo amor, confiança e incentivo.

Ao meu querido pai Clésio pelo carinho e apoio.

A CAPES pelo apoio financeiro.

CATALISADORES HETEROGÊNEOS APLICADOS À REAÇÃO DE BIGINELLI

RESUMO

A reação de Biginelli envolve a ciclocondensação de três reagentes na presença de um catalisador ácido para a obtenção de Dihidropirimidinonas (DHPMs). Este composto e seus derivados são amplamente conhecidos por possuir diversas propriedades farmacológicas e terapêuticas. Esta reação é geralmente realizada via catálise homogênea, que apresentam, no entanto, algumas dificuldades, como regeneração do catalisador e difícil separação do produto final, tornando-se dessa forma um obstáculo para utilização industrial. O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar diferentes catalisadores ácidos heterogêneos na produção de dihidropirimidinonas, como óxidos de nióbio sulfonados e carvões sulfonados produzidos a partir de resíduos agroindustriais (casca de arroz e bagaço de tomate). Os carvões ácidos foram preparados por carbonização, por meio da impregnação de resíduos agroindustriais com ácido sulfúrico a uma temperatura de 200 °C na proporção mássica de 1:10 (precursor: H_2SO_4), por 6 h. Testou-se, também, o ácido nióbico (HY-340) e Nb_2O_5 ambos puros e tratados quimicamente com uma solução de 30% de ácido sulfúrico. Os catalisadores foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho (IV), Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Análise Textural por Adsorção/Dessorção de N_2 a -196 °C, Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (DTP- NH_3), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS). Os teores de C, N, O e S presentes na superfície dos carvões foram quantificados por Análise Elementar (CHNS-O). Foram realizados testes catalíticos exploratórios para definir melhores condições experimentais de solvente, temperatura, razão molar e quantidade de catalisador. Os resultados obtidos permitiram estabelecer as melhores condições experimentais para a realização da reação de Biginelli. Desse modo, adotaram-se os seguintes parâmetros para avaliar o desempenho dos diferentes catalisadores. São estes: teor de 5% de catalisador (em massa), razão molar de 1 Benzaldeído: 1,5 Acetoacetato de metila: 1,5 Ureia, sem solvente e temperatura de 130 °C. O melhor catalisador foi o Nb_2O_5 tratado com ácido sulfúrico, em que obteve-se um rendimento de 94% de dihidropirimidinonas (DHPMs).

HETEROGENEOUS CATALYSTS APPLIED TO THE BIGINELLI REACTION

ABSTRACT

The Biginelli reaction involves the cyclocondensation of three reagents in the presence of an acid catalyst to obtain dihydropyrimidinones (DHPMs). This compound and its analogues are widely known to possess various pharmacological properties, such as antibacterial, anti-inflammatory, antifungal, antiviral, anticancer and antihypertensive. This reaction is usually carried out via homogeneous catalysis, which presents, however, some difficulties, such as regeneration of the catalyst and difficult separation of the final product, thus becoming an obstacle for industrial use. In the present work, it was proposed the use of two classes of heterogeneous catalysts, which are: metal oxides and acid carbons in order to achieve attractive characteristics in the Biginelli reaction, as a reduction of reaction time and increase in yield. The acidic carbons were prepared by carbonization by impregnation of agroindustrial residues with sulfuric acid at a temperature of 200 °C in the mass ratio of 1:10 (precursor: H₂SO₄) for 6 h. The pure HY-340 and Nb₂O₅ were both tested and chemically treated with a solution of 30% sulfuric acid. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric (TG), differential thermal analysis (DTA), textural adsorption/desorption analysis of N₂ at -196 °C and desorption of ammonia at programmed temperature (DTP-NH₃), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray Dispersive Energy Spectrometry (EDS). The contents of C, N, O and S present on the surface of the coals were quantified by Elementary Analysis (CHNS-O). Exploratory catalytic tests were carried out to define the best experimental conditions of solvent, temperature, molar ratio and amount of catalyst. The results obtained allowed to establish the best experimental conditions for the realization of the Biginelli reaction. Thus, the following parameters were adopted to evaluate the performance of the different catalysts. These are: 5% catalyst content (by mass), molar ratio of 1 Benzaldehyde: 1,5 Methyl acetoacetate: 1,5 Urea, without solvent and temperature of 130 °C. The best catalyst was Nb₂O₅ treated with sulfuric acid, whereby a yield of 94% of dihydropyrimidinones (DHPMs).

SUMÁRIO

RESUMO	IX
ABSTRACT	X
SUMÁRIO	XI
LISTA DE TABELAS	XVI
LISTA DE FIGURAS	XVII
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO.....	3
2.1 Reações Multicomponentes (MRCs) de Biginelli	3
2.1.1 Compostos de Biginelli	4
2.1.2 Mecanismo da Reação de Biginelli em Meio Homogêneo	5
2.1.3 Catalisadores Aplicados na Reação de Biginelli.....	8
2.2 Carvões Ativados Produzidos a Partir de Resíduos Agroindustriais.	9
2.2.1 Processos de Produção de Carvões Ácidos	11
2.3 Pentóxido de Níbio (Nb_2O_5)	12
2.3.1 Aplicações do Pentóxido de Níbio na Catálise.	13
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	15
3.1 Material	15
3.2 Métodos	15
3.2.1 Preparação dos Materiais Precursores.....	15
3.2.2 Preparação dos Carvões ácidos	16
3.2.3 Preparação dos catalisadores à base de Níbio	16
3.2.3.1 Preparação do HY-340 tratado	17
3.2.3.2 Preparação do Pentóxido de Níbio tratado	17
3.3 Relação de Catalisadores	17
3.4 Técnicas de Caracterização dos Catalisadores.....	18
3.4.1 Análise Elementar	18
3.4.2 Difração de Raios X (DRX)	18
3.4.3 Espectroscopia no Infravermelho (IV).....	19
3.4.4 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)	19
3.4.5 Análise Textural por Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2	19
3.4.6 Dessorção à Temperatura Programada de NH_3 (TPD- NH_3)	20

3.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS).....	20
3.5 Testes Catalíticos	20
3.5.1 Procedimento Geral para a Síntese de Dihidropirimidinona (DHPMs).....	22
3.5.2 Cálculo do Rendimento	23
3.6 Caracterização das Dihidropirimidinonas (DHPMs)	23
3.6.1 Cromatografia de Camada Delgada (CCD)	23
3.6.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	23
3.6.3 Espectroscopia no Infravermelho - IV	24
3.6.4 Medição do Ponto de fusão	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 Resultados de Caracterização dos Catalisadores	25
4.1.1 Análise Elementar (CHNS-O).....	25
4.1.2 Difração de Raio X (DRX).....	26
4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho - IV	27
4.1.4 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (TGA/DTA)	29
4.1.5 Análise textural por Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂	32
4.1.6 Dessorção a Temperatura Programada (DTP - NH ₃).....	35
4.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS).....	36
4.2 Testes Catalíticos	40
4.2.1 Testes Exploratórios.....	40
4.2.2 Avaliação de Diferentes Catalisadores.....	42
4.2.3 Testes com Catalisador de Melhor Desempenho	43
4.2.4 Reutilização do Catalisador.....	46
4.3 Caracterização das Dihidropirimidinonas- DHPMs	47
4.3.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho - IV	48
4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H e ¹³ C do Produto A1.....	49
4.3.3 Dados Espectroscópicos das DHPMs.	51
6 REFERÊNCIAS	62
7 APÊNDICE	69
7.1 Apêndice A: TG/DTA	69
7.2 Apêndice B: Isotermas de adsorção e dessorção.	70
7.3 Apêndice C: Distribuição de poros dos catalisadores.....	70

7.4 Apêndice D: Espectros de RMN de ^1H	73
7.5 Apêndice E: Espectro de RMN de ^{13}C	77
7.6 Apêndice F: Espectros de Infravermelho – IV.	82
7.7 Apêndice G: Gráficos de TPD-NH ₃	86
7.8 Apêndice H: EDS.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET - Brunauer, Emmett e Teller

BJH - Barrett, Joyner e Halenda

CAZ - Carvão de casca de arroz

CBT - Carvão de Bagaço de tomate

CCD - Cromatografia de Camada Delgada

d - dubleto

DHMPS - Dihidropirimidonas

DRX - Difração de Raios X

DTA - Análise Térmica Diferencial

DTP-NH₃ - Dessorção por Temperatura Programada de Amônia

EDS - Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X

HY-340 - Ácido Nióbico

HY-340/T - Ácido Nióbico Tratado

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

J - Constante de acoplamento

m - multiplete

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MRCs - Reações Multicomponentes

Nb₂O₅ - Pentóxido de Nióbio

Nb₂O₅/T - Pentóxido de Nióbio Tratado

ppm - parte por milhão

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

s - singleto

t - tripleto

Ta - Temperatura ambiente

TG - Termogravimetria

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Precursor, reagentes e solventes utilizados.....	15
Tabela 2. Relação de catalisadores e suas denominações.	18
Tabela 3. Substratos utilizados na reação em condições otimizadas.....	22
Tabela 4. Análise elementar dos precursores e dos seus respectivos carvões.....	25
Tabela 5. Caracterização textural dos catalisadores.	34
Tabela 6. DTP – NH ₃ dos catalisadores á base de nióbio.....	35
Tabela 7. Rendimentos obtidos na reação modelo testando diferentes parâmetros.	40
Tabela 8. Rendimento obtido na reação modelo utilizando diferentes catalisadores.....	42
Tabela 9. Testes exploratórios para melhores condições reacionais com o catalisador Nb ₂ O ₅ /T.	44
Tabela 10. DHPMs sintetizadas com diferentes substratos empregando Nb ₂ O ₅ /T como catalisador.....	45
Tabela 11. Testes com diferentes substratos utilizando o catalisador CAZ.	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação geral das reações multicomponentes (MRCs).	3
Figura 2. Primeira reação de Biginelli catalisada por HCl (Adaptado de BIGINELLI, 1893). .	4
Figura 3. Representação do monastrol, derivado bioativo das DHPMs.	5
Figura 4. Intermediários de reação de Biginelli propostos por Folkers e Johnson (1933).	5
Figura 5. Mecanismos via imínio (A), de Knoevenagel (B) e via enamina (C) propostos para a reação de Biginelli (Fonte: DE SOUZA <i>et al.</i> , 2009).	7
Figura 6. Resíduos agroindustriais (a) Casca de Arroz e (b) Bagaço de tomate.	16
Figura 7. Fluxograma dos Testes Exploratórios.	21
Figura 8. Difrátogramas dos carvões CAZ e CBT.	26
Figura 9. Difrátograma dos catalisadores Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ /T, HY-340 e HY-340/T.	27
Figura 10. Espectros no Infravermelho dos carvões CAZ e CBT.	28
Figura 11. Espectros no Infravermelho dos catalisadores HY-340, HY-340/T, Nb ₂ O ₅ e Nb ₂ O ₅ /T.	29
Figura 12. Perfis TG e DTA da amostra CAZ sob atmosfera oxidante.	30
Figura 13. Perfil de TG/DTA do catalisador CBT sob atmosfera oxidante.	30
Figura 14. Perfil de TG/DTA do catalisador HY-340 sob atmosfera ar.	31
Figura 15. Perfis de TG/DTA do catalisador Nb ₂ O ₅ sob atmosfera oxidante.	32
Figura 16. Isotermas de adsorção e dessorção do CAZ e CBT.	33
Figura 17. Isotermas de adsorção e dessorção do HY-340 e Nb ₂ O ₅	33
Figura 18. Imagens de MEV com ampliação de 1500x dos carvões e materiais precursores (a) Casca de arroz (b) CAZ, (c) Bagaço de tomate e (d) CBT.	36
Figura 19. Análises de EDS da casca de arroz.	37
Figura 20. Análises de EDS do catalisador CAZ.	37
Figura 21. Análises de EDS do bagaço de tomate.	38
Figura 22. Análises de EDS do carvão CBT.	38
Figura 23. Imagem de MEV dos catalisadores ampliado 1500x (a) HY-340, (b) HY-340/T, (c) Nb ₂ O ₅ e (d) Nb ₂ O ₅ /T.	39
Figura 24. Análises de EDS do catalisador HY-340.	39
Figura 25. Análises de EDS do catalisador Nb ₂ O ₅	39
Figura 26. Reutilização do catalisador Nb ₂ O ₅ /T.	47
Figura 27. Estrutura do Produto A1.	48

Figura 28. Espectro no Infravermelho do produto A1.....	49
Figura 29. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, DMSO-d6) obtido para o produto A1.....	50
Figura 30. Espectro de RMN de ^{13}C (200 MHz, DMSO-d6) obtido para o produto A1.....	51
Figura 31. Perfis de TG/DTA do catalisador HY-340/T.....	69
Figura 32. Perfis de TG/DTA do catalisador Nb ₂ O ₅ /T.....	69
Figura 33. Isotermas de adsorção e dessorção do HY-340/T e Nb ₂ O ₅ /T.....	70
Figura 34. Distribuição de poros do catalisador HY-340.....	70
Figura 35. Distribuição de poros do catalisador Nb ₂ O ₅	71
Figura 36. Distribuição de poros do catalisador HY-340/T.....	71
Figura 37. Distribuição de poros do catalisador Nb ₂ O ₅ /T.....	72
Figura 38. Distribuição de poros do catalisador CAZ.....	72
Figura 39. Distribuição de poros do catalisador CBT.....	73
Figura 40. Espectros de RMN de ^1H do produto A2.....	73
Figura 41. Espectros de RMN de ^1H do produto A3.....	74
Figura 42. Espectros de RMN de ^1H do produto A4.....	74
Figura 43. Espectros de RMN de ^1H do produto A5.....	75
Figura 44. Espectros de RMN de ^1H do produto A6.....	75
Figura 45. Espectros de RMN de ^1H do produto A7.....	76
Figura 46. Espectros de RMN de ^1H produto A8.....	76
Figura 47. Espectros de RMN de ^1H do produto A9.....	77
Figura 48. Espectro de RMN de ^{13}C do produto A2.....	77
Figura 49. Espectro de RMN de ^{13}C do produto A3.....	78
Figura 50. Espectro de RMN de ^{13}C do produto A4.....	78
Figura 51. Espectro de RMN de ^{13}C do produto A5.....	79
Figura 52. Espectro de RMN de ^{13}C do produto A6.....	80
Figura 53. Espectro de RMN de ^{13}C do produto A7.....	80
Figura 54. Espectro de RMN de ^{13}C do produto A8.....	81
Figura 55. Espectro de RMN de ^{13}C do produto A9.....	81
Figura 56. Espectro de IV obtido no produto A2.....	82
Figura 57. Espectro de IV obtido no produto A3.....	82
Figura 58. Espectro de IV obtido no produto A4.....	83
Figura 59. Espectro de IV obtido no produto A5.....	83
Figura 60. Espectro de IV obtido no produto A6.....	84

Figura 61. Espectro de IV obtido no produto A7.	84
Figura 62. Espectro de IV obtido no produto A8.	85
Figura 63. Espectro de IV obtido no produto A9.	85
Figura 64. TPD – NH ₃ do HY-340.	86
Figura 65. TPD – NH ₃ do HY-340/T.	86
Figura 66. TPD – NH ₃ do Nb ₂ O ₅	87
Figura 67. TPD – NH ₃ do Nb ₂ O ₅ /T.	88
Figura 68. Análise de EDS do catalisador HY-340/T.	88
Figura 69. Análises de EDS do catalisador Nb ₂ O ₅ /T.	89

1 INTRODUÇÃO

Dihidropirimidinonas (DHPMs) e seus derivados obtidos por meio da reação de Biginelli são de grande interesse em pesquisas acadêmicas e na indústria química por apresentarem diversas propriedades farmacológicas, tais como antibacteriana, anti-inflamatória, antifúngica, antiviral, anticancerígena e anti-hipertensiva (MEDYOUNI *et al.*, 2016; DESHMUKH *et al.*, 2009; AZIZIAN; MOHAMMAD, 2010; ADIB *et al.*, 2006; KAPPE, 2000).

O procedimento geral de síntese para obtenção das dihidropirimidinonas, compostos de Biginelli, apresenta condições experimentais prejudiciais ao ambiente, baixo rendimento de produtos, longo tempo de reação e utilização de solventes tóxicos. Além disso, essa reação é geralmente realizada via catálise homogênea empregando como catalisador ácido clorídrico concentrado e apresentando sérias desvantagens, tais como geração de resíduos, corrosão de reatores e difícil recuperação do catalisador (KAPPE, 2003).

Uma forma de minimizar os problemas associados à catálise homogênea seria a utilização de catalisadores heterogêneos, uma vez que este proporciona uma série de vantagens ao processo pelo fato de reduzir a geração de resíduos, serem facilmente separados do meio reacional, e, além disso, permite o reuso do catalisador por várias vezes sem perda significativa da atividade catalítica (GUPTA *et al.*, 2014).

Diante da importância dos compostos de Biginelli e vislumbrando as possibilidades de emprego de catalisadores heterogêneos ácidos, duas classes distintas de catalisadores, tais como óxidos de nióbio e carvões sulfonados de fontes renováveis têm sido considerados sob a ótica de desenvolvimento de processos químicos para a síntese de dihidropirimidinonas.

A literatura reporta que a funcionalização dos carvões, pela adição de grupos sulfônicos à sua superfície, é um processo que resulta em catalisadores heterogêneos ativos e eficazes para diversas reações orgânicas. Além disso, carvões sulfonados podem ser produzidos a partir de uma variedade de materiais de baixo custo, possui porosidade desenvolvida, estabilidade mecânica e sua área específica pode ser controlada (GONÇALVES *et al.*, 2014). Nos últimos anos, estudos têm demonstrado que o uso de resíduos da agroindústria como matéria-prima para produção de carvões ácidos pode ser uma solução sustentável (ALTUNDOGAN *et al.*, 2007; SCHENTTINO JR. *et al.*, 2007; HAMEED, 2008; AWORN *et al.*, 2008; BRITO, 2016).

Do mesmo modo, óxidos de nióbio sulfonados apresentam características promissoras na área de catálise heterogênea, podendo ser aplicados em reações de hidratação,

desidratação, esterificação, eterificação, hidrólise e condensação (CELDEIRA *et al.*, 2014; BRANDÃO *et al.*, 2009). O Nb_2O_5 especificamente tem despertado atenção devido a sua estabilidade mecânica e elevada acidez na forma hidratada ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Tendo em vista que na base de dados consultada praticamente não foram encontrados relatos do uso de óxidos de nióbio sulfonados na reação de Biginelli, bem como de carvões produzidos a partir de resíduos de origem agroindustrial (casca de arroz e bagaço de tomate), esse trabalho tem como objetivo geral avaliar diferentes catalisadores ácidos heterogêneos na produção de dihidropirimidinonas via reação de Biginelli. Entre os objetivos específicos deste trabalho destacam-se:

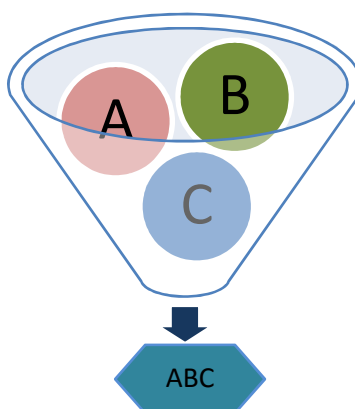
- (i) Sintetizar e caracterizar carvões sulfonados produzidos a partir de resíduos agroindustriais, casca de arroz e de tomate, especificamente;
- (ii) Preparar e caracterizar óxidos de nióbio sulfonados;
- (iii) Otimizar as condições reacionais para síntese de compostos de Biginelli;
- (iv) Sintetizar dihidropirimidinonas (DHPMs) utilizando como catalisadores heterogêneos ácidos os óxidos de nióbio sulfonados e carvões sulfonados.
- (v) Realizar testes de reutilização do catalisador empregando condições otimizadas.

2 REVISÃO

2.1 Reações Multicomponentes (MRCs) de Biginelli

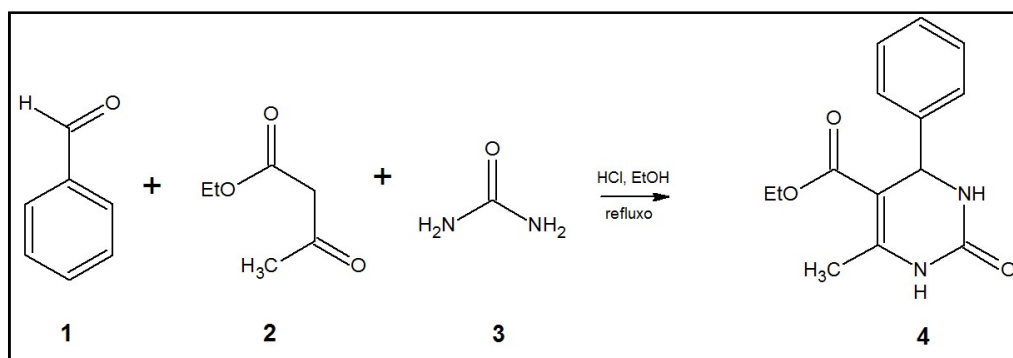
Reações multicomponentes (MRCs) consistem num processo que envolve a condensação de três ou mais reagentes para obtenção de um produto, formado numa única etapa, com características de todos os reagentes de partida, conforme representado na Figura 1. Esse tipo de reação tem despertado bastante atenção nas áreas de síntese orgânica e biológica, por apresentarem diversas vantagens, tais como baixo custo e simplicidade do processo, pelo fato de ser possível obter produtos complexos com menos etapas sintéticas (CHEN *et al.*, 2016; ZHU *et al.*, 2013).

Figura 1. Representação geral das reações multicomponentes (MRCs).



A reação de Biginelli, que será abordada mais extensamente neste trabalho, é uma das reações multicomponentes importantes por apresentar um sistema simples e eficiente para síntese de dihidropirimidinonas (DHPMs). Foi descoberta em 1893 pelo químico Pietro Biginelli, quando relatou uma condensação tricomponente envolvendo benzaldeído (1), acetoacetato de etila (2) e ureia (3), catalisada por um ácido. A reação foi realizada com uma mistura desses três componentes dissolvidos em etanol, utilizando ácido clorídrico como catalisador, em temperatura de refluxo. O produto final desta reação foi denominado de dihidropirimidinona (4) (KAPPE, 2000). Na Figura 2 encontra-se representado esquematicamente o modelo da reação.

Figura 2. Primeira reação de Biginelli catalisada por HCl (Adaptado de BIGINELLI, 1893).



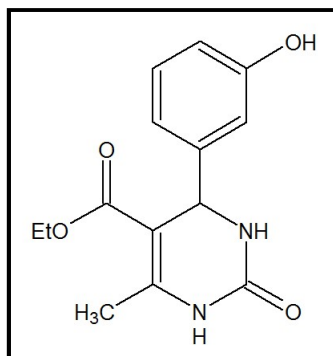
Entre os anos de 1970 e 1980 o interesse pelos compostos aumentou e o protocolo original dessa reação foi expandido com a variação dos três reagentes empregados, permitindo a síntese de um grande número de dihidropirimidinonas funcionalizadas com diferentes propriedades farmacológicas (KAPPE, 2000).

2.1.1 Compostos de Biginelli

Além de derivados sintéticos de DHPMs, algumas dihidropirimidinonas também podem ser encontradas em alcalóides marinhos, a partir de várias espécies de esponja, com atividades biológicas de bastante interesse, contendo o núcleo de dihidropirimidina-5-carboxilato. Os alcalóides de batzeladina B são um dos compostos mais notáveis, pois apresentam atividade anti-HIV, sendo, portanto, de extrema importância para o desenvolvimento de novos compostos para a terapia contra AIDS (LIMA, 2015; PATIL *et al.*, 1995). Entretanto, diversos compostos sintéticos DHPMs também exibem notáveis propriedades farmacológicas e terapêuticas, tais como bloqueadores do canal de cálcio, antiviral, antibacteriana, antioxidante, e antiinflamatória (MEDYOUNI *et al.*, 2016; ROVNYAK *et al.*, 1995; JONES *et al.*, 1988; ASHOK *et al.*, 2007; GASSE *et al.*, 2008).

Dentre as DHPMs já sintetizadas, o composto Monastrol tem se destacado na área medicinal (Figura 3) por apresentar propriedades anticancerígenas que funcionam como agente reversível para sincronizar as células em metástase (OLIVERIO *et al.*, 2014; SILVA, 2014). Estas propriedades do Monastrol e entre outras propriedades farmacológicas dos diferentes compostos de Biginelli justificam a investigação de sua síntese buscando a formação produtos que possam apresentar propriedades semelhantes, ou até melhores em condições reacionais que sejam ambientalmente corretas.

Figura 3. Representação do monastrol, derivado bioativo das DHPMs.

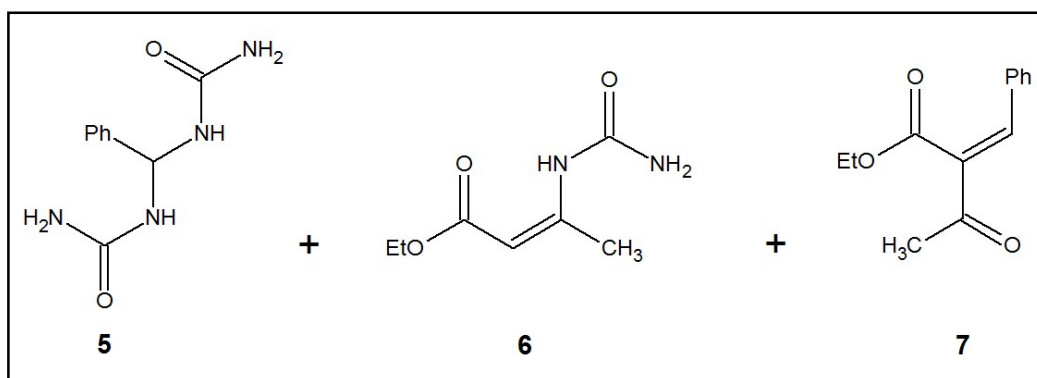


2.1.2 Mecanismo da Reação de Biginelli em Meio Homogêneo

Devido à grande importância biológica das Dihidropirimidinonas (DHPMs), novas propostas e metodologias foram sugeridas com o objetivo de compreender melhor o mecanismo da reação. Atualmente existem três propostas mecanísticas mais aceitas para a produção de dihidropirimidinonas.

A primeira proposta de mecanismo foi descrita na década de 1930 por Folkers e Johnson, em que eles defendiam a provável formação de três intermediários, apresentados na Figura 4.

Figura 4. Intermediários de reação de Biginelli propostos por Folkers e Johnson (1933).



Em 1973, os autores Sweet e Fissekis propuseram o mecanismo de Knoevenagel, que consistia numa condensação aldólica entre o benzaldeído e acetoacetato de etila, catalisada por um ácido, formando um carbocátion intermediário (7), com subsequente adição nucleofílica da ureia, resultando como produto dihidropirimidinona (4) (SWEET E FISSEKIS, 1973). Os mecanismos envolvendo os três intermediários foram identificados

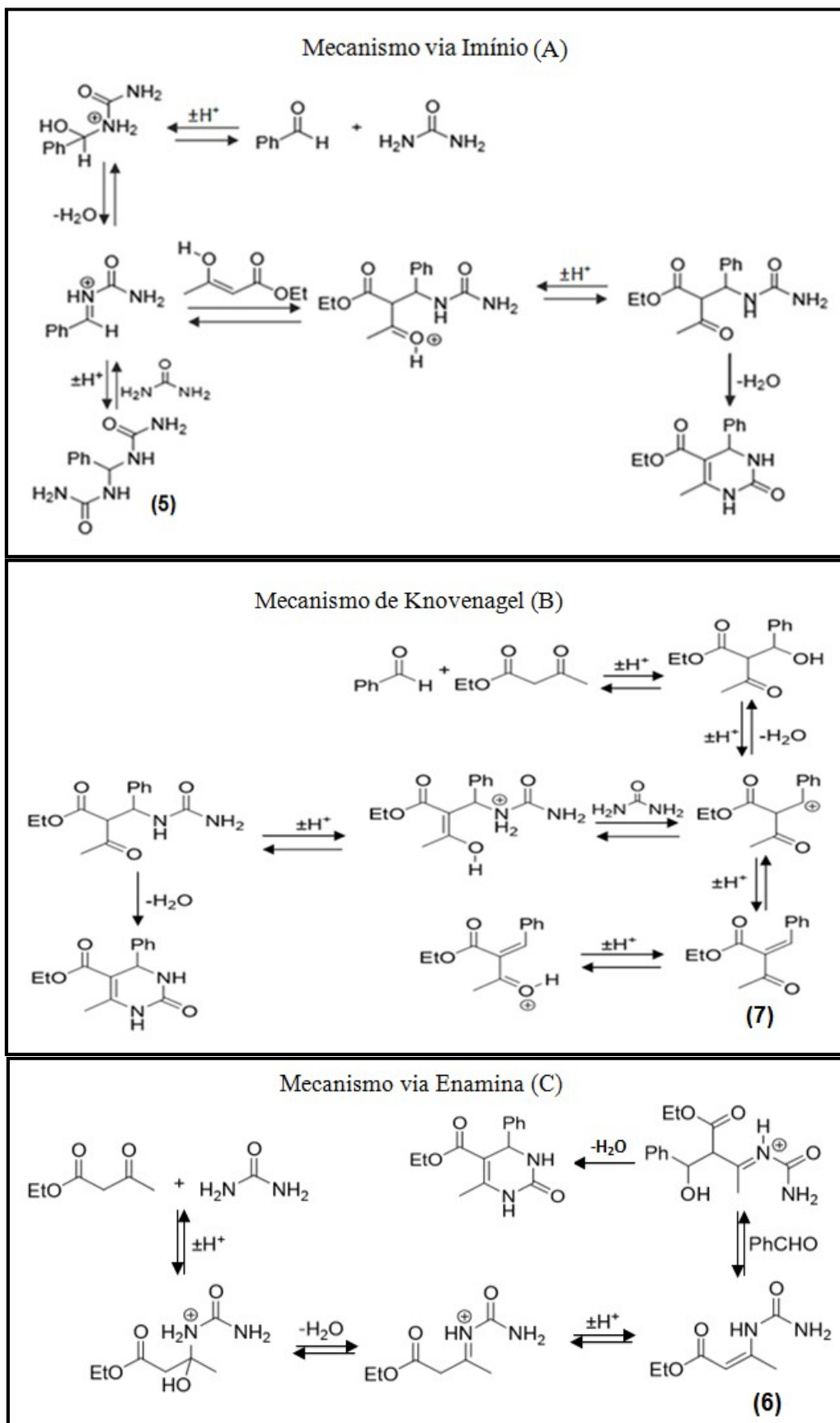
como mecanismo via imínio, mecanismo de Knoevenagel e mecanismo via enamina, conforme apresentado na Figura 5.

Mais tarde, Kappe (1997) reavaliou todos os três mecanismos propostos por meio da técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C . A avaliação consistiu em realizar três diferentes combinações dos reagentes comumente utilizados na reação de Biginelli, tais como aldeído/acetoacetato de etila, ureia/aldeído, acetoacetato de etila/ureia empregando o solvente CD_3OH (metanol deuterado) em condições ácidas. Por meio do monitoramento por espectroscopia de RMN da reação entre benzaldeído e ureia em temperatura ambiente, não foram observado indícios de formação do intermediário (7) ou de qualquer outra reação. A partir da reação entre ureia e acetoacetato foi possível detectar a formação do intermediário (6), porém este composto foi hidrolisado momentaneamente, deslocando o equilíbrio da reação no sentido de formação dos reagentes iniciais (DE SOUZA *et al.*, 2009; KAPPE, 1997).

A formação do intermediário (5) também foi avaliada por Kappe a partir de uma reação entre ureia e benzaldeído, com a precipitação do composto (5) após um período de 15-20 min de reação. Utilizando acetoacetato de etila verificou-se a formação da dihidropirimidinona após um período de 1-2 h de reação. Dessa forma, os resultados levaram a concluir que a primeira adição de ureia ao aldeído é uma etapa de extrema importância, sendo a etapa lenta da reação, e tanto a desidratação quanto a adição de um segundo componente (ureia) são passos tão rápidos que a formação do intermediário não pode ser detectada (KAPPE, 1997).

Anos depois, De Souza *et al.* (2009) avaliaram os mecanismos propostos para reação de Biginelli com a técnica de espectroscopia de massas com infusão por electrospray (ESI-MS). Com os resultados obtidos foi possível avaliar a formação de intermediários iônicos ou ionizados diretamente do meio reacional, proporcionando uma melhor compreensão do mecanismo da reação. Primeiramente, observou-se que não houve a formação do intermediário (7), o qual deveria ser detectado na reação entre benzaldeído e acetoacetato de etila (mecanismo de Knoevenagel), mesmo após 6 horas de reação. Por outro lado, o intermediário (5) gerado pelo mecanismo via enamina foi observado, porém, não detectaram sua forma protonada.

Figura 5. Mecanismos via imínio (A), de Knoevenagel (B) e via enamina (C) propostos para a reação de Biginelli (Fonte: DE SOUZA *et al.*, 2009).



O mecanismo via imínio também foi avaliado e, por meio da reação entre benzaldeído e ureia, foi possível detectar a formação do intermediário (6). Assim, tanto a partir dos resultados obtidos na análise de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C realizada por Kappe quanto dos resultados obtidos por de Souza *et al.* (2009), por meio da técnica de espectroscopia de massas, foi possível constatar que o mecanismo via imínio proposto por Folkers e Johnson (1933) é o mais provável de ocorrer dentre os três mecanismos sugeridos.

2.1.3 Catalisadores Aplicados na Reação de Biginelli

O procedimento relatado pelo químico Pietro Biginelli conforme discutido anteriormente apresenta uma série de desvantagens, como baixo rendimento de DHPM e utilização de catalisadores extremamente ácidos. Desse modo, essa reação tornou-se um desafio para diversos pesquisadores que procuram criar novas estratégias de síntese com o desenvolvimento de novas metodologias empregando diferentes catalisadores.

Dentre os diversos catalisadores testados com o objetivo de melhorar o rendimento de DHPMs e as condições reacionais da reação de Biginelli podem citar alguns ácidos de Lewis, tais como ZrCl_4 (REDDY *et al.*, 2002), LiBr (MAITI *et al.*, 2003), TaBr_5 (AHMED; LIER; VAN, 2007), AlCl_3 (SHI *et al.*, 2007), VCl_3 (SABITHA *et al.*, 2003), NbCl_5 (YADAV *et al.*, 2004), TiCl_4 (NAGAWADE; KOTHARKAR; SHINDE, 2005), PhB(OH)_2 (DEBACHE, *et al.*, 2006), PPh_3 (DEBACHE *et al.*, 2008), e triflatos de metal (KHABAZZADEH; SAIDI; SHEIBANI, 2008). Também houve relatos da utilização de substâncias não ácidas, como líquidos iônicos (PENG; DENG, 2001). Wang *et al.* (2009) descreveram o emprego de amina quiral derivada de tioureia para a obtenção de dihidropirimidinonas. Pasunooti *et al.* (2011) desenvolveram um processo de síntese melhorado com radiação de microondas na presença de Cu(OTf)_2 como catalisador. Catalisadores suportados em polímero também foram relatados, como lantanídeo Yb (III) suportado na resina amberlyst (DONDONI; MASSI, 2001), entre outros.

Apesar de um considerável progresso em pesquisas na reação de Biginelli, ainda existem alguns problemas, como a baixa produtividade, longo tempo de reação, alto custo e difícil purificação. Entretanto, recentemente, diferentes catalisadores heterogêneos também foram desenvolvidos para serem aplicados na reação de Biginelli, tais como $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (TITOVA *et al.*, 2015), $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (KOUACHI *et al.*, 2014); nanopartículas de Fe_3O_4 (ZAMANI *et al.*, 2013), ZnO (TAMADDON e MORADI, 2013) e tungstênio sulfatado

(SALIM e AKAMANCHI, 2011), comprovando, portanto, que o emprego de catalisadores heterogêneos permite uma simplificação do processo, podendo ser facilmente separado por filtração e em seguida reutilizado.

2.2 Carvões Ativados Produzidos a Partir de Resíduos Agroindustriais.

Carvão ativado é um material carbonáceo com uma porosidade bem desenvolvida e estrutura microcristalina, não grafitica, o qual passa por um processo para aumentar a sua área específica. Quando é ativado, esse material apresenta uma porosidade interna similar a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores. A estrutura é constituída por um conjunto irregular de camadas de carbono e os espaços entre as camadas constituem a porosidade do material (CLAUDINO, 2003)

Esses materiais são constituídos principalmente por carbono e pequenas quantidades de heteroátomos, tais como hidrogênio, oxigênio e nitrogênio ligados aos átomos de carbono. Suas principais características são uma elevada área específica e porosidade desenvolvida o que lhe permite adsorver moléculas na fase líquida ou gasosa (GORGULHO *et al.*, 2008). A escolha do material precursor e os processos de carbonização e ativação são responsáveis pelas suas propriedades texturais, tais como: área específica e tamanho do poro, que segundo a IUPAC, podem ser classificados como microporos (inferior a 2 nm), mesoporos (2 a 50 nm) e macroporos (acima de 50 nm).

