



**FURG**

**Tese de Doutorado**

**Emprego de resíduos agroindustriais calcinados na  
produção de catalisadores contendo paládio aplicáveis  
na reação de Suzuki-Miyaura**

---

**Diego da Silva Rosa**

**PPGQTA**

**Santo Antônio da Patrulha, RS – Brasil**

**2018**

**Emprego de resíduos agroindustriais calcinados na  
produção de catalisadores contendo paládio aplicáveis na  
reação de Suzuki-Miyaura**

por

**DIEGO DA SILVA ROSA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Química Tecnológica e Ambiental da Universidade  
Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para  
obtenção do título de DOUTOR EM QUÍMICA.

PPGQTA

Santo Antônio da Patrulha, RS – Brasil

2018

**Universidade Federal do Rio Grande**  
**Escola de Química e Alimentos**  
**Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental**

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Tese de Doutorado

**Emprego de resíduos agroindustriais calcinados na produção de catalisadores contendo paládio aplicáveis na reação de Suzuki-Miyaura**

elaborada por  
**DIEGO DA SILVA ROSA**

Como requisito parcial para a obtenção do título de  
**Doutor em Química**

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Gilber Ricardo Rosa (Presidente/Orientador)

---

Profa. Dra. Vanusa Regina Lando (UFCSPA - RS)

---

Prof. Dr. Manoel Leonardo Martins (FURG - RS)

---

Prof. Dr. Toni Jefferson Lopes (FURG - RS)

Santo Antônio da Patrulha, 27 de fevereiro de 2018

*Este trabalho é dedicado à minha família, em especial aos meus dois irmãos Gilber e Clarissa, entusiastas da química. É a materialização de um trabalho em equipe e em família onde, sem dúvida, os louros colhidos vão para eles, incansáveis na busca dos melhores resultados para a pesquisa. Finalmente nos reunimos para fazer química em família.*

## AGRADECIMENTOS

---

---

Deus age em nossas vidas por meio de pessoas. Ao bom Deus agradeço por ter colocado em minha vida pessoas tão especiais que puderam me incentivar a realizar mais esta etapa.

De todas as pessoas, a que veio mais recentemente e se tornou a florzinha mais especial do meu jardim, minha filha Manoela, a quem dedico todo meu amor e carinho. A realização deste trabalho só foi possível pela esperança de progredir profissionalmente para poder dar o melhor a ela.

À minha amada esposa Priscila, por todas as palavras de apoio e pela compreensão nos momentos de desânimo que me afligiram, além de sempre me mostrar que, através de seu próprio exemplo, com esforço e dedicação conseguimos atingir nossos objetivos. Agradeço pelo amor, carinho e atenção e principalmente por ser uma mãe exemplar e dedicada pra nossa Manu.

Ao professor – e irmão – Gilber que foi o grande idealizador deste e de tantos outros trabalhos de alta relevância no campo da catálise, professor dedicado e que trabalha arduamente na construção da história da pesquisa na FURG-SAP, contornando todas as dificuldades estruturais de se fazer pesquisa em uma instituição recém-criada.

À minha família, meus pais Gildo e Bernardete, por seu infinito esforço para propiciarem educação de qualidade a seus filhos, mesmo apesar das dificuldades financeiras. Agradeço ainda pela educação no lar, pela honestidade com que conduziram nossas vidas e pelo amor que sempre tiveram conosco.

À minha irmã Clarissa, que participou ativamente das atividades realizadas nesse projeto, por todo o suporte e apoio, sugestões e pró atividade.

Realmente estamos bem servidos de profissionais da química nesta família!

Em especial agradeço à equipe do laboratório de Síntese Orgânica Catalítica (LSOCat) da FURG-SAP pelo apoio, em especial a Bruna Vargas por conseguir realizar muitas das atividades práticas contidas nesta pesquisa, com tamanha qualidade e dedicação.

Por fim a Gorett Fernandes, minha amiga, minha chefe, minha companheira de laboratório de quem “segui apoderando-me” do sonho de fazer pesquisa com as

suas “fibras”. Sua dedicação incansável é o espelho de comportamento que sempre levarei como lição no mundo da química.

## SUMÁRIO

---

---

AGRADECIMENTOS .....	V
ÍNDICE DE TABELAS .....	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS .....	XIV
RESUMO .....	XV
ABSTRACT .....	XVII
INTRODUÇÃO .....	1
OBJETIVOS .....	4
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
1.1. As reações de acoplamento catalítico .....	5
1.2. A reação clássica de Suzuki-Miyaura .....	9
1.2.1. O mecanismo da reação de Suzuki-Miyaura .....	10
1.2.2. Sistemas catalíticos para acoplamento de Suzuki-Miyaura com paládio ..	12
1.2.2.1. Pré-catalisadores homogêneos .....	14
1.2.2.1.1. Paládio com fosfinas .....	14
1.2.2.1.2. Paládio com carbenos .....	18
1.2.2.1.3. Paládio sem ligantes auxiliares .....	21
1.2.2.1.4. Ciclopaladatos .....	23
1.2.2.2. Pré-catalisadores heterogêneos .....	28
1.2.2.2.1. Pd(0) suportado em C ou em óxidos .....	28
1.2.2.2.2. Pd suportado ou impregnado em outros materiais .....	29
1.3. SUPORTES CATALÍTICOS PREPARADOS COM MATERIAIS ALTERNATIVOS .....	33
1.3.1. Casca de Arroz ( <i>Oryza sativa</i> L.) .....	34
1.3.2. Casca de Banana ( <i>Musa paradisiaca</i> L.) .....	35
2. PARTE EXPERIMENTAL .....	39
2.1. MATERIAIS UTILIZADOS .....	39
2.1.1. Reagentes .....	39
2.1.2. Solventes .....	39
2.1.3. Gases .....	40
2.1.4. Resíduos agrícolas .....	40

2.2.	INSTRUMENTAÇÃO.....	40
2.3.	INSTRUMENTAÇÃO E MÉTODOS .....	41
2.3.1.	Preparo e Tratamento dos Resíduos Agrícolas.....	41
2.3.2.	Caracterização do Suporte .....	42
2.3.2.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	42
2.3.2.2.	Análise Elementar (CHN) .....	42
2.3.2.3.	Análise Porosimétrica (Isotermas BET).....	42
2.3.2.4.	Espectroscopia de Transmissão no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	43
2.3.2.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersa de Raios X (MEV-EDS) .....	43
2.3.3.	Preparo dos Catalisadores .....	44
2.3.3.1.	Teor de Paládio .....	44
2.3.4.	Caracterização dos Produtos das Reações de Acoplamento de Suzuki.....	44
2.3.4.1.	Purificação dos Produtos de Acoplamento Catalítico .....	45
2.3.4.2.	Análises Cromatográficas.....	45
2.3.4.3.	Análises de Ressonância Magnética Nuclear .....	46
3.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	48
3.1.	PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS.....	48
3.1.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS AGRÍCOLAS.....	51
3.1.1.1.	Análise das Isotermas de Adsorção de N <sub>2</sub> dos Resíduos Agrícolas ..	52
3.1.1.2.	Análise Elementar dos Resíduos Agrícolas.....	53
3.1.1.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersa de Raios X (MEV-EDS) .....	54
3.1.1.4.	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho .....	55
3.1.2.	PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....	61
3.2.	ATIVIDADE CATALÍTICA .....	64
3.3.	RECICLO E FORMAÇÃO DA ESPÉCIE ATIVA DE Pd.....	69
3.3.1.	Reciclo do catalisador.....	69
3.3.2.	Investigação sobre a espécie ativa.....	73
3.3.2.1.	Hot-filtration test .....	73
3.3.2.2.	Hollow-fiber test.....	73
3.3.2.3.	Teste de envenenamento com mercúrio .....	77

CONCLUSÃO.....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	83
ANEXOS .....	88

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

Figura 1 - Acoplamento catalítico de Suzuki-Miyaura .....	2
Figura 2 - Acoplamentos catalíticos mais empregados. Adaptado de ref. [3].....	5
Figura 3 - Síntese de derivado da 4-aminoquinolina por Melnyk via acoplamento de Suzuki. Adaptada de ref. [8]. .....	6
Figura 4 - Estrutura do diariltiofeno. Adaptada de ref. [9].....	7
Figura 5 - Estrutura do Valsartan e Boscalid. Adaptada de ref. [10].....	7
Figura 6 - Estrutura do anti-MRS(anti-methiciline resistant staphylococcus). Adaptada de ref. [11]. .....	8
Figura 7 - Estrutura do Panomifeno utilizado como medicamento antiestrogênico. Adaptada de ref. [9]. .....	8
Figura 8 - Reação geral do acoplamento catalítico de Suzuki-Miyaura. Adaptada de ref. [14]. .....	9
Figura 9 - Ciclo catalítico da reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura. Adaptado de ref. [1,14,18] .....	12
Figura 10 - Acoplamento de Suzuki-Miyaura proposto por Beller e Zapf. Adaptado de ref. [23]. .....	14
Figura 11 - Acoplamento de Suzuki-Miyaura proposto por Beller e colaboradores. Adaptado de ref. [24]. .....	15
Figura 12 - Esquema reacional do sistema catalítico proposto por Langer e colaboradores. Adaptado de ref. [26]. .....	17
Figura 13 - Sistema catalítico proposto por Zora e colaboradores. Adaptado de ref. [27]. .....	17
Figura 14 - Acoplamento de Suzuki-Miyaura catalisado por paládio e carbenos N-heterocíclicos segundo Herrmann. Adaptado de ref. [28]. .....	18
Figura 15 - Esquema reacional do sistema catalítico com o complexo 27 segundo Kündig e colaboradores. Adaptado de ref. [29]. .....	19
Figura 16 - Esquema reacional segundo Hamed e colaboradores. <sup>30</sup> .....	19
Figura 17 - Complexos (NHC)-Pd recentemente utilizados em reação de Suzuki. ...	20
Figura 18 - Acoplamento de Suzuki-Miyaura catalisado por paládio sem ligantes auxiliares segundo Zim e colaboradores. <sup>45</sup> .....	22

Figura 19 - Acoplamento de Suzuki-Miyaura proposto por Liu e colaboradores. <sup>46</sup> ...	22
Figura 20 - Reação de síntese de arilciclohexanonas proposto por Stefani e grupo. Adaptado de ref. [47].	23
Figura 21 - Ciclopaladato testado por Beller na reação de acoplamento de Suzuki. <sup>48</sup>	24
Figura 22 - Acoplamento de Suzuki-Miyaura catalisada por ciclopaladato C1 tipo pinça segundo Rosa e colaboradores. <sup>50</sup>	25
Figura 23 - Acoplamento de Suzuki-Miyaura catalisada por ciclopaladato segundo Wu e colaboradores. Adaptado de ref. [51].	27
Figura 24 - Acoplamento de Suzuki-Miyaura utilizando catalisador [Pd(L1)Cl] [BF <sub>4</sub> ]. Adaptado de ref. [52].	27
Figura 25 - Acoplamento de Suzuki-Miyaura catalisada por PA-Pd <sub>4</sub> segundo Kantam e colaboradores. Adaptado de ref. [59].	29
Figura 26 - Esquema reacional do sistema catalítico proposto por Tamami e colaboradores para reação de acoplamento via Suzuki-Miyaura. <sup>60</sup>	30
Figura 27 - Reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura com catalisador CA/Pd(0). <sup>61</sup>	31
Figura 28 - Esquema reacional do sistema catalítico proposto por Fakhri e seu grupo de trabalho. <sup>63</sup>	32
Figura 29 - Reação de acoplamento via Suzuki-Miyaura utilizando Pd magnético suportado em SiO <sub>2</sub> . <sup>64</sup>	33
Figura 30 - Micrografias dos materiais in natura. A) Casca de arroz, ampliação 500x B) Casca de banana, ampliação 700x.	48
Figura 31 - Micrografias das cascas de arroz após moagem: A) Granulometria 0,5 mm, ampliação 500x B) Granulometria 1,0 mm, ampliação 500x.	49
Figura 32 - Micrografias dos resíduos agrícolas calcinados: A) Casca de banana in natura, ampliação 500x B) Casca de banana calcinada, ampliação 500x C) Casca de arroz in natura, ampliação 500x D) Casca de arroz calcinada, ampliação 687x.	51
Figura 33 - Espectro de EDS da fibra de banana calcinada, metalizada com Au.	54
Figura 34 - Estruturas das 3 principais componentes das fibras vegetais. Adaptada de ref. [84] e [86].	56
Figura 35 - Espectro de infravermelho dos 3 principais componentes das fibras vegetais. Adaptada de ref. [85].	57