A matéria-prima ideal para produção de carvão ativado deve possuir um elevado teor de carbono e baixo teor de cinzas, para que se possa obter um carvão com elevada área superficial (GONÇALVES, 2008). Nos últimos anos, pesquisadores têm demonstrado que carvões ativados produzidos a partir de resíduos agroindustriais podem ser uma boa alternativa do ponto de vista ambiental e econômico.

Abaixo estão relacionados alguns trabalhos que utilizaram diferentes resíduos da agroindústria para a produção de carvões sulfonados.

NGAOSUWAN *et al.* (2016) produziram carvões sulfonados provenientes de resíduo de café, em que foi realizada a investigação da temperatura de sulfonação e a atividade catalítica na reação de esterificação de ácidos graxos. Os materiais carbonáceos foram preparados sob uma temperatura de carbonização de 600 °C, durante 4 h, e temperatura de sulfonação de 200 °C, durante 18 h. As atividades dos catalisadores foram superiores às de Amberlyst-15, alcançando uma conversão do produto desejado de 71,5%. Uma alta atividade

catalítica e estabilidade do catalisador para esterificação dos ácidos graxos foram alcançadas nos catalisadores com elevada área específica, com sítios ácidos ($-\text{SO}_3\text{H}$) e fracos (carboxílicos e fenólicos). Deste modo, o catalisador derivado de resíduo de café sulfonado foi considerado promissor, econômico e ambientalmente correto podendo ser substituído por catalisador H_2SO_4 homogêneo para reações de esterificação.

TAO *et al.* (2015) utilizaram catkins do salgueiro como matéria-prima para a produção carvões sulfonados. O material de partida foi inicialmente carbonizado a $450\text{ }^\circ\text{C}$, durante 5 h, sob vazão de N_2 . O material carbonizado foi subsequentemente aquecido com 5 mL de ácido sulfúrico concentrado (95-98%), durante 3 h a diferentes temperaturas de 70, 80, 90 e $100\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Os resultados indicaram que condições do processo de sulfonação podem influenciar na presença de grupos ácidos na superfície dos catalisadores, mas não influenciam a estrutura microtubular. Estes catalisadores de carbono sulfonado exibiram elevada acidez, estabilidade térmica e boa atividade catalítica para a esterificação de glicerol. Além disso, os catalisadores de carbono sulfonado foram reciclados e demonstraram ser bastante estáveis quimicamente em reações subsequentes sem desativações significativas.

LOU *et al.* (2012) desenvolveram um novo catalisador ácido preparado a partir do bagaço de cana de açúcar, resíduo da indústria açucareira, por carbonização a $375\text{ }^\circ\text{C}$, sob vazão de N_2 , durante 30 min e sulfonação à $150\text{ }^\circ\text{C}$, por 15 h. De acordo com os autores, as propriedades catalíticas e texturais dos catalisadores foram influenciadas pelas condições de preparação, especialmente as temperaturas de carbonização e sulfonação. Sob as condições otimizadas de preparação (carbonização de $375\text{ }^\circ\text{C}$, durante 30 min horas e sulfonação de $150\text{ }^\circ\text{C}$, durante 15 horas), o catalisador resultante apresentou a maior quantidade de grupos SO_3H e mostrou elevada atividade catalítica na reação de esterificação e transesterificação.

KONWAR *et al.* (2015) prepararam carvões ativados a partir de resíduos de sementes *Mesua ferrea* L., um subproduto da produção de biodiesel. O material carbonoso poroso foi preparado por ativação química e posteriormente sulfonado, para obtenção de um catalisador sólido ácido. A fim de investigar a influência das condições de sulfonação na atividade catalítica, esses materiais carbonáceos foram testados como catalisador na reação de esterificação e transesterificação. O catalisador preparado exibiu elevada quantidade de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, porosidade e estabilidade térmica. Além disso, o catalisador pode ser usado repetidamente sem diminuição acentuada na sua atividade catalítica, justificada pela forte ligação entre grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ e o material de carbono.

2.2.1 Processos de Produção de Carvões Ácidos

O procedimento tradicional para a obtenção de carvão ativado envolve basicamente duas etapas: (i) a carbonização do precursor em atmosfera inerte e (ii) processo de ativação do material carbonizado. A carbonização consiste no tratamento térmico do precursor, em atmosfera inerte, a uma temperatura superior a 200 °C. Nessa etapa, ocorre a eliminação de componentes voláteis e gases leves como CO, H₂, CO₂ e CH₄, resultando em um material com uma estrutura porosa primária. Em seguida, o material carbonizado é submetido ao processo de ativação, utilizando reagentes oxidantes para o desenvolvimento da porosidade e de uma elevada área específica (AWORN; THIRAVETYAN; NAKBANPOTE, 2008).

A ativação pode ocorrer por dois processos ou pela combinação destes: a ativação física e química. Na ativação física o material precursor é carbonizado em altas temperaturas (800 - 1100 °C), em fornos convencionais ou muflas, sob fluxos de gases como CO₂ ou vapor de água (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

No processo de ativação química o material precursor é impregnado com agentes desidratantes como o ZnCl₂, H₃PO₄, NaOH, FeCl₃, etc., posteriormente, carbonizado em atmosfera inerte, com temperaturas entre 400 e 900 °C. A Ativação química apresenta algumas vantagens em relação à ativação física, pelo fato de poder ser realizada em temperaturas mais brandas (menores que 500 °C) e, além disso, tem-se um maior rendimento e maior área específica (GONÇALVES, 2008).

Recentemente, a literatura tem relatado métodos alternativos para a produção de materiais carbonáceos, que consiste em processos que ocorrem numa única etapa, sem a necessidade de ativação. Geralmente, utilizam resíduos agroindustriais, reagentes ácidos e temperaturas mais baixas, apresentando-se como um processo bem mais vantajoso quando comparado ao método tradicional para produção de carvões ativados.

Gonçalves *et al.* (2014) produziram materiais de carbono sulfonados a partir de resíduos de biodiesel. O processo consistiu em carbonizar o material precursor com ácido sulfúrico concentrado (96%) em atmosfera oxidante, sem a necessidade da etapa de ativação. Segundo os autores, a principal vantagem do método é o fato destes materiais sulfonados serem produzidos em temperaturas mais baixas (150 °C) e a partir de uma variedade de materiais de baixo custo.

Altundogan *et al.* (2007) produziram materiais carbonáceos a partir da polpa de beterraba. O método de preparação consistiu na carbonização do material precursor com uma

solução de ácido sulfúrico, em uma temperatura de 150 °C, por 6 h, resultando em um adsorvente de alta eficiência para a remoção de Cr (VI).

Galhardo *et al.* (2013) prepararam carvões sulfonados provenientes da casca de arroz. O material precursor foi tratado termicamente, em atmosfera inerte, a 400 °C, por 4 h. Posteriormente, foram realizados diferentes métodos de tratamentos químicos com uma solução de ácido sulfúrico, para obtenção de um material funcionalizado com grupos sulfônicos. Dentre os carbonos sulfonados testados na reação de esterificação, o catalisador de melhor desempenho catalítico apresentou uma quantidade significativa de enxofre (2,2 mmol/g) e acidez de 5,8 mmol/g.

Zeng *et al.* (2016) obtiveram carvões de carbono porosos a partir da casca de arroz, em que o processo de produção foi basicamente a calcinação do resíduo a 450 °C, por 15 h, e em seguida o material obtido foi tratado quimicamente com ácido sulfúrico concentrado. Os resultados de caracterização mostraram que o sólido ácido obtido possuía uma elevada área específica e atividade catalítica na reação de esterificação.

2.3 Pentóxido de Níbio (Nb_2O_5)

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DPNM- Sumário Mineral, 2015), o Brasil é o detentor das maiores reservas mundiais de níbio (~ 98 %), seguido pelo Canadá (1,5%) e Austrália (0,5%). É também o maior produtor mundial da substância, representando 93,7% do total mundial, concentrando no Estado de Minas Gerais a maior oferta. Os principais estados com empresas produtoras de níbio no Brasil são Minas Gerais e Goiás com capacidade de produção, respectivamente, de 6 Mt/ano e 3,9 Mt/ano de minério de piroclore. Os teores do minério variam de 0,41% a 2,71%. A produção nestes dois principais estados produtores foi da ordem de 88.771 toneladas de níbio contido no concentrado Nb_2O_5 , 51.737 toneladas de liga Fe-Nb e 4.857 toneladas de óxido de níbio e derivados. As duas principais cidades brasileiras produtoras são Araxá-MG e Catalão-GO.

O óxido de níbio não ocorre em seu estado livre, dessa forma, pode ser obtido por meio de dois processos distintos. Geralmente é encontrado com tântalo presente no mineral, sendo necessário um processamento da columbita-tantalita – Columbita é uma mistura isomórfica entre a niobita - $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ e a tantalita $(\text{FeMn})(\text{TaNb})_2\text{O}_6$. Esse é um dos processos mais utilizados, em que o óxido de níbio é obtido como subproduto do tântalo. O segundo processo é realizado exclusivamente pela Companhia Brasileira de Metalurgia e

Mineração (CBMM), em que é extraído de sua mina de pirocloro (minério de nióbio), cuja fórmula química é $(\text{Ca,Na})_2(\text{Nb,Ti,Ta})_2\text{O}_6(\text{OH,F,O})$ – esta empresa responsável por mais de 90% da produção mundial (SILVA, 2010).

Pentóxido de nióbio ou nióbia é um sólido branco, estável em ar, insolúvel em água e com elevada acidez na sua forma hidratada ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). O ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), contém grande quantidade de água e apresenta um elevado desempenho catalítico para reações catalisadas por ácido e quando moléculas de água participam ou são liberadas durante a reação (TANABE, 2003). Além disso, este óxido pode ser preparado por diferentes métodos, sendo que o material precursor, a presença de impurezas e o método de preparação podem influenciar nas propriedades texturais, estrutura cristalina e propriedades ácidas do Nb_2O_5 (KO; WEISSMAN, 1990).

2.3.1 Aplicações do Pentóxido de Nióbio na Catálise.

O interesse por catalisadores a base de nióbio vem crescendo consideravelmente nos últimos anos. Óxidos de nióbio podem ser utilizados na sua forma pura ou como suporte catalítico para metais (Ru, Mo, Pt, Ni) em vários processos, tais como oxidação seletiva, hidrogenação, desidratação, hidratação, condensação, esterificação e polimerização (TANABE e OKAZAKI, 1995).

BRANDÃO *et al.* (2009) prepararam catalisadores de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{HX}$ ($\text{X} = \text{HSO}_4^-$, H_2PO_4^- , NO_3^-) com o tratamento do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ com ácido sulfúrico, fosfórico, nítrico, sendo investigados juntamente com Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ para serem testados na reação de transesterificação, esterificação e pirólise de óleos vegetais. No processo de esterificação o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ não revelou nenhuma atividade catalítica, enquanto $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{SO}_4$ mostraram resultados promissores como catalisador.

PHOLJAROEN *et al.* (2013) avaliaram a utilização de ácido nióbico tratado com ácido fosfórico (NbP) como catalisador ácido na reação de desidratação da xilose a furfural em sistema de solventes bifásicos, o qual apresentou o melhor desempenho entre os catalisadores testados. O excelente desempenho da NbP foi atribuído aos sítios ácidos de Brönsted e Lewis na superfície do catalisador. Além disso, a NbP apresentou boa estabilidade e pode ser reutilizado após seis ciclos contínuos.

YANG *et al.* (2011) também investigaram a utilização de ácido nióbico tratado com ácido fosfórico como catalisador sólido ácido na produção de 5-Hidroximetilfurfural (HMF),

composto orgânico derivado da reação de desidratação de determinados açúcares. O catalisador foi preparado pela mistura de 3 g de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e 40 mL de ácido fosfórico seguida pela calcinação a 300 °C, por 3 h. Os resultados mostraram que as propriedades ácidas e atividade catalítica foram aumentadas por tratamento com ácido e tratamento térmico.

CELDEIRA *et al.* (2014) testaram nióbia (HY-340 CBMM) sulfonada e argilas como catalisador em reações de esterificação. Os sólidos foram tratados com ácido sulfúrico concentrado e outros com uma solução aquosa a 30% deste ácido. Os grupos sulfônicos foram eficientemente inseridos na superfície do HY-340 tratado com ácido sulfúrico concentrado e com a solução de 30%, resultando em catalisadores de óxidos ácidos com elevada atividade catalítica. O teor de enxofre nas amostras aumentou em decorrência do tratamento com ácido sulfúrico concentrado, atingindo 0,46% e 2,6%, para argila e nióbia, respectivamente.

Leão (2009) avaliou a utilização de óxido de nióbio calcinado a 200 °C, por 1 h em reações de esterificação com diversos ácidos graxos (ácido láurico, ácido palmítico e ácido esteárico). A reação ocorreu em um reator batelada autoclavado em aço inoxidável com agitação constante de 500 rpm. Neste trabalho foi realizado um planejamento fatorial, em que variou-se a temperatura da reação, razão molar e concentração do catalisador. Segundo os autores, os óxidos de nióbio apresentaram boa atividade catalítica com conversão de 83,8% com 20% em massa de catalisador.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

Na Tabela 1 são fornecidas as informações consideradas relevantes sobre os materiais precursores, reagentes e solventes utilizados na preparação dos catalisadores e testes catalíticos.

Tabela 1. Precursor, reagentes e solventes utilizados.

Nome	Fórmula	Teor	Fornecedor
Acetato de Etila	$C_4H_8O_2$	99,5	NEO
Acetoacetato de Metila	$C_5H_8O_3$	99	Sigma-Aldrich
Ácido Nióbico	$Nb_2O_5 \cdot nH_2O$	80%	CBMM
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	98%	Synth
Bagaço de Tomate	-	*	Cargill
Casca de Arroz	-	*	Cerealista
Etanol	C_2H_6O	99,5	Synth
Hexano	$H_2(CH_2)_4CH_3$	98,59	Synth

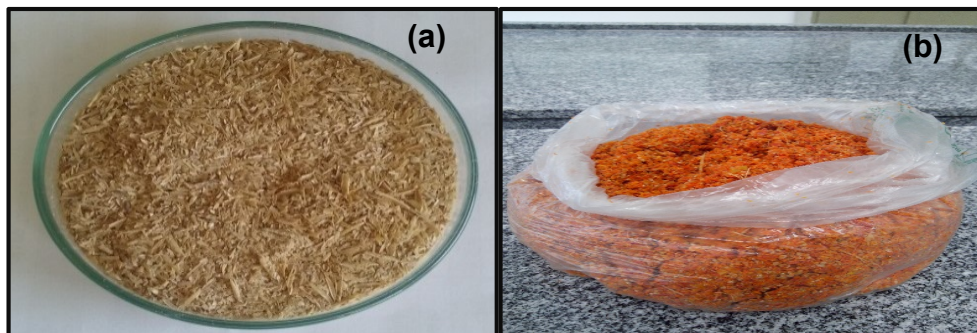
* Não especificado

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação dos Materiais Precursores

Os resíduos agroindustriais utilizados como matérias-primas para a produção dos carvões ácidos neste trabalho foram a casca de arroz e o bagaço de tomate, conforme apresentados na Figura 6.

Figura 6. Resíduos agroindustriais (a) Casca de Arroz e (b) Bagaço de tomate.



As amostras de casca de arroz foram adquiridas na empresa Cerealista Dom Veloso LTDA localizada na cidade de Panamá interior de Goiás. Já as amostras de bagaço de tomate foram fornecidas pela indústria de alimentos Cargill Agrícola S. A. situada em Goiânia-Goiás. Os materiais precursores foram moídos em um moinho de bancada (A11 Basic, KA), e em seguida, secos em estufa a 100 °C por 24 h.

3.2.2 Preparação dos Carvões ácidos

Os carvões ácidos foram obtidos a partir da carbonização do material precursor, utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) como agente desidratante. Ao resíduo seco e moído foi adicionado ácido sulfúrico (98%) e a mistura aquecida em uma temperatura de 200 °C na proporção mássica de 1:10 (precursor: H_2SO_4), por um período de 6 h para carbonização. Todos os carvões obtidos foram lavados repetidamente com água destilada até pH em torno de 4 e secos a uma temperatura de 110 °C, por 24 h, e em seguida peneirados (76,5 μm). A preparação dos carvões foi realizada com base na metodologia de Gonçalves *et al.* (2014).

3.2.3 Preparação dos catalisadores à base de Nióbio

Os catalisadores a base de nióbio foram preparados com base na metodologia descrita por Celdeira *et al.* (2014), em que foi realizado um tratamento químico no HY-340 com uma solução de 30% de ácido sulfúrico (v/v). Neste trabalho, realizou-se o mesmo tratamento químico no HY-340 e no Nb_2O_5 (submetido ao tratamento térmico). Os catalisadores testados foram HY-340 puro, HY-340 tratado, Nb_2O_5 puro e Nb_2O_5 tratado.

3.2.3.1 Preparação do HY-340 tratado

O ácido nióbico (HY-340) foi testado puro sem nenhum tratamento químico, com intuito de verificar se as modificações propostas neste trabalho causariam alguma mudança favorável na atividade catalítica. O HY-340 tratado, foi preparado por meio de um tratamento químico, em que 20 g de HY-340 foram adicionados a um erlenmeyer contendo 200 mL de uma solução de 30% de ácido sulfúrico e mantido sob agitação constante, durante 24 h, em temperatura ambiente. Posteriormente, o sólido foi lavado repetidamente com água destilada até o pH próximo de 4 e seco a 110 °C, por 24 h.

3.2.3.2 Preparação do Pentóxido de Níbio tratado

Para obtenção do pentóxido de níbio (Nb_2O_5), o HY-340 sem tratamento químico foi submetido ao processo de calcinação a uma temperatura de 500 °C, por 4 h. Após o tratamento térmico o Nb_2O_5 obtido foi tratado quimicamente com uma solução de 30% de ácido sulfúrico, seguindo a mesma metodologia adotada para o HY-340 tratado. Dessa forma, foram utilizados como catalisador o Nb_2O_5 sem tratamento químico e Nb_2O_5 tratado com H_2SO_4 .

3.3 Relação de Catalisadores

Na Tabela 2 são apresentados os catalisadores obtidos e a identificação com seus respectivos códigos.

Tabela 2. Relação de catalisadores e suas denominações.

Catalisadores	Códigos
Carvão de casca de arroz	CAZ
Carvão de bagaço de tomate	CBT
Ácido Nióbico	HY-340
Pentóxido de Nióbio (HY-340 Calcinado)	Nb ₂ O ₅
Ácido Nióbico (HY-340) tratado com H ₂ SO ₄	HY-340/T
Pentóxido de Nióbio (HY-340 calcinado) tratado com H ₂ SO ₄	Nb ₂ O ₅ /T

3.4 Técnicas de Caracterização dos Catalisadores

3.4.1 Análise Elementar

Os materiais precursores e carvões ácidos foram analisados quanto ao teor mássico de C, H, N, O e S. As micro-análises de C, H e N foram realizadas simultaneamente com amostras entre 4 a 6 mg, cujo desvio padrão é de 3% em massa, e o enxofre e o oxigênio são analisados separadamente. As análises foram realizadas em um aparelho elementar Flash 2000 na central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Goiás-UFG.

3.4.2 Difração de Raios X (DRX)

As caracterizações dos catalisadores por Difração de Raios X foram realizadas na Central Analítica/Instituto de Química da UFG. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X Shimadzu, modelo DRX-6000 com fonte de radiação Cu-K α (λ = 1,54 Å), tensão máxima de 40 kV e corrente de 30 mA e uma velocidade de varredura igual a 2 °C/min, empregando a variação angular de 5 - 85°.

3.4.3 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

Os espectros no infravermelho foram obtidos no equipamento Spectrum 400 da Perkin Elmer da Central Analítica/Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás - UFG. As análises concentraram-se na região do infravermelho entre 4000 e 500 cm^{-1} . As amostras de catalisadores e KBr foram secas a 110 °C, por 24 h, e em seguida homogeneizadas. A mistura posteriormente foi prensada e a pastilha resultante submetida a análises por espectroscopia de IV do tipo transmissão.

3.4.4 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

Os perfis de TG/DTA dos catalisadores foram obtidos em equipamento DTG 60/60H da marca Shimadzu na Central Analítica – Instituto de Química da UFG em Goiânia-GO, em que as análises termogravimétricas (TG) e Análise térmica diferencial (DTA) são realizadas simultaneamente. Amostras com aproximadamente 10 mg dos precursores catalíticos e catalisadores foram analisadas no intervalo de 20 a 1000 °C, em cadinho de alumina, empregando-se uma velocidade de aquecimento de 20 °C/min, sob vazão de 50 mL/min de ar sintético.

3.4.5 Análise Textural por Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂

As propriedades texturais dos catalisadores, como área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros foram determinadas utilizando a Análise Textural por isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C. As análises foram realizadas em equipamento Quantachrome 64 NovaWin no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá. Todas as amostras foram submetidas a um pré-tratamento “*in situ*” sob fluxo de N₂ e aquecimento a 90 °C com objetivo de remover umidade e/ou impurezas presentes na superfície das amostras.

3.4.6 Dessorção à Temperatura Programada de NH₃ (TPD-NH₃)

As propriedades ácidas foram determinadas utilizando o equipamento da marca Quantachrome modelo Chembet-3000 equipado com detector de condutividade térmica no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá. Cerca de 0,2 g de catalisador foram previamente aquecidos a 300 °C. A temperatura de quimissorção de NH₃ foi de 100 °C sob vazão de NH₃ (75 cm³/min) para promover sua adsorção por parte do catalisador e, deste modo, promover a saturação superficial dos materiais com amônia. Após a amostra ser purgada a 100 °C por um período de aproximadamente 2 h sob fluxo de N₂ à vazão de 20 cm³/min, o perfil de TPD foi obtido sob rampa de 10 °C/min desde a temperatura de 100 °C até 700 °C.

3.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

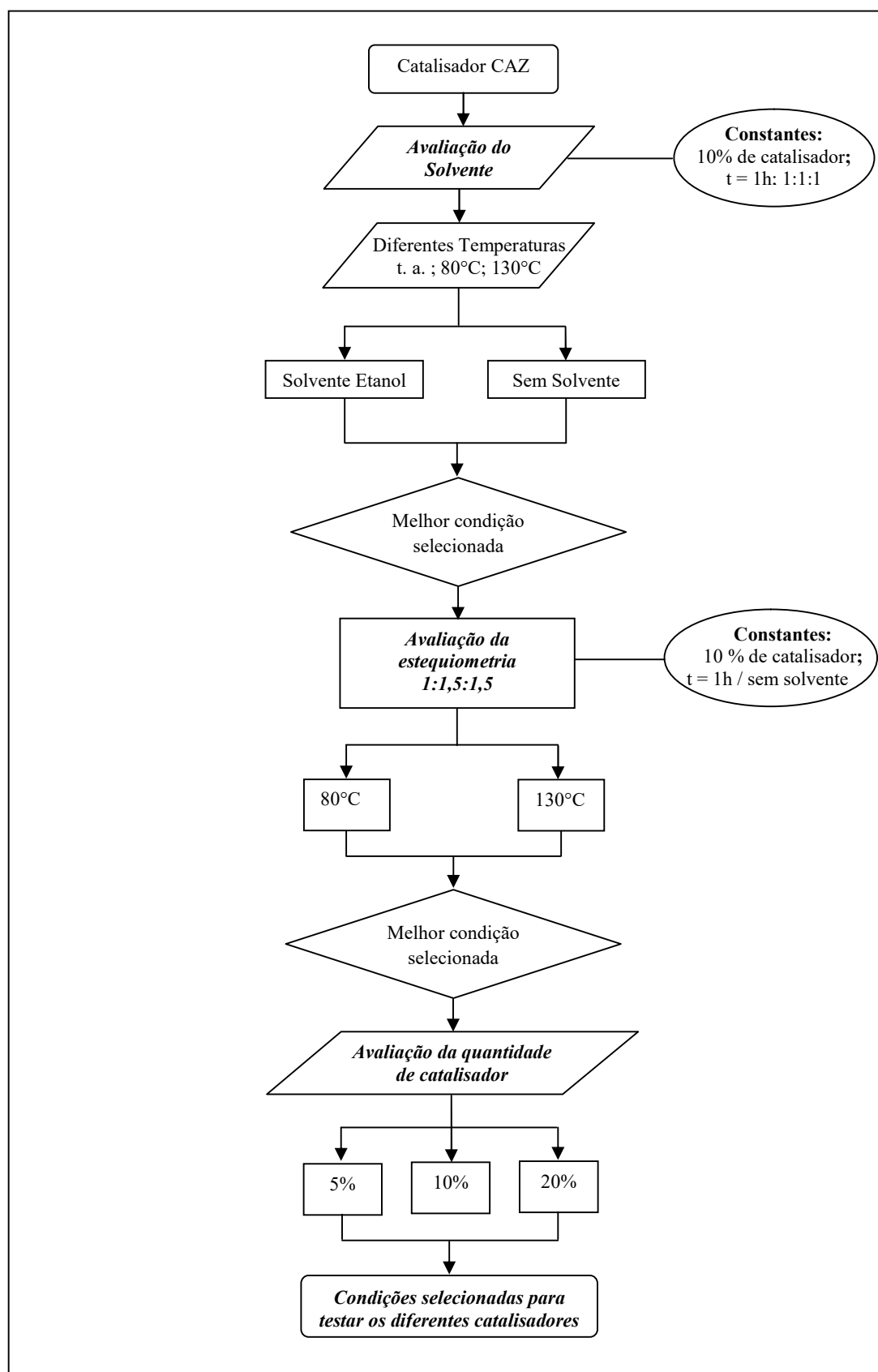
As análises de MEV foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) do Instituto de Física da UFG utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Jeol, JSM – 6610, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging com o objetivo de avaliar a morfologia dos catalisadores. O processo de microscopia foi complementado pela análise de EDS, para confirmação da presença de enxofre na superfície dos catalisadores.

3.5 Testes Catalíticos

Foram realizados testes exploratórios iniciais com o catalisador CAZ para avaliação das melhores condições para a síntese de dihidropirimidinonas (DHPMs). Conforme representado no fluxograma (Figura 7), a primeira etapa dos testes exploratórios teve como objetivo avaliar a influência da utilização de solvente.

Os ensaios foram realizados variando os parâmetros na presença solvente (etanol e sem solvente) e temperatura (t. a., 80 °C e 130 °C), porém, mantendo constantes as condições de agitação (300 rpm) e quantidades de reagentes (1 mmol de Benzaldeído, 1 mmol de Acetoacetato de metila, 1 mmol de Ureia e 10% em massa de catalisador em relação ao Aldeído).

Figura 7. Fluxograma dos Testes Exploratórios.



Definidas as melhores condições quanto à utilização de solvente, foi avaliada a influência da estequiometria de reagentes em diferentes temperaturas. Portanto, variou-se a temperatura (t. a., 80 °C e 130 °C) mantendo constantes as demais condições de agitação (300 rpm) e quantidade de reagentes (1 mmol de Benzaldeído, 1,5 mmol de Acetoacetato de metila, 1,5 mmol de Ureia), 10% (massa) de catalisador em relação ao aldeído e sem de solvente.

Uma vez otimizadas as condições reacionais, foram realizados testes para verificar a influência da quantidade de catalisador de 5, 10, e 20 % (massa) em relação ao Aldeído.

Por fim, foram avaliados os efeitos de diferentes substituintes apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Substratos utilizados na reação em condições otimizadas.

Nome	Fórmula	Teor	Fornecedor
2-Clorobenzaldeído	C ₇ H ₅ ClO	99	Sigma-Aldrich
4-Hidroxibenzaldeído	C ₇ H ₆ O ₂	99	Acros Organic
Benzaldeído	C ₇ H ₆ O	98	Acros Organics
Carbonato de Sódio	Na ₂ CO ₃	99,5	Synth
<i>p</i> -Anisaldeído	C ₈ H ₈ O ₂	99	Acros Organic
<i>p</i> -Nitrobenzaldeído	C ₇ H ₅ NO ₂	99	Vetec
Tolualdeído	C ₈ H ₈ O	99	Acros Organic
Tioureia	CH ₄ N ₂ S	99,9	Não especificado
Ureia	CH ₄ N ₂ O	99,9	Dinâmica

3.5.1 Procedimento Geral para a Síntese de Dihidropirimidinona (DHPMs)

Uma mistura de aldeído, acetoacetato de metila, ureia ou tioureia e catalisador foram aquecidos em banho de óleo a determinada temperatura, sob agitação constante. O progresso da reação foi acompanhado por cromatografia de camada delgada (CCD). Após o término da reação, a mistura foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente e, em seguida, adicionaram 10 mL de etanol quente (aquecido até a temperatura de ebulição). O catalisador é

insolúvel em etanol quente e, portanto, pode ser removido por filtração simples. Após a filtração, adicionou-se gelo ao filtrado para a precipitação do produto desejado e, em seguida o sólido foi filtrado e recristalizado com uma mistura acetato de etila e hexano.

3.5.2 Cálculo do Rendimento

O rendimento da reação foi determinado pela quantidade de produto resultante após a recristalização. O cálculo para o rendimento real foi obtido pela razão entre a massa de produto realmente adquirida e a quantidade que teoricamente seria obtida, conforme a equação 1:

$$R = \frac{m_{pd}}{m_{pt}} \times 100\% \quad (1)$$

Em que: R é o rendimento real; m_{pd} é a massa de produto produzido e m_{pt} é a massa de produto teórica.

3.6 Caracterização das Dihidropirimidinonas (DHPMs)

3.6.1 Cromatografia de Camada Delgada (CCD)

O processo reacional foi analisado previamente de forma qualitativa por cromatografia de camada delgada (CCD) utilizando uma cromatoplaça de sílica gel 60 HF254 em alumínio (Sigma-Aldrich), com fase móvel composta por 30% de hexano e 70% de Acetato de Etila, reveladas sob lâmpada ultravioleta $\lambda=254$ ou 365 nm, em um transiluminador. Para constatar a presença do produto desejado, dihidropirimidinona (DHPMs), foi feita uma comparação do tempo de retenção de uma alíquota da mistura reacional com o padrão dos reagentes de partida e das dihidropirimidinonas.

3.6.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e carbono (RMN ^{13}C) das dihidropirimidinonas foram obtidos em aparelho BRUKER ADVANCE III 500 MHz de

11,7 Tesla, do Instituto de Química da Universidade Federal do Goiás - UFG. Utilizou-se dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d₆) como solvente para as amostras analisadas.

3.6.3 Espectroscopia no Infravermelho - IV

Os produtos obtidos foram caracterizados por espectroscopia do infravermelho, em um equipamento Spectrum 400 da Perkin Elmer da Central Analítica/IQ-UFG, visando à elucidação da estrutura molecular das dihidropirimidinonas obtidas, a partir da identificação dos grupos funcionais presentes.

3.6.4 Medição do Ponto de fusão

Todos os produtos obtidos foram caracterizados por ponto de fusão utilizando um aparelho KARL KOLB Scientific – Technical – supplies e expresso em graus Celsius (°C). A determinação do ponto de fusão é um complemento junto aos outros testes de caracterização, visto que essa característica difere entre compostos orgânicos, comprovando dessa forma a síntese do produto esperado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados de Caracterização dos Catalisadores

4.1.1 Análise Elementar (CHNS-O)

Os materiais precursores e carvões ácidos foram analisados quanto ao teor mássico de Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio, Enxofre e Oxigênio utilizando a técnica de análise elementar, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4. Comparando-se os materiais precursores (casca de arroz e bagaço de tomate) com os carvões obtidos observa-se que em ambos os carvões houve um aumento relativo da quantidade de carbono e diminuição do teor de hidrogênio e oxigênio, devido à eliminação de compostos voláteis durante o processo de carbonização do material precursor. Verifica-se também que o carvão obtido a partir da casca de arroz (CAZ) apresentou maiores teores para carbono e enxofre, sendo 62,34% de C e 2,01% de S quando comparados ao carvão obtido a partir do bagaço de tomate (CBT), em que foram encontrados 53,19 % de C e 0,80 % de S.

Tabela 4. Análise elementar dos precursores e dos seus respectivos carvões

Materiais	C (%)	N (%)	H (%)	O (%)	S (%)
Casca de Arroz	42,19	0,5	5,25	52,06	*
CAZ	62,34	0,29	1,59	33,77	2,01
Bagaço de Tomate	48,07	2,54	7,68	41,71	*
CBT	53,19	2,08	4,03	39,90	0,80

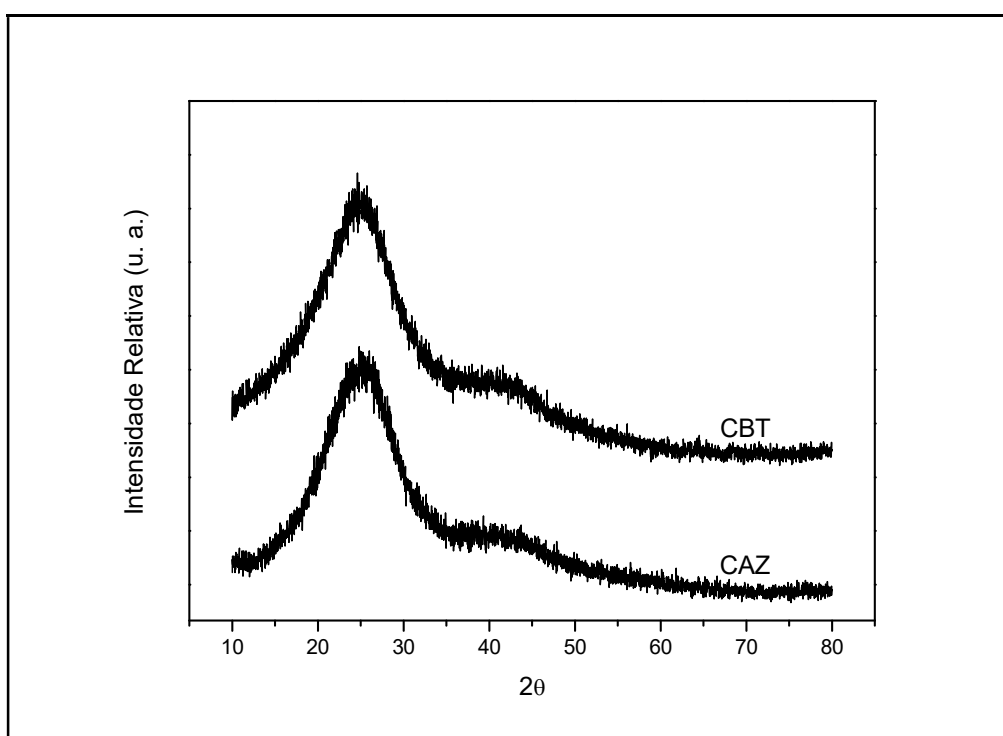
*: abaixo do limite de detecção

Nos materiais precursores não foi possível detectar a presença de enxofre, pois estava abaixo do limite de detecção, confirmando, dessa forma, uma maior quantidade de grupos de enxofre na superfície dos carvões em virtude do tratamento com ácido sulfúrico.

4.1.2 Difração de Raio X (DRX)

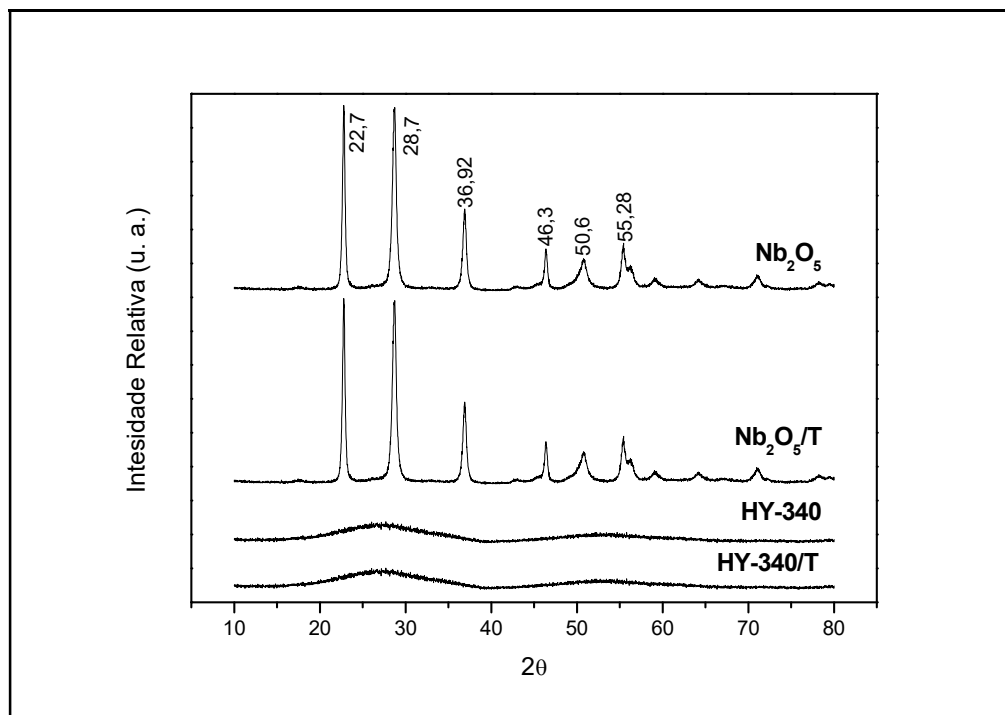
A cristalinidade dos catalisadores foi determinada empregando a técnica de Difração de raios X. Na Figura 8 são apresentados os difratogramas dos carvões CAZ e CBT, em que se observa que ambos apresentam praticamente o mesmo perfil de difração, com picos de baixa intensidade não resolvidos na faixa de 2θ entre 20 a 30°, o que nos permite concluir que esses materiais são amorfos, ou seja, não possuem uma estrutura cristalina definida.