Figura 36 - Espectro de infravermelho da casca de banana in natura. ....	59
Figura 37 - Espectro de infravermelho da casca de banana: A) antes e B) após calcinação. ....	61
Figura 38 - Micrografia do catalisador C1, ampliação 3000x. ....	62
Figura 39 - Análise de EDS do catalisador C1. ....	62
Figura 40 - Micrografia do catalisador C2, ampliação 3000x. ....	63
Figura 41 - Análise de EDS do catalisador C2. ....	63
Figura 42 - Acoplamento de Suzuki-Miyaura usado para avaliação do C1 e C2. ....	64
Figura 43 - Reações competitivas entre 4-bromoanisol e 4-iodoanisol com ácido fenilborônico catalisadas com C1. ....	69
Figura 44 - Avaliação do reciclo do C1. ....	70
Figura 45 - Avaliação do reciclo do catalisador de CA/Pd(0). ....	71
Figura 46 - Avaliação do reciclo do catalisador de Pd/PAM. ....	72
Figura 47 - a) Reator GDCR montado utilizado no Hollow Fiber Test; b) Hollow Fiber empregada com comprimento de 1 cm; c) Detalhe da fixação da Hollow Fiber na haste do reator GDCR. ....	74
Figura 48 - Diagrama do teste de hollow fiber. ....	75
Figura 49 - Cromatograma obtido do meio reacional no Hollow Fiber Test. ....	75
Figura 50 - Cromatograma e espectro de massas do extrato obtido da Hollow Fiber. ....	76
Figura 51 - Cromatograma da reação entre 4-iodoanilina e ácido fenilborônico, catalisada por C1, na presença de Hg(0). ....	77
Figura 52 - Cromatograma da reação entre 4-bromoanisol e ácido fenilborônico, catalisada por C1, isento de Hg(0), com tempo reacional de 15 min. ....	78
Figura 53 - Cromatograma da reação entre 4-bromoanisol e ácido fenilborônico, catalisada por C1, com adição de Hg(0) após 15 min e tempo reacional total de 24 h. ....	79
Figura 54 - Mecanismo consorciado proposto para C1. ....	80

## ÍNDICE DE TABELAS

---

---

Tabela I - Rendimentos obtidos no acoplamento de Suzuki-Miyaura de cloretos de arila e ácido fenilborônico utilizando sistema proposto por Beller e Zapf. <sup>23</sup> .....	15
Tabela II - Resultados obtidos no acoplamento de Suzuki-Miyaura de cloretos de arila utilizando butildiadamantilfosfina como ligante segundo trabalho de Beller. <sup>24</sup> .....	16
Tabela III - Resultados obtidos por Beller no acoplamento de Suzuki-Miyaura entre haletos de arila e ácido fenilborônico, utilizando ciclopaladato como catalisador. <sup>48</sup> ..	24
Tabela IV - Resultados obtidos no acoplamento de Suzuki-Miyaura entre cloroarenos com diversos grupos substituintes e ácidos arilborônicos utilizando C1. <sup>a, 50</sup> .....	26
Tabela V - Reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura de CA/Pd(0) com ácido fenilborônico e diferentes haletos de arila. <sup>61</sup> .....	31
Tabela VI - Aplicações de resíduos agrícolas como adsorventes citados na literatura científica .....	37
Tabela VII: Características texturais dos resíduos agrícolas.....	52
Tabela VIII - Análise elementar dos resíduos agrícolas .....	53
Tabela IX: Análise elementar das fibras expressas em termos de E/Si (E = C, Mg, K ou Ca), detectadas por MEV-EDS.....	55
Tabela X: Bandas de infravermelho dos materiais .....	58
Tabela XI - Otimização do sistema catalítico no acoplamento de Suzuki-Miyaura entre o ácido fenilborônico e 4-bromoanisol utilizando-se o precursor catalítico C1 <sup>a</sup>	65
Tabela XII - Reação do ácido fenilborônico com diferentes haletos de arila catalisada com C1. <sup>a</sup> .....	67

## LISTA DE ABREVIATURAS

---

---

PAAM: poliacrilamida modificada

CA: acetato de celulose

SPhos: 2-dicicloexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenil

ICP-OES: Espectrômetro ótico de emissão com plasma indutivamente acoplado

MEV: microscopia eletrônica de varredura

CG: cromatografia a gás

CG-EM: cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massas

BET: isoterma de adsorção utilizando o método de Brunauer-Emmet-Teller

BJH: isoterma de adsorção utilizando o método de Barrett-Joyner-Halenda

FT-IR: espectroscopia de transmissão no infravermelho com transformada de Fourier

MEV-EDS: microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersa de raios-X

RMN: ressonância magnética nuclear

AAS: espectroscopia de absorção atômica

GDCR: reator do tipo *dip catalyst*

## RESUMO

---

---

**Título: Emprego de resíduos agroindustriais calcinados na produção de catalisadores contendo paládio aplicáveis na reação de Suzuki-Miyaura**

Autor: Diego da Silva Rosa

Orientador: Prof. Dr. Gilber Ricardo Rosa

O presente estudo concentrou-se na avaliação do desempenho de resíduos da produção agrícola brasileira como suportes catalíticos para a reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura. Foram investigadas casca de arroz e casca de banana calcinadas. Estes materiais foram testados para as reações de acoplamento entre ácido fenilborônico e haletos de arila, especialmente iodetos e brometos, em sistemas catalíticos livres de ligantes auxiliares, livres de aditivos e utilizando solvente e base de Lewis de baixo custo e impacto ambiental.

Para tanto, os materiais foram tratados termicamente e impregnados com sais de paládio para o preparo de catalisadores sólidos e o teste de desempenho se deu sob atmosfera inerte de argônio, sob agitação e em condições consideradas brandas de execução, a saber, concentração de paládio, temperatura e tempo reacionais não superiores a 0,5 mol%, 100°C e 24 h, respectivamente.

Os resíduos agrícolas foram caracterizados em termos de área específica, composição elementar, grupos funcionais via espectroscopia de absorção no infravermelho e a presença de metais via microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersa de raios X. Após a impregnação com o metal, as mesmas análises de caracterização foram realizadas, junto com a análise de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado para a quantificação do metal.

A casca de arroz calcinada mostrou desempenho superior em comparação com a casca de banana quanto aos rendimentos de produto obtidos para a reação preliminar de acoplamento testada. Por esta razão, realizou-se análises mais detalhadas quanto à sua performance de promover o acoplamento de diferentes haletos de arila (iodetos e brometos com diferentes grupos substituintes no anel aromático), análise de comportamento frente a reações competitivas quando diferentes haletos estão presentes no meio reacional e, por fim, testes que buscaram

identificar a espécie cataliticamente ativa. Estes testes foram: teste de filtração a quente (*hot filtration test*), teste desenvolvido pelo grupo e chamado de *hollow fiber* e teste de envenenamento de mercúrio.

Tanto as condições de preparo do catalisador quanto as condições reacionais mostraram-se alinhadas às necessidades de otimização dos sistemas catalíticos conhecidos, contribuindo para o desenvolvimento de um sistema *eco-friendly*. Além disso, os rendimentos de produtos atingidos estiveram na mesma ordem de grandeza para iodetos e brometos de arila, atingindo valores superiores a 90% de rendimento de produto isolado para todos os iodetos testados e valores superiores a 80% de rendimento para alguns brometos de arila.

## ABSTRACT

---

---

**Title: Calcinated agricultural biowaste applied on the production of palladium-based catalysts for Suzuki-Miyaura reaction**

Author: Diego da Silva Rosa

Advisor: Prof. Dr. Gilber Ricardo Rosa

This study focused on the assessment of some Brazilian agricultural bio-waste performance as catalytic supports for the Suzuki-Miyaura C-C cross-coupling reaction. This investigation covers the use of rice husks and banana peels when used as raw materials for supported catalysts. These materials were tested for the cross-coupling of phenylboronic acids and aryl halides - especially iodides and bromides – in systems free of auxiliary ligands, free of additives and applying low cost and low environmental impact solvent and base.

In this sense, the materials were thermally treated and then impregnated with palladium salts for the preparation of solid catalysts. The evaluation of performance for coupling reactions was done under argon inert atmosphere, shaking and mild conditions, which were palladium loading, temperature reaction time up to 0,5 mol%, 100°C and 24 h, respectively.

The agricultural residues were characterized in terms of specific superficial area, elemental composition, functional groups via infrared absorption spectroscopy and presence of metals through scanning electronic microscopy coupled to x-ray dispersive energy. After impregnation, same analyses were carried out plus inductively-coupled plasma with mass spectrometry for metal quantification on the prepared catalysts.

Rice husks have exhibited superior performance in comparison to banana peels in terms of product yields for the trial reaction tested. Therefore, more detailed analyses were carried out on its ability to perform the cross-coupling of different aryl halides with boronic acids (iodides and bromides with other substituents in the ring), competitive reactions with different halides in reaction medium and tests to identify catalytically active species. These tests are hot filtration test, hollow fiber test and Mercury poisoning test.

Both catalyst preparation and reactional conditions have proved to be aligned to the needs of optimizing the currently known catalytic systems, contributing to establish an eco-friendly system. Besides, product yields achieved were in the same level of magnitude for aryl iodides and bromides, reaching out yields greater than 90% for all types of iodides tested and yields greater than 80% for some bromides.

## INTRODUÇÃO

---

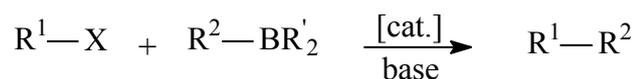
A crescente demanda por diferentes tipos de fármacos, defensivos agrícolas e polímeros com propriedades especiais, por exemplo, faz com que seja necessário o desenvolvimento de processos químicos de síntese cada vez mais otimizados, não apenas em termos de volumes de produção, mas também sistemas que necessitem de poucas etapas de execução e, principalmente, capazes de gerar a menor quantidade de resíduos ou subprodutos.

A partir da década de 1970, com o grande avanço da química organometálica, as reações de acoplamento C-C ganharam um grande impulso devido ao surgimento de novos sistemas catalíticos capazes de formarem o acoplamento cruzado a partir de espécies de carbono insaturadas como vinil, aril e alquinil. Em outras palavras, a formação de ligação C-C e C-X contendo carbonos  $sp$  e  $sp^2$ , que antes envolvia condições drásticas principalmente em termos de altas temperaturas e quantidades de reagentes, necessidade de várias etapas e baixas seletividades, passou a poder ser realizada em condições mais brandas.

Desde então, um número importante de metodologias de acoplamento cruzado foi desenvolvido<sup>1</sup>, e este tipo de reação catalisada por compostos a base de metais de transição, principalmente o paládio<sup>2</sup>, se transformou em uma das mais importantes ferramentas sintéticas em química, sendo extensivamente empregada em diferentes áreas, particularmente a síntese orgânica e assim passando a atender à crescente demanda da indústria da química fina.

Em todos sistemas reacionais descritos na literatura, encontra-se a presença de um complexo de metal de transição, em geral paládio; uma etapa de adição oxidativa de um haleto orgânico ou triflato no complexo metálico; um nucleófilo, como os ácidos arilborônicos; e uma base com a função de neutralizar o ácido de Lewis formado durante o ciclo catalítico. Sabe-se pouco sobre a etapa de transmetalção devido à sua variação frente à grande gama de reagentes e condições reacionais de cada processo.

Dentre as reações de acoplamento cruzado, a reação de Suzuki (Figura 1) merece atenção especial devido à sua alta taxa de conversão de reagentes em produtos e versatilidade.



onde R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup>: grupos orgânicos alquil ou aril, X: haleto e R<sub>2</sub>': grupamento orgânico ligado ao boro, geralmente alquil

### Figura 1 - Acoplamento catalítico de Suzuki-Miyaura

O acoplamento de Suzuki tem se mostrado muito eficiente em sistemas catalíticos homogêneos, principalmente quando ligantes auxiliares são empregados, particularmente as fosfinas. Dentre os inconvenientes do uso de tal classe de ligantes estão o seu alto custo e sua toxicidade, fazendo com que sejam aplicados esforços no sentido de desenvolver sistemas que não tragam essa característica indesejável. Outros sistemas propostos obtiveram resultados tão eficientes quanto os que continham fosfinas, como por exemplo o sistema com sais de paládio (II) em presença de aditivos como sais quaternários de amônio, e também os sistemas de ciclopaladatos. Um dos inconvenientes que ainda persiste nestes sistemas é o fato de a catálise ser conduzida em meio homogêneo, dificultando a separação dos produtos obtidos do reagente e também a contaminação causada pelo metal solubilizado.

Apesar de sistemas heterogêneos para o acoplamento de Suzuki já terem sido publicados na literatura científica, a maioria destes sistemas ainda apresenta características de execução que dificultam sua aplicação em produção em larga escala e, mesmo quando contornados esses problemas, ainda existem oportunidades de melhoria. Dentre estes inconvenientes, estão o uso de suportes de alto valor seja por serem preparados a base de materiais dispendiosos seja por necessitarem passar por etapa de funcionalização – novamente etapa que encarece sua preparação – para que apresentem eficácias para processos em larga escala.

Portanto, procurando atender aos anseios de desenvolver sistemas catalíticos de menor impacto ambiental, o presente trabalho se dispôs a testar materiais de baixo custo como base para o preparo de catalisadores para as reações de Suzuki. Como critério de sucesso, os catalisadores desenvolvidos precisavam utilizar quantidades pequenas de metal, não utilizar ligantes auxiliares nem aditivos para promover os acoplamentos e os processos de preparação do suporte e do

catalisador deveriam ser de fácil execução e igualmente de baixo custo para que se possa implementá-los em escala.

O presente trabalho encontra-se organizado da seguinte forma: o capítulo 1 de Revisão Bibliográfica tratará da temática acerca dos acoplamentos catalíticos de Suzuki-Miyaura e sobre os principais sistemas catalíticos desenvolvidos. Após a apresentação dos Objetivos, a Parte Experimental detalhará no capítulo 2 os materiais e métodos utilizados na caracterização e avaliação do desempenho dos resíduos agrícolas para promover a reação de Suzuki. No capítulo 3, serão apresentados os resultados obtidos nos experimentos, bem como sua discussão, divididos em um “Caracterização dos Precursores Catalíticos”, onde procurou-se fazer uma análise detalhada das características dos suportes e dos catalisadores preparados, os resultados da “Atividade Catalítica” dos mesmos para as reações de acoplamento e a discussão acerca da reciclabilidade do catalisador proposto e os estudos feitos para identificar a espécie ativa. Por fim, encontra-se o capítulo da Conclusão. Anexos foram incorporados visando dar detalhamentos das análises realizadas e os resultados obtidos.

## OBJETIVOS

---

### Objetivo Geral:

Utilização dos catalisadores preparados com resíduos agroindustriais em reações de acoplamento C-C de Suzuki-Miyaura.

### Objetivos Específicos:

- Identificar resíduos agroindustriais que possam ser usados como suporte catalítico para a reação de Suzuki, especialmente em sistemas catalíticos que não exijam a presença de ligantes auxiliares ou aditivos.
- Correlacionar características dos materiais com a capacidade de suportar o metal e promover as reações de acoplamento.
- Identificar a espécie cataliticamente ativa nos sistemas.
- Estudar as melhores condições reacionais para a reação de Suzuki com o sistema catalítico proposto.

# 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1. As reações de acoplamento catalítico

O acoplamento catalítico carbono-carbono tem ganho extrema importância para a preparação de moléculas orgânicas complexas, especialmente fármacos. Dentre as reações de acoplamento mais comumente empregadas, tais como as de Heck, Stille, Sonogashira e Suzuki, talvez as de Heck e de Suzuki sejam as duas mais importantes pela maior versatilidade e abrangência. Os acoplamentos de Heck e Suzuki são reações fascinantes do ponto de vista catalítico. Diferentes formas de paládio podem ser usadas como pré-catalisadores tanto para reações mais simples quanto para a ativação de substratos volumosos ou desativados.

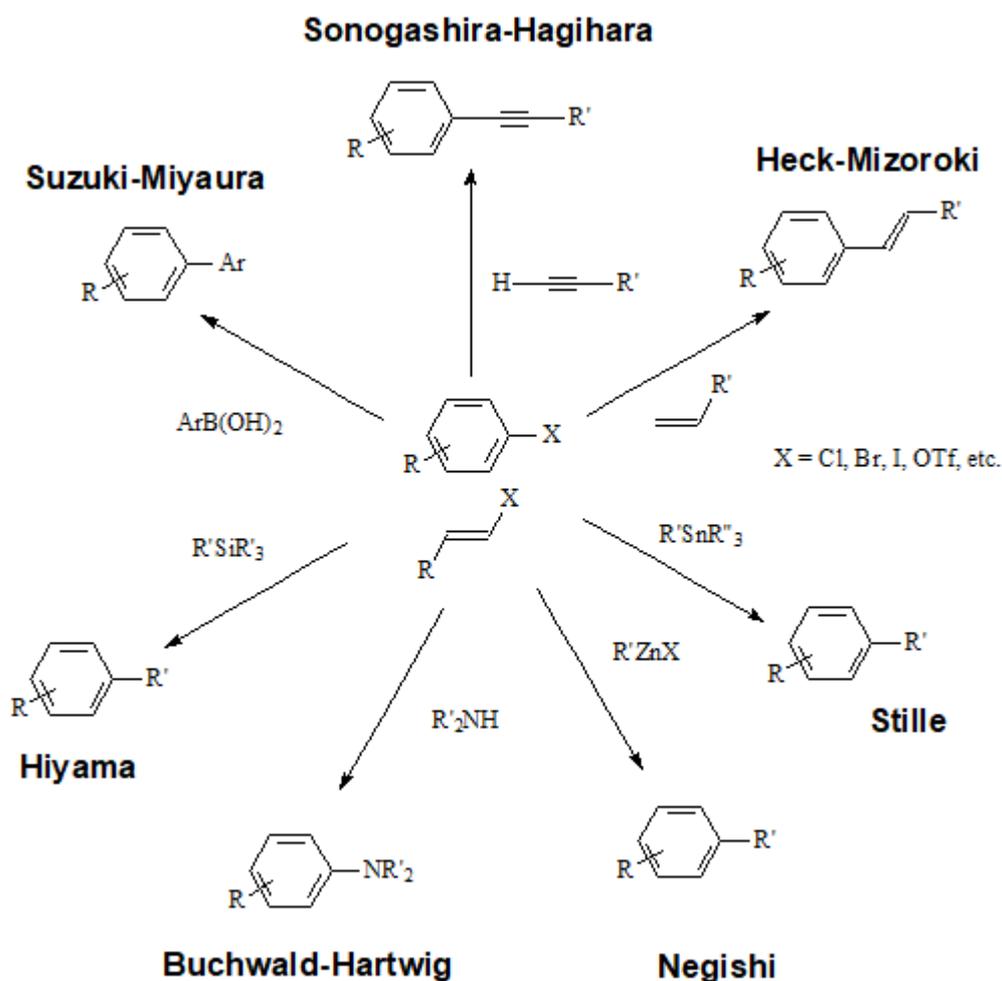
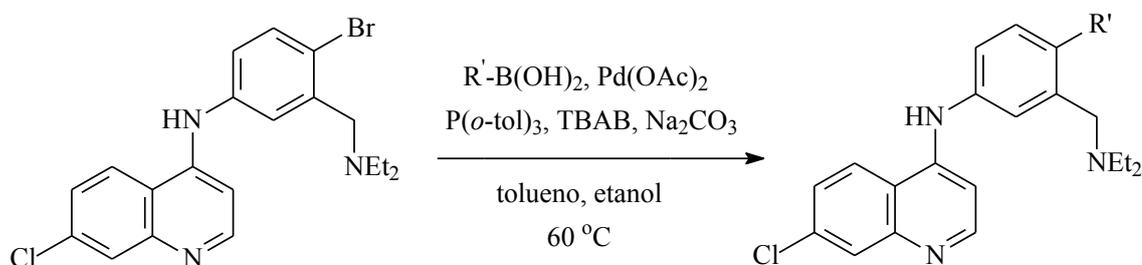


Figura 2 - Acoplamentos catalíticos mais empregados. Adaptado de ref. [3].

O impacto das reações de acoplamento cruzado, principalmente as de Suzuki-Miyaura, na pesquisa acadêmica e no meio industrial tem sido imenso. Nas últimas décadas, o acoplamento de Suzuki, como ficou conhecido, se tornou um dos mais eficientes métodos para a construção de biarilas ou intermediários sintéticos contendo aromáticos substituídos. Os compostos que contêm estas estruturas se constituem em importantes pontos de partida para a síntese de polímeros, ligantes, produtos naturais como alcalóides, assim como para inúmeras moléculas bioativas.<sup>3,4,5</sup> Dessa forma, a reação ganhou grande projeção mundialmente por mostrar-se um processo eficiente e de grande versatilidade na formação de ligações C-C.

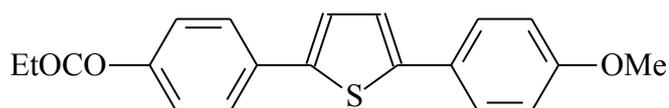
As principais vantagens da reação de Suzuki são as condições brandas sob as quais é conduzida, a variedade de grupos funcionais presentes nos reagentes empregados, a grande disponibilidade comercial dos ácidos borônicos e sua estabilidade ao calor, presença de oxigênio e de água e, por fim, a facilidade de manuseio e separação dos subprodutos contendo boro do meio reacional.<sup>6</sup> Estas características, muito desejadas em catálise, fazem do acoplamento de Suzuki uma ferramenta importante para a química médica, bem como para a síntese em larga escala de fármacos e produtos de química fina. A reação não faz uso apenas de ácidos/ésteres borônicos arílicos e heteroarílicos, mas também pode ser realizada com derivados vinílicos e alquílicos, tornando-se ainda mais versátil.<sup>7</sup>

Dentre as mais notáveis aplicações da reação de Suzuki, pode-se destacar a obtenção de moléculas bioativas utilizadas na indústria de fármacos, como os derivados da 4-aminoquinolina - drogas com potencial aplicação no combate à malária - sintetizados por Melnyk e colaboradores (Figura 2).<sup>8</sup>



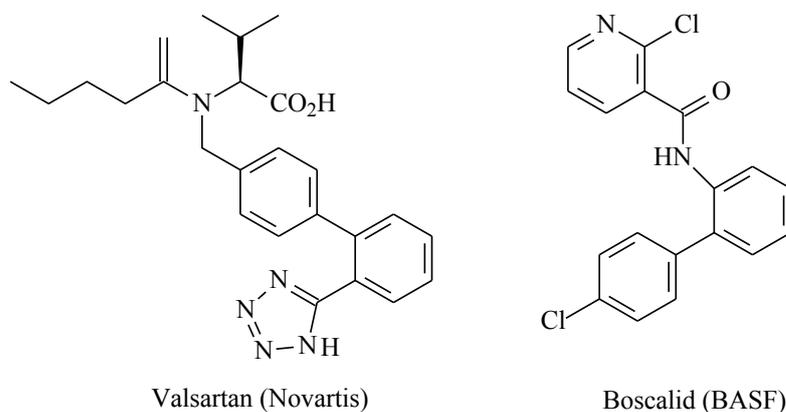
**Figura 3 - Síntese de derivado da 4-aminoquinolina por Melnyk via acoplamento de Suzuki. Adaptada de ref. [8].**

Outras moléculas de interesse na área médica também foram sintetizadas com o uso da reação de Suzuki, como o diariltiofeno, uma molécula com propriedades luminescentes com potencial aplicação como contraste, obtida por Massui e colaboradores em 2004 (Figura 3).<sup>9</sup>



**Figura 4 - Estrutura do diariltiofeno. Adaptada de ref. [9].**

No campo industrial, existem aplicações da reação de Suzuki-Miyaura, com destaque para a produção do anti-hipertensivo Valsartan, produzido pela empresa Novartis e a fabricação do fungicida agroquímico Boscalid (Figura 4), produzido pela empresa Basf.<sup>10</sup>