Figura 8. Difratogramas dos carvões CAZ e CBT.



Na Figura 9 são apresentados os difratogramas dos catalisadores HY-340, Nb₂O₅ e seus análogos tratados. Os perfis cristalográficos do HY-340 e do HY-340/T não apresentaram picos indicativos de cristalinidade, característica de materiais amorfos. Por outro lado, os catalisadores Nb₂O₅ e Nb₂O₅/T (submetidos ao processo de calcinação) apresentaram picos de difração característicos de uma estrutura cristalina hexagonal do pentóxido de nióbio (Nb₂O₅, JCPDS card # 28-0317), conforme esperado devido as análises de TG/DTA indicarem uma mudança cristalina em torno de 550 °C.

Figura 9. Difratoograma dos catalisadores Nb₂O₅, Nb₂O₅/T, HY-340 e HY-340/T.



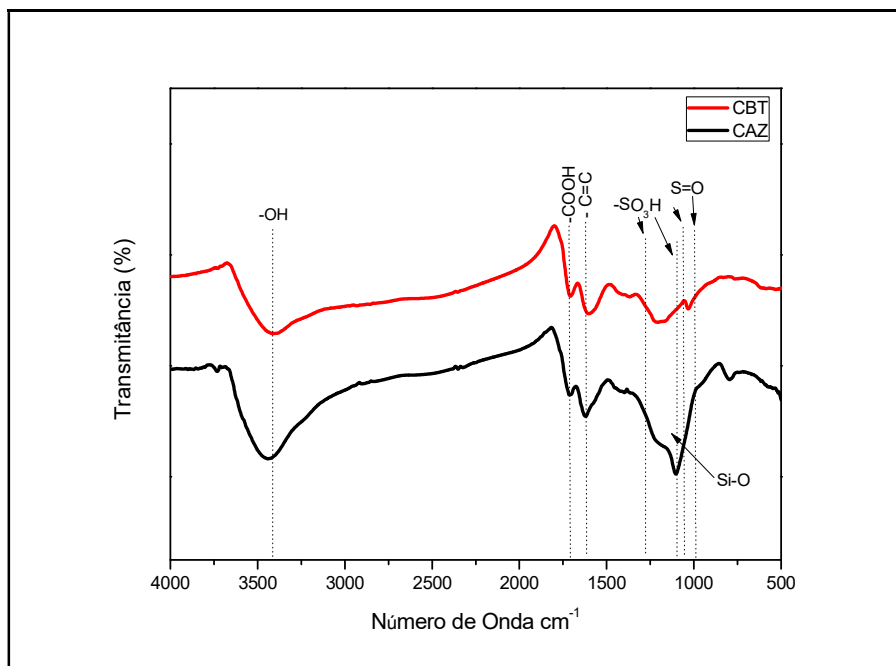
4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho - IV

Os grupos funcionais presentes na superfície dos carvões foram identificados pela análise de espectroscopia na região do infravermelho - IV. Os espectros dos carvões ácidos e dos catalisadores a base de nióbio são apresentados nas Figuras 10 e 11, respectivamente.

Na Figura 10 estão apresentados os espectros referentes aos carvões. Para ambas as amostras dos carvões os espectros de IV apresentam a presença de uma banda centrada em torno de 3442 cm^{-1} , que pode ser atribuída aos estiramentos de grupos hidroxilas (-OH) ou água adsorvida na superfície dos catalisadores (ZENG *et al.*, 2016; PAVIA *et al.*, 2012). Bandas em torno de 1628 cm^{-1} são correspondentes aos modos de estiramento de ligações -C=C- geradas durante o procedimento de carbonização do material precursor (KONWAR *et al.*, 2015; GONÇALVES *et al.*, 2014). Em 1710 cm^{-1} foi observada uma banda característica do estiramento de ligação - COOH de ácidos carboxílicos (ZENG *et al.*, 2016; PAVIA *et al.*, 2012). Bandas nas faixas de $1068\text{--}1001\text{ cm}^{-1}$ e $1277\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$ são pertencentes aos grupos sulfônicos -S=O e -SO₃H, respectivamente, evidenciando dessa forma a eficiência do tratamento com ácido sulfúrico realizado para obtenção dos carvões sulfonados. Resultados semelhantes foram relatados na literatura por diferentes autores que obtiveram

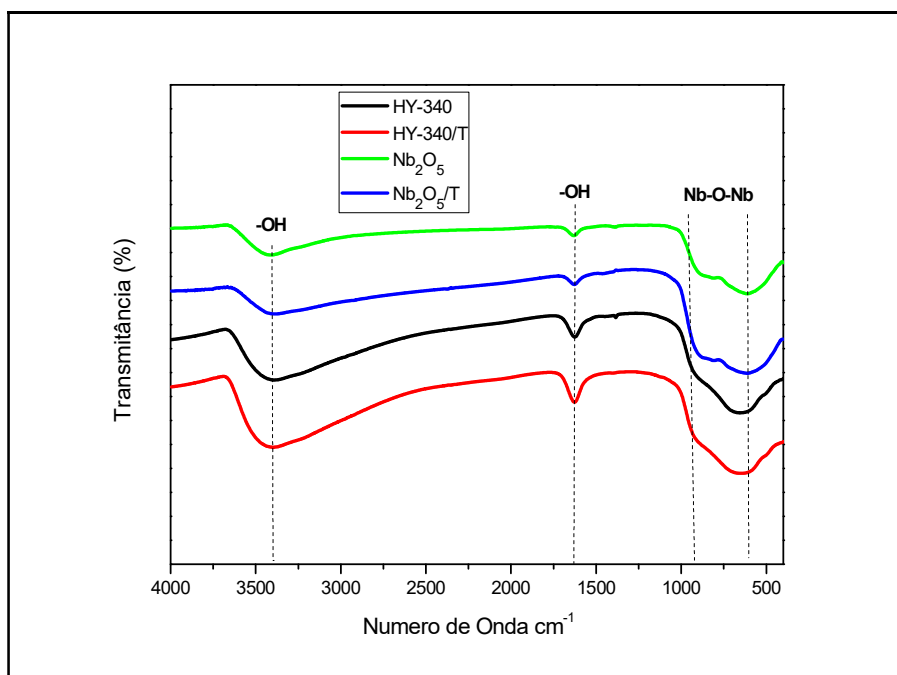
carvões sulfonados (AL-LAGTAH *et al.*, 2016; GONÇALVES *et al.*, 2014; GENG *et al.*, 2011). Para os carvões preparados a partir da casca de arroz observa-se banda mais larga no espectro entre 1270 e 1030 cm^{-1} o que também pode ser atribuído ao grupo -Si-O (PAVIA *et al.*, 2012), visto que as cascas de arroz contem silício em sua composição.

Figura 10. Espectros no Infravermelho dos carvões CAZ e CBT.



Na Figura 11 são apresentados os espectros no infravermelho dos catalisadores Nb_2O_5 , HY-340 e seus análogos tratados. A presença de bandas largas no espectro do HY-340 e do HY-340/T em 3400 cm^{-1} e 1628 cm^{-1} são referentes ao estiramento O-H e podem ser atribuídas a água adsorvida na superfície do catalisador (PAVIA *et al.*, 2012; CASTRO, 2014; BRANDÃO *et al.*, 2009). Já nos espectros no infravermelho dos catalisadores de Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{T}$ pode ser verificada a presença de grupos O-H nas mesmas faixas de número de onda das amostras não calcinadas, porém, com uma menor intensidade devido ao processo de calcinação em que ocorre a desidratação do HY-340 e o rearranjo estrutural de amorfo para cristalino, conforme confirmado a partir dos perfis de DRX. A banda mais acentuada na faixa entre 900 cm^{-1} e 594 cm^{-1} nos espectros dos catalisadores Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{T}$ pode ser atribuída ao estiramento simétrico Nb-O-Nb, confirmando dessa forma que houve a formação do pentóxido de nióbio (CASTRO, 2014; BRANDÃO *et al.*, 2009).

Figura 11. Espectros no Infravermelho dos catalisadores HY-340, HY-340/T, Nb₂O₅ e Nb₂O₅/T.

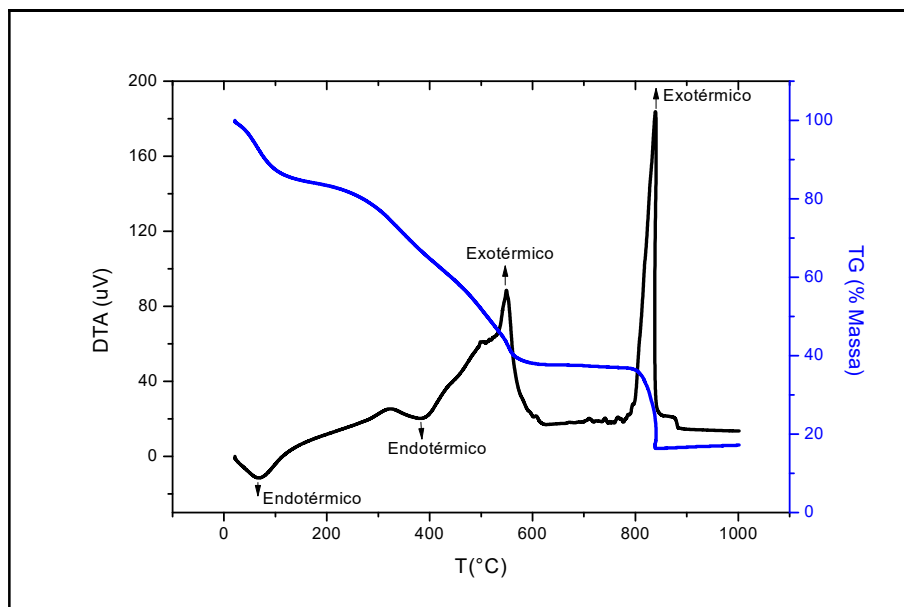


4.1.4 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (TGA/DTA)

Amostras dos precursores catalíticos foram submetidas à Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA) com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica desses materiais quando submetidos a um aumento de temperatura em atmosfera oxidante.

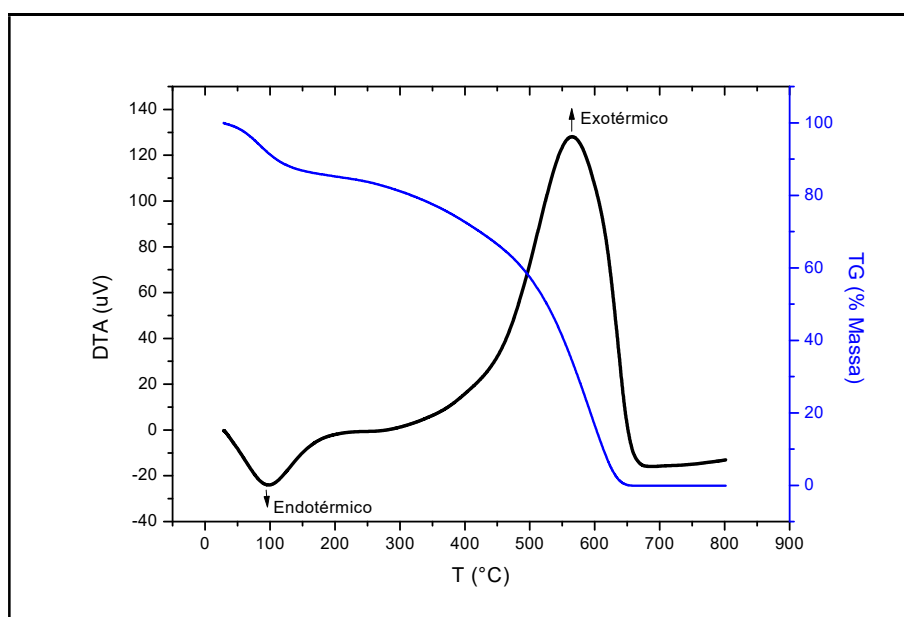
Os perfis de TG/DTA da amostra CAZ sob atmosfera oxidante são apresentados na Figura 12. Pode ser verificado na curva da TG, à temperatura em torno de 62 °C, a perda de massa decorrente da remoção da água adsorvida na superfície do carvão, conforme indica o pico endotérmico correspondente na curva de DTA. Por esta razão, foi escolhida a temperatura de 110 °C para secagem dos carvões em estufa, visto que é suficiente para eliminar toda água presente. Nota-se outro pico endotérmico em torno de 380 °C, o qual segundo pode ser atribuído à decomposição de grupos sulfônicos na superfície do carvão. Os dois picos exotérmicos na curva DTA, acompanhado da perda de massa em 550 °C e 850 °C são referentes à combustão do carvão.

Figura 12. Perfis TG e DTA da amostra CAZ sob atmosfera oxidante.



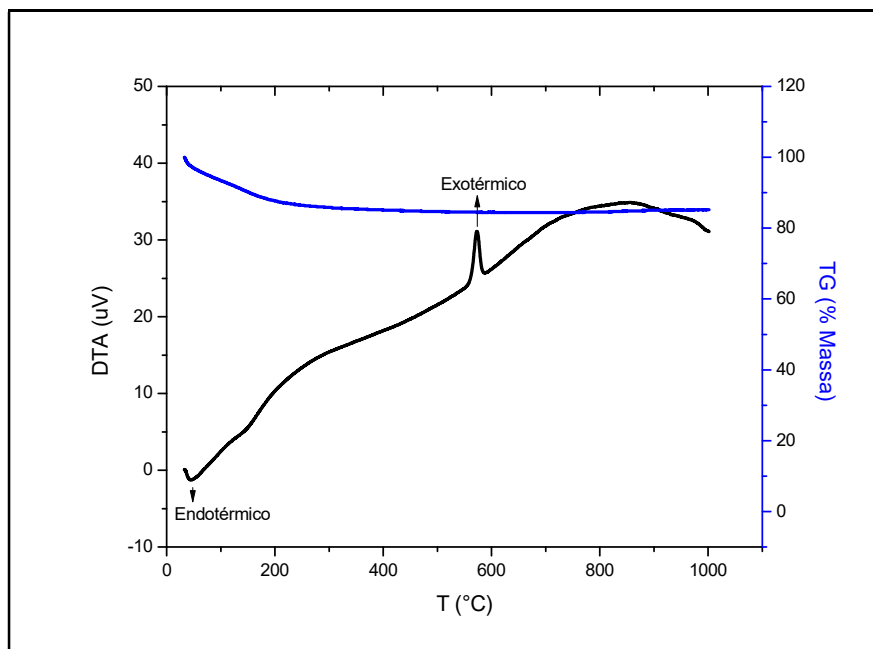
A partir do perfil TG/DTA do carvão CBT (Figura 13), observa-se um pico endotérmico em torno de 97 °C na curva DTA acompanhado da perda massa na curva TG referente à água adsorvida na superfície dos carvões e um pico exotérmico em 555 °C que pode ser atribuído à combustão do carvão.

Figura 13. Perfil de TG/DTA do catalisador CBT sob atmosfera oxidante.



Na Figura 14 são apresentados os perfis de TG/DTA do HY-340. A curva de DTA do catalisador HY-340 apresenta um pico endotérmico referente à perda de massa de aproximadamente 20%, em torno 50 °C que corresponde à perda de água adsorvida a superfície do catalisador, o que está de acordo com o especificado pelo fornecedor (CBMM) que estimou um teor de hidratação de 20%. A curva de DTA apresenta um pico exotérmico em torno de 550 °C sem perda de massa concomitante, comportamento este característico de uma mudança estrutural de amorfo para cristalino quando submetido ao tratamento térmico, o que é corroborado pelos resultados de DRX do catalisador Nb₂O₅.

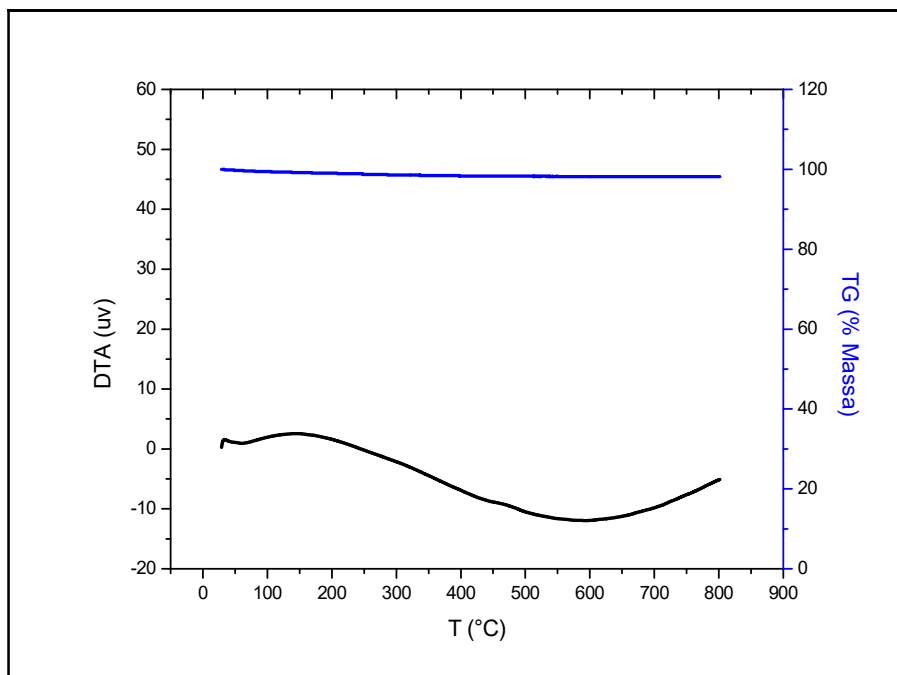
Figura 14. Perfil de TG/DTA do catalisador HY-340 sob atmosfera ar.



A partir das análises de TG/DTA do pentóxido de nióbio (HY-340 submetido à calcinação) representadas na Figura 15 observa-se apenas a presença de um pico endotérmico referente à perda de água. Nota-se que o pico exotérmico atribuído a mudança estrutural não foi detectado, comprovando que o processo de calcinação a 500°C/4h foi suficiente para a mudança completa da estrutura cristalina do material de partida (HY-340).

Após o tratamento com ácido sulfúrico, não foram observadas mudanças significativas nos perfis TG/DTA dos materiais sem tratamento e, portanto, os resultados de TG/DTA dos catalisadores HY-340/T e Nb₂O₅/T são apresentados no Apêndice A, Figuras 31 e 32, respectivamente.

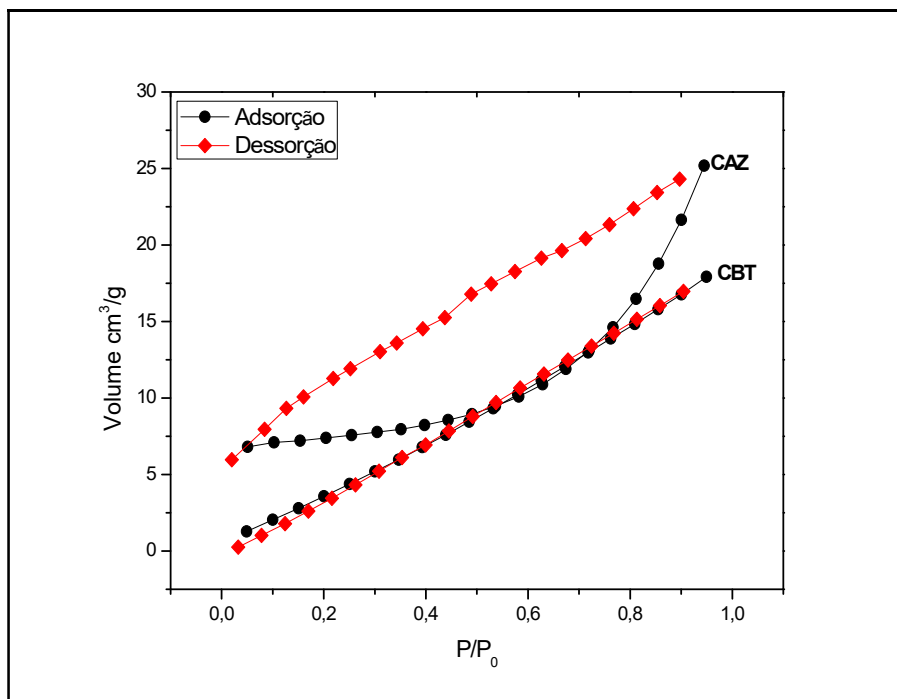
Figura 15. Perfis de TG/DTA do catalisador Nb_2O_5 sob atmosfera oxidante.



4.1.5 Análise textural por Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2 .

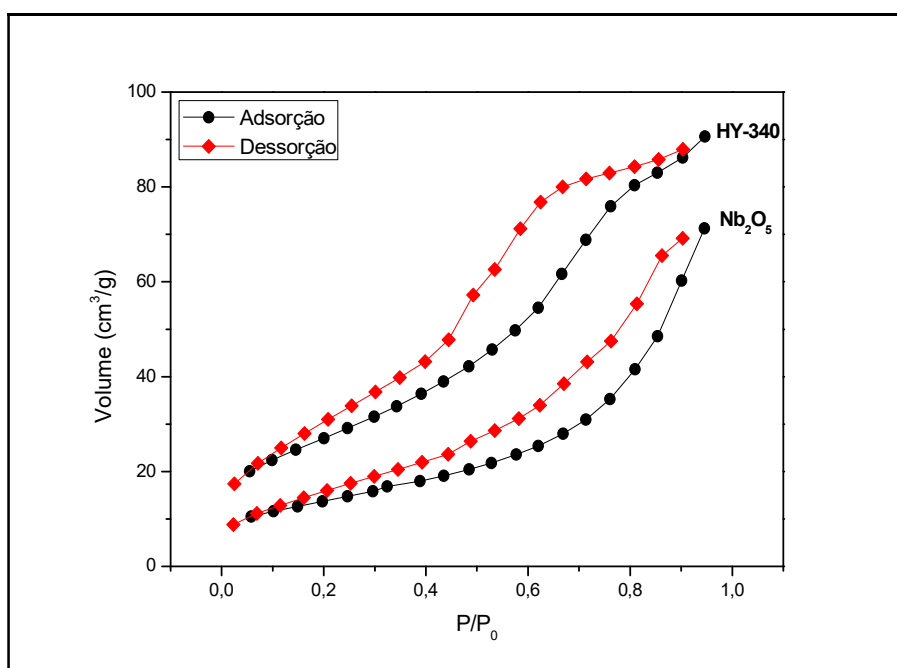
Na Figura 16 são apresentadas as isotermas referentes aos carvões CAZ e CBT. Segundo a classificação da IUPAC, a isoterma do carvão de arroz (CAZ) é do tipo IV, característica de materiais mesoporosos, o que está de acordo com a análise do diâmetro do poro determinado pelo método BJH, já que pela faixa em que se enquadram (20 Å a 500 Å) são classificados como materiais mesoporosos. O processo de carbonização desse carvão em atmosfera oxidante pode ter contribuído para uma estrutura menos desenvolvida em relação aos carvões ativados relatados na literatura, que passam pelo processo de ativação em atmosfera inerte. Sua classificação quanto ao ciclo de histerese é do tipo H3, que indica a predominância de poros na forma de cones com extremidades abertas. Por outro lado, o carvão de bagaço de tomate (CBT), cujas isotermas também são apresentadas na Figura 16, apresenta isoterma do tipo II típica de materiais não porosos e sem histerese.

Figura 16. Isotermas de adsorção e dessorção do CAZ e CBT.



As isotermas do HY-340 e do Nb_2O_5 , apresentadas na Figura 17, podem ser classificadas como tipo IV, característica de materiais mesoporosos, nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar com histerese tipo H3 correspondendo a poros com formato de cones.

Figura 17. Isotermas de adsorção e dessorção do HY-340 e Nb_2O_5 .



As isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores a base de nióbio tratados com ácido sulfúrico estão apresentadas no Apêndice B, por meio da Figura 33. Esses resultados não indicaram mudanças texturais significativas em relação aos materiais não tratados com ácido sulfúrico, permitindo nestes casos, afirmar que o tratamento em meio ácido não promoveu alterações texturais em relação aos respectivos materiais de partida.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados de análise textural por isotermas de adsorção/dessorção de N₂ de todos os catalisadores utilizados neste trabalho. Para a determinação da área específica utilizou-se o método BET, o qual é um dos mais utilizados para análise de área específica. Já para volume e diâmetro dos poros adotou-se o método BJH, método mais adequado para materiais mesoporosos.

Tabela 5. Caracterização textural dos catalisadores.

Catalisador	Área Específica (m²/g)	Volume de Poros (cm³/g)	Diâmetro dos Poros (Å)
CAZ	23,3	0,025	37,2
CBT	19,4	0,027	33,9
HY-340	98,9	0,127	37,7
HY-340/T	97,5	0,124	37,4
Nb₂O₅	49,8	0,104	37,4
Nb₂O₅/T	44,8	0,098	37,4

Analisando as propriedades texturais dos carvões ácidos (CAZ e CBT), observa-se que o carvão de arroz (CAZ) apresentou uma maior área específica (23,3 m²/g) e diâmetro de poros (37,2 Å) em relação ao carvão de tomate, sem, no entanto, diferença expressiva entre os volumes de poros dos dois carvões.

Ainda na Tabela 5, verifica-se que houve uma diminuição à metade da área específica do HY-340 após o processo de calcinação (Nb₂O₅). Nota-se também que houve uma pequena diminuição no volume de poros, porém sem mudança significativa do diâmetro de poros dos catalisadores a base de nióbio.

Analisando dados referentes aos catalisadores HY-340/T e Nb₂O₅/T, é possível constatar que o tratamento com ácido sulfúrico proporcionou uma pequena redução na área específica e volume de poros.

4.1.6 Dessorção a Temperatura Programada (DTP – NH₃)

A acidez na superfície dos catalisadores à base de nióbio foi quantificada pela técnica de Dessorção à Temperatura Programada (DTP – NH₃), conforme resultados sumarizados na Tabela 6.

Comparando os resultados referentes aos catalisadores puros observa-se que o processo de calcinação realizado sobre o HY-340 (ácido nióbico) para obtenção do pentóxido de nióbio conduziu a uma diminuição significativa da acidez superficial no sólido, a qual pode ser associada tanto à eliminação de H₂O estrutural inicialmente presente no ácido nióbico quanto ao rearranjo estrutural constatado por DRX e consequente à diminuição da área específica (ALONSO *et al.*, 2009).

Tabela 6. DTP – NH₃ dos catalisadores á base de nióbio.

Catalisador	Acidez mmol/g	Temperatura (°C)
HY-340	0,052	265
HY-340/T	0,157	266
Nb ₂ O ₅	0,016	263
Nb ₂ O ₅ /T	0,036	253

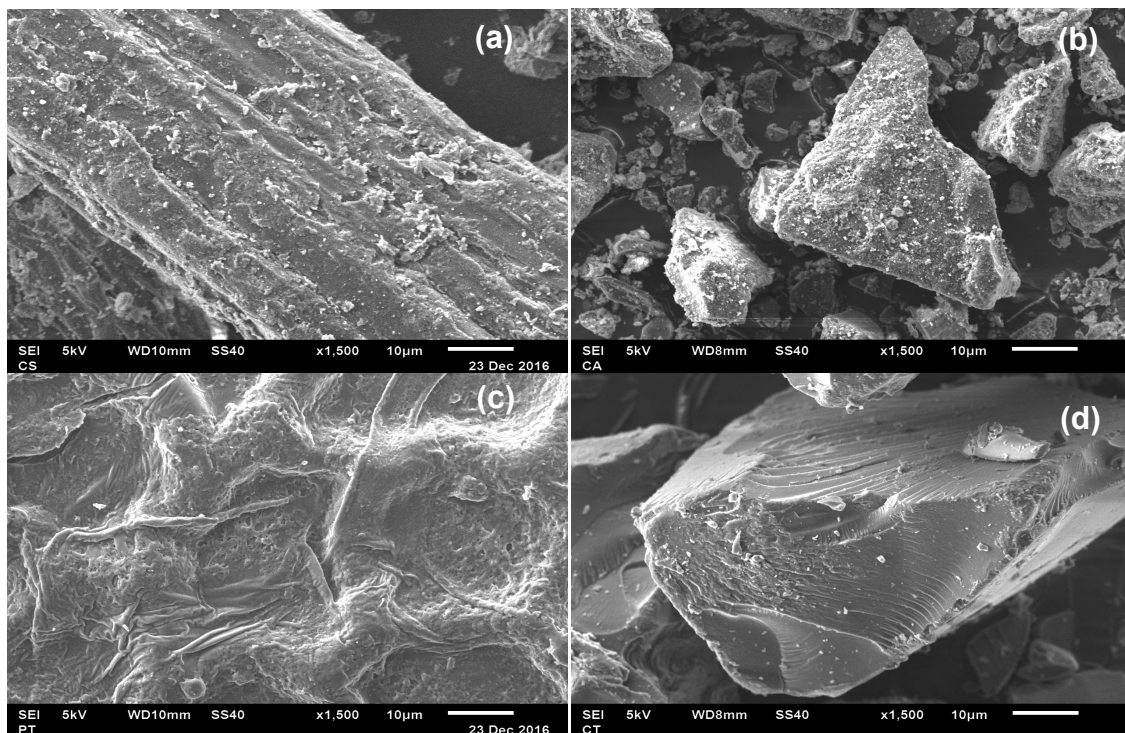
O tratamento com ácido sulfúrico resultou em um aumento da acidez em relação aos materiais sem tratamento químico (HY-340 e Nb₂O₅), sendo a quantidade de amônia quimiossorvida aproximadamente três vezes maior em ambos os casos. Estes resultados indicam que o tratamento ácido mostrou-se eficiente no aumento da acidez superficial. A proximidade entre as temperaturas de máxima dessorção de amônia quimiossorvida revela que tanto a calcinação quanto o tratamento químico com H₂SO₄ não conduziram à formação de sítios ácidos superficiais de maior força ácida.

4.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS).

Na Figura 18 são apresentadas as micrografias dos materiais precursores (casca de arroz e bagaço de tomate) e dos catalisadores CAZ e CBT. A partir da Figura 18 (a) é possível verificar que a casca de arroz “in natura” apresenta uma estrutura lamelar. Na Figura 18 (b), referente à amostra de CAZ, observa-se que o processo de carbonização promoveu uma ruptura de sua estrutura inicial, formando partículas menores, de formatos irregulares e com uma superfície rugosa.

Ao analisar a Figura 18 (c) (superfície bagaço de tomate) percebe-se uma estrutura maciça e irregular. A imagem do carvão obtido a partir bagaço de tomate (Figura 18 (d)) apresenta uma superfície praticamente lisa e, bastante densa, na qual não é possível observar a presença de poros. Este resultado está de acordo com aquele da análise textural por isotermas de adsorção/dessorção de N₂, em que o catalisador CBT foi classificado como um material não poroso.

Figura 18. Imagens de MEV com ampliação de 1500x dos carvões e materiais precursores (a) Casca de arroz (b) CAZ, (c) Bagaço de tomate e (d) CBT.



As análises de EDS, realizadas a partir do MEV, indicam os pontos selecionados na imagem para obtenção dos espectros durante o processo de varredura. Nas Figuras 19 e 20 estão apresentados os espectros da casca de arroz e do catalisador CAZ, respectivamente. A partir da Figura 19 é possível observar que a amostra de casca de arroz apresenta elementos químicos como carbono, oxigênio e silício. Já no espectro do catalisador CAZ, Figura 20, verifica-se também o aparecimento de enxofre, corroborando com os resultados de análise elementar e infravermelho que evidenciam a presença de tais elementos na superfície dos carvões ácidos.

Figura 19. Análises de EDS da casca de arroz.

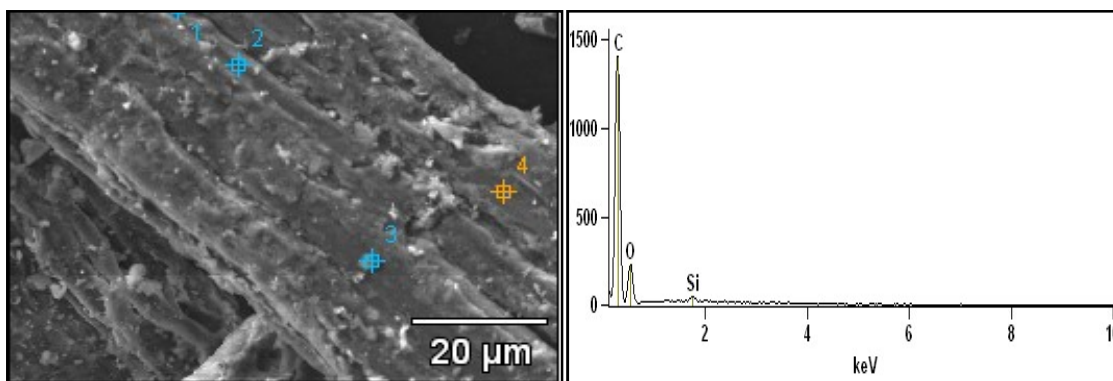
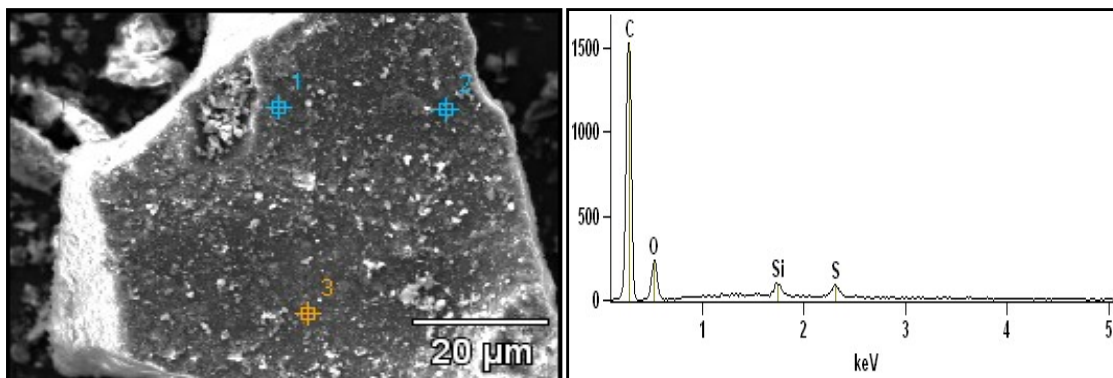


Figura 20. Análises de EDS do catalisador CAZ.



Nas Figuras 21 e 22 são apresentadas as análises de EDS do bagaço de tomate e do catalisador CBT, respectivamente. A partir da Figura 21 observa-se que, além de elementos químicos como carbono e oxigênio, também foram detectados a presença de magnésio (Mg), fósforo (P) e potássio (K), apresentado-se como principais impurezas nesse material precursor. Na Figura 22 é possível verificar na superfície do catalisador CBT, carvão proveniente do bagaço de tomate, a ausência dessas impurezas e o aparecimento de enxofre

após o processo de carbonização com ácido sulfúrico, confirmando que o tratamento ácido promoveu uma alteração na polaridade superficial desse material.

Figura 21. Análises de EDS do bagaço de tomate.