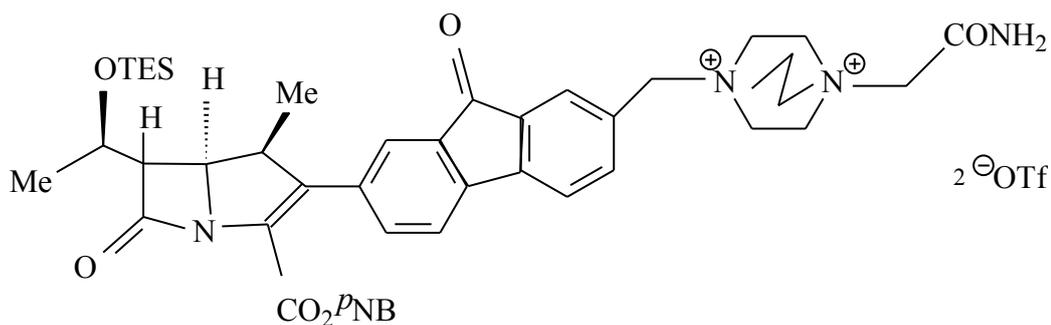


Valsartan (Novartis)

Boscalid (BASF)

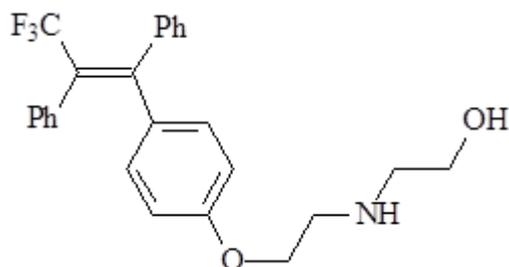
**Figura 5 - Estrutura do Valsartan e Boscalid. Adaptada de ref. [10].**

Outro exemplo de aplicação industrial desta reação é a produção, em larga escala, do anti-MRS (*anti-methiciline resistant staphylococcus*), um composto com atividade antibiótica sintetizada pelo grupo Merck (Figura 5).<sup>11</sup>



**Figura 6 - Estrutura do anti-MRS(anti-methiciline resistant staphylococcus). Adaptada de ref. [11].**

Na obtenção da molécula do Panomifeno, um antiestrogênico utilizado no tratamento de tumores de mama, também é utilizado o acoplamento de Suzuki-Miyaura (Figura 6).<sup>9</sup>



**Figura 7 - Estrutura do Panomifeno utilizado como medicamento antiestrogênico. Adaptada de ref. [9].**

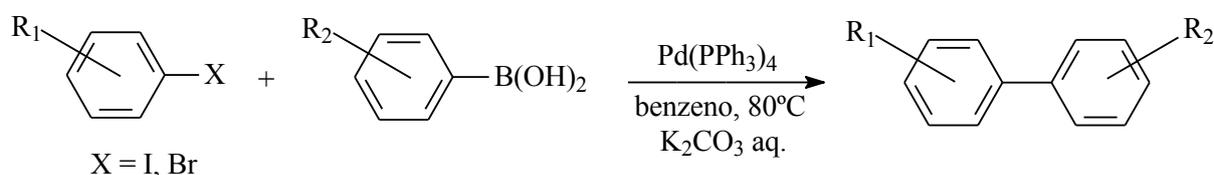
Baseando-se nos exemplos citados, pode-se verificar que os acoplamentos catalíticos cruzados, em particular a reação de Suzuki-Miyaura, contribuem significativamente nos processos de química fina, constituindo-se uma ferramenta de interesse e para o qual estão sendo atraídos diversos esforços no sentido de otimização de processos para aumentar sua viabilidade operacional e de uso em larga escala.

## 1.2A reação clássica de Suzuki-Miyaura

Cronologicamente, o acoplamento de Suzuki-Miyaura foi o último acoplamento cruzado a ser descoberto (1979), mas certamente foi um dos mais impactantes acoplamentos promovidos por paládio.<sup>12</sup>

A partir da década de 70, foi empregado um trabalho exaustivo no meio acadêmico no sentido de desenvolver novas rotas sintéticas para compostos orgânicos. Os metais de transição, então, se mostraram uma das melhores opções para os cientistas, o que levou ao desenvolvimento de um grande número de reações catalisadas por metais de transição. Estes metais podem ativar vários compostos orgânicos e através dessa ativação podem catalisar a formação de novas ligações. O paládio foi um dos primeiros metais de transição conhecidos a ser usado em síntese orgânica, através do processo Wacker, de grande importância industrial. Nesta reação, o paládio induz à formação de ligação C-C na reação onde etileno é oxidado a acetaldeído pelo ar.<sup>13</sup> A pesquisa subsequente à carbonilação catalisada por paládio levou a novas reações para a formação de ligações carbono-carbono, dentre as quais está o acoplamento cruzado de Suzuki.

A reação de acoplamento  $C_{arila}-C_{arila}$ , desenvolvida por Akira Suzuki e Norio Miyaura entre um ácido arilborônico e um haleto de arila, catalisada por paládio, foi rapidamente difundida no meio acadêmico (Figura 7).<sup>14</sup>



**Figura 8 - Reação geral do acoplamento catalítico de Suzuki-Miyaura. Adaptada de ref. [14].**

Genericamente, todas formas de paládio podem ser usadas como pré-catalisadores para as reações mais simples como, por exemplo, ativação de iodetos

de arila, ao passo que catalisadores mais específicos são necessários para ativar substratos impedidos ou eletronicamente desativados. Em muitos casos, quantidades muito pequenas de paládio (em níveis de ppm ou ppb) são suficientes para dar altas frequências de conversão enquanto em outros casos, quantidades de 10% ou mais de pré-catalisadores são necessárias para obter bons rendimentos.<sup>15,16</sup>

A grande vantagem do acoplamento de Suzuki-Miyaura advém do emprego de alquilboranos ou boronatos, facilmente obtidos em grande variedade estrutural em condições moderadamente básicas. Isto se deve à ativação do alquilborano ou boronato para que a etapa de transmetalização proceda com velocidades razoáveis.<sup>12</sup>

Dois questões chave têm dominado a pesquisa moderna sobre o acoplamento de Suzuki. A primeira é (1) como preparar um catalisador capaz de ativar cloretos de arila já que esta é a classe mais abundante e barata de haletos de arila disponível? A segunda é (2) como se consegue a minimização do custo do catalisador e da contaminação por ele causada no meio reacional?

A segunda pergunta tem sido endereçada através do desenvolvimento de catalisadores com capacidade de gerar altos números de conversão, alta reciclabilidade e também pelo *design* e utilização de pré-catalisadores heterogêneos para os acoplamentos. A consequência da busca de respostas para a segunda pergunta é a geração de diversas hipóteses sobre qual é a verdadeira espécie catalítica ativa. Idealmente, a identificação da espécie ativa é criticamente importante na elucidação do mecanismo das reações de acoplamento, permitindo assim avanços futuros na técnica.

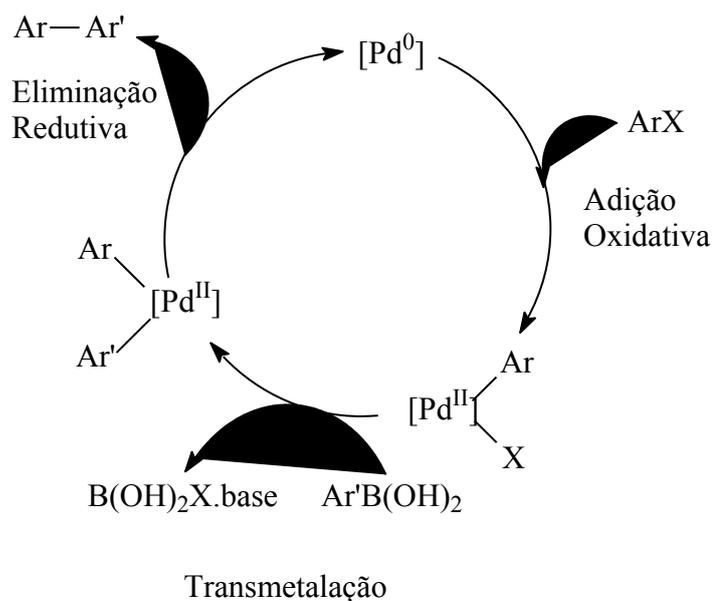
Enquanto para algumas classes de catalisadores a natureza da espécie ativa está bem estabelecida em evidências repetidamente observadas (como é o caso dos complexos ligados a fosfinas impedidas), para outros a natureza do catalisador verdadeiro ainda é ambígua, levando a conclusões desde paládio verdadeiramente heterogêneo (insolúvel) a paládio molecular solúvel.<sup>16</sup>

### 1.2.1 O mecanismo da reação de Suzuki-Miyaura

O ciclo catalítico mais difundido, tanto para a reação de Heck quanto para a reação de Suzuki-Miyaura,<sup>17</sup> afirma que a reação procede de maneira similar a

tantas outras reações catalíticas de acoplamento C-C, consistindo em um catalisador de paládio molecular homogêneo que circula entre estados de oxidação entre Pd(0) e Pd(II) durante o curso da reação. Usualmente um pré-catalisador de estado de oxidação Pd(II) é usado, sendo reduzido a Pd(0) *in situ*. O ciclo inicia com uma adição oxidativa do haleto de arila ao centro metálico, o qual tem seu estado de oxidação elevado a Pd(II). Nesta etapa, gera-se um complexo organopaládio, pela quebra da ligação carbono-halogênio da arila e pela formação das ligações do paládio com ambos grupos halogênio e arila. Após, vem uma etapa de substituição, conhecida por transmetalização, na qual um nucleófilo derivado do ácido borônico transfere um fragmento carbônico para o complexo metálico e captura o haleto. O ácido de Lewis formado da união do haleto com o nucleófilo é neutralizado por uma base presente no meio, enquanto o complexo organometálico de paládio segue o ciclo. A última etapa é uma eliminação redutiva culminando com a formação da nova ligação C-C. Nessa etapa, o metal volta ao estado de oxidação original, podendo voltar a sofrer nova adição oxidativa, que dará início a um novo ciclo (Figura 8).<sup>18</sup>

No ciclo catalítico da reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura é importante destacar o papel da base na neutralização do ácido de Lewis, oriundo da união entre o haleto e o nucleófilo, durante a etapa de transmetalização. Os compostos organoboro não realizam a transmetalização na ausência de base e assim acredita-se que o papel da base seja a ativação do organoboro. Outra função de extrema relevância promovida pela presença de base, durante o ciclo catalítico, é a promoção da eliminação redutiva do intermediário organometálico. Nessa etapa, o Pd(II) é reduzido a Pd(0) regenerando assim a espécie ativa do catalisador.



**Figura 9 - Ciclo catalítico da reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura. Adaptado de ref. [1,14,18]**

As etapas do ciclo ainda estão em estudo a fim de elucidar os seus mecanismos de reação. Um aspecto ainda um tanto polêmico no mecanismo proposto é a etapa de transmetalacão, ainda pouco conhecida, sendo a etapa mais obscura do ciclo. No entanto, sabe-se que a presença de base é, muitas vezes, fundamental para o sucesso do acoplamento e que o passo determinante para a velocidade de reação é a etapa de transmetalacão. Sabe-se, também, que o rendimento da reação está diretamente ligado a etapa de adição oxidativa. Grupos substituintes do anel aromático retiradores de elétrons promovem a ativação do anel, favorecendo essa etapa associativa e provocando um aumento no rendimento da reação. No entanto, grupamentos substituintes doadores de elétrons dificultam a ativação do anel, favorecendo a etapa dissociativa, chamada de eliminação redutiva. Em contrapartida, o rendimento da reação diminui.