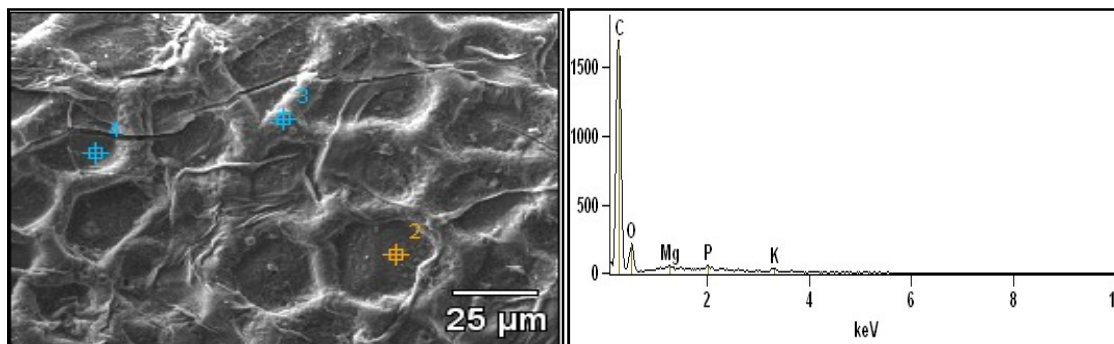
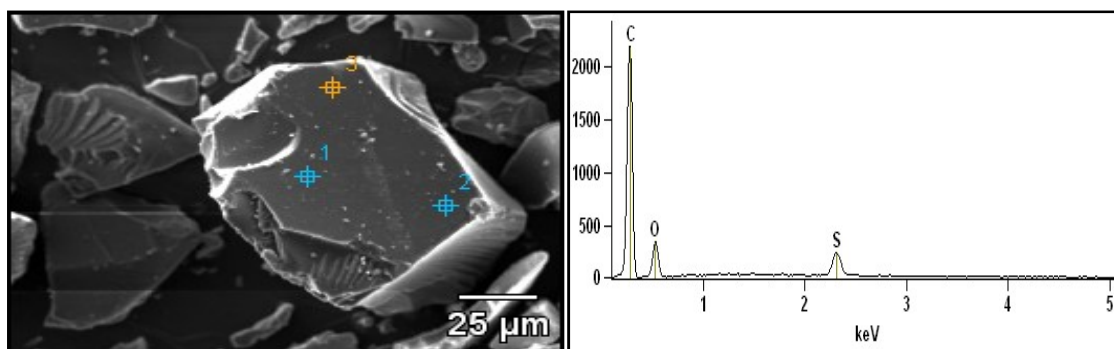


Figura 22. Análises de EDS do carvão CBT.



Na Figura 23 são apresentadas as imagens de MEV para as amostras de HY-340, Nb_2O_5 e seus análogos tratados com H_2SO_4 . A partir destas micrografias é possível verificar que as morfologias dos catalisadores são muito semelhantes com aglomerados de pequenas partículas.

Os espectros de EDS dos catalisadores HY-340 e Nb_2O_5 são apresentados nas Figuras 24 e 25, respectivamente. Observa-se que as duas amostras apresentaram a mesma composição química, com a presença de elementos químicos como carbono, oxigênio e, principalmente, nióbio. Os demais espectros de EDS dos catalisadores a base de nióbio tratados quimicamente encontram-se no Apêndice H (Figuras 68 e 69). Não foram observadas diferenças significativas e possivelmente o enxofre superficial encontra-se em quantidade inferior ao limite de detecção ou disperso em camadas mais internas do material, motivo pelo qual não foi detectado. Os espectros no infravermelho também não apresentaram bandas relativas ao enxofre, confirmando a baixa concentração destes na superfície da nióbia após o tratamento com ácido sulfúrico.

Figura 23. Imagem de MEV dos catalisadores ampliado 1500x (a) HY-340, (b) HY-340/T, (c) Nb₂O₅ e (d) Nb₂O₅/T.

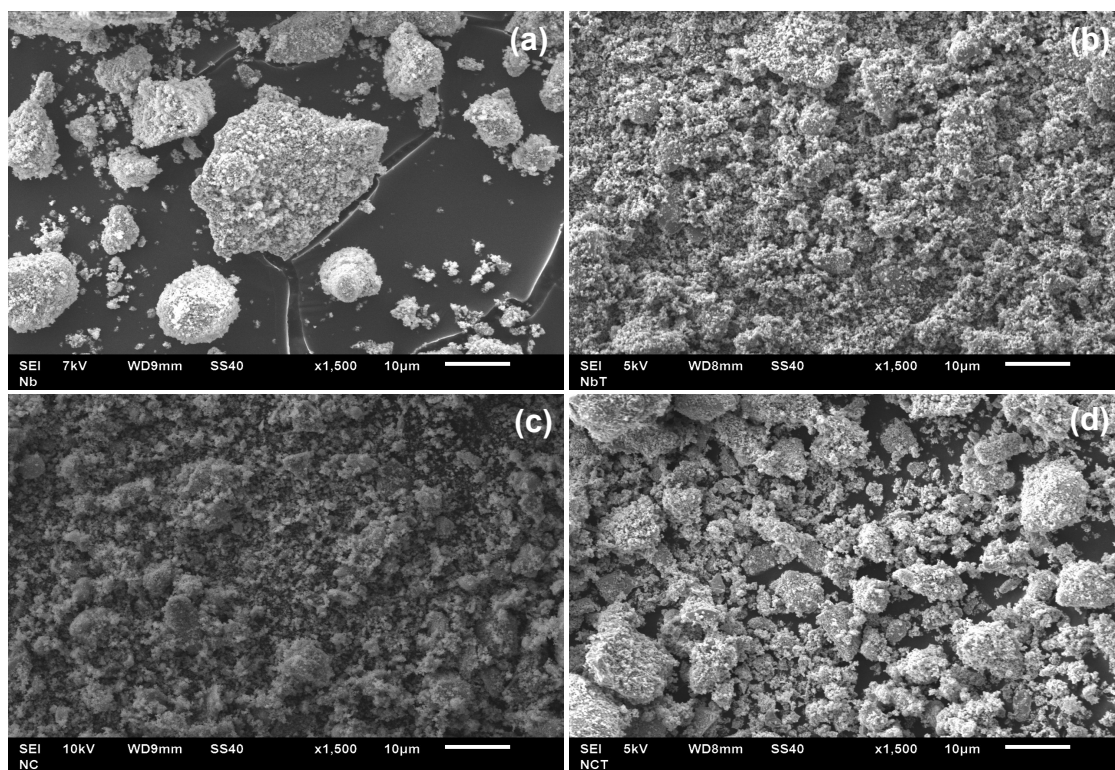


Figura 24. Análises de EDS do catalisador HY-340.

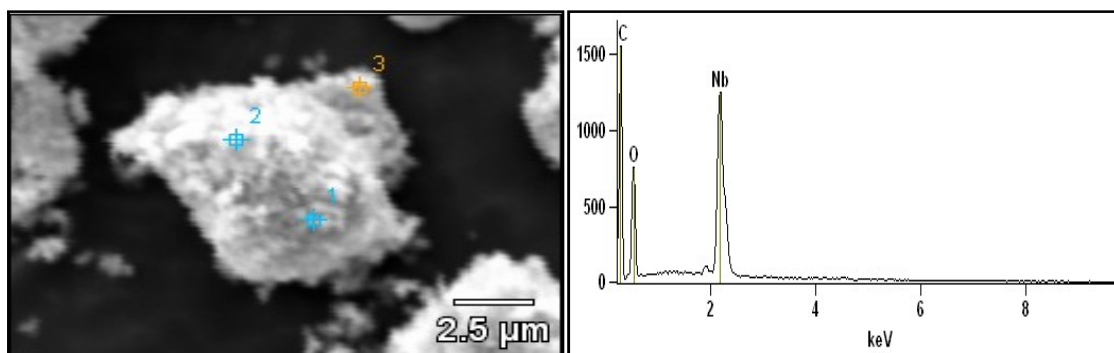
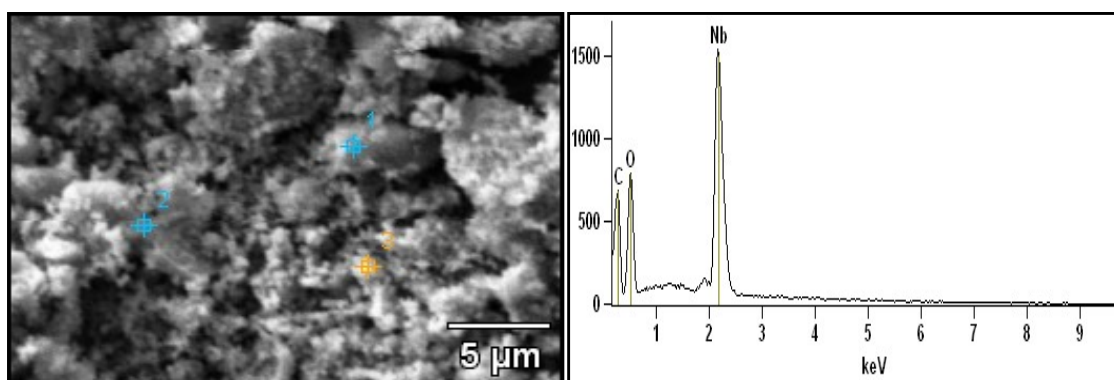


Figura 25. Análises de EDS do catalisador Nb₂O₅.

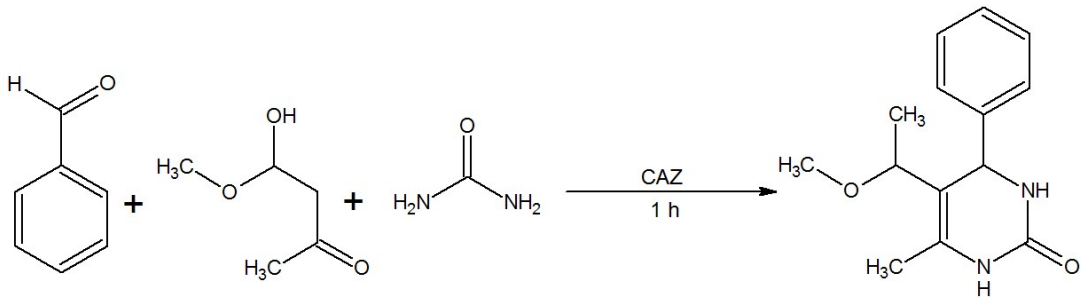


4.2 Testes Catalíticos

4.2.1 Testes Exploratórios

Foram realizados testes exploratórios com o catalisador CAZ, com objetivo de selecionar as melhores condições reacionais para obtenção de rendimentos satisfatórios em dihidropirimidinonas. Os resultados obtidos estão listados da Tabela 7.

Tabela 7. Rendimentos obtidos na reação modelo testando diferentes parâmetros.

					
Entrada	Estequiometria	Solvente	Catalisador (% massa)	Temperatura (°C)	Rendimento (% massa)
1	1:1:1	Etanol	10	t. a.	Não isolado
2	1:1:1	Etanol	10	80	Não isolado
3	1:1:1	Etanol	10	130	Não isolado
4	1:1:1	Livre	10	Ta	Não isolado
5	1:1:1	Livre	10	80	10
6	1:1:1	Livre	10	130	53
7	1:1,5:1,5	Livre	10	80	19
8	1:1,5:1,5	Livre	10	130	90
9	1:1,5:1,5	Livre	20	130	89
10	1:1,5:1,5	Livre	5	130	90
11	1:1,5:1,5	Livre	-	130	30

A primeira etapa consistiu em avaliar sob diferentes temperaturas a eficiência da reação na ausência de solvente e na presença de etanol. Para esse objetivo, uma mistura de 10% de catalisador (massa) em relação ao aldeído e 1 mmol de cada um dos reagentes (benzaldeído, acetoacetato de metila e ureia) suspensos no solvente, foram submetidos a agitação por 1 h, em temperaturas ambiente, 80 °C e 130 °C. Deve-se destacar que a escolha do etanol decorre de sua ampla aplicação nas reações de Biginelli.

Verificou-se que na reação realizada com etanol como solvente não houve a formação de produto em nenhuma das três diferentes temperaturas. Entretanto, na ausência de solvente, o produto foi obtido em rendimentos de 10 e 53% em temperaturas de 80 e 130°C, respectivamente (Tabela 7, entrada 5 e 6). Levando-se em conta a necessidade de etapas posteriores para remoção do solvente, a sua toxicidade, a não formação de produtos e pelo fato da reação sem solvente ser bem mais atraente no ponto de vista ambiental, optou-se em não testar outros solventes e otimizar as condições experimentais para aumentar o rendimento da reação na ausência de solventes. Ressalta-se que à temperatura ambiente não obteve-se o produto em nenhuma das condições estudadas (sem solvente e com solvente).

Em busca das condições ideais para a reação, na segunda etapa dos testes foram avaliadas a influência da razão molar dos reagentes (1 mmol de benzaldeído; 1,5 mmol de acetoacetato de metila; 1,5 mmol de ureia), ou seja, excesso de acetoacetato de metila e ureia, nas duas temperaturas de melhor desempenho (80 e 130 °C) mantendo as demais condições constantes como: quantidade de catalisador (10% em massa), tempo de reação (1 h). Assim, com excesso de acetoacetato de metila e ureia obteve-se um aumento significativo no rendimento da reação a 130 °C, sendo alcançado um rendimento de 90% para o produto desejado (Tabela 7, entrada 8).

Definidas as melhores condições quanto à presença de solvente, temperatura e estequiometria, a influência da quantidade de catalisador também foi verificada, sendo testadas diferentes teores (5, 10 e 20 % em massa em relação ao aldeído). Foi observado que a utilização de diferentes quantidades de catalisador não promoveu mudanças significativas no rendimento da reação. No entanto, o uso de 5% (em massa) de catalisador foi o suficiente para obtenção do produto de Biginelli em 90% (Tabela 7, entrada 10).

Em síntese, os resultados obtidos permitiram estabelecer as melhores condições experimentais para a realização da reação de Biginelli. Desse modo, adotaram-se os seguintes parâmetros para avaliar o desempenho dos diferentes catalisadores, são eles: livre de solvente,

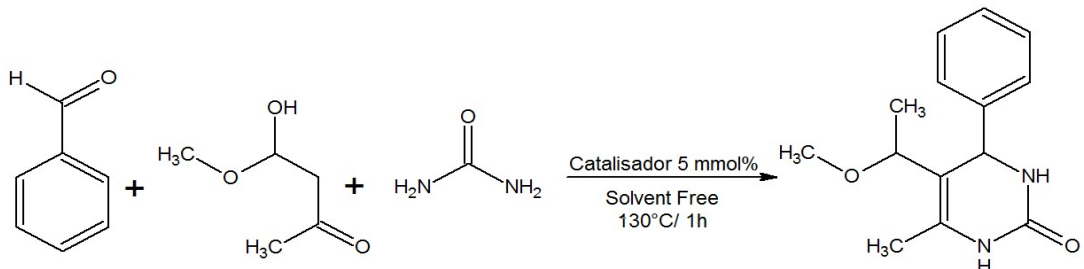
temperatura de 130 °C; 1 mmol benzaldeído; 1,5 mmol acetoacetato de metila ; 1,5 mmol ureia; 5% de catalisador; e 1 h de reação.

Para enfatizar a influência dos catalisadores, realizou-se a reação modelo na ausência desses materiais, obtendo-se o produto em 30% de rendimento. Esse resultado evidencia o efeito positivo dos carvões ácidos no processo de produção da dihidropirimidinona (Tabela 7, entrada 11).

4.2.2 Avaliação de Diferentes Catalisadores

Uma vez concluídos os testes exploratórios, a reatividade dos diferentes catalisadores heterogêneos foi avaliada. Para as reações em estudo, foram adotados os parâmetros otimizados anteriormente: 1 mmol do benzaldeído; 1,5 mmol do acetoacetato de metila; 1,5 mmol da ureia; 5% (em massa) de catalisador em relação ao aldeído; livre de solvente e temperatura de 130 °C. Os resultados são sumarizados na Tabela 8.

Tabela 8. Rendimento obtido na reação modelo utilizando diferentes catalisadores.

		
Entrada	Catalisador	Rendimento (%)
11	CAZ	90
12	CBT	63
13	HY-340	50
14	HY-340/T	75
15	Nb ₂ O ₅	70
16	Nb ₂ O ₅ /T	94

Reagentes: Benzaldeído (1 mmol); Acetoacetato de metila (1,5 mmol); Ureia (1,5 mmol)

A partir destes resultados (Tabela 8) é possível concluir que o Nb₂O₅/T foi o catalisador mais ativo, fornecendo o produto da reação de Biginelli com um rendimento de 94%.

Comparando os rendimentos dos catalisadores a base de nióbio, pode-se concluir que a utilização de catalisadores tratados quimicamente com ácido sulfúrico proporcionou maiores rendimentos. O HY-340/T e Nb₂O₅/T apresentaram excelentes rendimentos de 75% e 94%, respectivamente (Tabela 8, entradas 14 e 16). Esses resultados sugerem que o aumento da acidez relativa desses materiais proporciona uma melhora relevante no rendimento da reação, visto que os resultados de TPD-NH₃ mostraram que todos os catalisadores de óxido tratados apresentaram maior acidez após os tratamentos químicos.

Ainda na Tabela 8, as entradas 11 e 12, permitem constatar que entre os carvões ácidos aplicados à reação de Biginelli, o que forneceu melhor rendimento do produto desejado foi o catalisador CAZ, o que pode estar associado a dois principais fatores. O primeiro pode estar relacionado às propriedades texturais do carvão de arroz (CAZ), o qual apresentou características de materiais mesoporosos e maior área específica, enquanto o carvão de bagaço de tomate (CBT) apresentou características de materiais não porosos e menor área específica. O segundo fator pode ser explicado com base nos resultados de análise elementar, em que para o catalisador CAZ foram encontrados maiores teores de enxofre em relação ao carvão CBT, sendo 2,0 e 0,8% de S, respectivamente. Desse modo, acredita-se que o método de carbonização com ácido sulfúrico promoveu com mais êxito a incorporação de S na superfície do carvão de arroz (CAZ), obtendo-se assim grupos funcionais C-SO₃ e C-O-SO que contribuíram para o melhor desempenho catalítico. Além disso, nos espectros de infravermelho também foi possível encontrar bandas características do estiramento -SO₃H e S-O de maior intensidade no carvão de arroz (CAZ).

4.2.3 Testes com Catalisador de Melhor Desempenho

A fim de melhorar as condições da reação catalisada por Nb₂O₅/T, o catalisador de melhor desempenho, os estudos foram direcionados para avaliar a influência do tempo, temperatura e da quantidade de catalisador, conforme resultados apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Testes exploratórios para melhores condições reacionais com o catalisador Nb₂O₅/T.

Entrada	T (°C)	Tempo (min)	Quantidade de catalisador (%)	Rendimento (%)
T1	130	60	5	94
T2	130	38	5	94
T3	130	60	1	74
T4	130	38	1	76
T5	130	38	10	94
T6	80	60	1	57
T7	80	60	5	69

Reagentes: Benzaldeído (1mmol); Acetoacetato de metila (1,5 mmol); ureia ou tiourea (1,5 mmol)
 Quantidade de catalisador: X% em massa em relação ao aldeído

A partir dos resultados, conclui-se que 38 minutos são suficientes para alcançar um rendimento de mesma ordem de grandeza que o observado para 1 h de reação (Tabela 9, entrada T1 e T2). Observa-se que quando a reação foi realizada a 80 °C, o produto foi obtido com menor rendimento em comparação a 130 °C (Tabela 9, entrada T1 e T7).

Com relação à quantidade de catalisador (1, 5 e 10% em massa), observa-se que o aumento de 5% (em massa) proporcionou um rendimento mais elevado, de 94%. O uso de maior quantidade de catalisador (10% em massa) não promoveu mudanças significativas em relação aos testes com 5%, como verificado anteriormente com o catalisador CAZ nos teste exploratórios.

Uma vez determinadas as melhores condições reacionais para o catalisador Nb₂O₅/T, utilizou-se o mesmo modelo de reação para testar diferentes aldeídos aromáticos, conforme resultados apresentados na Tabela 10. Todos os produtos obtidos foram recrystalizados e as estruturas confirmadas por IV e RMN (¹H e ¹³C). Os pontos de fusão foram medidos e comparados com valores encontrados na literatura.

Tabela 10. DHPMs sintetizadas com diferentes substratos empregando Nb₂O₅/T como catalisador.

Entrada	R	X	Tempo (min)	Rendimento (%)
A1	C ₇ H ₆ O	O	38	94
A2	C ₇ H ₆ O	S	70	70
A3	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	O	80	64
A4	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	S	80	60
A5	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	O	60	60
A6	4- NO ₂ -C ₆ H ₄	O	70	71
A7	4-OH-C ₆ H ₄	O	90	83
A8	2-Cl-C ₆ H ₄	O	60	93
A9	4-EtO- C ₆ H ₄	O	60	60

Reagentes e Condições: Estequiometria: Aldeído, Acetoacetato de metila, ureia ou tiourea (razão molar: 1;1,5,1,5), sem solvente, 130 °C e 5% em massa de catalisador em relação ao aldeído.

Todas as reações realizadas empregando diferentes aldeídos aromáticos com substituintes doadores ou receptores de elétrons proporcionaram bons rendimentos dos produtos, entre 60 e 94%. Os resultados apresentados sugerem que a natureza química dos substituintes, por interferirem na reatividade do grupo carbonila do aldeído aromático, influencia na quantidade de produto formado. Percebe-se, nesse caso, que aldeídos aromáticos substituídos por grupos doadores de elétrons (Tabela 10, entrada A3, A5, A7 e A9) levam a menores rendimentos quando comparados com o benzaldeído e aldeído substituído por grupo retirador de elétrons (Tabela 10, entrada A1 e A8, respectivamente). Entretanto, deve-se destacar que embora o 4-nitrobenzaldeído (Tabela 10, entrada A6), um aldeído contendo um forte grupo retirador de elétrons, forneça o produto em rendimento superior aqueles apresentados por aldeídos substituídos por grupos doadores de elétrons, a quantidade de DHMP obtida nesse caso foi inferior à encontrada para o benzaldeído, mesmo depois de um maior tempo de reação. Os produtos derivados de ureia (Tabela 10, entrada A1 e A3) foram

obtidos com maior rendimento que seus análogos derivados de tioureia (Tabela 10, entrada A2 e A4).

Levando em conta que o catalisador CAZ também apresentou uma elevada atividade catalítica, foi feito o estudo com a utilização do catalisador CAZ com diferentes aldeídos aromáticos. Todos os substratos foram convertidos no produto desejado com rendimentos semelhantes aos encontrados com a utilização do catalisador Nb₂O₅/T. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Testes com diferentes substratos utilizando o catalisador CAZ.

Entrada	R	X	Tempo (min)	Rendimento (%)
B1	C ₇ H ₆ O	O	60	90
B2	C ₇ H ₆ O	S	70	76
B3	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	O	80	75
B4	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	S	80	60
B5	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	O	60	59
B6	4- NO ₂ -C ₆ H ₄	O	70	63
B7	4-OH-C ₆ H ₄	O	90	80
B8	2-Cl-C ₆ H ₄	O	60	92
B9	4-EtO- C ₆ H ₄	O	60	60

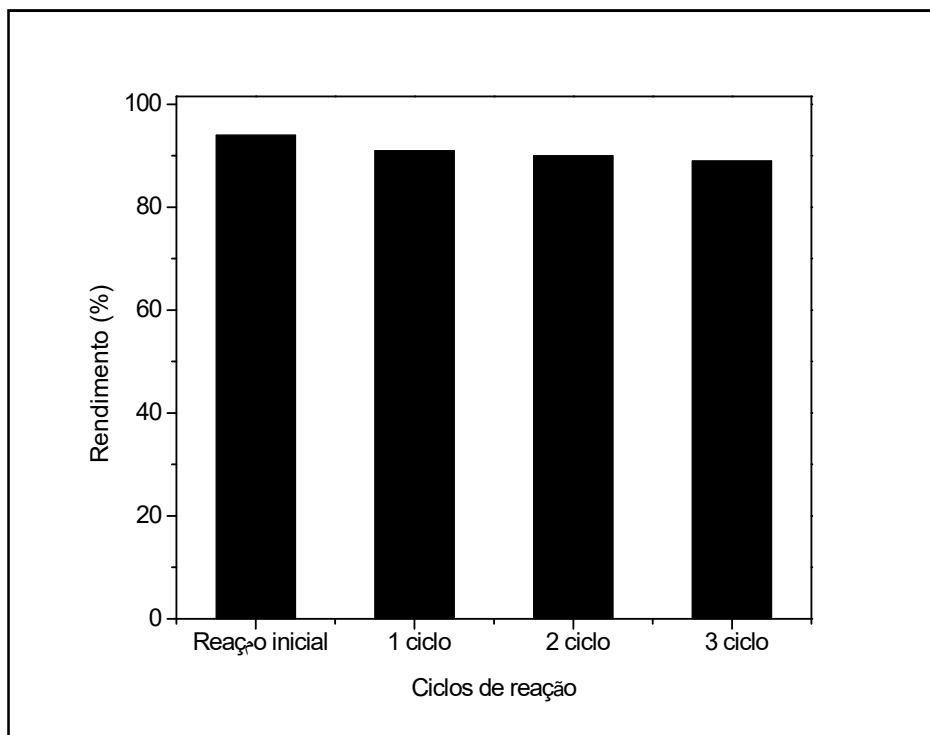
Reagentes e Condições: Aldeído: Acetoacetato de metila: ureia ou tioureia (razão molar:1:1,5:1,5), sem solvente, 130 °C e 5 % (em massa) de catalisador em relação ao aldeído

4.2.4 Reutilização do Catalisador

A capacidade de reutilização do catalisador de melhor desempenho (Nb₂O₅/T) foi realizada após a sua recuperação por filtração ao término de cada ciclo de reação, posterior lavagem com acetato de etila quente (aquecido até a temperatura de ebulição) e secagem a

110 °C, por 24 h. Em seguida, conforme apresentado na Figura 26, foi possível reutilizar o catalisador por três ciclos sem alterações significativas no rendimento da reação

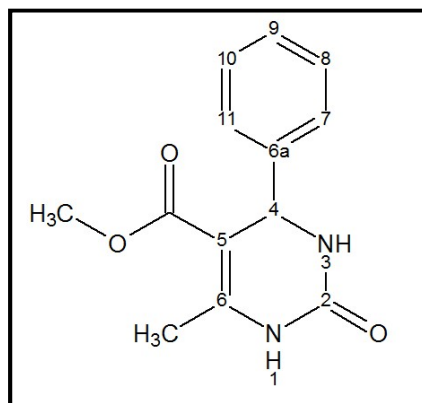
Figura 26. Reutilização do catalisador Nb₂O₅/T.



4.3 Caracterização das Dihidropirimidinonas- DHPMs

Os compostos obtidos por meio da reação de Biginelli foram caracterizados por medida do ponto de fusão, espectroscopia no infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C. Em virtude dos produtos obtidos apresentarem estruturas semelhantes será discutido neste trabalho a caracterização do produto A1, Figura 27, para o qual se obteve melhores rendimentos em DHPM com o emprego do catalisador Nb₂O₅/T, conforme apresentado na Tabela 11. Os mesmos métodos de caracterização foram adotados para todos os demais produtos, cujos resultados encontram-se nos Apêndice (s) D, E e F.

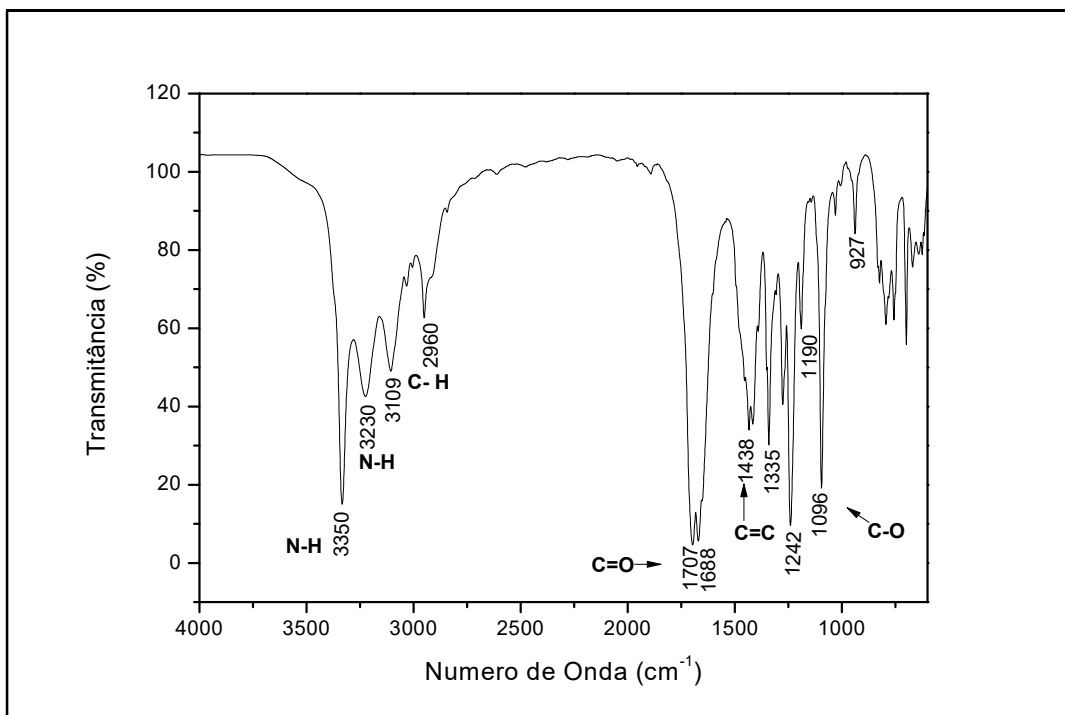
Figura 27. Estrutura do Produto A1.



4.3.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho - IV

O espectro no infravermelho (Figura 28) obtido para o produto A1 é possível observar bandas características das dihidropirimidinonas. Desse modo, destacam-se bandas na faixa de $3330 - 3109 \text{ cm}^{-1}$ que são referentes aos estiramentos característicos das ligações N-H. Em 1707 e 1688 cm^{-1} foi observado o estiramento do grupo C=O dos grupos éster e amida, respectivamente, enquanto que as bandas intensas em 1438 cm^{-1} correspondem aos estiramentos da ligação C=C existente entre os carbonos 5 e 6. Também foram observadas bandas intensas entre 1242 e 1096 cm^{-1} características do estiramento da ligação C-O do grupamento éster da estrutura (PAVIA *et al.*, 2012).

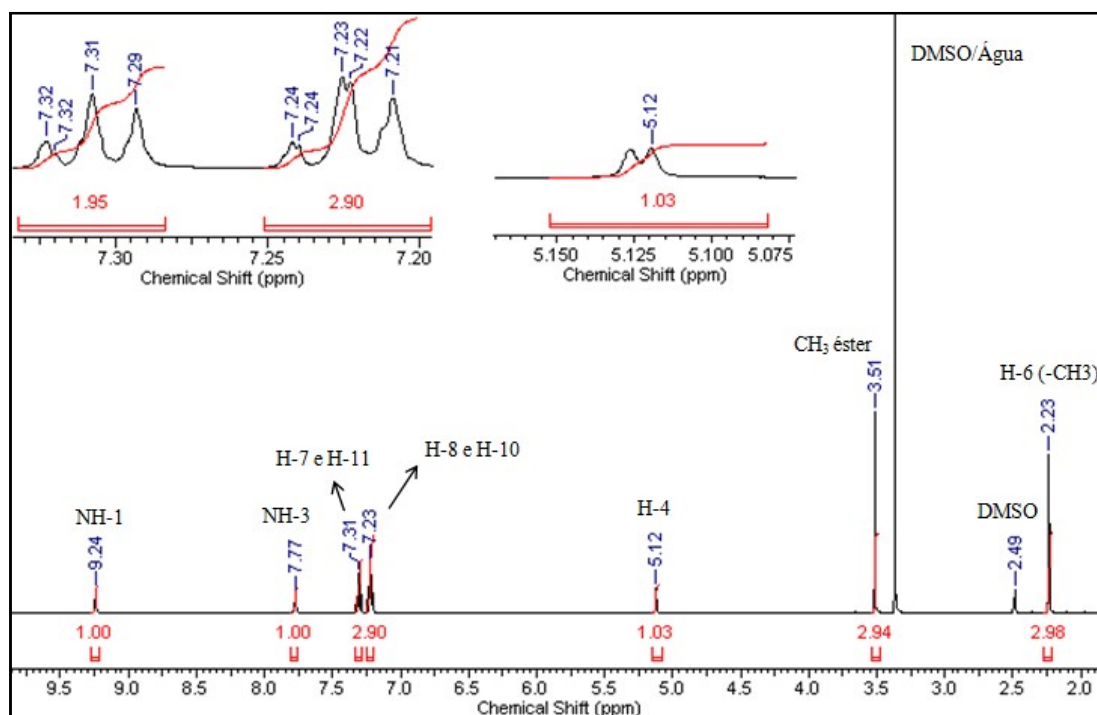
Figura 28. Espectro no Infravermelho do produto A1.



4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C do Produto A1.

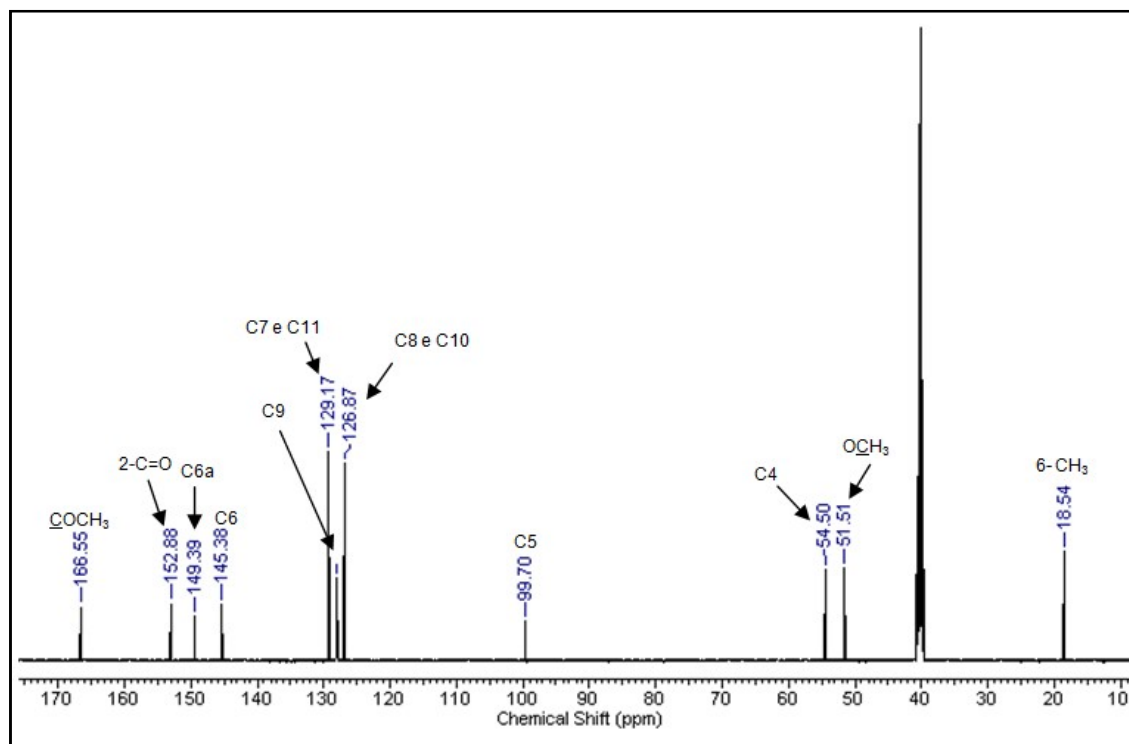
No espectro de RMN de ^1H (Figura 29) nota-se apenas os sinais dos 14 hidrogênios da estrutura esperada. Estão presentes os sinais dos dois hidrogênios ligados aos átomos de nitrogênio com deslocamento químico em 9,24 (NH-1) e 7,77 (NH-3) ppm. Foram observados também dois multipletos entre 7,31 (2H) e 7,23 (3H) ppm que são referentes aos hidrogênios da região aromática. Um dubleto integrado para um hidrogênio foi observado em 5,12 ppm referente ao carbono H-4, com constante de acoplamento (J) de 3,51 Hz. Este sinal aparece em forma de dubleto em virtude de um acoplamento com o hidrogênio do grupo NH vizinho na posição 3. Por fim, verificou-se um sinal em 3,51 (3H) ppm que corresponde à metila do grupo éster e em 2,23 ppm observou-se a presença de um singlete integrado para os três hidrogênios da metila ligado ao carbono na posição 6.

Figura 29. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) obtido para o produto A1.



A partir do espectro de RMN de ^{13}C apresentado na Figura 30, observa-se os sinais em 18,54 ppm correspondente ao carbono metílico ligado à posição 6. Os sinais do carbono CH₃ do grupo éster da estrutura e do carbono C-4 foram encontrados em 51,51 e 54,40 ppm, respectivamente. O sinal observado em 99,70 ppm foi atribuído ao carbono C-5. Estão presentes também três sinais de maior intensidade em 126,87, 128,10 e 129,17 ppm atribuídos aos carbonos da região aromática C-8/C-10, C-9 e C-7/C-11, respectivamente. Em 145,38 ppm visualiza-se o sinal referente ao carbono C6a, enquanto em 149,39 ppm encontra-se o sinal característico do C-6. O carbono do grupo éster (C=O) apresentou sinal em 152,88 ppm. Já o carbono C=O na posição 2 corresponde ao sinal em 166,55 ppm.

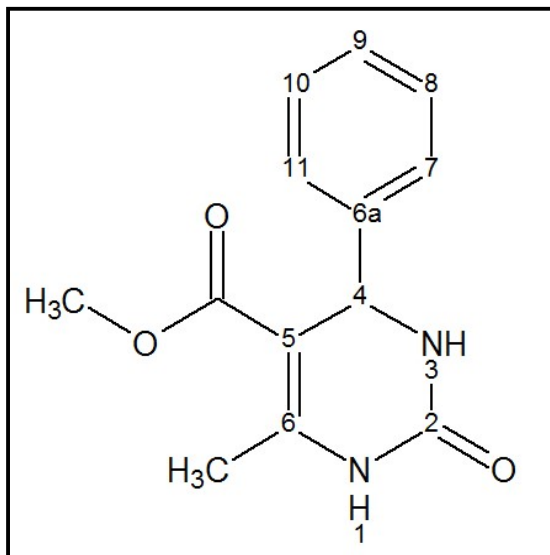
Figura 30. Espectro de RMN de ^{13}C (200 MHz, DMSO- d_6) obtido para o produto A1.



4.3.3 Dados Espectroscópicos das DHPMs.

Os dados espectroscópicos de cada composto obtido neste trabalho serão apresentados detalhadamente a seguir. Deve destacar que o deslocamento químico (δ) é referido em termos de ppm e as constantes de acoplamento (J) são dadas em hertz. Seguintes abreviaturas para multiplicidade: s = singlete, d = duplete, t = tripleto, q = quarteto, m = multiplete ou não resolvido.

6-metil-4-fenil-2-oxo-1,2,3,4-tetraidropirimidina-5-metilcarboxilato (DHPM, A1)



Rendimento: 94%

Fórmula Molecular: C₁₃H₁₄N₂O₃

Reagentes: Benzaldeído (1 mmol), Acetoacetato de metila (1,5 mmol) e ureia (1,5 mmol) e 5% (em massa) de catalisador.

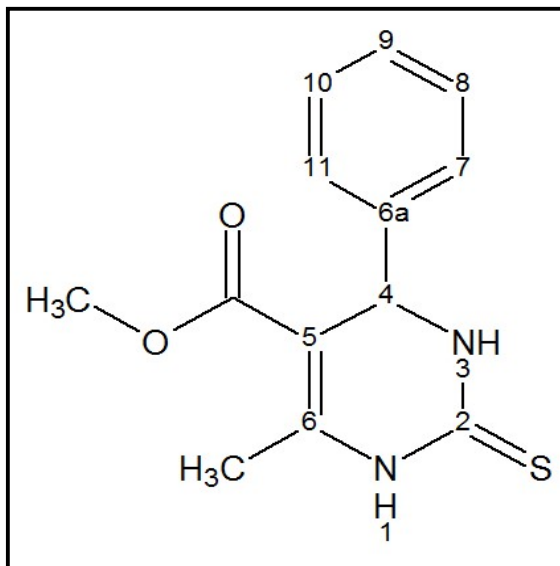
Ponto de Fusão: 210-211 °C (Lit. 211-213 °C; ZHANG *et al.*, 2015).

IV (KBr, cm⁻¹): 3330, 3220, 3115, 2960, 1707, 1688, 1438, 1242, 1096 e 927.

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ em ppm): δ = 9,24 (s, 1H, NH), 7,77 (s, 1H, NH), 7,32 – 7,29 (m, 2H, arom, CH), 7,24–7,21 (m, 3H, arom, CH), 5,12 (d, 1H, J = 3,51 Hz, CH), 3,51 (s, 3H, OCH₃), 2,23 e (s, 3H, CH₃).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ em ppm): δ = 18,5 (6- CH₃), 51,5 (OCH₃), 54,5 (C-4), 99,7 (C-5), 126,8 (C-8, C-10), 128,1 (C-9), 129,1 (C-7, C-11), 145,3 (C-6a), 149,3 (C-6), 152,8 (5-C=O) e 166,5 (2-C=O).

6-metil-4-fenil-2-tioxo-1,2,3,4-tetraidropirimidina-5-metilcarboxilato (DHPM, A2)



Rendimento: 70%

Fórmula Molecular: C₁₃H₁₄N₂O₂S

Reagentes: Benzaldeído (1 mmol), Acetoacetato de metila (1,5 mmol) e tiourea (1,5 mmol) e 5% (em massa) de catalisador.

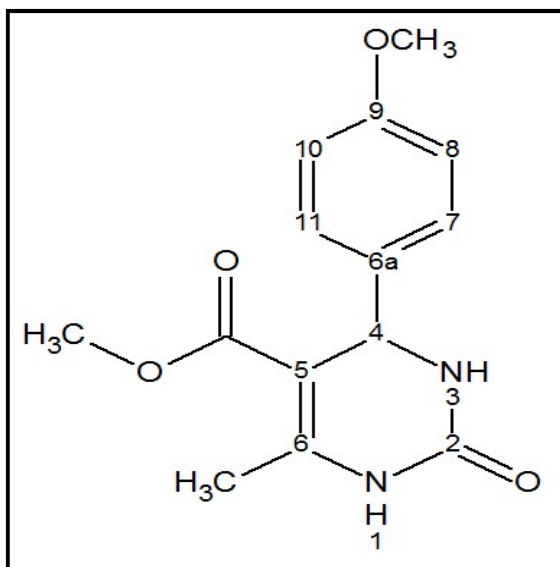
Ponto de Fusão: 227-228 °C (Lit: 228-229 °C; SHAABANI e RAHMATI, 2005)

IV (KBr, cm⁻¹): 3334, 3173, 3107, 2295, 3021, 1670, 1662, 1639, 1161, 1438, 1345, 1292, 1114, 765, 692.

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ em ppm): δ = 10,34 (s, 1H, **NH**), 9,65 (s, 1H, **NH**), 7,37 - 7,34 (m, 2H, arom, **CH**), 7,23-7,22 (m, 3H, arom, **CH**), 5,18 (d, 1H, J = 3,68 Hz, **CH**), 3,57 (s, 3H, OCH₃) e 2,30 (s, 3H, CH₃).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ em ppm): δ = 17,6 (6- CH₃), 51,5 (C-4), 54,3 (OCH₃), 100,9 (C-5), 126,7 (C-8, C-10), 128,0 (C-9), 129,1 (C-7, C-11), 143,7 (C-6a), 145,7 (C-6), 166,1 (5-C=O) e 174,76 (2-C=S).

**4-(4-metoxifenil)-6-metil-2-oxo-1,2,3,4-tetraidropirimidina-5-metilcarboxilato
(DHPM, A3)**



Rendimento: 64%

Fórmula Molecular: C₁₄H₁₄N₂O₄

Reagentes: p-Anisaldeído (1 mmol), Acetoacetato de metila (1,5 mmol) e ureia (1,5 mmol) e 5% (em massa) de catalisador.

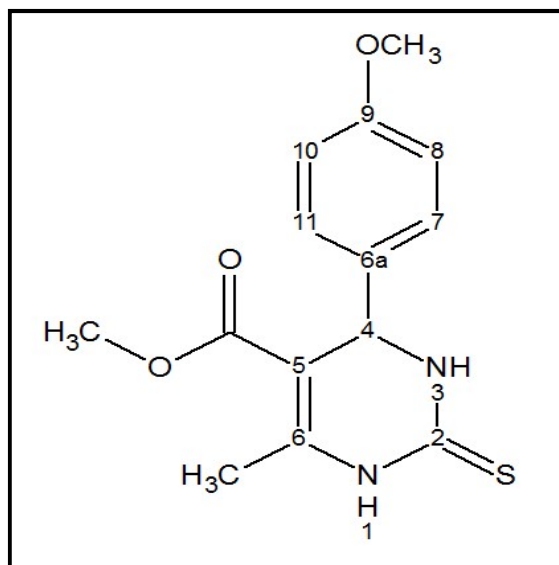
Ponto de Fusão: 198-199 °C (Lit: 195-196 °C; RAMALINGAN e KWAK, 2008).

IV (KBr, cm⁻¹): 3228, 3106, 2998, 2949, 2835, 1681, 1660, 1603, 1574, 1506, 1458, 1428, 1332, 1272, 1230, 1091, 1026, 832 e 783.

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ em ppm): δ = 9,13 (s, 1H, NH), 7,64 (s, 1H, NH), 7,16 (d, 2H, J = 8,96 Hz arom, CH), 6,87 (d, 2H, J = 8,40 Hz, arom, CH) 5,10 (d, 1H, J = 3,61 Hz, CH), 3,73 (s, 3H, OCH₃), 3,53 (s, 3H, OCH₃) e 2,25 (s, 3H, CH₃).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ em ppm): δ = 18,2 (6- CH₃), 51,1 (C-4), 53,7 (OCH₃), 55,5 (OCH₃), 99,9 (C-5), 114,2 (C-8, C-10), 127,7 (C-7, C-11), 137,3 (C-6a), 148,7 (C-6), 152,6 (5-C=O), 158,9 (C-9) e 166,3 (2-C=O).

4-(4-metoxifenil)-6-metil-2-tioxo-1,2,3,4-tetraidropirimidina-5-metilcarboxilato (DHPM, A4)



Rendimento: 60%

Fórmula Molecular: C₁₄H₁₄N₂O₂S

Reagentes: *p*-Anisaldeído (1 mmol), Acetoacetato de metila (1,5 mmol) e tiourea (1,5 mmol) e 5% (em massa) de catalisador.

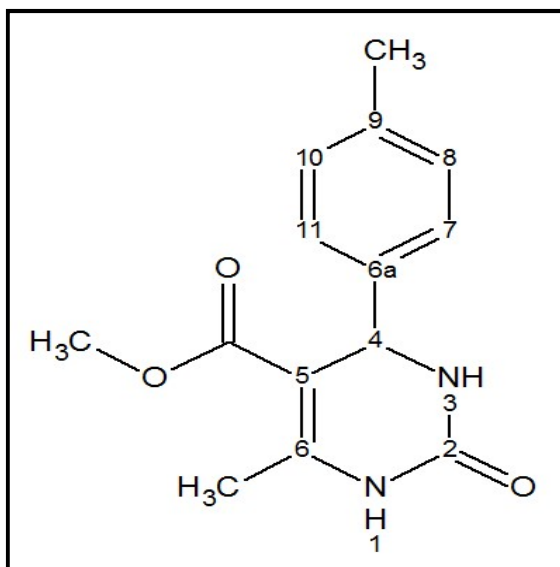
Ponto de Fusão: 190-191 °C (Lit: 185-186 °C; RAMALINGAN e KWAK, 2008).

IV (KBr, cm⁻¹): 3233, 3230, 3110, 3023, 2946, 2924, 1688, 1662, 1512, 1468, 1434, 1407, 1338, 1276, 1239, 1090, 929, 799 e 762.

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ em ppm): δ = 9,20 (s, 1H, NH), 7,71 (s, 1H, NH), 7,15 (d, 2H, J = 8,54 Hz arom, CH), 6,89 (d, 2H, J = 8,57 Hz, arom, CH) 5,09 (d, 1H, J = 3,12 Hz, CH), 3,72 (s, 3H, OCH₃), 3,52 (s, 3H, OCH₃) e 2,24 (s, 3H, CH₃).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ em ppm): δ = 18,2 (6- CH₃), 51,3 (C-4), 53,6 (OCH₃), 55,5 (OCH₃), 99,7 (C-5), 114,2 (C-8, C-10), 127,8 (C-7, C-11), 137,3 (C-6a), 148,8 (C-6), 152,6 (5-C=O), 158,9 (C-9) e 166,3 (2-C=S).

4-(4-metilfenil)-6-metil-2-oxo-1,2,3,4-tetraidropirimidina-5-metilcarboxilato (DHPM, A5)



Rendimento: 60%

Fórmula Molecular: C₁₄H₁₆N₂O₃

Reagentes: *p*-Tolualdeído (1 mmol), Acetoacetato de metila (1,5 mmol) e ureia (1,5 mmol) e 5% (em massa) de catalisador.

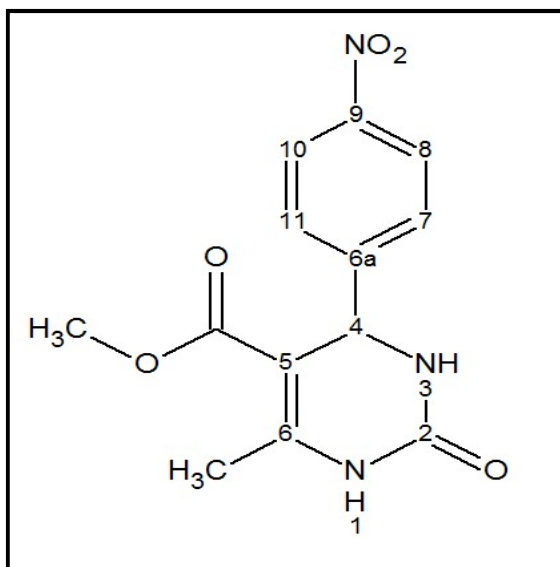
Ponto de Fusão: 210-211 °C (Lit: 208-210 °C; RAMALINGAN e KWAK, 2008).

IV (KBr, cm⁻¹): 3335, 3320, 3105, 3023, 2949, 2916, 1700, 1662, 1518, 1464, 1437, 1349, 1261, 1254, 1180, 1090, 944, 835, 795 e 768.

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ em ppm): δ = 9,15 (s, 1H, NH), 7,68 (s, 1H, NH), 7,12 (s, 4H, CH) 5,09 (d, 1H, J = 3,56 Hz, CH), 3,53 (s, 3H, OCH₃), 2,26 (s, 3H, CH₃) e 2,25 (s, 3H, CH₃).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ em ppm): δ = 18,2 (6-CH₃), 51,2 (C-4), 53,9 (OCH₃), 99,6 (C-5), 126,6 (C-8, C-10), 129,4 (C-7, C-11), 136,8 (C-6a), 142,2 (C-6), 148,9 (5-C=O), 152,6 (C-9) e 166,3 (2-C=O).

4-(4-metilfenil)-6-metil-2-oxo-1,2,3,4-tetraidropirimidina-5-metilcarboxilato (DHPM, A6)



Rendimento: 71%

Fórmula Molecular: C₁₃H₁₃N₃O₅

Reagentes: p-Nitrobenzaldeído (1 mmol), Acetoacetato de metila (1,5 mmol) e ureia (1,5 mmol) e 5% (em massa) de catalisador.

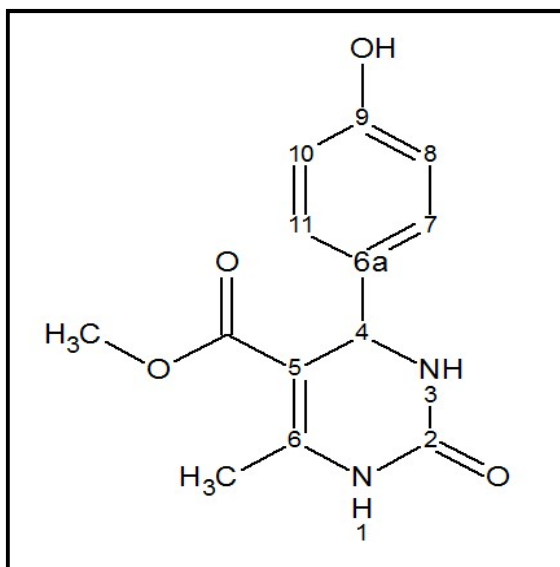
Ponto de Fusão: 239-240 °C (Lit: 238-240 °C; (NAGAWADE, KOTHARKARB E DEVANAND, 2005).

IV (KBr, cm⁻¹): 3360, 3314, 3226, 3111, 2943, 2835, 1702, 1682, 1641, 1520, 1486, 1433, 1223, 1088, 819 e 792.

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ em ppm): δ = 9,33 (s, 1H, NH), 7,61 (s, 1H, NH), 7,03 (d, 2H, J = 8,41 Hz, CH), 6,70 (d, 2H, J = 8,62 Hz, CH), 5,04 (d, 1H, J = 3,29 Hz, CH), 3,54 (s, 3H, OCH₃) e 2,24 (s, 3H, CH₃).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ em ppm): δ = 18,3 (6-CH₃), 51,4 (C-4), 53,9 (OCH₃), 101 (C-5), 124,3 (C-8 e C-10), 128,3 (C-7 e C-11), 147,1 (C-6a), 150,1 (C-6), 152,2 (5-C=O), 155,5 (C-9) e 166,0 (2-C=O).

4-(4-hidroxifenil)-6-metil-2-oxo-1,2,3,4-tetraidropirimidina-5-metilcarboxilato (DHPM, A7).



Rendimento: 83%

Fórmula Molecular: C₁₃H₁₄N₂O₄

Reagentes: 4-Hidroxibenzaldeído (1 mmol), Acetoacetato de metila (1,5 mmol) e ureia (1,5 mmol) e 5% (em massa) de catalisador.

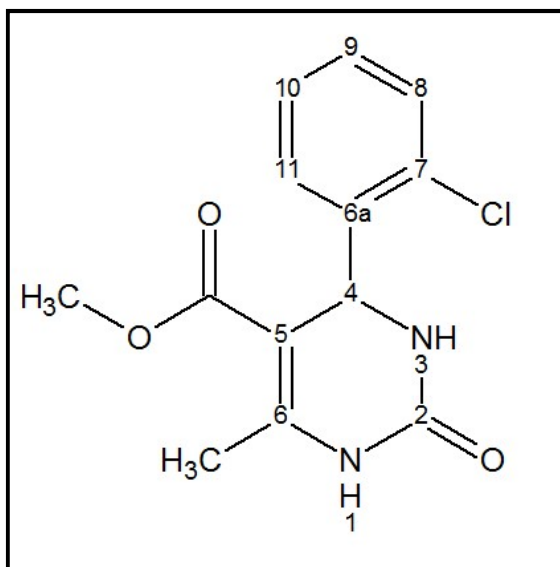
Ponto de Fusão: 230-231 °C (Lit. 232-234 °C, ARFAN, PAQUIN E BAZUREAU, 2007).

IV (KBr, cm⁻¹): 3415, 3340, 3233, 3032, 3103, 2945, 2845, 1714, 1669, 1652, 1520, 1436, 1374, 1337, 1312, 1225, 1090, 954, 845 e 744.

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ em ppm): δ = 9,34 (s, 1H, NH), 9,10 (s, 1H, OH), 7,60 (s, 1H, NH), 7,04 (d, 2H, J = 8,32 Hz, arom, CH), 6,70 (d, 2H, J = 8,51 Hz, arom, CH) 5,05 (d, 1H, J = 3,35 Hz, CH), 3,53 (s, 3H, OCH₃) e 2,24 (s, 3H, CH₃).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ em ppm): δ = 18,2 (6-CH₃), 51,1 (C-4), 53,7 (OCH₃), 99,9 (C-5), 115,5 (C-8 e C-10), 127,7 (C-7 e C-11), 135,7 (C-6a), 148,5 (C-6), 152,6 (5-C=O), 157,6 (C-9) e 166,0 (2-C=O).

4-(2-clorofenil)-6-metil-2-oxo-1,2,3,4-tetraidropirimidina-5-metilcarboxilato (DHPM, A8).



Rendimento: 93%

Fórmula Molecular: C₁₃H₁₃ClN₂O₃

Reagentes: 2-clorobenzaldeído (1 mmol), Acetoacetato de metila (1,5 mmol) e ureia (1,5 mmol) e 5% (em massa) de catalisador.

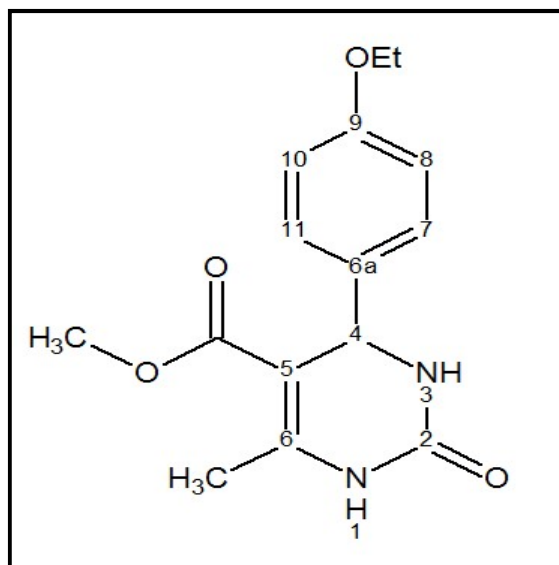
Ponto de Fusão: 219-221°C (Lit. 223-225 °C RAMALINGAN e KWAK, 2008).

IV (KBr, cm⁻¹): 3364, 3225, 3099, 2940, 2841, 1704, 1649, 1450, 1437, 1377, 1324, 1225, 1185, 1090, 1030, 954, 844 e 787.

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ em ppm): δ = 9,33 (s, 1H, NH), 7,75 (s, 1H, NH), 7,42-7,40 (d, 1H, J = 7,66 Hz, arom, CH), 7,31-7,26 (m, 3H, arom, CH), 5,61 (d, 1H, J = 3,17 Hz, CH), 3,45 (s, 3H, OCH₃) e 2,30 (s, 3H, CH₃).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ em ppm): δ = 18,2 (6-CH₃), 51,2 (C-4), 51,7 (OCH₃), 99,1 (C-5), 128,2 (C-8 e C-10), 129,9 (C-7 e C-11), 132,1 (C-6a), 141,9 (C-6), 149,9 (5-C=O), 151,9 (C-9) e 165,9 (2-C=O).

4-(4-Etoxifenil)-6-metil-2-oxo-1,2,3,4-tetraidropirimidina-5-metilcarboxilato (DHPM, A9).



Rendimento: 60%

Fórmula Molecular: C₁₅H₁₈N₂O₄

Reagentes: 4-Etoxibenzaldeído (1 mmol), Acetoacetato de metila (1,5 mmol) e ureia (1,5 mmol) e 5% (em massa) de catalisador.

Ponto de Fusão: 210-211°C (Lit. não encontrado).

IV (KBr, cm⁻¹): 3246, 3111, 2976, 2948, 1702, 1675, 1641, 1601, 1506, 1466, 1425, 1251, 1230, 1176, 1096 e 1041.

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ em ppm): δ = 9,15 (s, 1H, NH), 7,66 (s, 1H, NH), 7,14-7,12 (d, 2H, J = 8,44 Hz, arom, CH), 6,87-6,85 (d, 2H, J = 8,44 Hz, arom, CH), 5,62 (d, 1H, J = 3,35 Hz, CH), 3,98 (OCH₂CH₃), 3,53 (s, 3H, OCH₃), 2,25 (s, 3H, CH₃) e 1,30 (t, 3H, J = 6,53, OCH₂CH₃)

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ em ppm): δ = 15,1 (OCH₂CH₃), 18,2 (6- CH₃), 51,2 (C-4), 53,6 (OCH₃), 63,4 (OCH₂CH₃), 99,8 (C-5), 114,7 (C-8 e C-10), 127,7 (C-7 e C-11), 137,1 (C-6a), 148,7 (C-6), 152,6 (5-C=O), 158,2 (C-9) e 166,3 (2-C=O).

5 CONCLUSÕES

De forma geral, todos os catalisadores sintetizados e avaliados neste trabalho se mostraram ativos para a produção de dihidropirimidinonas, proporcionando bons rendimentos, entre 60 e 94%, em um tempo curto de reação e em condições livres de solvente.

O processo de carbonização de resíduos agroindustriais mostrou-se um método simples, rápido e eficiente para a obtenção de carvões com características ácidas. A utilização do resíduo de casca de arroz possibilitou a obtenção de um catalisador sólido mesoporoso, já o carvão proveniente do bagaço de tomate apresentou características de material não poroso. Além disso, as análises de caracterização de IV, EDS e CHNS-O confirmaram a incorporação de grupos sulfônicos na superfície de ambos os carvões ácidos (CAZ e CBT) após o processo de carbonização com ácido sulfúrico.

Dentre os carvões ácidos o melhor catalisador foi obtido para CAZ (Carvão de casca arroz) fornecendo o produto da reação de Biginelli com um rendimento em torno de 90% após 1 h de reação. Com a utilização do catalisador CBT (Carvão do bagaço de tomate) obteve-se um rendimento em DHPM de 63%, inferior ao catalisador CAZ, possivelmente devido às diferenças em suas propriedades texturais.

O tratamento com uma solução de 30% de ácido sulfúrico realizada nos óxidos de nióbio promoveu um aumento na acidez superficial dos catalisadores em relação a sua forma pura, confirmado pelas análises de TPD-NH₃. Todos os catalisadores à base de nióbio foram utilizados de forma eficiente como promotor na reação de Biginelli, porém, dentre todos os catalisadores o Nb₂O₅/T apresentou o melhor desempenho catalítico, fornecendo um excelente rendimento em DHPM de 94%.

O catalisador Nb₂O₅/T apresentou boa capacidade de reutilização, uma vez que este pode ser reutilizado por três ciclos sem diminuição significativa no rendimento da reação.

6 REFERÊNCIAS

- Adib, M.; Ghanbary, K.; Mostofi, M.; Ganjali, Mr. Efficient $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Catalyzed Solvent-Free Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-ones. *Molecules*. v. 11, p. 649-654, 2006.
- Ahmed, N.; Lier, J. E. Van. TaBr_5 -catalyzed Biginelli reaction: one-pot synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2-(1H)-ones/thiones under solvent-free conditions OH. *Tetrahedron Letters*, v. 48, n. 31, p. 5407–5409, 2007.
- Al-Lagtah, N. M. A., Al-Muhtaseb, A. H., Ahmad, M. N. M., & Salameh, Y. Chemical and physical characteristics of optimal synthesised activated carbons from grass-derived sulfonated lignin versus commercial activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 225, p. 504–514, 2016.
- Alonso, C. G., Furtado, A. C., Cantão, M. P., Santos, O. A. A., Machado, N. R. C. F. Reactions over $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 8, p. 3333–3341, 2009.
- Altundogan, H. S., Bahar, N., Mujde, B., & Tumen, F. The use of sulphuric acid-carbonization products of sugar beet pulp in Cr (VI) removal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 144, n. 1–2, p. 255–264, 2007.
- Arfan, A., Paquin, L., Bazureau, J.-P. Acidic task-specific ionic liquid as catalyst of microwave-assisted solvent-free Biginelli reaction. *Russian Journal of Organic Chemistry*, v. 43, n. 7, p. 1058–1064, 2007.
- Ashok, M., Holla, B. S., Kumari, N. S. Convenient one pot synthesis of some novel derivatives of thiazolo[2,3-b]dihydropyrimidinone possessing 4-methylthiophenyl moiety and evaluation of their antibacterial and antifungal activities. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 42, n. 3, p. 380–385, 2007.
- Aworn, A., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W. Preparation and characteristics of waste activated carbon by physical activation having micro and mesopores. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 82, n. 2, p. 279-285, 2008.
- Azizian, J., Mohammad, K. Microwave-Assisted Solvent-Free Synthesis of Bis (dihydropyrimidinone) benzenes and Evaluation of their Cytotoxic Activity. *Chemical Biology and Drug Desing*, v. 75, n. 4, p. 375–380, 2010.
- Brandão, R.F.; Quirino, R. L.; Mello, V. M.; Tavares, A. P.; Peres, A. C.; Guinhos, F. ; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. Synthesis, Characterization and use of Nb_2O_5 based Catalysts in Producing Biofuels by Transesterification, Esterification and Pyrolysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 20, n. 5, p.954-966, 2009.
- Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral Brasileiro 2015. Brasília: DNPM, v. 35, 2015. Disponível em <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>. Acesso em 20 de dezembro de 2016.

Brito, M. J. P. Imobilização de lipase em carvão ativado produzido a partir do caroço de cajá. 69 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2016.

Castro, D. C. Síntese de Nb₂O₅ mesoporoso para aplicação em fotocatalise heterogênea. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2014.

Celdeira, P. A., Goncalves, M., Figueiredo, F. C., Dal Bosco, S. M., Mandelli, D., & Carvalho, W. A. Sulfonated niobia and pillared clay as catalysts in etherification reaction of glycerol. *Applied Catalysis A: General*, v. 478, p. 98–105, 2014.

Chen, Y., Liu, C., Abroshan, H., Li, Z., Wang, J., Li, G., & Haruta, M. Phosphine/phenylacetylide-ligated Au clusters for multicomponent coupling reactions. *Journal of Catalysis*, v. 340, p. 287–294, 2016.

Claudino, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 90 f. Dissertação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

De Souza, R. O., Da Penha, E. T., Milagre, H., Garden, S. J., Esteves, P. M., Eberlin, M. N., & Antunes, O. A. The three-component Biginelli reaction: a combined experimental and theoretical mechanistic investigation. *Chemistry a European journal*, v. 15, n. 38, p. 9799–9804, 2009.

Debache, A., Amimour, M., Belfaitah, A., Rhouati, S., & Carboni, B. A one-pot Biginelli synthesis of 3, 4-dihydropyrimidin-2-(1H)-ones / thiones catalyzed by triphenylphosphine as Lewis base. *Tetrahedron Letters*, v. 49, n. 42, p. 6119–6121, 2008.

Debache, A., Boumoud, B., Amimour, M., Belfaitah, A., Rhouati, S., & Carboni, B. Phenylboronic acid as a mild and efficient catalyst for Biginelli reaction. *Tetrahedron Letters*, v. 47, n. 32, p. 5697–5699, 2006.

Deshmukh, M. B., Salunkhe, S. M., Patil, D. R., & Anbhule, P. V. A novel and efficient one step synthesis of 2-amino-5-cyano-6-hydroxy-4-aryl pyrimidines and their anti-bacterial activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 44, n. 6, p. 2651–2654, 2009.

Dondoni, A.; Massi, A. Parallel synthesis of dihydropyrimidinones using Yb(III)-resin and polymer-supported scavengers under solvent-free conditions. A green chemistry approach to the Biginelli reaction. *Tetrahedron Letters*, v. 42, n. 45, p. 7975–7978, 2001.

Folkers, K., & Johnson, T. B. Researches on Pyrimidines. CXXXVI. The Mechanism of Formation of Tetrahydropyrimidines by the Biginelli Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 55, n. 9, p. 3784–3791, 1933.

Galhardo, T. S., Simone, N., Gonçalves, M., Figueiredo, F. C., Mandelli, D., & Carvalho, W. A. Preparation of sulfonated carbons from rice husk and their application in catalytic conversion of glycerol. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 1, n. 11, p. 1381–1389, 2013.

Gasse, C., Douguet, D., Huteau, V., Marchal, G., Munier-Lehmann, H., & Pochet, S. Substituted benzyl-pyrimidines targeting thymidine monophosphate kinase of *Mycobacterium tuberculosis*: Synthesis and in vitro anti-mycobacterial activity. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, v. 16, n. 11, p. 6075–6085, 2008.

Geng, L., Wang, Y., Yu, G., & Zhu, Y. Efficient carbon-based solid acid catalysts for the esterification of oleic acid. *Catalysis Communications*, v. 13, n. 1, p. 26-30, 2011.

Gonçalves, M., Mantovani, M., Carvalho, W. A., Rodrigues, R., Mandelli, D., & Albero, J. S. Biodiesel wastes: An abundant and promising source for the preparation of acidic catalysts for utilization in etherification reaction. *Chemical Engineering Journal*, v. 256, p. 468–474, 2014.

GONÇALVES, M. Preparação de carvão ativado de impregnação com ferro ou cromo para aplicação em processo de descontaminação ambiental. Tese (Doutorado). Programa de pós-graduação em Agroquímica. Universidade Federal de Lavras. Minas Gerais. 2008.

Gorgulho, H. F., Mesquita, J. P., Gonçalves, F., Pereira, M. F. R., Figueiredo, J. L. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potenciometry titrations and temperature programmed desorption. *Carbon*, v. 46, n. 12, p. 1544-1555, 2008.

Gupta, P.; Paul, S. Solid acids: Green alternatives for acid catalysis. *Catalysis Today*, Amsterdam, v. 236, p. 153–170, 2014.

Hameed, B.H., Tan, I.A., Ahmad, A.L. Adsorption Isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6 – trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 144, n. 2, p. 235-244, 2008.

IUPAC. Handbook of chemistry and physics. Oxford: Pergamum, 1982. v. 54, p. 2201.

Jones, A. S., Sayers, J. R., Walker, R. T., & De Clercq, E. Synthesis and antiviral properties of (E)-5-(2-bromovinyl)-2'-deoxycytidine-related compounds. *Journal of Medicinal Chemistry*, v. 31, n. 1, p. 268-271, 1988.

Kappe, C. O. A reexamination of the mechanism of the Biginelli dihydropyrimidine synthesis. Support for an N-acyliminium ion intermediate. *Journal of Organic Chemistry*, v. 62, n. 21, p. 7201-7204, 1997.

Kappe, C. O. Recent advances in the Biginelli dihydropyrimidine synthesis. New tricks from an old dog. *Accounts of Chemical Research*, Washington, US, v. 33, n. 12, p. 879-888, 2000.

Kappe, C. O. The generation of dihydropyrimidine libraries utilizing Biginelli multicomponent chemistry. *QSAR & Combinatorial Science*, v. 22, n. 6, 630-645, 2003.

Khabazzadeh, H.; Saidi, K.; Sheibani, H. Microwave-assisted synthesis of dihydropyrimidin-2(1H)-ones using graphite supported lanthanum chloride as a mild and efficient catalyst. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, v. 18, n. 1, p. 278–280, 2008.

Ko, E. I.; Weissman, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. *Catalysis Today*, v. 8, n. 1, p. 27-36, 1990.

Konwar, L. J., Mäki-Arvela, P., Salminen, E., Kumar, N., Thakur, A. J., Mikkola, J. P., & Deka, D. Applied Catalysis B: Environmental Towards carbon efficient biorefining: Multifunctional mesoporous solid acids obtained from biodiesel production wastes for biomass conversion. *Applied Catalysis B, Environmental*, v. 176–177, p. 20–35, 2015.

Kouachi, K., Lafaye, G., Pronier, S., Bennini, L., & Menad, S. Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts for the Biginelli reaction . Effect of Mo loading. *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, v. 395, p. 210–216, 2014.

Leão, L. S. Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido nióbico. 97 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química – EQ. Rio de Janeiro, 2009.

Lima, E. V. V. Síntese e avaliação antineoplásica de novos análogos acíclicos e cíclicos da Metformina obtidos a partir de reações multicomponentes. 295 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de pós-graduação em química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2015.

Lou, W. Y., Guo, Q., Chen, W. J., Zong, M. H., Wu, H., & Smith, T. J. A highly active bagasse-derived solid acid catalyst with properties suitable for production of biodiesel. *ChemSusChem*, v. 5, n. 8, p. 1533–1541, 2012.

Maiti, G.; Kundu, P.; Guin, C. One-pot synthesis of dihydropyrimidinones catalysed by lithium bromide: An improved procedure for the Biginelli reaction. *Tetrahedron Letters*, v. 44, n. 13, p. 2757–2758, 2003.

Medyouni, R., Elgabsi, W., Naouali, O., Romerosa, A., Al-Ayed, A. S., Baklouti, L., & Hamdi, N. One-pot three-component Biginelli-type reaction to synthesize 3,4-dihydropyrimidine-2-(1H)-ones catalyzed by Co phthalocyanines: Synthesis, characterization , aggregation behavior and antibacterial activity. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 167, p. 165–174, 2016.

Nagawade, R. R.; Kotharkar, S. A.; Shinde, D. B. Titanium (IV) chloride catalyzed one-pot synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones and thiones. *Mendeleev Communications*, v. 15, n. 4, p. 150-151, 2005.

Ngaosuwan, K.; Goodwin, J. G.; Prasertdham, P. A green sulfonated carbon-based catalyst derived from coffee residue for esterification. *Renewable Energy*, v. 86, p. 262–269, 2016.

Oliverio, M., Costanzo, P., Nardi, M., Rivalta, I., & Procopio, A. Facile Ecofriendly Synthesis of Monastrol and Its Structural Isomers via Biginelli Reaction. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, v. 2, n. 5, p. 1228–1233, 2014.

Pasunooti, K. K., Chai, H., Jensen, C. N., Gorityala, B. K., Wang, S., & Liu, X. A microwave-assisted, copper-catalyzed three-component synthesis of dihydropyrimidinones under mild conditions. *Tetrahedron Letters*, v. 52, n. 1, p. 80–84, 2011.

Patil, A. D., Kumar, N. V., Kokke, W. C., Bean, M. F., Freyer, A. J., Brosse, C. D., ... & Carte, B. Novel Alkaloids from the Sponge *Batzella* sp.: Inhibitors of HIV gp 120-Human CD4 binding. *Journal of Organic Chemistry*, v. 60, n. 5, p. 1182-1188, 1995.

Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Vyvyan, J. R. Introdução à Espectroscopia, 4ª Edição. São Paulo: Cengage Learning; 2012.

Peng, J.; Deng, Y. Ionic liquids catalyzed Biginelli reaction under solvent-free conditions. *Tetrahedron Letters*, v. 42, n. 34, p. 5917–5919, 2001.

Pholjaroen, B., Li, N., Wang, Z., Wang, A., & Zhang, T. Dehydration of xylose to furfural over niobium phosphate catalyst in biphasic solvent system. *Journal of Energy Chemistry*, v. 22, n. 6, p. 826–832, 2013.

Ramalingan, C.; Kwak, Y. W. Tetrachlorosilane catalyzed multicomponent one-step fusion of biopertinent pyrimidine heterocycles. *Tetrahedron*, v. 64, n. 22, p. 5023–5031, 2008.

Reddy, C. V., Mahesh, M., Raju, P. V. K., Babu, T. R., & Reddy, V. N. Zirconium (IV) chloride catalyzed one-pot synthesis of 3, 4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones. *Tetrahedron Letters*, v. 43, n. 14, p. 2657–2659, 2002.

Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., & Sing, K. S. Adsorption by powders and porous solids – Principles, Methodology and Applications. Academic Press, 1999.

Rovnyak, G. C., Kimball, S. D., Beyer, B., Cucinotta, G., DiMarco, J. D., Gougoutas, J., Hedberg, A., Malley, M., McCarthy J. P., & Zhang, R. Calcium entry blockers and activators: Conformational and structural determinants of dihydropyrimidine calcium channel modulators. *Journal of Medicinal Chemistry*, v. 38, n. 1, p. 119-129, 1995.

Sabitha, G., Reddy, G. K. K., Reddy, K. B., & Yadav, J. S. Vanadium(III) chloride catalyzed Biginelli condensation: Solution phase library generation of dihydropyrimidin-(2H)-ones. *Tetrahedron Letters*, v. 44, n. 34, p. 6497–6499, 2003.

Salim, S. D.; Akamanchi, K. G. Sulfated tungstate: An alternative, eco-friendly catalyst for Biginelli reaction. *Catalysis Communications*, v. 12, n. 12, p. 1153–1156, 2011.

Schettino Jr, M. A., Freitas, J. C., Cunha, A. G., Emmerich, F. G., Soares, A. B., & Silva, P. Preparation and Characterization of Chemically activated carbon from rice hulls. *Química Nova*, v. 30, n. 7, p. 1663–1668, 2007.

Shaabani, A.; Rahmati, A. Ionic liquid promoted efficient synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2-(1H)-ones. *Catalysis Letters*, Suíça, v. 100, n. 3, p. 177–179, 2005.

Shi, L.; Zhu, G.-H.; Ding, X.-Y.; Li, J.-H.; Jing, X.-H.; Hua, P. Synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2-(1H)-one catalyzed by aluminum chloride. *Chemical Reagents*, v. 29, n. 4, p. 255-255, 2007.

Silva, G. C. O. Utilização de MOFs (Metal Organics Frameworks) Baseadas em Íons Zn^{2+} e Cd^{2+} como Catalisadores Heterogêneos para Reação de Biginelli. 76 f. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química da universidade de Brasília. Brasília, 2014.

Silva, J. B. Síntese, caracterização e avaliação de compostos de nióbio como catalisador ácido em reação modelo. Tese de Doutorado. Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. Instituto Nacional de pesquisas espaciais - INPE. São José dos campos, 2010.

Sweet, F. S.; Fissekis, J. D. Synthesis of 3,4-dihydro-2(1H)-pyrimidinones and the mechanism of the Biginelli reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 95, n. 26, p. 8741-8749, 1973.

Tamaddon, F.; Moradi, S. Controllable selectivity in Biginelli and Hantzsch reactions using nanoZnO as a structure base catalyst. *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, v. 370, p. 117–122, 2013.

Tanabe, K. Catalytic application of niobium compounds. *Catalyst Today*. v. 78, n. 1, p. 65-77, 2003.

Tanabe, K.; Okazaki, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. *Applied Catalysis A: General*, v. 133, n. 2, p. 191-218, 1995.

Tao, M. L., Guan, H. Y., Wang, X. H., Liu, Y. C., & Louh, R. F. Fabrication of sulfonated carbon catalyst from biomass waste and its use for glycerol esterification. *Fuel Processing Technology*, v. 138, p. 355–360, 2015.

Titova, Y., Fedorova, O., Rusinov, G., Vigorov, A., Krasnov, V., Murashkevich, A., & Charushin, V. Effect of nanosized TiO₂-SiO₂ covalently modified by chiral molecules on the asymmetric Biginelli reaction. *Catalysis Today*, v. 241, p. 270–274, 2015.

Wang, Y.; Yang, H.; Yu, J.; Miao, Z.; Chen, R. Highly enantioselective Biginelli reaction promoted by chiral bifunctional primary amine-thiourea catalysts: asymmetric synthesis of dihydropyrimidines. *Advanced Synthesis and Catalysis*, v. 351, n. 18, p. 3057-3062, 2009.

Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Naidu, J. J.; Sadashiv, K. NbCl₅-catalyzed rapid and efficient synthesis of 3,4-dihydropyrimidinones under ambient conditions. *Chemistry Letters*, v. 33, n. 7, p. 926-927, 2004.

Yang, F., Liu, Q., Bai, X., & Du, Y. Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 3, p. 3424–3429, 2011.

Zamani, F.; Hosseini, S. M.; Kianpour, S. Synthesis and characterization of sulfonated-mercaptopropanoic acid coated Fe₃O₄ nanoparticles as a novel acid magnetic catalyst for Biginelli reaction. *Solid State Sciences*, v. 26, p. 139–143, 2013.

Zeng, D., Zhang, Q., Chen, S., Liu, S., & Wang, G. Synthesis porous carbon -based solid acid from rice husk for esterification of fatty acids. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 219, p. 54–58, 2016.

Zhang, Y., Wang, B., Zhang, X., Huang, J., & Liu, C. An efficient synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-Ones and thiones catalyzed by a novel bronsted acidic ionic liquid under solvent-free conditions. *Molecules*, v. 20, n. 3, p. 3811–3820, 2015.

Zhu, C., Yang, B., Zhao, Y., Fu, C., Tao, L., & Wei, Y. A new insight into the Biginelli reaction: the dawn of multicomponent click chemistry? *Polymer Chemistry*, v. 4, n. 21, p. 5395–5400, 2013.

7 APÊNDICE

7.1 Apêndice A: TG/DTA

Figura 31. Perfis de TG/DTA do catalisador HY-340/T.

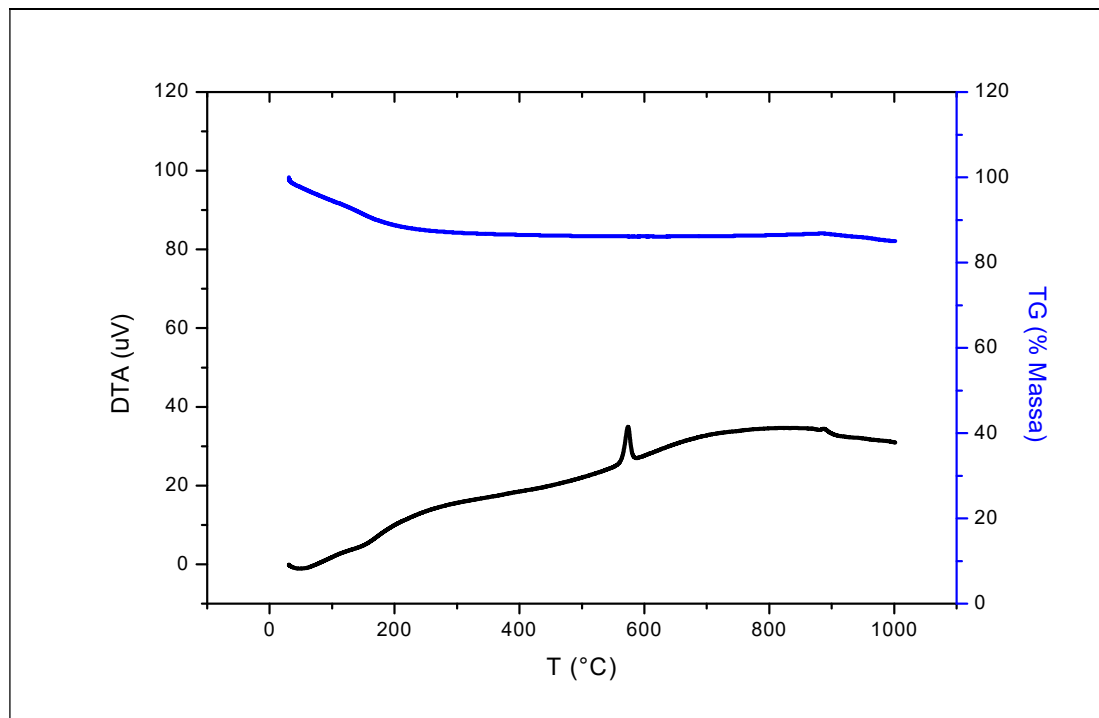
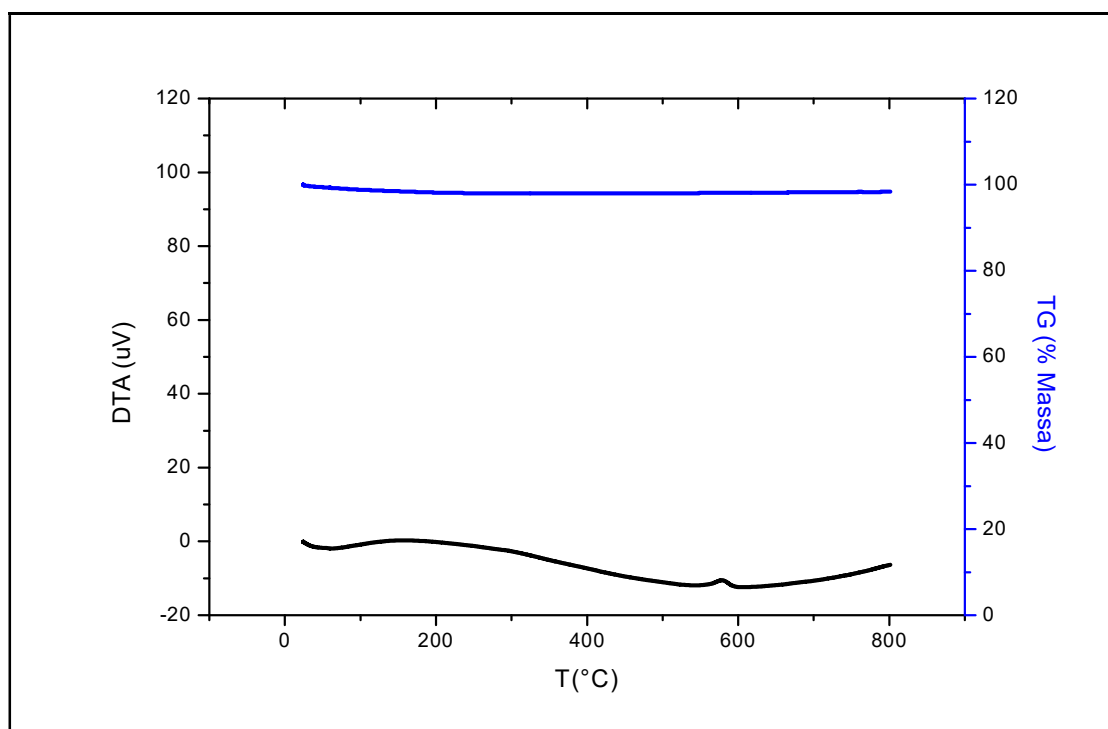
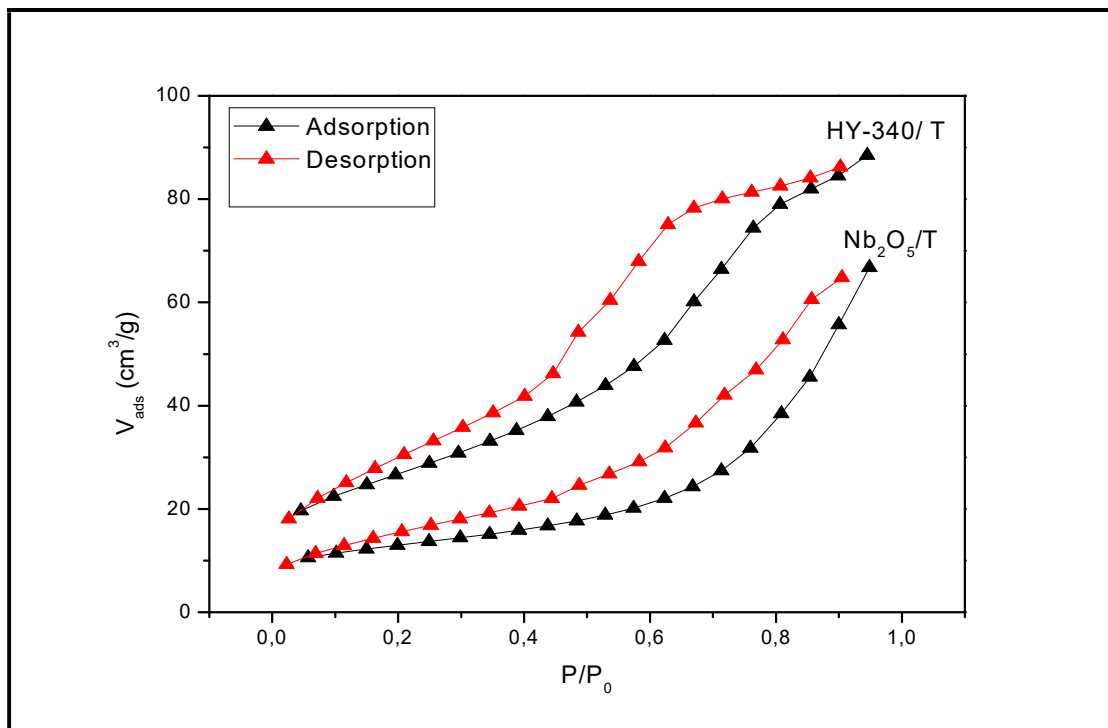


Figura 32. Perfis de TG/DTA do catalisador Nb₂O₅/T.



7.2 Apêndice B: Isotermas de adsorção e dessorção.

Figura 33. Isotermas de adsorção e dessorção do HY-340/T e Nb₂O₅/T.



7.3 Apêndice C: Distribuição de poros dos catalisadores

Figura 34. Distribuição de poros do catalisador HY-340.

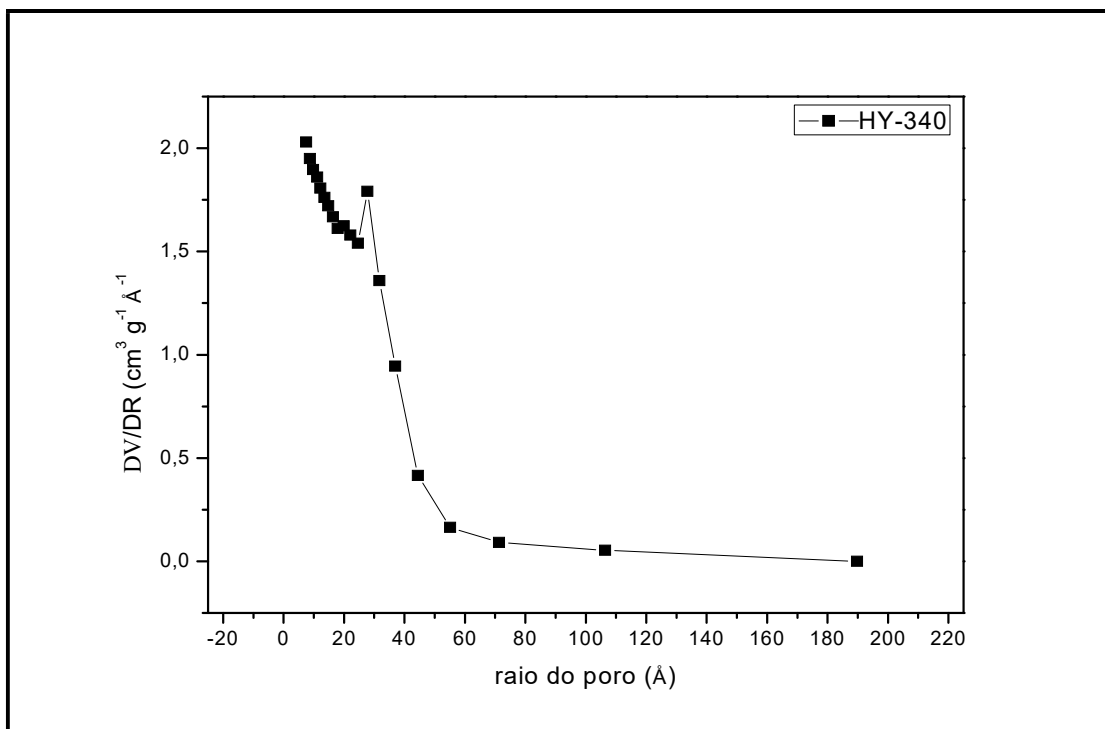


Figura 35. Distribuição de poros do catalisador Nb₂O₅.

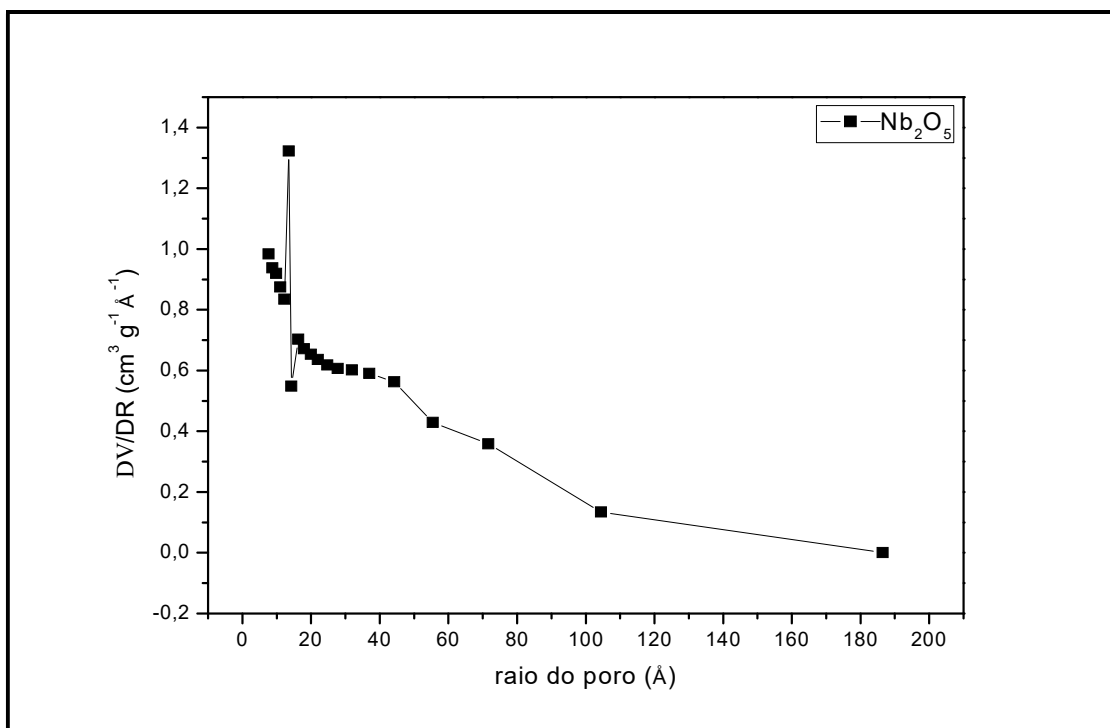


Figura 36. Distribuição de poros do catalisador HY-340/T.

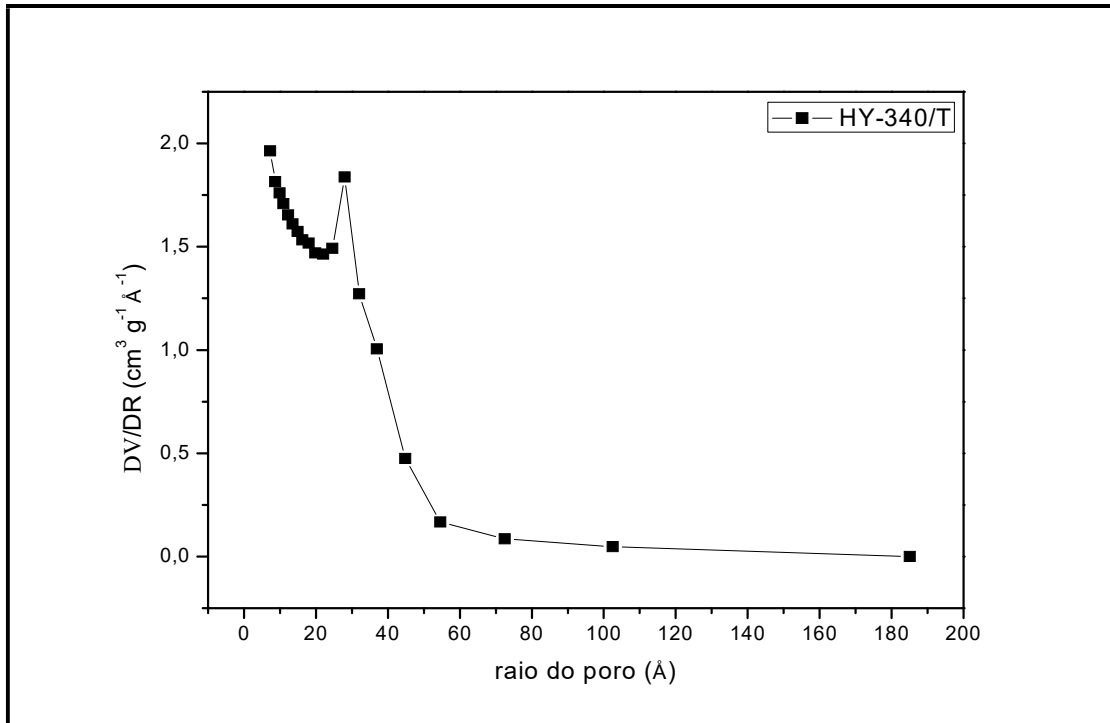


Figura 37. Distribuição de poros do catalisador Nb₂O₅/T.

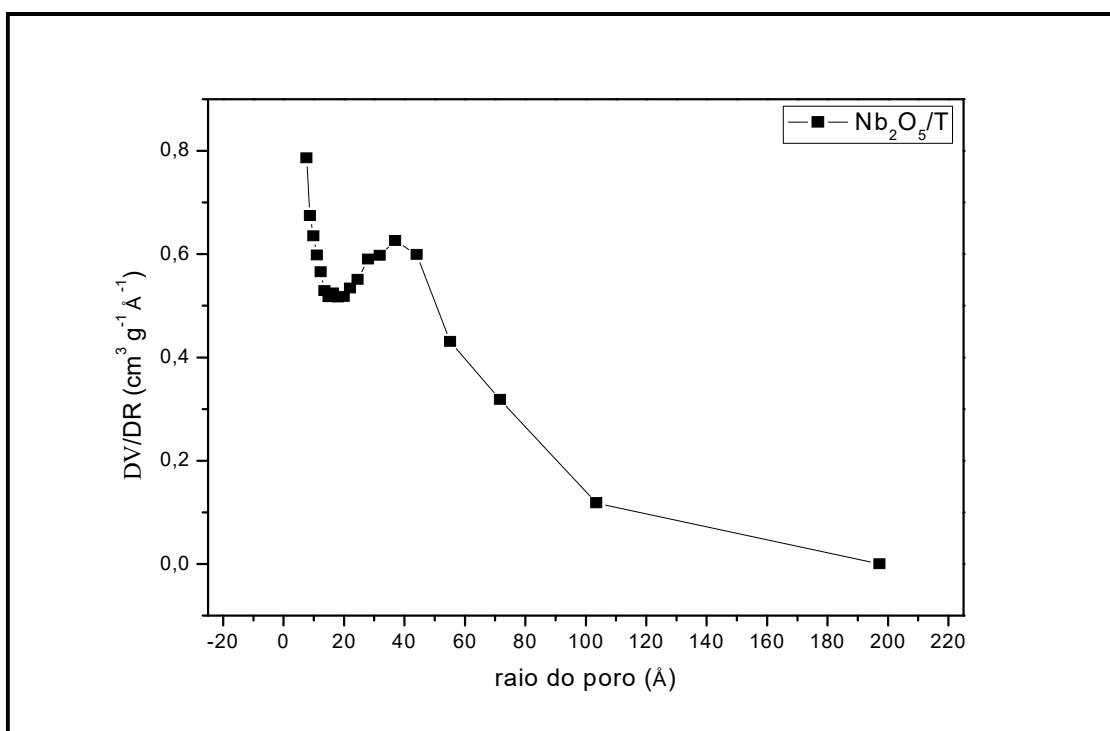


Figura 38. Distribuição de poros do catalisador CAZ.

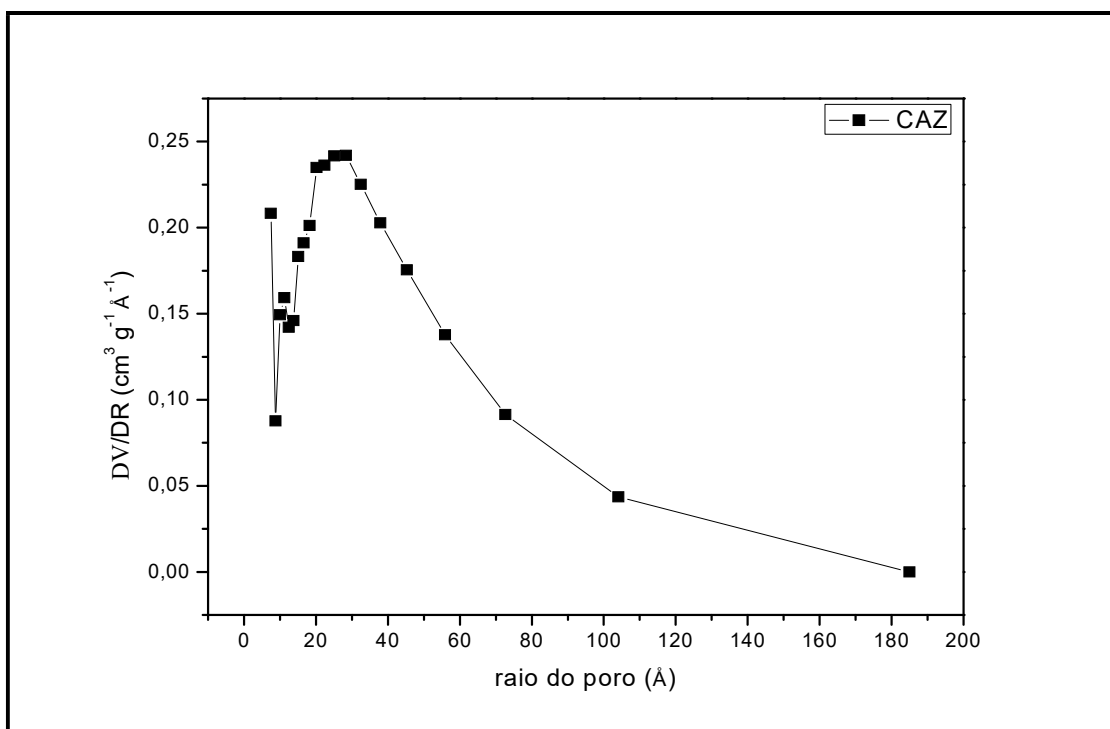
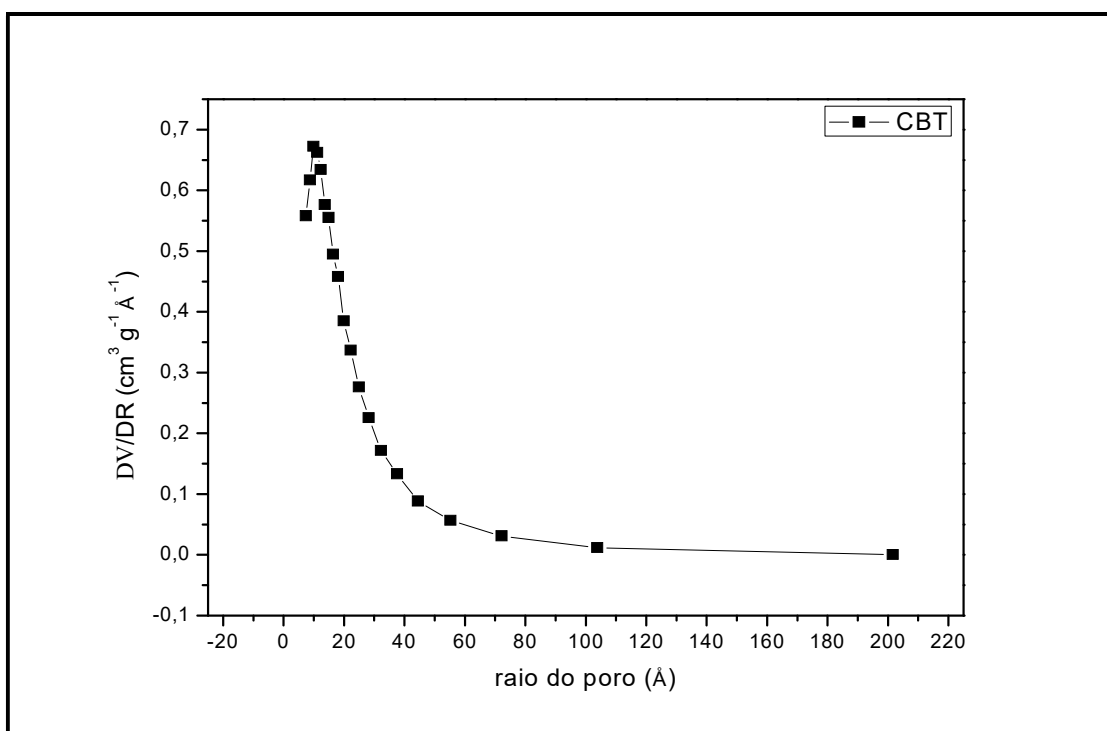


Figura 39. Distribuição de poros do catalisador CBT



7.4 Apêndice D: Espectros de RMN de ^1H .

Figura 40. Espectros de RMN de ^1H do produto A2.

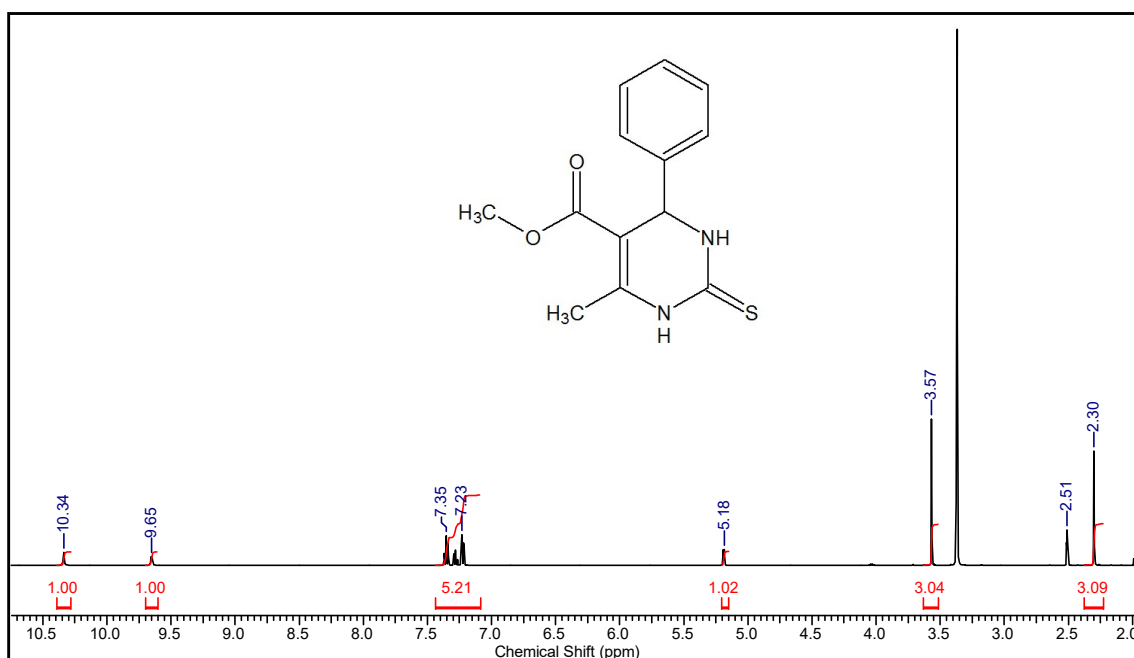


Figura 41. Espectros de RMN de ^1H do produto A3.

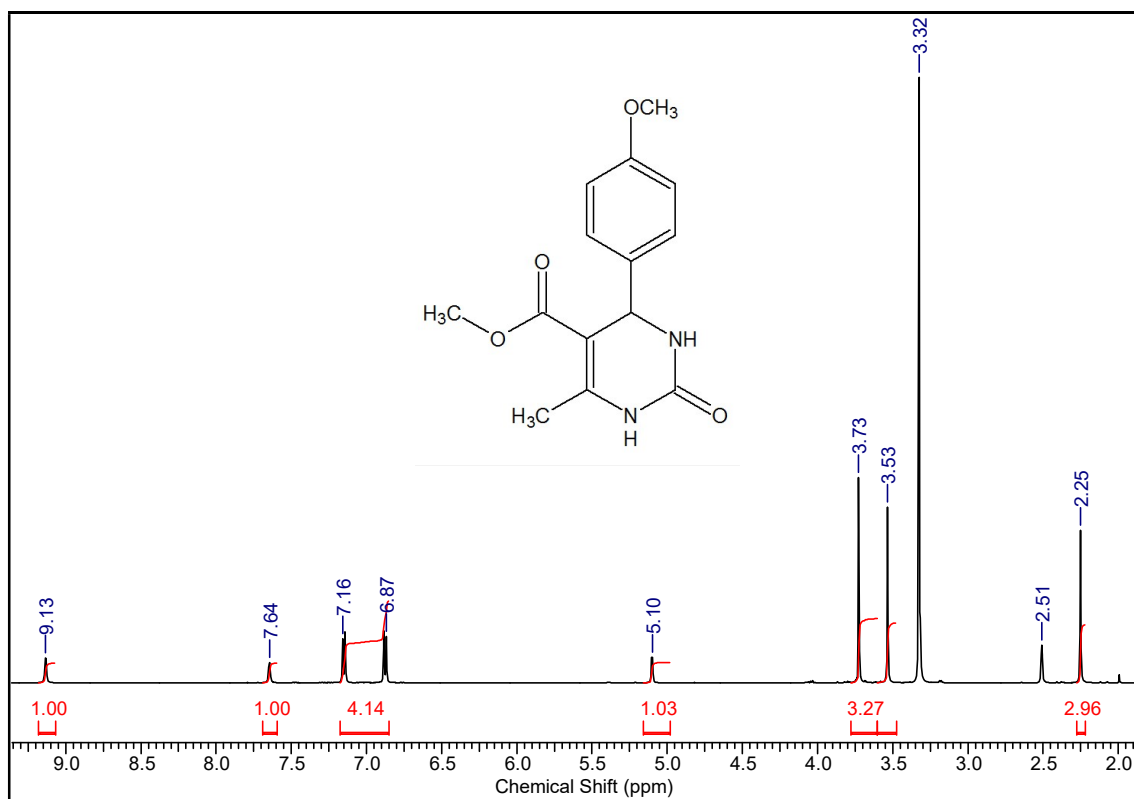


Figura 42. Espectros de RMN de ^1H do produto A4.