### 1.2.2 Sistemas catalíticos para acoplamento de Suzuki-Miyaura com paládio

Desde a sua descoberta, a reação de Suzuki se tornou uma das mais utilizadas rotas para a formação de ligações C-C, especialmente para síntese de moléculas do tipo bifenila. A reação segue um ciclo catalítico de adição oxidativa, transmetalacão e eliminação redutiva que se beneficia do uso de ligantes doadores

de elétrons e estericamente impedidos que são capazes de promover a primeira e última etapas. As maiores vantagens da reação incluem (i) condições brandas, (ii) a disponibilidade dos reagentes organoboro que também são inertes a água e outros solventes relacionados, bem como ao oxigênio e também apresentam boa estabilidade térmica, (iii) versatilidade quanto à presença de diferentes grupos funcionais nos reagentes e (iv) baixa toxicidade dos materiais de partida e subprodutos.<sup>19</sup>

A ordem de reatividade para a etapa de adição oxidativa segue a ordem Ar-I> Ar-OTf> Ar-Br>>Ar-Cl. Pelo mais baixo custo dos cloretos de arila e também sua maior disponibilidade, a busca por sistemas catalíticos capazes de promover os acoplamentos catalíticos de ácidos borônicos com essa classe de haletos tem sido alvo de diversos grupos de pesquisa, no sentido de tornar o custo de execução da reação mais viável. O sistema mais eficiente pode ser considerado aquele que obtiver o melhor rendimento nas condições mais brandas de reação para uma grande gama de substratos. A escolha de um substrato é etapa fundamental na avaliação de um sistema catalítico.<sup>20</sup>

Os primeiros sistemas catalíticos propostos baseavam-se na utilização de paládio associado a um ligante contendo fósforo ou nitrogênio, principalmente trifenilfosfina. Até a metade dos anos 90, os sistemas catalíticos desenvolvidos ainda baseavam-se, em sua maioria, no uso de complexos de paládio com trifenilfosfina mesmo que outros ligantes tivessem sido identificados com maior eficácia.

No entanto, esforços têm sido aplicados no intuito de desenvolver outros sistemas catalíticos eficazes para acoplamentos cruzados C-C via reação de Suzuki-Miyaura baseados em Pd(0) ou Pd(II). Ademais dos sistemas catalíticos fundamentados em Pd(0) ou Pd(II) com ligantes fosfinas, ligantes nitrogenados tais como complexos carbenos N-heterocíclicos, ciclopaladatos e sistemas que utilizam paládio sem ligantes auxiliares também foram desenvolvidos.

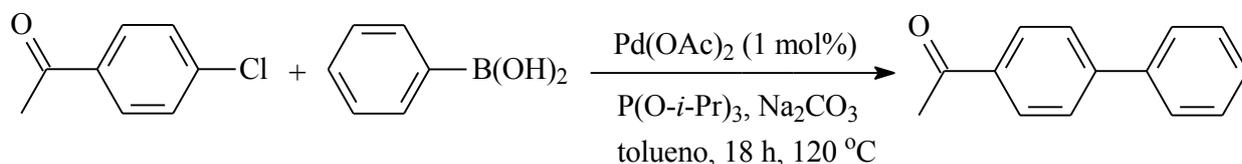
Além destes sistemas mencionados, outros sistemas a base de nanopartículas de paládio, sais inorgânicos de paládio suportados, catalisadores heterogêneos e ligantes solúveis em água também foram publicados.<sup>21</sup>

### 1.2.2.1 Pré-catalisadores homogêneos

#### 1.2.2.1.1 Paládio com fosfinas

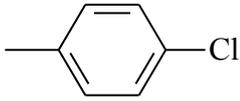
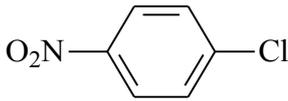
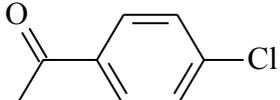
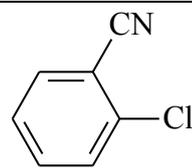
A maioria dos sistemas catalíticos de Suzuki inicialmente desenvolvidos faziam uso de ligantes do tipo trifenilfosfina e, mesmo depois de vários anos, esses pré-catalisadores ainda estão sendo estudados, principalmente quanto à relação Pd:P e também para avaliação do efeito de solventes.<sup>22</sup>

Como esforço na busca por catalisadores que pudessem ativar cloretos de arila, diversos ligantes derivados de fosfinas têm sido estudados. Beller e Zapf publicaram um trabalho onde realizaram reações de acoplamento de Suzuki-Miyaura entre cloretos de arila e ácidos fenilborônicos utilizando ligantes fosfinas com paládio. A Figura 9 mostra o sistema catalítico utilizado e a Tabela I mostra os rendimentos obtidos nos acoplamentos entre diferentes cloretos de arila e ácido fenilborônico.<sup>23</sup>



**Figura 10 - Acoplamento de Suzuki-Miyaura proposto por Beller e Zapf. Adaptado de ref. [23].**

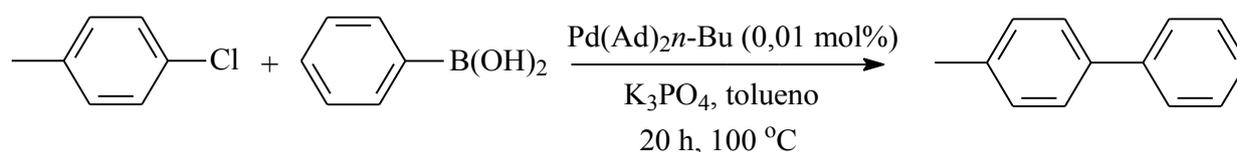
**Tabela I - Rendimentos obtidos no acoplamento de Suzuki-Miyaura de cloretos de arila e ácido fenilborônico utilizando sistema proposto por Beller e Zapf.<sup>23</sup>**

Reação	Ar-X	P(OR) <sub>3</sub> (mol%)	[Pd] (mol%)	Base	Rend. <sup>a</sup>
1		P(O-2,4-tBu <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1)	1	NaOH	45 <sup>b</sup>
2		P(O-2,4-tBu <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1)	0,1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	57
3		P(O- <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> (10)	1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	94
4		P(O- <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> (2)	0,1	NaOH	89

Condições de reação: Ar-Cl (8,2 mmol), Ph-B(OH)<sub>2</sub>(9 mmol), [Pd] = Pd(OAc)<sub>2</sub>, base (10 mmol), tolueno (8 mL), 120°C, 18h. <sup>a</sup>Determinado por CG. <sup>b</sup>140°C.

Neste trabalho a quantidade de paládio foi considerável, podendo chegar até escala de 1mol %.

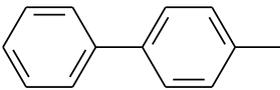
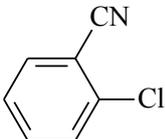
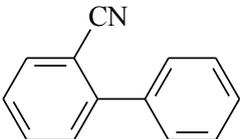
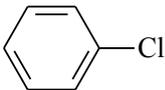
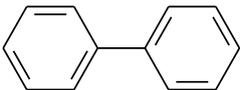
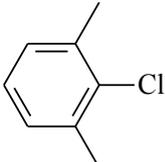
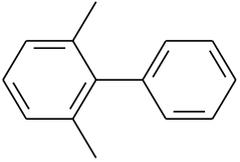
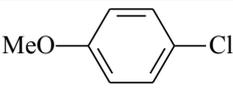
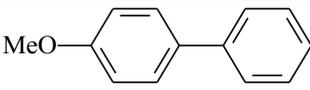
Mais tarde, Beller e colaboradores desenvolveram um método que utilizava a butildiadamantilfosfina como ligante, reduzindo assim, a quantidade de paládio utilizada como catalisador (Figura 10).<sup>24</sup>



**Figura 11 - Acoplamento de Suzuki-Miyaura proposto por Beller e colaboradores. Adaptado de ref. [24].**

Com o novo ligante, o processo catalítico apresentou melhores rendimentos para cloroarenos, como os apresentados na Tabela II.

**Tabela II - Resultados obtidos no acoplamento de Suzuki-Myaura de cloretos de arila utilizando butildiadamantilfosfina como ligante segundo trabalho de Beller.<sup>24</sup>**

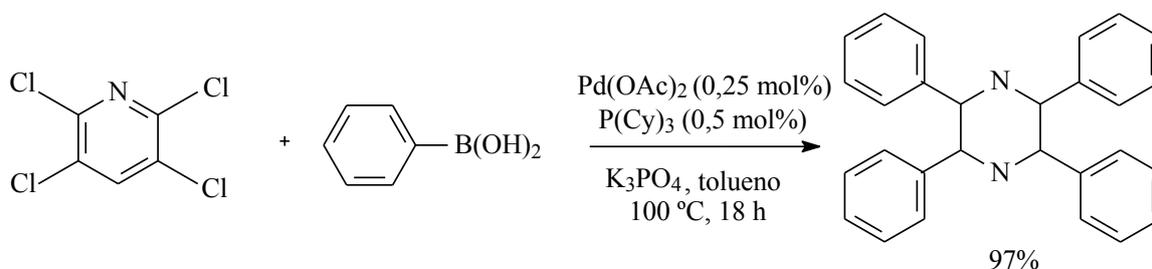
Reação	Ar-Cl	Produto	Rend <sup>a</sup>
1			87
2			100
3			80
4			68
5			64

Condições de reação: Pd(OAc)<sub>2</sub> (0,005 mol%), Pd(Ad)<sub>2</sub>*n*-Bu (0,01 mol%), Ar-Cl (3 mmol), Ph-B(OH)<sub>2</sub> (4,5 mmol), K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (base, 6 mmol), tolueno (6 mL), 100°C, 20h. (a) Rendimento isolado.

Louie e colaboradores elaboraram um protocolo para o acoplamento de ácidos borônicos heteroarílicos e cloretos de vinila usando Pd(OAc)<sub>2</sub> e fosfina comercial SPhos a 85°C. De maneira interessante, qualquer aumento ou decréscimo de temperatura levou a mais baixo rendimento do produto e aumento da protodeborilação do ácido borônico.<sup>25</sup>

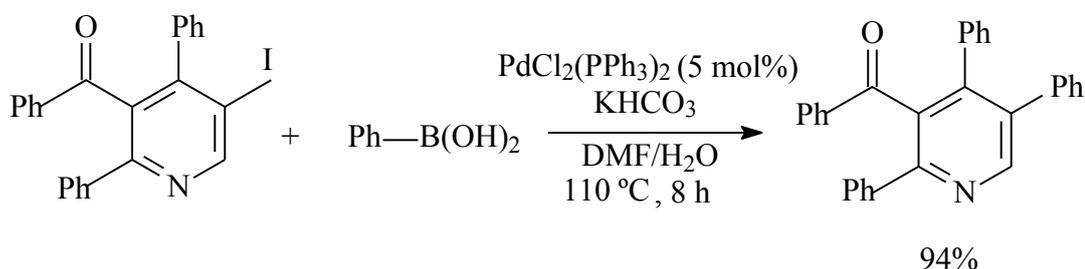
Em 2015, Langer e colaboradores publicaram um trabalho em que uma nova rota catalítica, via reação de Suzuki-Miyaura entre ácidos fenilborônicos e

tetracloropirazina, foi desenvolvida para a síntese de tetraarilpirazinas. Nesse processo foi utilizado  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  a 0,25 mol%,  $\text{P}(\text{Cy})_3$  na proporção de 0,5 mol%,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  como base e tolueno como solvente, em um período de 18h a  $100^\circ\text{C}$  (Figura 11).<sup>26</sup>



**Figura 12 - Esquema reacional do sistema catalítico proposto por Langer e colaboradores. Adaptado de ref. [26].**

Também em 2015, um sistema catalítico a base de fosfinas foi desenvolvido por Zora e seu grupo para a síntese de arilpiridinas a partir das reações de acoplamento entre ácidos arilborônicos e 5-iodo-piridina, via reação de Suzuki-Miyaura. A reação de acoplamento ocorre em presença de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  a 5 mol%,  $\text{KHCO}_3$  como base, em solução DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  na proporção de 4:1, a  $110^\circ\text{C}$  e durante um período de 8h (Figura 12). Esse sistema catalítico apresentou rendimentos que foram considerados de bons a excelentes por seus autores.<sup>27</sup>



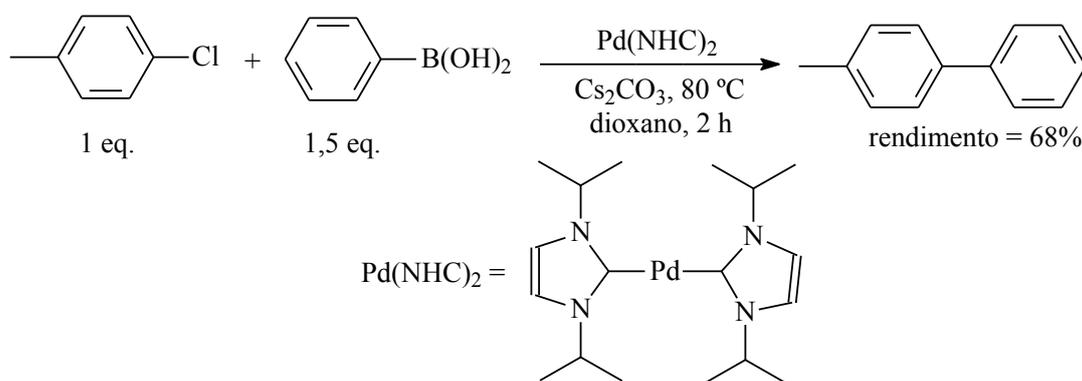
**Figura 13 - Sistema catalítico proposto por Zora e colaboradores. Adaptado de ref. [27].**

A utilização de fosfinas, apesar de eficazes, traz o inconveniente da toxidez do ligante, assim como difícil manipulação, pelas suas propriedades pirofóricas. Além disso, o sistema catalítico desenvolvido por Zora empregou uma grande

quantidade de paládio. Por fim, a busca pelo desenvolvimento de sistemas catalíticos mais alinhados aos princípios da Química Verde ainda se faz necessária.