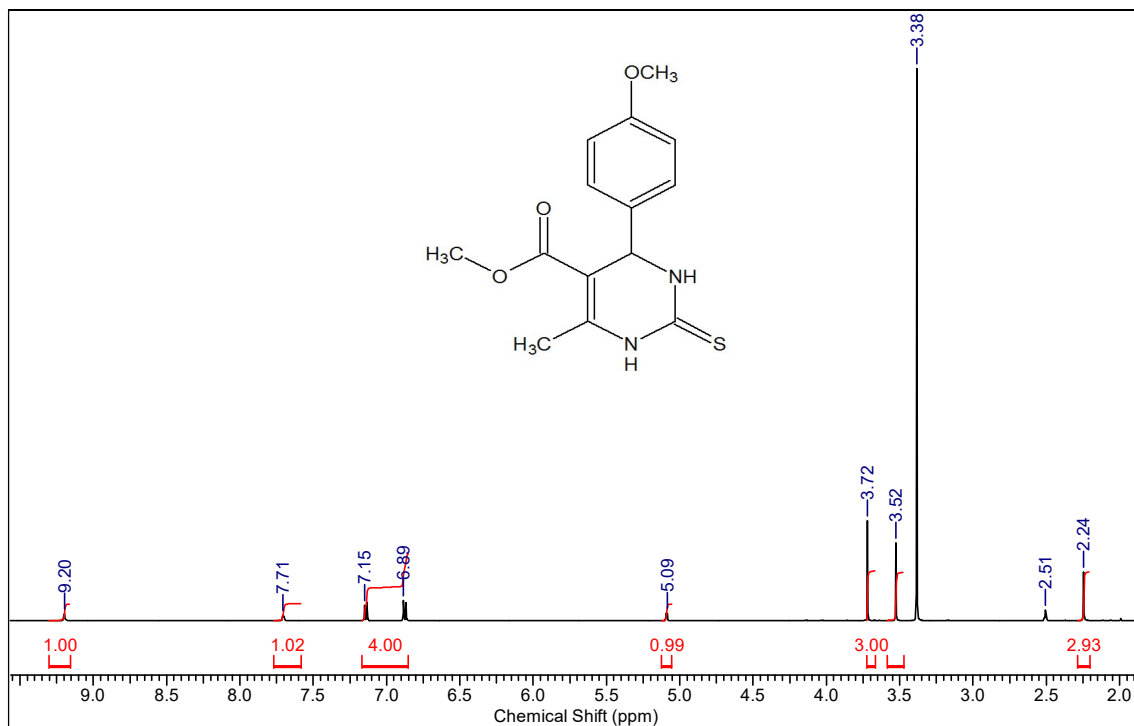


Figura 43. Espectros de RMN de ^1H do produto A5.

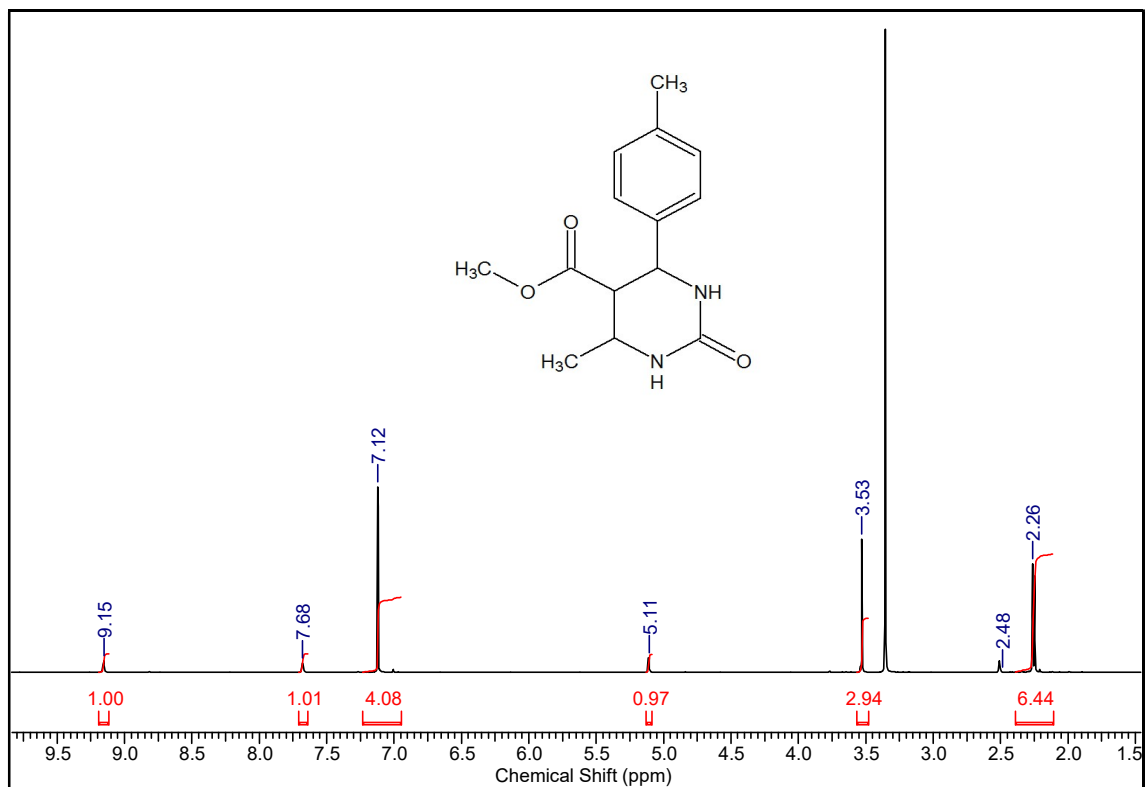
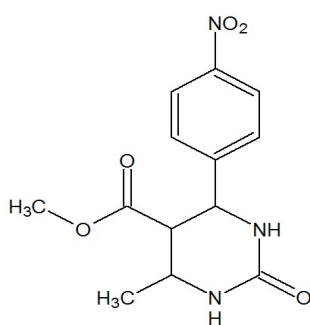


Figura 44. Espectros de RMN de ^1H do produto A6



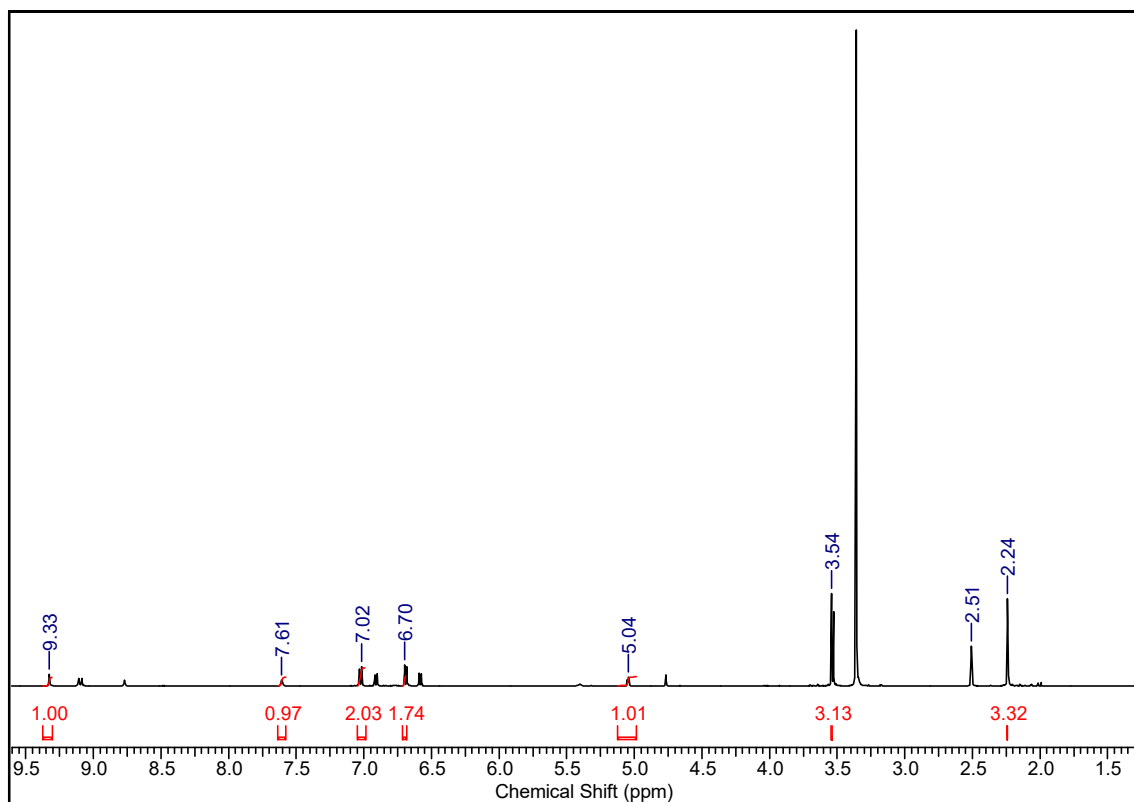


Figura 45. Espectros de RMN de ^1H do produto A7.

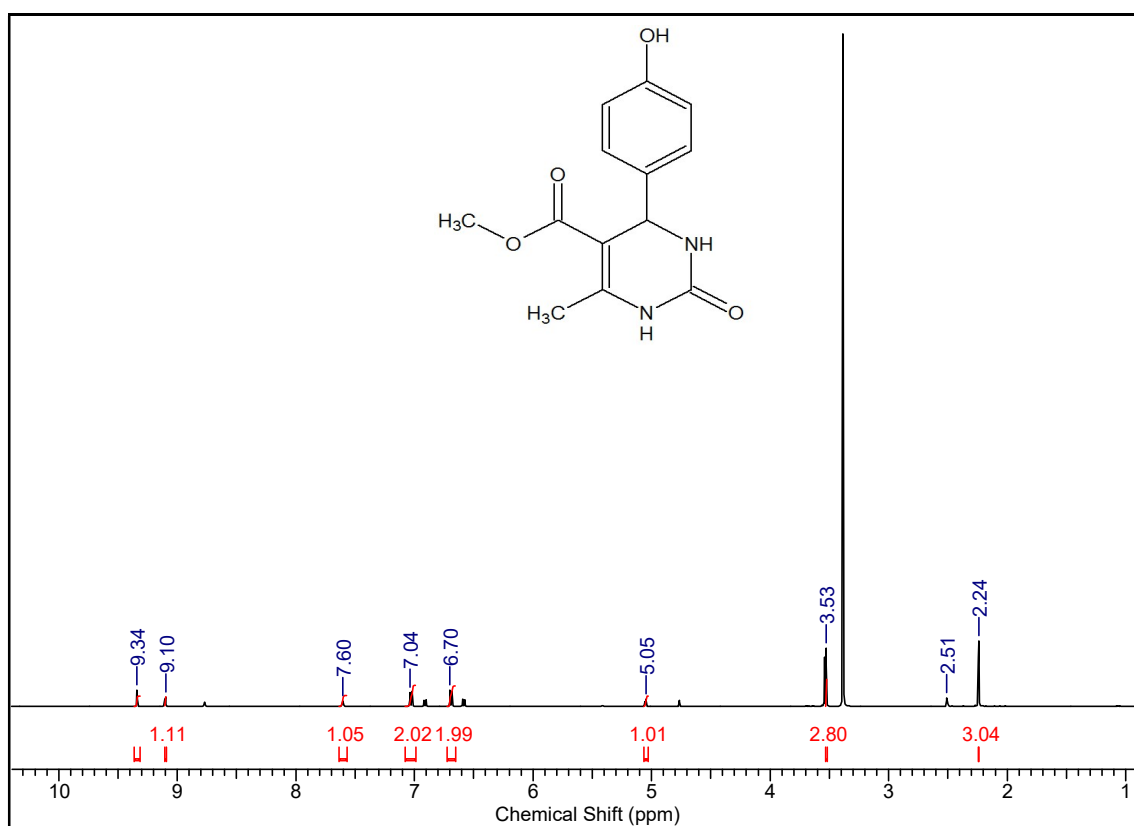


Figura 46. Espectros de RMN de ^1H produto A8.

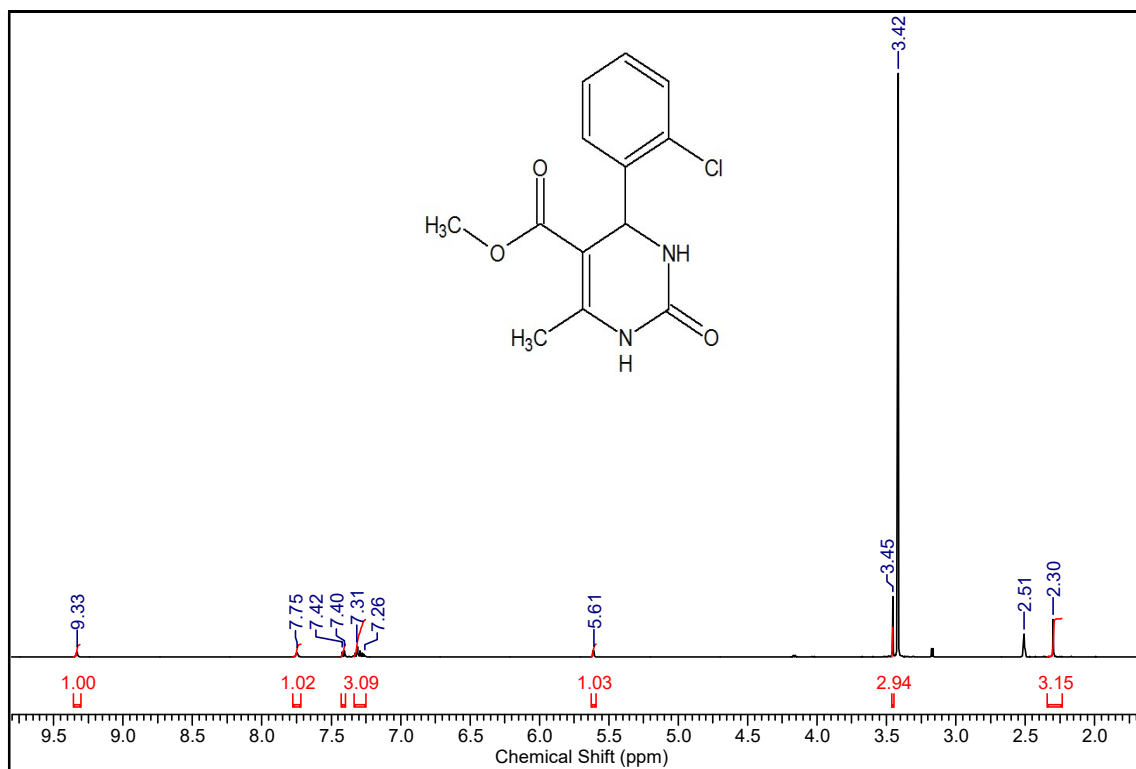
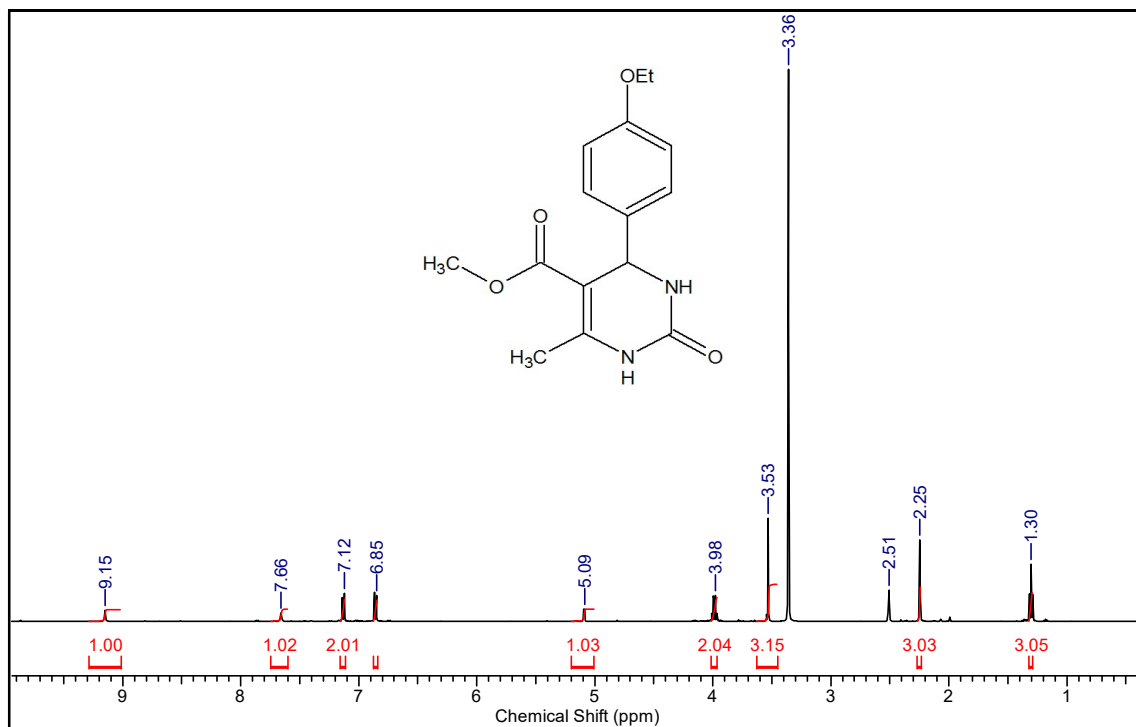


Figura 47. Espectros de RMN de ¹H do produto A9.



7.5 Apêndice E: Espectro de RMN de ¹³C.

Figura 48. Espectro de RMN de ¹³C do produto A2.

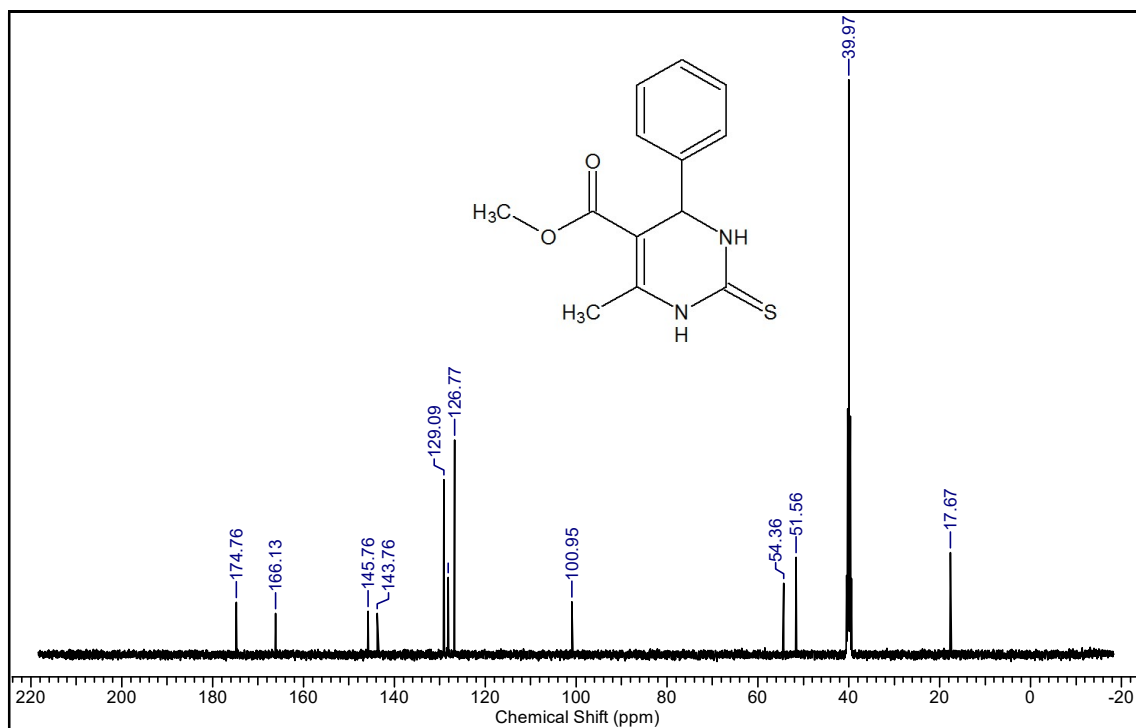


Figura 49. Espectro de RMN de ^{13}C do produto A3.

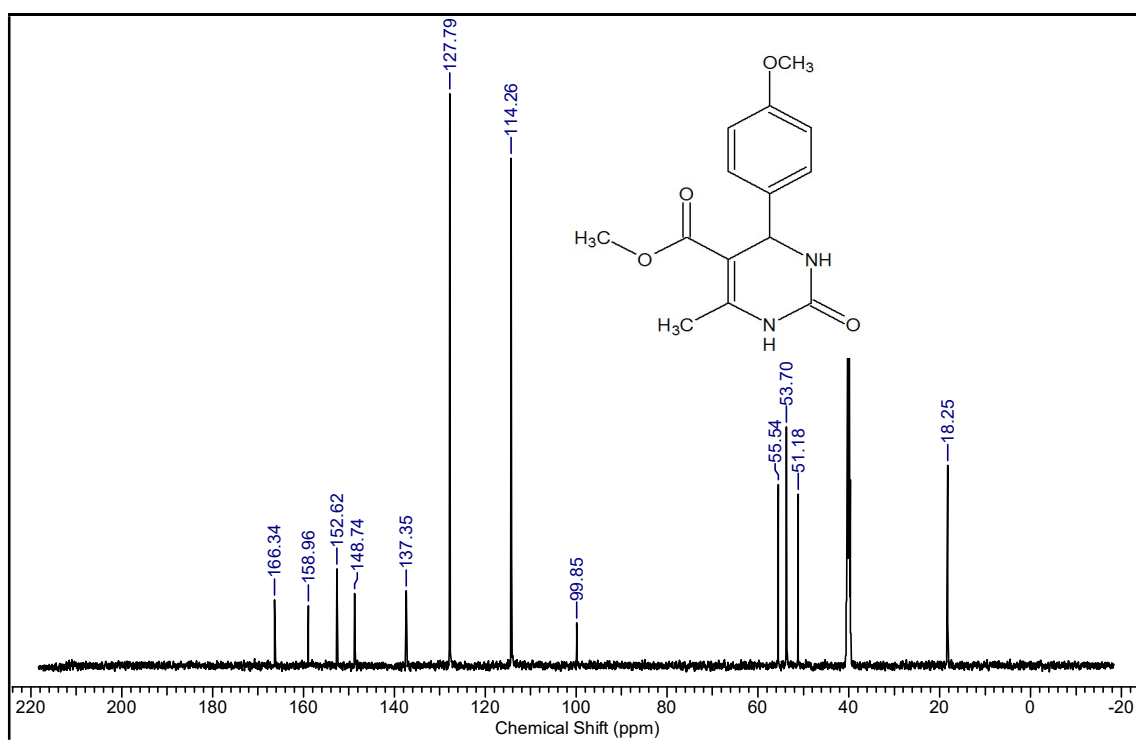


Figura 50. Espectro de RMN de ^{13}C do produto A4.

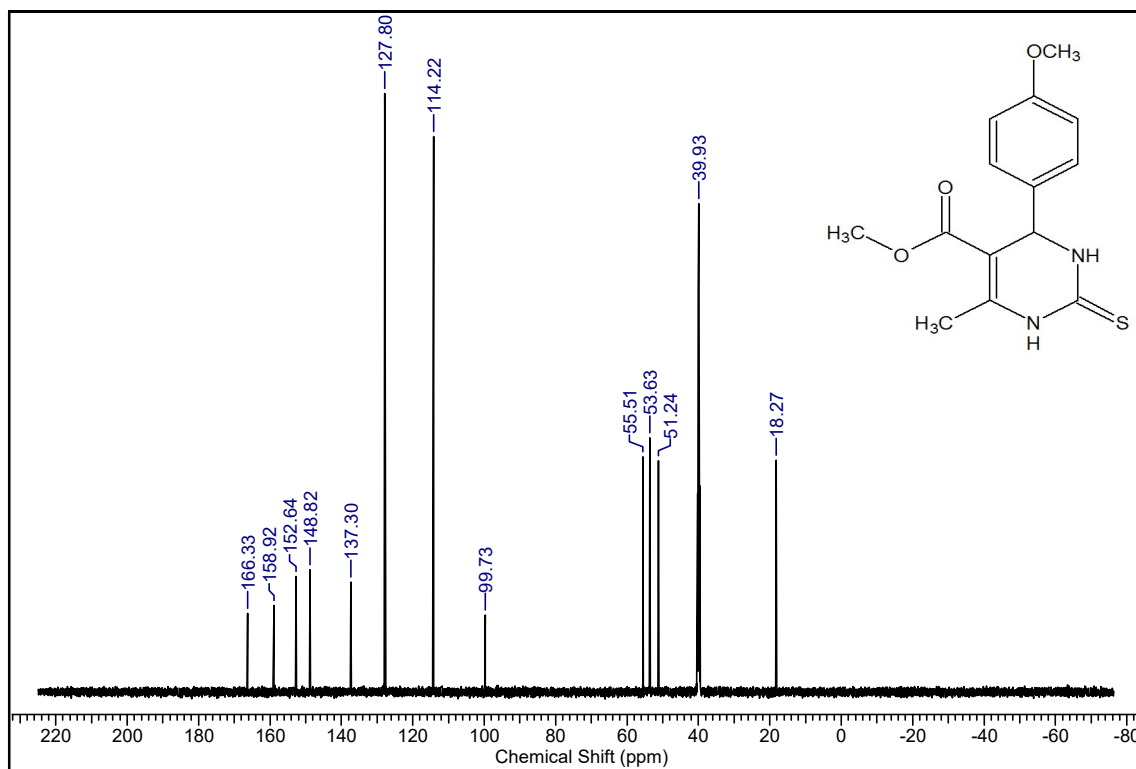


Figura 51. Espectro de RMN de ¹³C do produto A5.

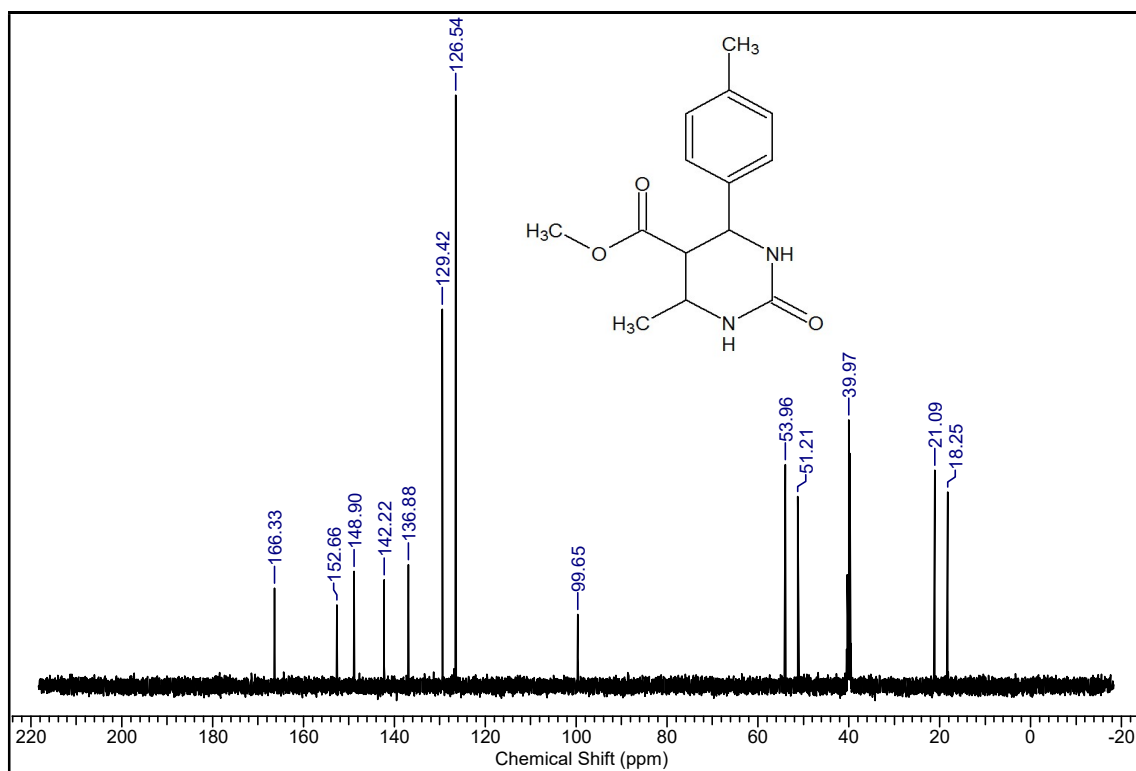


Figura 52. Espectro de RMN de ^{13}C do produto A6.

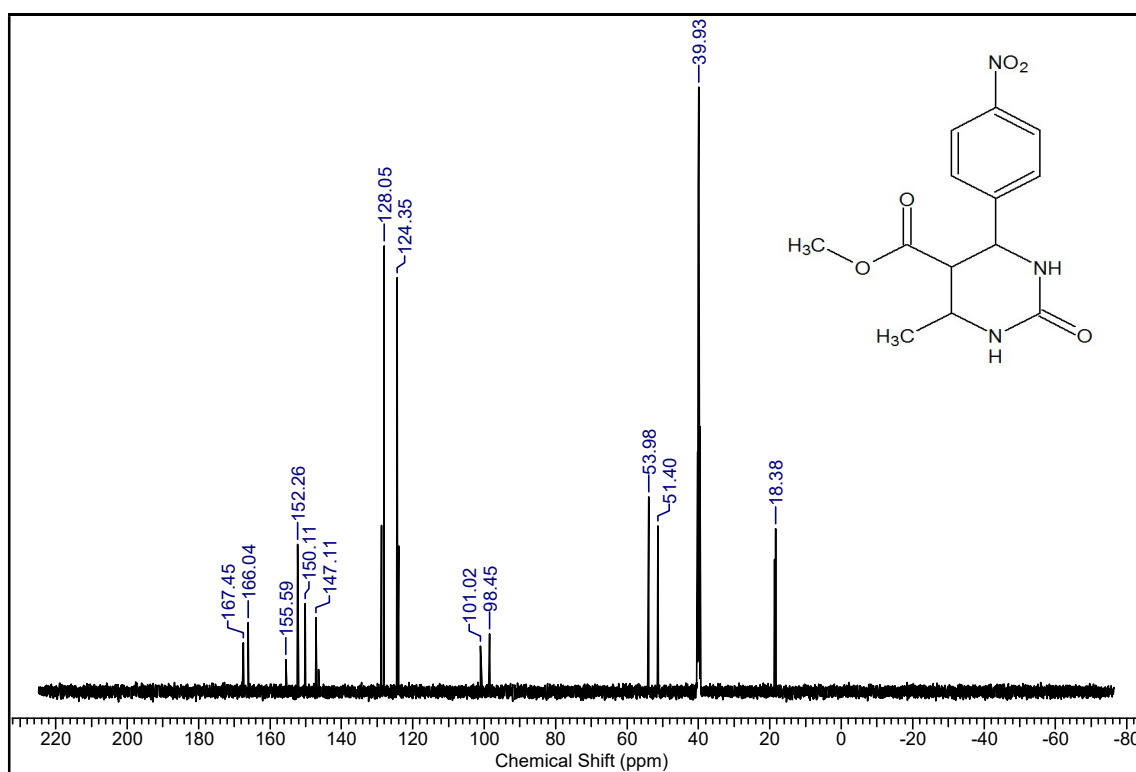


Figura 53. Espectro de RMN de ^{13}C do produto A7.

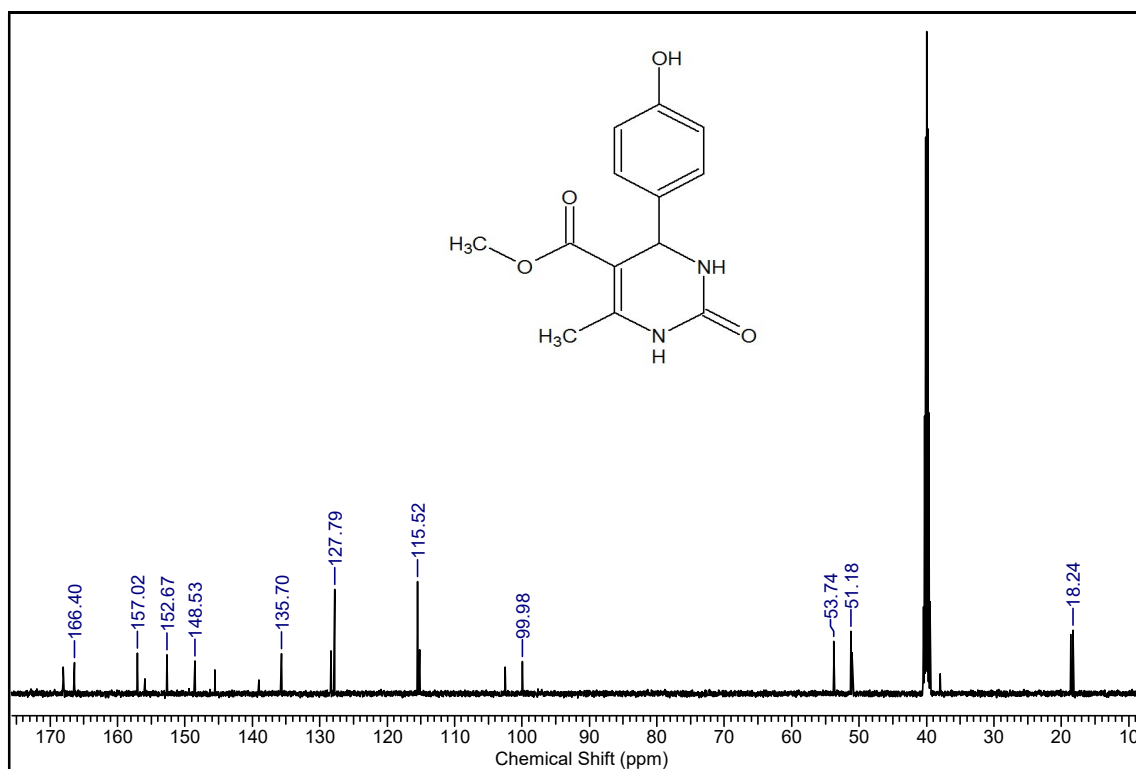


Figura 54. Espectro de RMN de ^{13}C do produto A8.

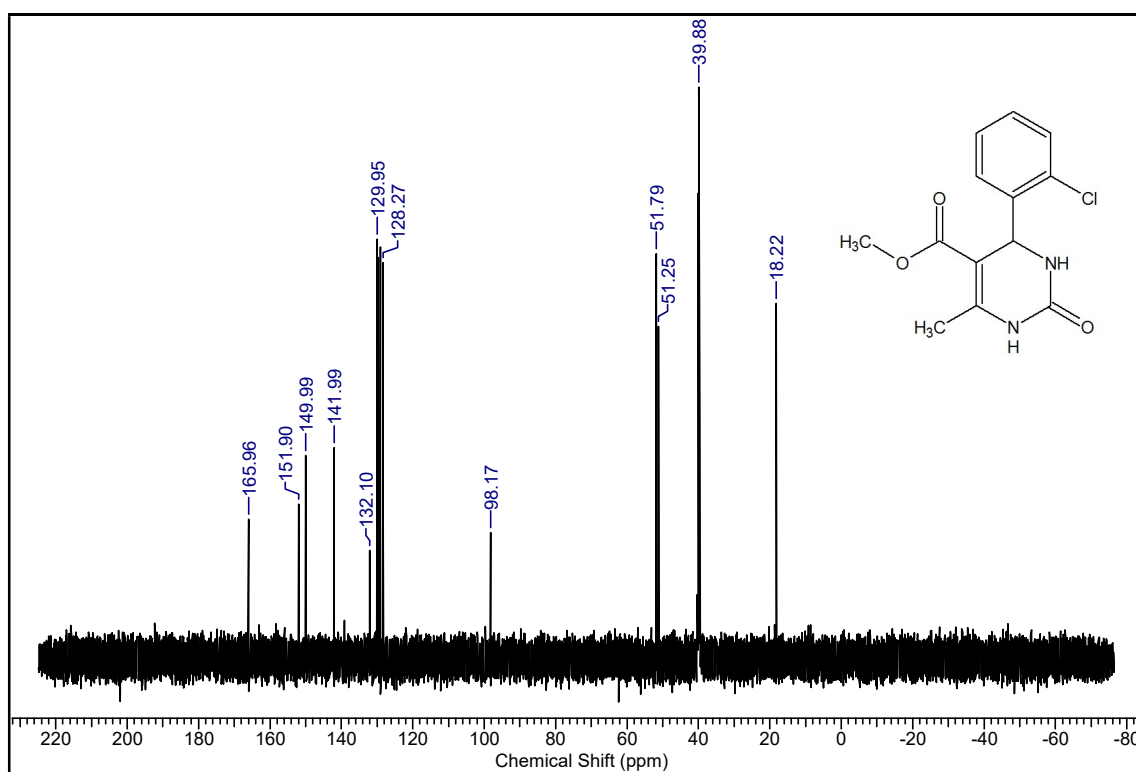
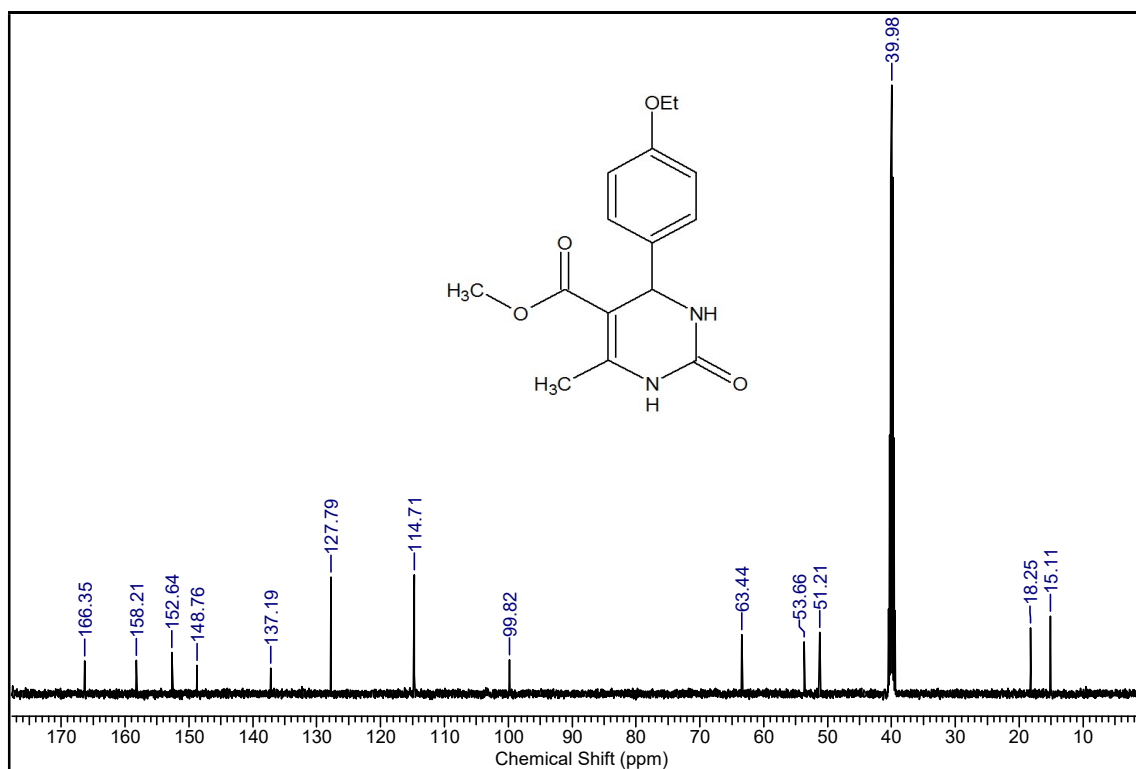


Figura 55. Espectro de RMN de ^{13}C do produto A9.