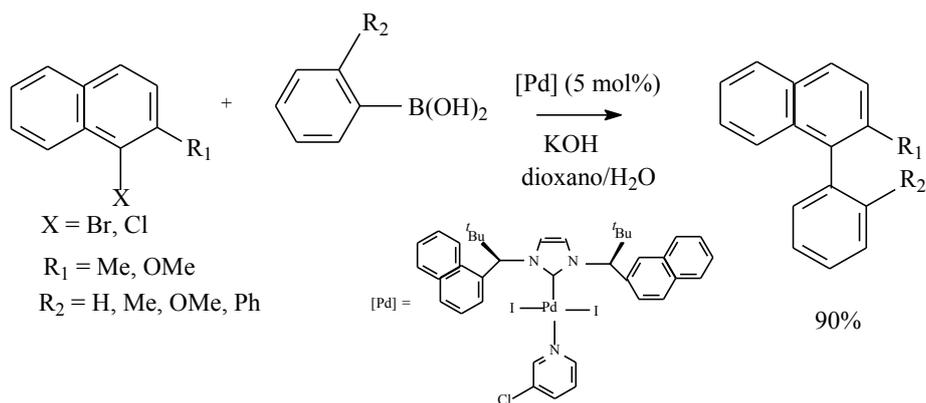
#### 1.2.2.1.2 Paládio com carbenos

Além de complexos metal-fosfina, outros catalisadores eficientes para reações de acoplamento Suzuki-Miyaura são os complexos de metal-carbeno N-heterocíclico. Herrmann e colaboradores desenvolveram um sistema catalítico utilizando complexo de paládio-carbeno N-heterocíclico, obtendo resultados modestos para a reação entre ácido fenilborônico e 4-clorotolueno (Figura 13).<sup>28</sup>



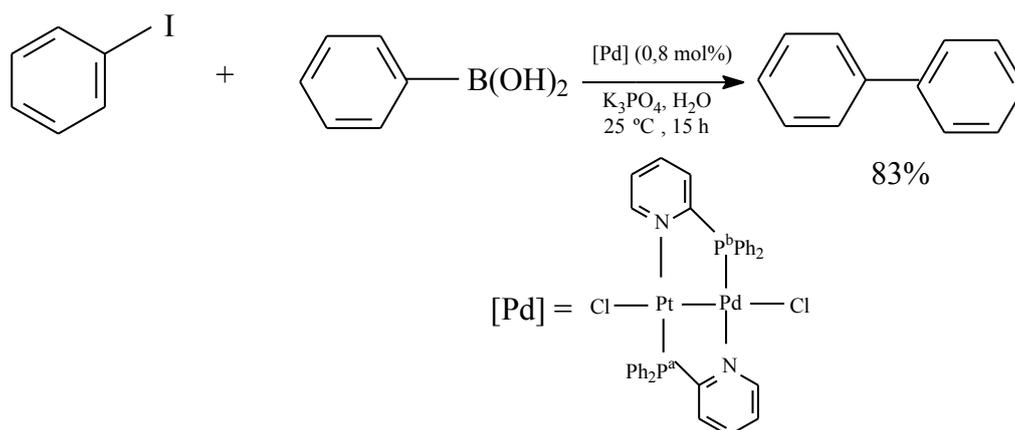
**Figura 14 - Acoplamento de Suzuki-Miyaura catalisado por paládio e carbenos N-heterocíclicos segundo Herrmann. Adaptado de ref. [28].**

Kündig e colaboradores prepararam um complexo, conhecido como complexo 27, baseado em Pd e um ligante NHC (2,2-dimetil-1-(O-aryl)-propan-1-amina). A Figura 14 mostra a estrutura do catalisador produzido, bem como, exibe o sistema catalítico desenvolvido. O mesmo revelou bons rendimentos para reações de acoplamento via Suzuki-Miyaura entre haletos de arila e ácidos borônicos.<sup>29</sup>



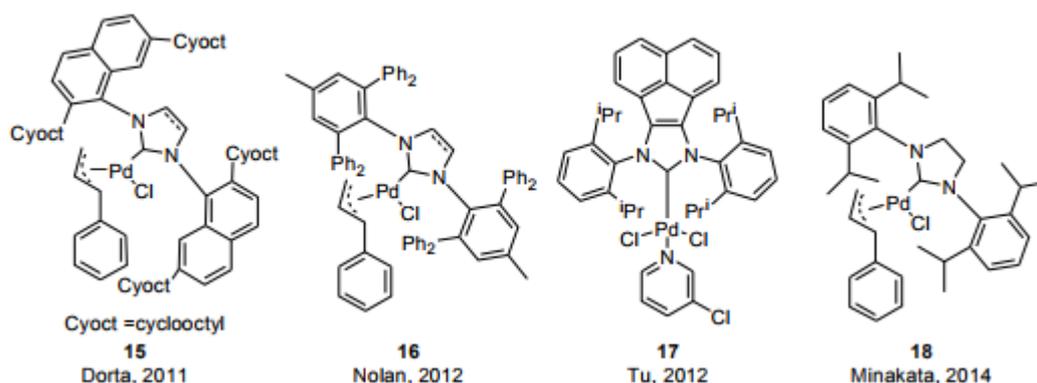
**Figura 15 - Esquema reacional do sistema catalítico com o complexo 27 segundo Kündig e colaboradores. Adaptado de ref. [29].**

Recentemente, em 2015, Hamed e colaboradores desenvolveram um complexo binuclear de platina e paládio, o qual mostrou-se eficiente para reações de acoplamento entre haletos de arila e ácidos aril borônicos, via reação de Suzuki-Miyaura. O catalisador desenvolvido mostrou tolerância para uma ampla gama de iodetos e brometos de arila substituídos, em condições reacionais interessantes. Já, para cloretos de arila, segundo os autores, os rendimentos isolados foram modestos.<sup>30</sup> A Figura 15 mostra o esquema reacional promovido por esse sistema catalítico para iodetos de arila.



**Figura 16 - Esquema reacional segundo Hamed e colaboradores.<sup>30</sup>**

Com relação ao desenvolvimento de sistemas catalíticos elaborados especificamente para o acoplamento de substratos impedidos, Dorta e colaboradores publicaram em 2011 a síntese do complexo **15** (Figura 16), que conseguiu desempenhar o acoplamento de Suzuki-Miyaura à temperatura ambiente para a síntese de biarilas tetra-orto-substituídas.<sup>31</sup> Em 2012, Cazin e Nolan relataram a síntese do complexo (IPr\*)Pd(cinamil)Cl] **16**, também apresentando um NHC volumoso, que teve desempenho similar ao catalisador de Dorta mas utilizando menor quantidade de catalisador<sup>32</sup>. No mesmo ano, Tu e colaboradores descreveram a síntese do complexo **17**, que foi capaz de sintetizar biarilas tetra-orto-substituídas com rendimentos excelentes, embora a temperaturas mais altas (80°C)<sup>33</sup>. Um outro complex semelhante, [(SIPr)Pd(cinamil)Cl] **18**, foi utilizado por Minakata no acoplamento estereoespecífico e regioseletivo de 2-arilaziridinas com ácidos arilborônicos para obter derivados de arilfenetilaminas com configurações definidas<sup>34</sup>.



**Figura 17 - Complexos (NHC)-Pd recentemente utilizados em reação de Suzuki.**

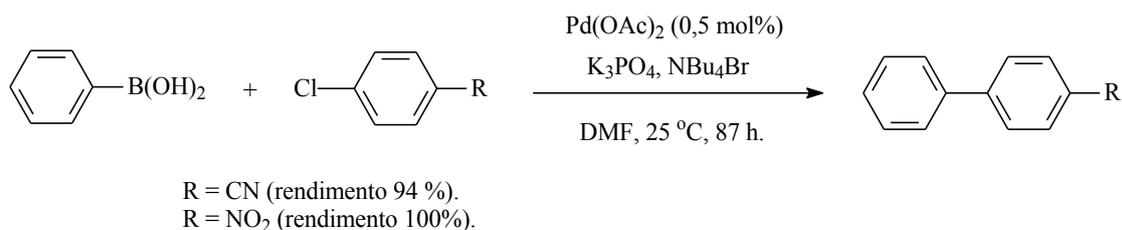
No caso do uso de catalisadores de paládio com carbenos, o inconveniente destes sistemas catalíticos segue sendo a catálise homogênea, que contribui negativamente por não permitir a recuperação do catalisador e a sua separação dos produtos obtidos, dificultando a reciclagem. Essas características mencionadas contribuem significativamente para sua inviabilização em processos industriais de larga escala.

### 1.2.2.1.3 Paládio sem ligantes auxiliares

Muitos dos trabalhos originais publicados sobre o acoplamento de Heck envolviam paládio livre de ligantes (doadores  $\eta^2$  como as fosfinas), incluindo os trabalhos originais dos próprios Heck<sup>35</sup> e Mizoroki.<sup>36</sup> Jeffery mostrou, mais tarde, que os catalisadores derivados de precursores sem ligantes poderiam ser estabilizados com compostos de amônio quaternário, o que levou os pesquisadores a chamar os acoplamentos realizados na presença de TBAB como “condições de Jeffery.”<sup>37</sup> Mais recentemente, sistemas catalíticos baseados em fontes simples de Pd (como Pd(OAc)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, etc.) têm chamado a atenção pelo baixo custo. Particularmente, estes sistemas podem ser usados em quantidades tão pequenas que Beletskaya os chamou de sistemas de “paládio homeopático”.<sup>38</sup> Catalisadores de Pd sem ligantes auxiliares tais como Pd(OAc)<sub>2</sub> estão entre os sistemas mais estudados para reações de acoplamento e são eficazes sob uma variedade de condições, incluído meio aquoso<sup>39</sup>, líquidos iônicos,<sup>40</sup> e outros solventes, e ainda podem ser empregados com aquecimento convencional<sup>41</sup> e microondas.<sup>42</sup>

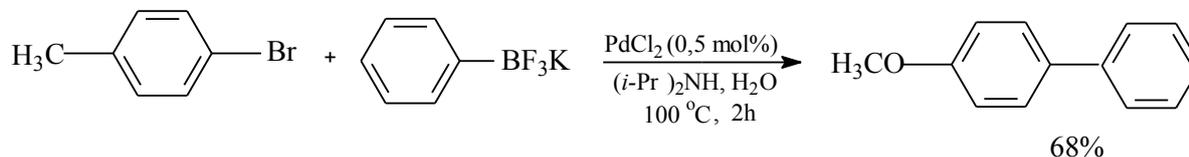
Uma ampla variedade de reagentes tem sido empregada em acoplamentos de Suzuki. Rossi e colaboradores publicaram uma revisão abrangente de publicações empregando sistemas sem ligantes em acoplamentos de Suzuki em 2004.<sup>42</sup> Estas publicações abrangiam desde acoplamentos de iodetos e brometos de arila em condições brandas<sup>43</sup> e ativação de cloretos de arila usando sistemas sem ligantes com tetrafenilborato de sódio como fonte de fenila<sup>44</sup>, até um relato em que Pd(OAc)<sub>2</sub> em conjunto com TBAB foi capaz de converter cloretos de arila desativados.<sup>40</sup>

Zim e colaboradores desenvolveram um processo à base de Pd(OAc)<sub>2</sub>, à temperatura ambiente, empregando água como solvente, resultando em rendimentos bastantes significativos para reações de acoplamento de Suzuki-Miyaura entre cloretos de arila e ácido fenilborônico (Figura 17).<sup>45</sup>



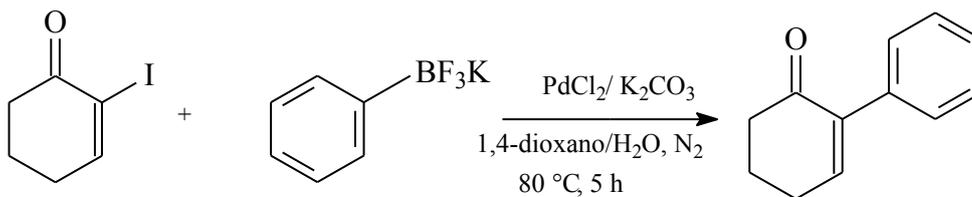
**Figura 18 - Acoplamento de Suzuki-Miyaura catalisado por paládio sem ligantes auxiliares segundo Zim e colaboradores.<sup>45</sup>**

Recentemente, em 2015, Liu e colaboradores desenvolveram um eficiente protocolo onde o sistema catalítico à base de paládio, é eficiente na reação de ariltrifluorboratos de potássio e (hetero) haletos de arila, em presença de água e sem ligantes auxiliares, via reação de Suzuki-Miyaura. Esse método possibilitou o preparo de uma grande variedade de bifenilas e hetero-bifenilas com bons resultados. A Figura 18 mostra o sistema catalítico que ilustra tal investigação.<sup>46</sup>



**Figura 19 - Acoplamento de Suzuki-Miyaura proposto por Liu e colaboradores.<sup>46</sup>**

Stefani e colaboradores desenvolveram um eficiente método para a preparação de 2-arylclorociclohexanonas, via reação de Suzuki-Miyaura. Esses compostos são intermediários sintéticos úteis para a síntese de diversos produtos naturais e sintéticos que possuem ação biológica. O sistema reacional mais eficiente foi formado pela combinação K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como base, o PdCl<sub>2</sub> como catalisador, PhBF<sub>3</sub>K em presença de dioxano/água (solvente) em aquecimento a 80°C durante um período de 5h. O esquema reacional proposto é ilustrado na Figura 19.<sup>47</sup>

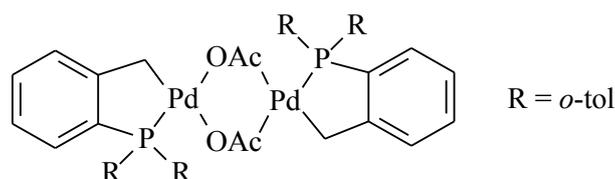


**Figura 20 - Reação de síntese de arilciclohexanonas proposto por Stefani e grupo. Adaptado de ref. [47].**

Apesar dos bons rendimentos obtidos, o sistema catalítico sugerido apresenta alguns inconvenientes, como por exemplo, a quantidade de paládio utilizada no processo e a difícil recuperação e reutilização do catalisador, assim como a separação dos produtos, por se tratar de catálise homogênea.

#### 1.2.2.1.4 Ciclopaladatos

Os ciclopaladatos foram apresentados como pré-catalisadores de acoplamentos de Suzuki e de Heck por Herrmann e Beller em 1995.<sup>48,49</sup> Nestas publicações, foi feita a hipótese de que estes catalisadores operassem através de ciclo catalítico de Pd(II) – Pd(IV). Estes pré-catalisadores foram a saída para alguns problemas conhecidos dos sistemas até então publicados, já que não era necessário preocupar-se com a estabilidade das fosfinas nesse sistema, pouco ou quase nenhum paládio metálico depositado foi observado e o catalisador foi capaz de ativar cloretos de arila que reagem muito lentamente com outros sistemas de paládio. Beller estudou o ciclopaladato do tipo PC (Figura 21) para o acoplamento de Suzuki de diferentes haletos de arila com ácido fenilborônico e os resultados estão apresentados na Tabela III. Estudos cinéticos levaram os autores a concluir que o pré-catalisador Pd(II) foi reduzido sob as condições reacionais gerando Pd(0)-monofosfina que atuou como verdadeira espécie catalítica.



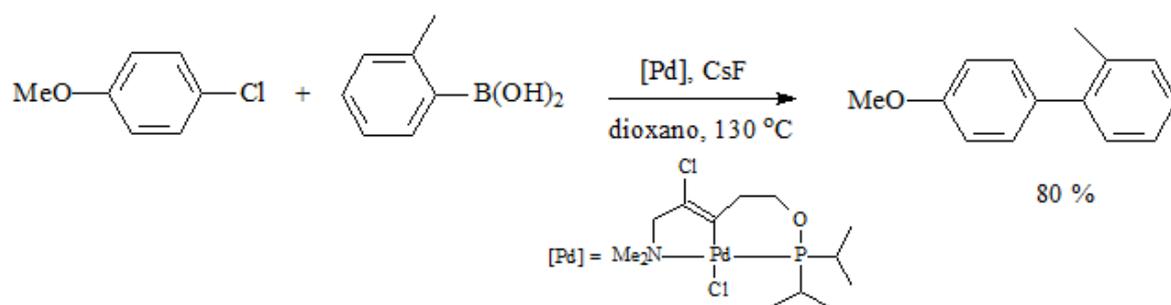
**Figura 21 - Ciclopaladato testado por Beller na reação de acoplamento de Suzuki.<sup>48</sup>**

**Tabela III - Resultados obtidos por Beller no acoplamento de Suzuki-Miyaura entre haletos de arila e ácido fenilborônico, utilizando ciclopaladato como catalisador.<sup>48</sup>**

Reação	Ar-X	Produto	[Pd] (mol%)	Rend.(%)
1			0,05	92
2			0,02	90
3			0,01	76
4			0,02	83
5			0,10	82

Condições de reação: Ciclopaladato, Ar-X (10 mmol), Ph-B(OH)<sub>2</sub>(15 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (base, 20 mmol), *o*-xileno (solvente, 30 mL), 130°C, 16h.

Em 2003, Rosa e colaboradores desenvolveram um ciclopaladato tipo pinça NCP, sendo um precursor catalítico altamente eficaz para o acoplamento de ácidos fenilborônicos e cloretos de arila. Obtiveram rendimentos excelentes para uma ampla variedade de grupos funcionais presentes nos anéis aromáticos de cloretos de arila e ácidos fenilborônicos. O sistema catalítico também foi eficiente para a síntese de bifenilas *o*-impedidas. A Figura 21 e a Tabela IV mostram os resultados na reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura utilizando o ciclopaladato sintetizado.<sup>50</sup>



**Figura 22 - Acoplamento de Suzuki-Miyaura catalisada por ciclopaladato C1 tipo pinça segundo Rosa e colaboradores.<sup>50</sup>**

**Tabela IV - Resultados obtidos no acoplamento de Suzuki-Miyaura entre cloroarenos com diversos grupos substituintes e ácidos arilborônicos utilizando C1.<sup>a, 50</sup>**

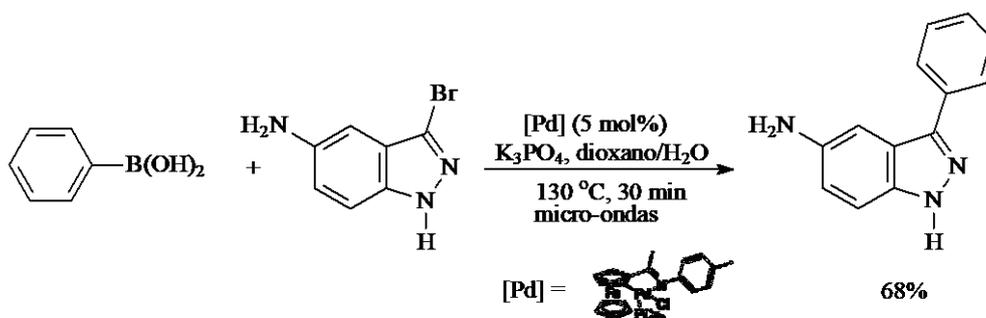
Reação	Ácido borônico	Ar-Cl	Rend.(%)
1			90
2			85 <sup>b</sup>
3			98
4			80
5			89 <sup>b</sup> 95
6			73
7			77
8			98

<sup>a</sup>Condições reacionais: Ciclopaladato C1(1 mol%), Ar-Cl (1 mmol), Ar-B(OH)<sub>2</sub> (1,5 mmol), CsF(2 mmol), 1,4-dioxano seco (5 mL), 130°C, 27h (tempo não-otimizado), rendimento isolado.

<sup>b</sup>Ciclopaladato C1 (0,5 mol%).

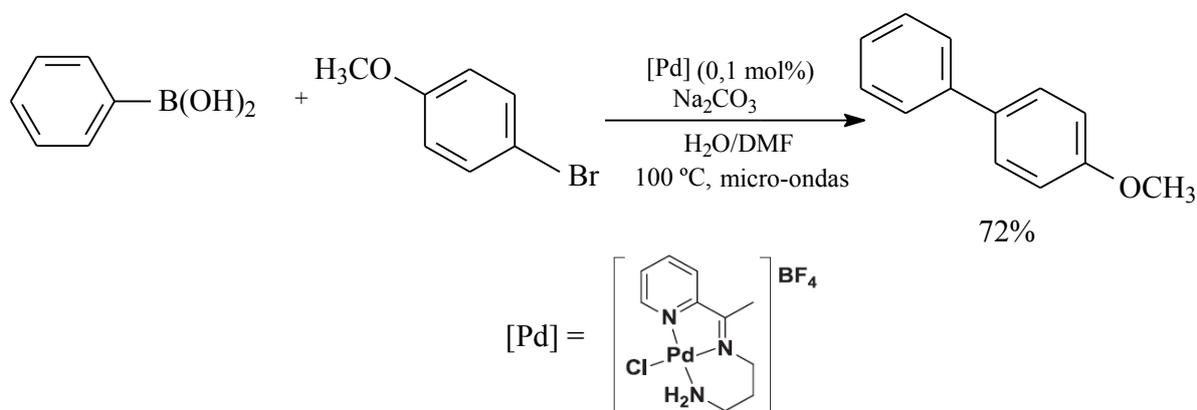
Em 2015, Wu e colaboradores testaram um sistema catalítico constituído por um ciclopaladato (Figura 21) em presença de K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> como base, solução de dioxano/H<sub>2</sub>O a 130°C, sob condições de micro-ondas durante o período de 30 min.

Essa nova rota catalítica destinava-se a realizar reações de acoplamento via Suzuki-Miyaura entre ácidos arilborônicos e 3-bromo-indazol-5-amina a fim de sintetizar o 3-aryl-1H-indazol-5-amina. A Figura 22 exibe a estrutura do catalisador e apresenta o sistema catalítico empregado.<sup>51</sup>



**Figura 23 - Acoplamento de Suzuki-Miyaura catalisada por ciclopaladato segundo Wu e colaboradores. Adaptado de ref. [51].**

Também no mesmo ano de 2015, outro ciclopaladato foi desenvolvido para ser utilizado no acoplamento entre o ácido fenilborônico e bromobenzenos via reação de Suzuki-Miyaura. Morales-Morales<sup>52</sup> e seu grupo nomearam esse ciclopaladato de PdL1. Esse método mostrou eficiência no que diz respeito à obtenção das respectivas bifenilas. A estrutura do complexo  $[\text{Pd}(\text{L1})\text{Cl}] [\text{BF}_4]$  formadora do ciclopaladato e o esquema reacional promovido por ele é apresentado na Figura 23.