7.6 Apêndice F: Espectros de Infravermelho – IV.

Figura 56. Espectro de IV obtido no produto A2.

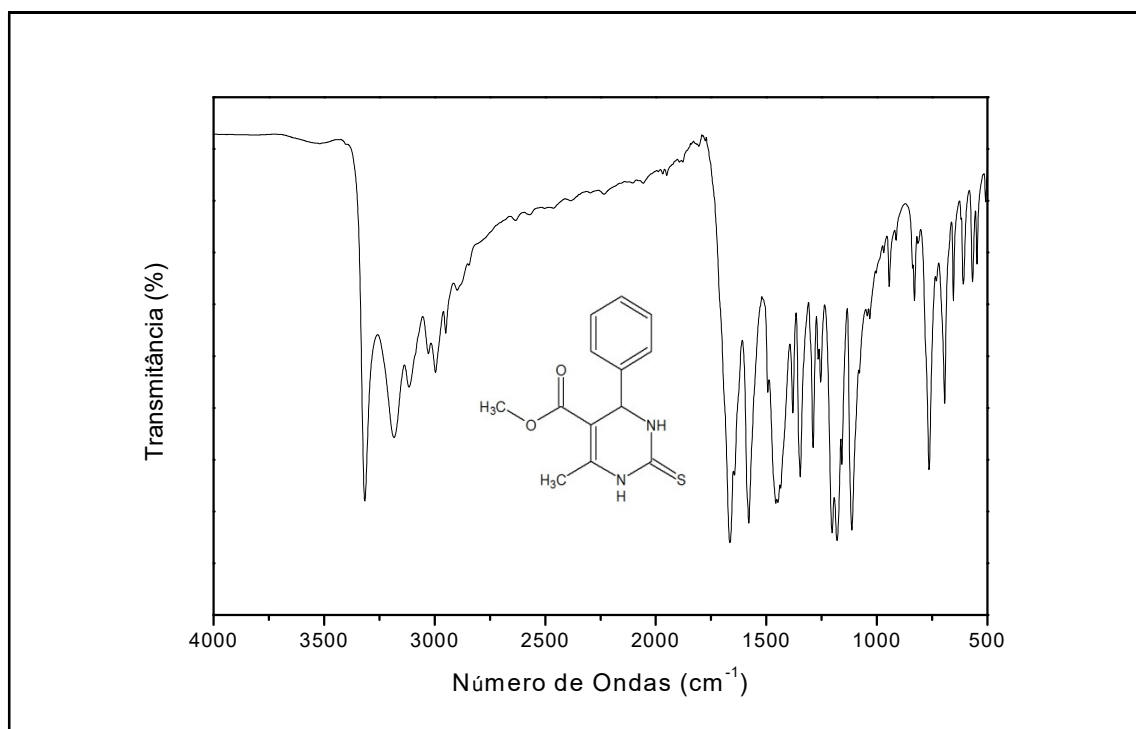


Figura 57. Espectro de IV obtido no produto A3.

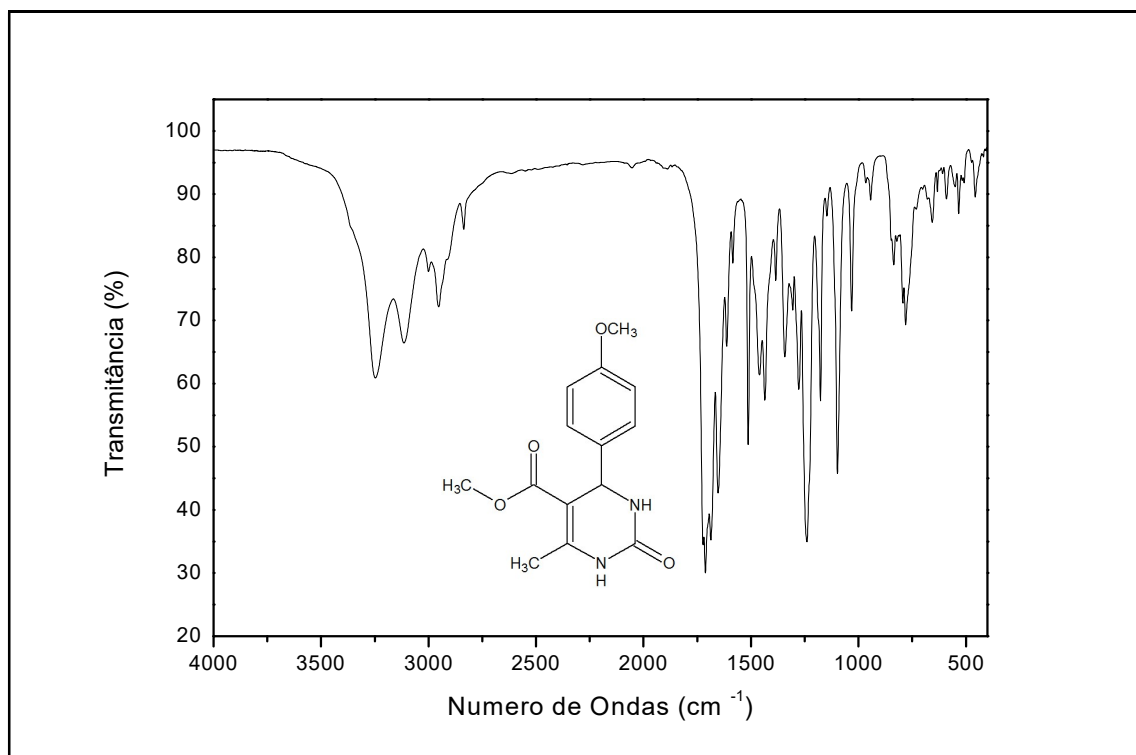


Figura 58. Espectro de IV obtido no produto A4.

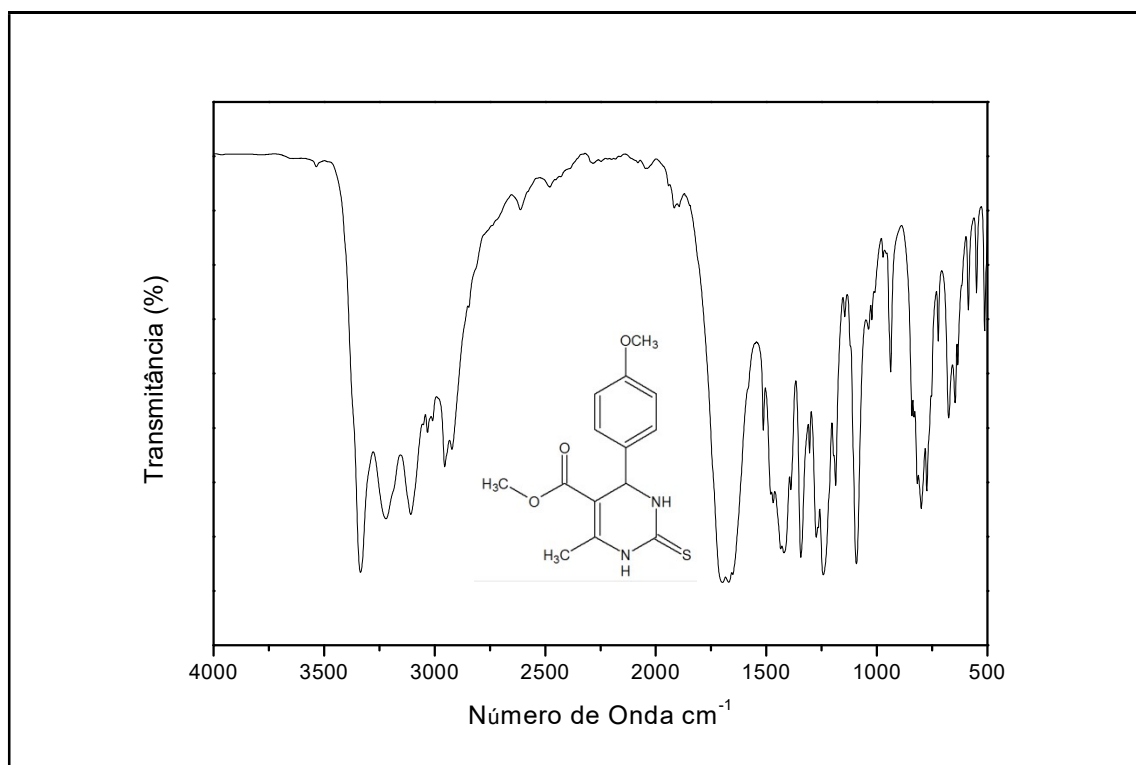


Figura 59. Espectro de IV obtido no produto A5.

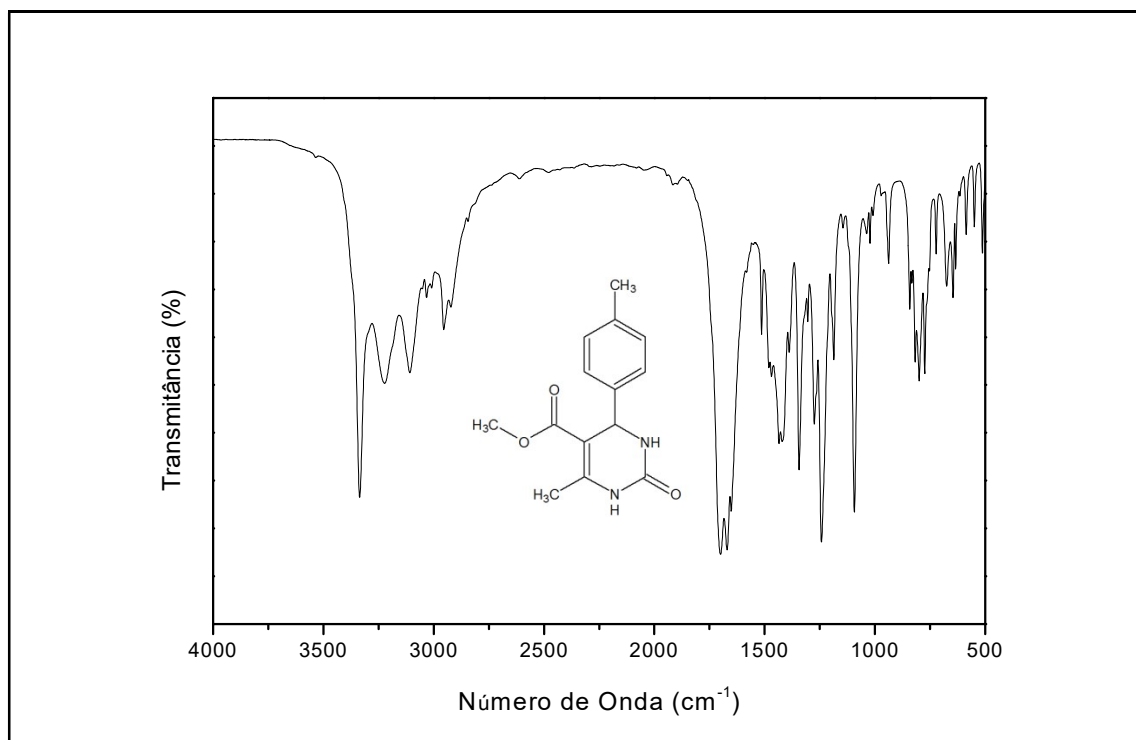


Figura 60. Espectro de IV obtido no produto A6.

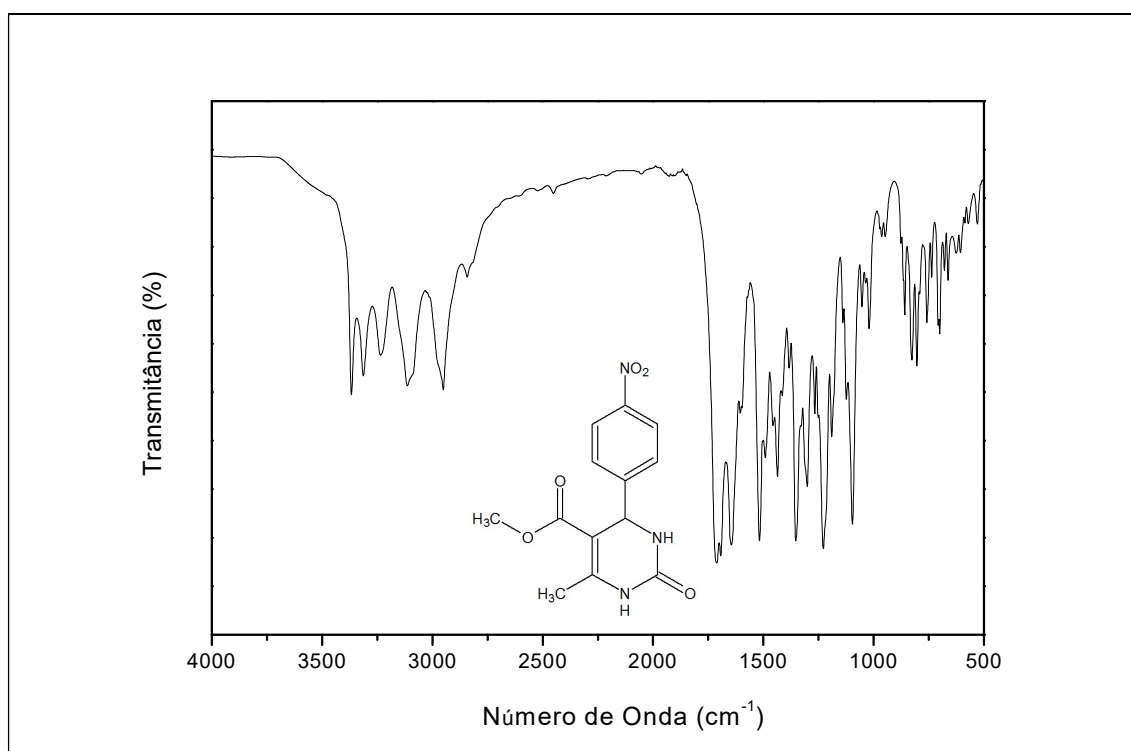


Figura 61. Espectro de IV obtido no produto A7.

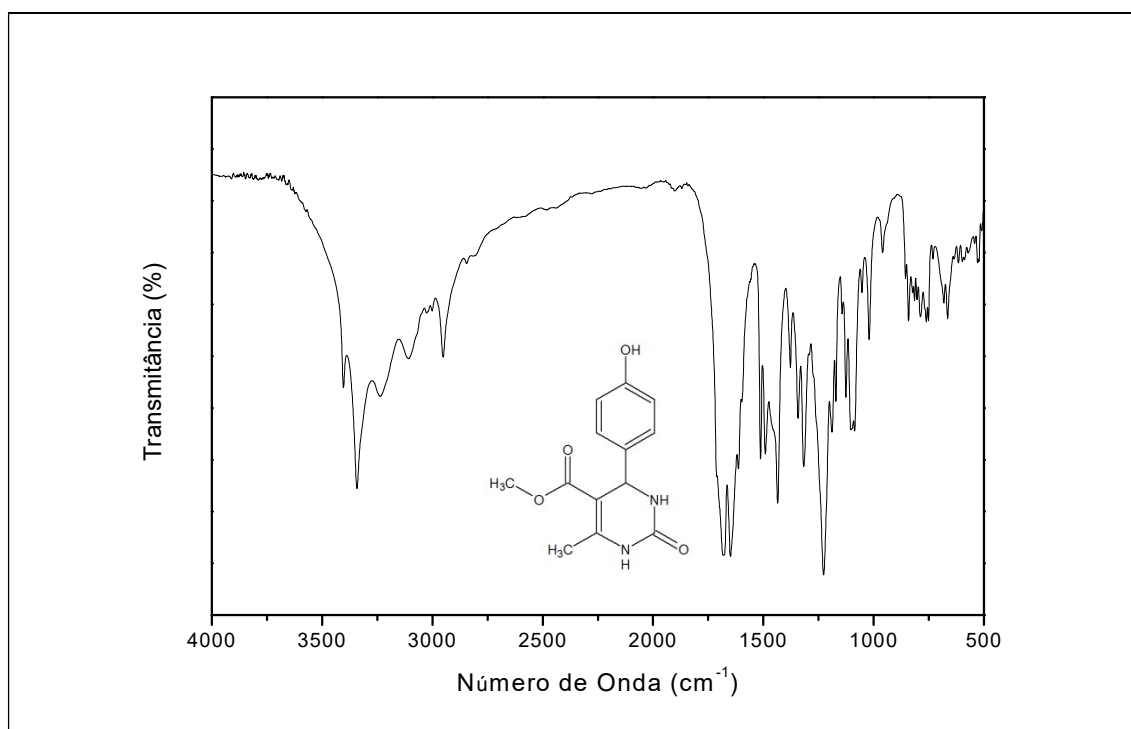


Figura 62. Espectro de IV obtido no produto A8.

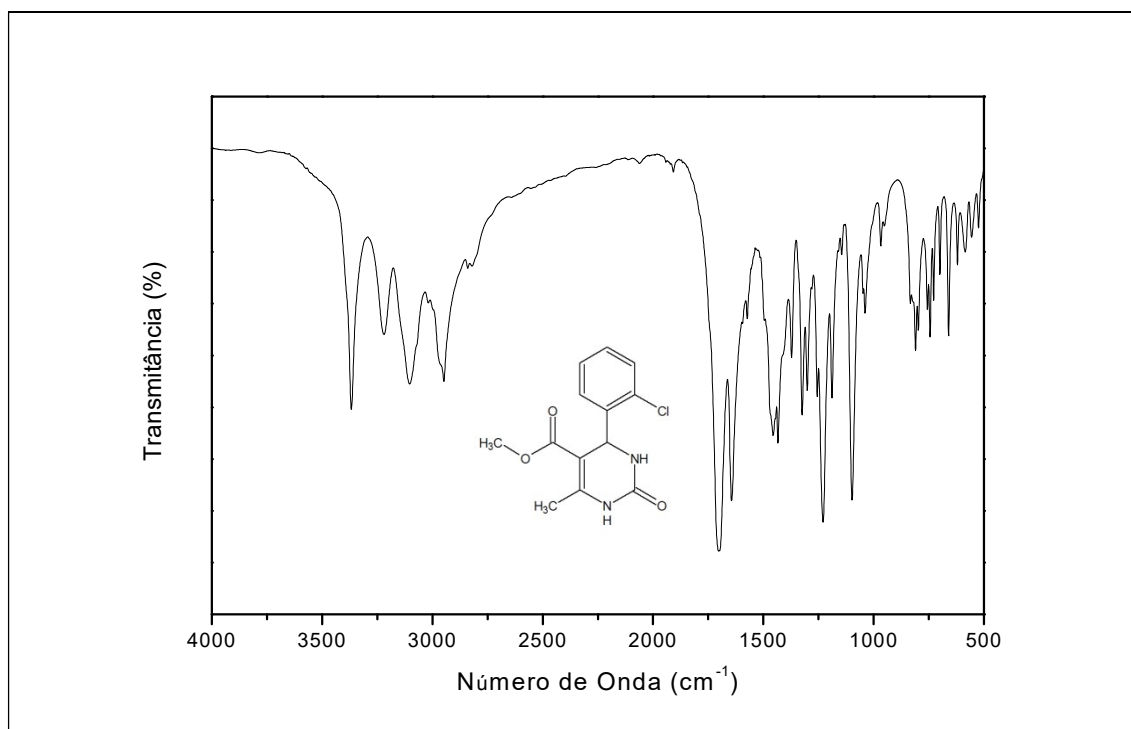
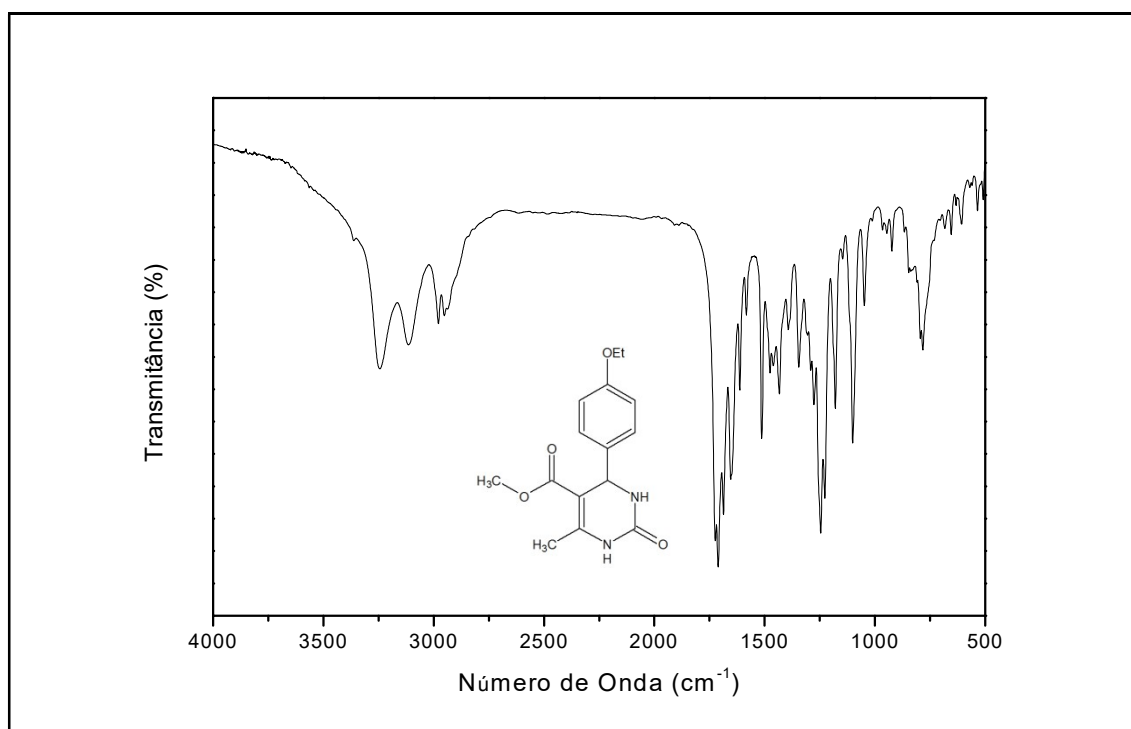


Figura 63. Espectro de IV obtido no produto A9.



7.7 Apêndice G: Gráficos de TPD-NH₃.

Figura 64. TPD – NH₃ do HY-340.

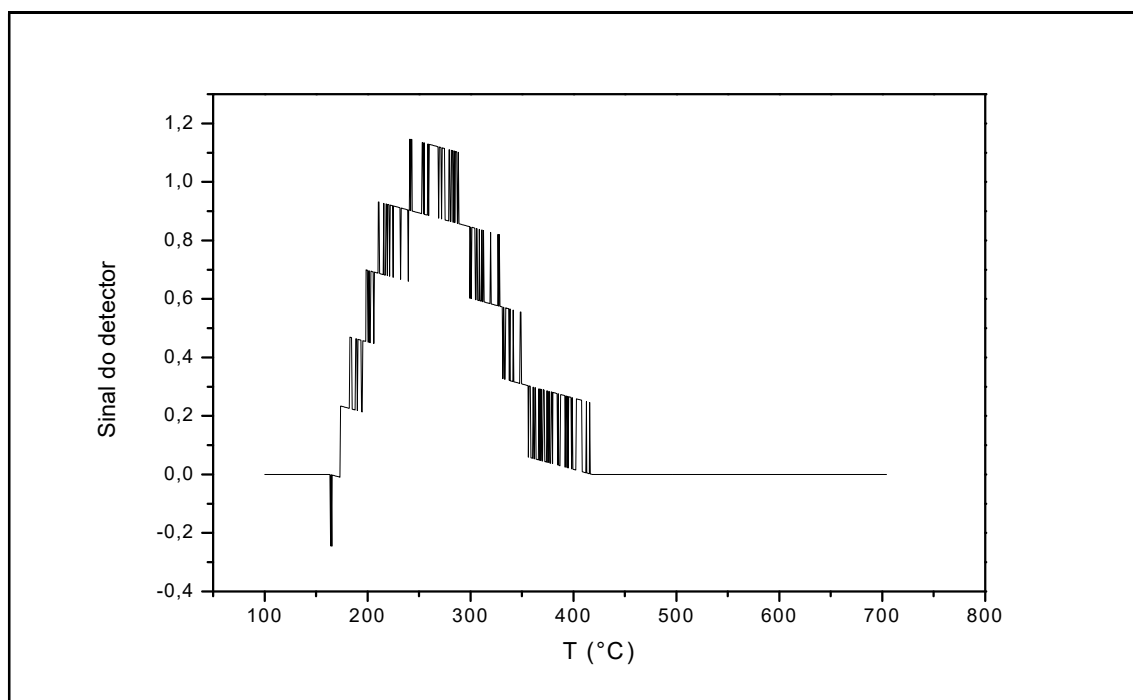


Figura 65. TPD – NH₃ do HY-340/T.

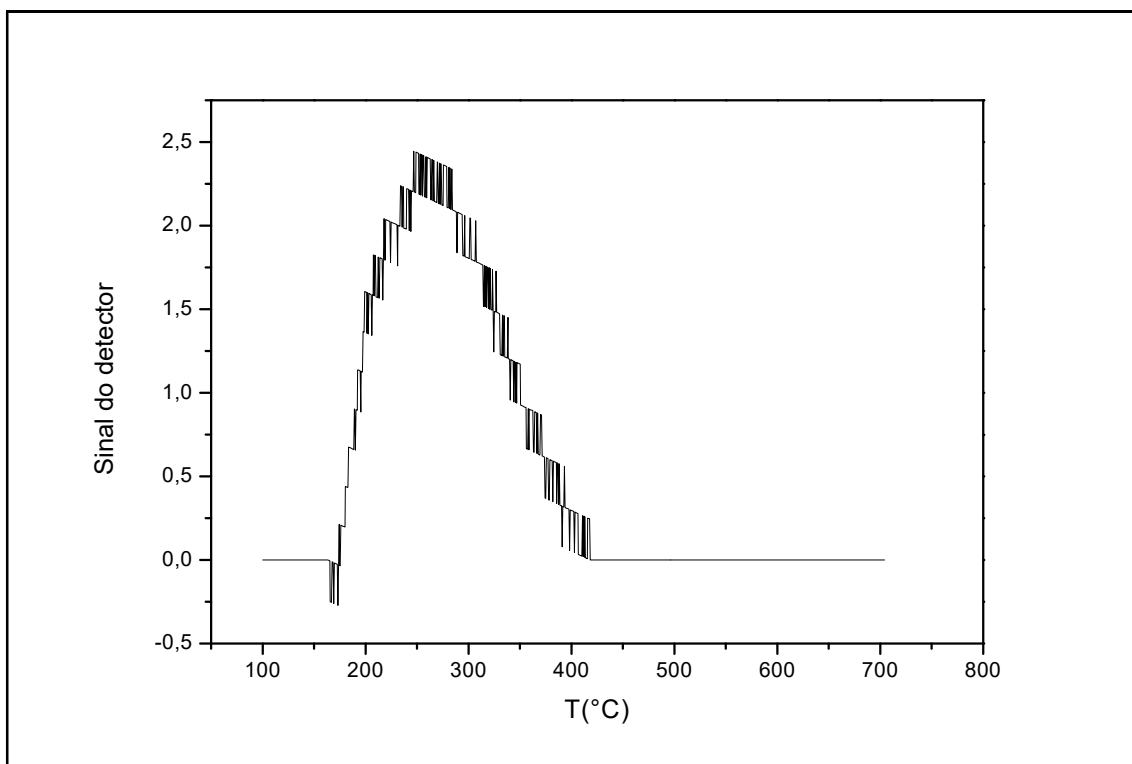


Figura 66. TPD – NH_3 do Nb_2O_5 .

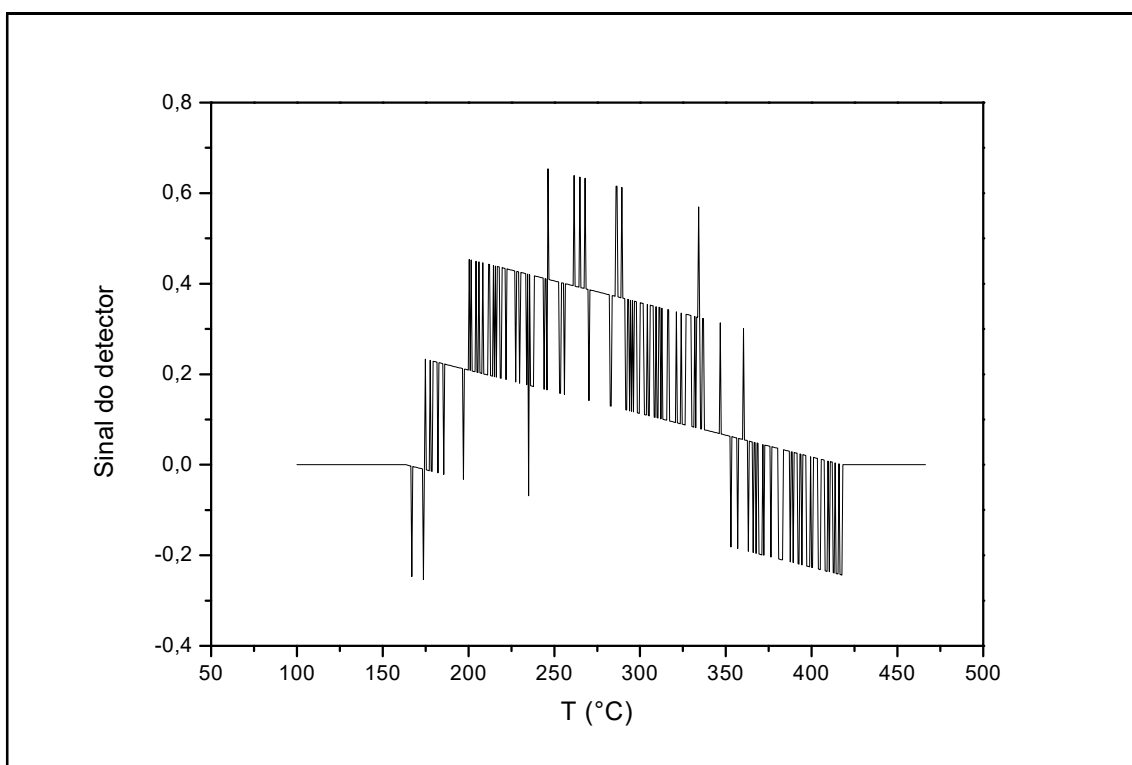
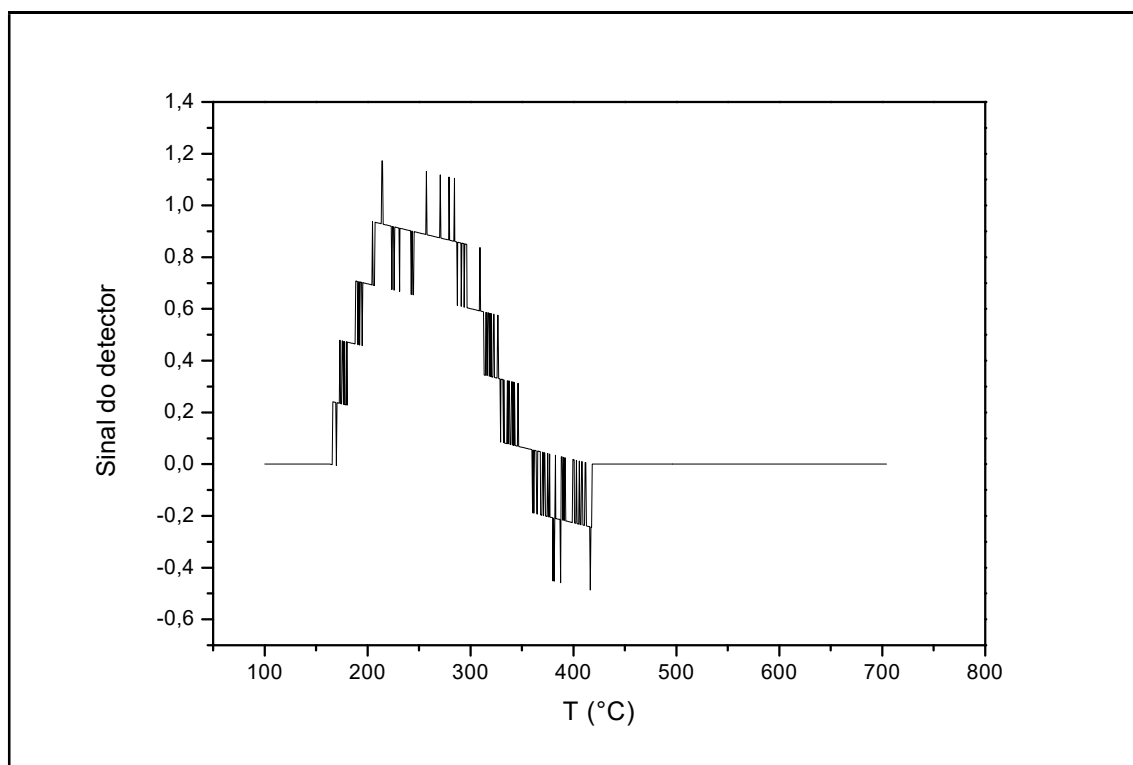


Figura 67. TPD – NH_3 do $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{T}$.



7.8 Apêndice H: EDS

Figura 68. Análise de EDS do catalisador HY-340/T.

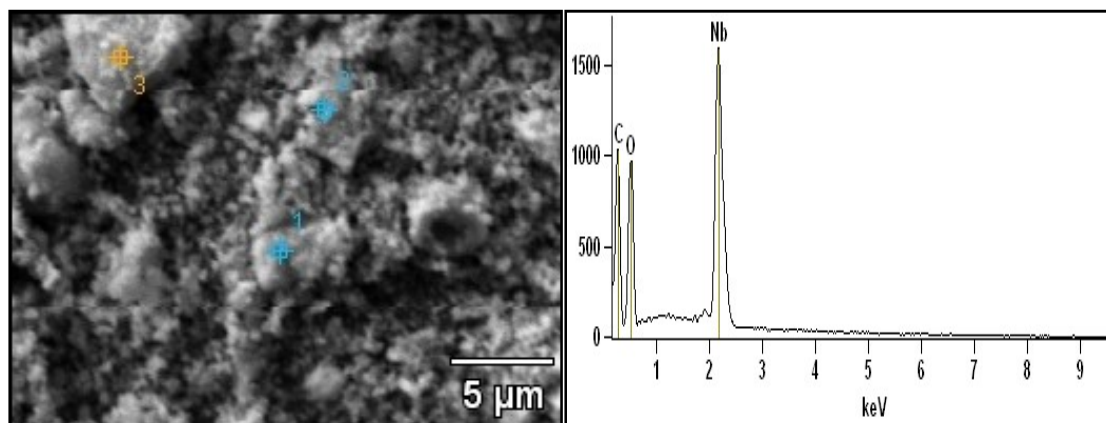


Figura 69. Análises de EDS do catalisador Nb₂O₅/T.