**Figura 24 - Acoplamento de Suzuki-Miyaura utilizando catalisador  $[\text{Pd}(\text{L1})\text{Cl}] [\text{BF}_4]$ . Adaptado de ref. [52].**

### 1.2.2.2 Pré-catalisadores heterogêneos

Catalisadores sólidos para as reações de acoplamento catalítico têm sido desenvolvidos com o intuito de separar o catalisador dos produtos da reação através de operações simples como a filtração. Desta forma, potencialmente se reduz o custo do catalisador devido à menor perda e se tem maior simplicidade na etapa de purificação dos produtos.<sup>15</sup>

#### 1.2.2.2.1 Pd(0) suportado em C ou em óxidos

Nos primeiros trabalhos sobre acoplamento catalítico, foi amplamente considerado que tanto espécies de Pd homogêneas quanto heterogêneas pudessem catalisar a reação. Assim foi suposto que o Pd metálico formado pela redução *in situ* de pré-catalisadores de Pd(II) fosse o intermediário crucial dos acoplamentos.<sup>35</sup> No entanto, Mizoroki notou que a atividade catalítica era independente da quantidade de paládio metálico adicionada e assim concluiu que a reação não ocorria na superfície do metal. Quase ao mesmo tempo, Julia e colaboradores estudaram catalisadores de Pd/C para a reação de Heck, mostrando que o sistema ativava cloretos de arila com rendimentos moderados.<sup>53,54</sup> Ambas observações foram atribuídas como evidências de catálise heterogênea. Os autores também sugeriram que o paládio metálico formado a partir do Pd(OAc)<sub>2</sub> era a espécie ativa.

Shmidt e Mametova publicaram um trabalho que sugeriu que somente paládio lixiviado fosse a o catalisador ativo para a reação de Heck de iodobenzeno com estireno quando realizada por Pd/C ou Pd/SiO<sub>2</sub>.<sup>55</sup> Este trabalho foi o primeiro a afirmar que a superfície do metal não era ativa para a reação de acoplamento, e que toda atividade se dava através da espécie lixiviada. Nesse trabalho, os autores sugerem que a lixiviação se dá pela adição oxidativa do iodeto de arila à superfície do Pd(0), liberando a espécie Pd(II) solúvel.

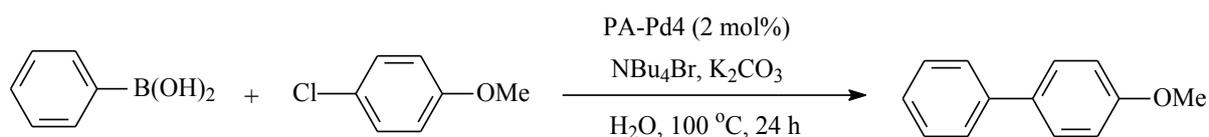
Buchecker e colaboradores estudaram reações de Suzuki usando Pd(0) suportado em uma variedade de catalisadores de hidrogenação comerciais.<sup>56</sup> Os autores atribuíram às reações usando Pd/C o mecanismo de catálise de superfície, heterogênea, devido aos resultados de uma série de testes executados. Os testes

de envenenamento de mercúrio foram ambíguos. Os testes de filtração sugeriram que a atividade não foi associada com a fase líquida, o que foi aceito como evidência de mecanismo heterogêneo. Estudos posteriores indicaram que a redeposição de espécies ativas lixiviadas pode ocorrer, às vezes rapidamente<sup>57</sup>, mascarando o lixiviamento se os testes de filtração forem usados como a única maneira de avaliar o fenômeno.

#### 1.2.2.2.2 Pd suportado ou impregnado em outros materiais

Alguns processos catalíticos utilizam, para catálise heterogênea, metal na forma iônica ou reduzido suportado em diferentes sólidos de natureza orgânica ou inorgânica. Nas últimas décadas, vários suportes, em especial polímeros têm sido publicados. Esses polímeros, muitas vezes funcionalizados com grupos baseados em fosfinas, têm sido usados com bastante frequência.<sup>58</sup>

Em 2007, Kantam e colaboradores suportaram PdCl<sub>2</sub> em polianilina obtendo resultados modestos para cloroarenos ativados (Figura 24). Esse método mostrou-se limitado para cloroarenos desativados e estereo-impedidos.<sup>59</sup>



PA-Pd4 = PdCl<sub>2</sub> suportado em polianilina.

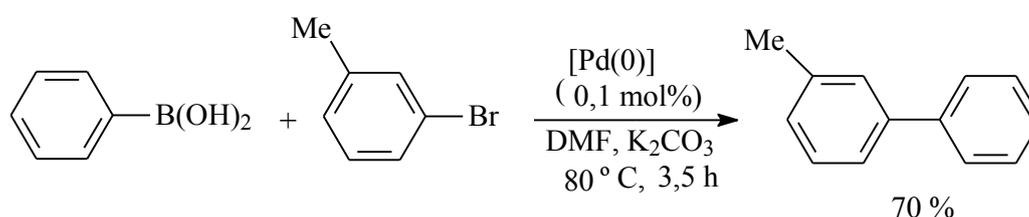
Rendimento: 58 %.

**Figura 25 - Acoplamento de Suzuki-Miyaura catalisada por PA-Pd4 segundo Kantam e colaboradores. Adaptado de ref. [59].**

Tamami e Ghasemi, no ano de 2010, apresentaram um estudo em que nanopartículas de Pd(0) foram suportadas em poliácridamida (PAAM) modificada com ligante fosfinito. Segundo os autores, o catalisador apresentou uma excelente atividade e estabilidade em reações de acoplamento cruzado via Heck-Mizoroki e

Suzuki-Miyaura, com diferentes haletos de arila, incluindo cloretos de arila desativados. Tempos reacionais curtos, com bons a excelentes rendimentos dos produtos desejados expressaram a eficácia desse catalisador frente a essas reações. A análise elementar de paládio por ICP-OES indicou baixa lixiviação do metal e, o catalisador pode ser utilizado numa sequência de 10 reações sem a perda considerável de sua atividade.<sup>60</sup>

A Figura 25 exibe o esquema reacional e o rendimento do sistema catalítico proposto para reação de acoplamento cruzado via síntese de Suzuki-Miyaura.

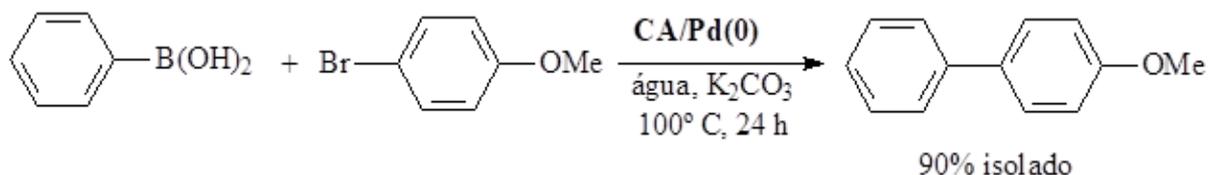


**Figura 26 - Esquema reacional do sistema catalítico proposto por Tamami e colaboradores para reação de acoplamento via Suzuki-Miyaura.<sup>60</sup>**

Em 2014, Rosa e colaboradores desenvolveram um sistema catalítico através do emprego de filmes poliméricos de acetato de celulose (CA) contendo nanopartículas metálicas de Pd(0) como catalisadoras da reação de Suzuki-Miyaura, obtendo excelente desempenho. As nanopartículas de Pd(0) foram preparadas pela decomposição do Pd(acac)<sub>2</sub> dispersas em líquido iônico 1-n-butil-3-metil-imidazólio tetrafluorborato (BMI.BF<sub>4</sub>) a 75°C de temperatura e sob 4 atm de hidrogênio.<sup>61</sup>

Para garantir que a área superficial fosse mantida constante durante todo o tempo reacional, o grupo desenvolveu um reator especial do tipo *dip catalyst*. Trata-se de um novo reator especialmente desenhado para reações envolvendo nanopartículas suportadas em filme polimérico.<sup>62</sup>

O sistema catalítico desenvolvido usou água como solvente e tolerou uma vasta gama de grupos substituintes no anel aromático de iodetos e brometos de arila, contudo, para cloroarenos, os resultados foram modestos (Figura 26, Tabela V).



**Figura 27 - Reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura com catalisador CA/Pd(0).<sup>61</sup>**

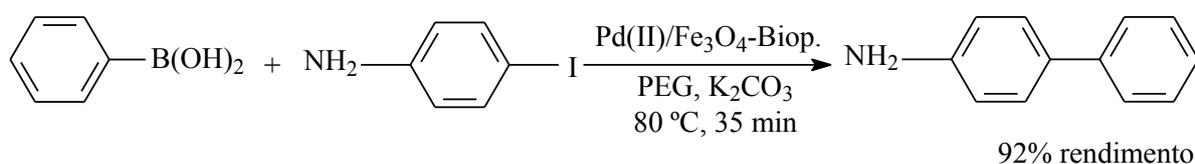
**Tabela V - Reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura de CA/Pd(0) com ácido fenilborônico e diferentes haletos de arila.<sup>61</sup>**

Reação	Ar-X	[Pd] (mol%)	Produto	Tempo (h)	Rend.(%)
1		0,5		2	94
2		0,5		3	95
3		0,5		3	97
4		0,5		12 24	51 89
5		1,0		12 24	67 99
6		1,0		24	92
7		1,0		24	95
8		1,0		24	45 <sup>b</sup> , 37 <sup>b,c</sup>
9		2,0		24 48	38 <sup>b</sup> , 23 <sup>b,c</sup>
10		1,0		24	31 <sup>b</sup> , 19 <sup>b,c</sup>

<sup>a</sup>Condições reacionais: ArX (1 mmol), ácido fenilborônico (1,5 mmol), CA/Pd(0) (0,5-2,0 mol%), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 mmol), água (10 mL), 100 °C, rendimento isolado após duas reações. <sup>b</sup>Rendimento via CG após duas corridas. <sup>c</sup>Com 0,2 mmol de brometo de tetrabutilamônio.

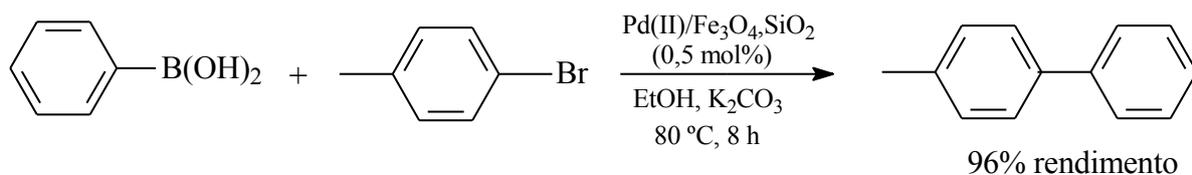
Este sistema catalítico apresentou alguns inconvenientes como não operar com Ar-Cl desativados e a baixa reciclabilidade do catalisador.

Recentemente, um sistema catalítico heterogêneo à base de paládio magnético foi desenvolvido por Fakhri e colaboradores, suportando nanopartículas de Pd com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em biopolímero de quitosana. Esse novo método catalítico foi testado em reações de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura entre haletos de arila e ácidos fenilborônicos. Trata-se de um sistema muito interessante onde as nanopartículas de Pd magnético poderiam ser recuperadas da mistura reacional através do emprego de um ímã. Ter-se-ia os benefícios de uma catálise homogênea associado às vantagens da catálise heterogênea, como por exemplo, a possível recuperação do catalisador e a sua reutilização. O novo catalisador, segundo a literatura, pôde ser recuperado mostrando eficiência e atividade catalítica em uma sequência de cinco corridas reacionais consecutivas. As condições reacionais e a respectiva reação dessa nova rota catalítica são ilustradas na Figura 27.<sup>63</sup>



**Figura 28 - Esquema reacional do sistema catalítico proposto por Fakhri e seu grupo de trabalho.<sup>63</sup>**

No ano de 2014, um grupo de trabalho liderado por Ma, relatou o estudo de um sistema catalítico onde nanopartículas de Pd magnético foram suportadas em sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Esse catalisador foi empregado em reações de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura entre haletos de arila e ácidos fenilborônicos. O protocolo mostrou-se interessante no que diz respeito à possibilidade de recuperação do catalisador e a sua possível reutilização. Os resultados mostraram uma eficiente atividade catalítica até a sexta corrida de reação. A Figura 28 ilustra a equação reacional e o respectivo rendimento isolado.<sup>64</sup>



**Figura 29 - Reação de acoplamento via Suzuki-Miyaura utilizando Pd magnético suportado em SiO<sub>2</sub>.<sup>64</sup>**

### 1.3 SUPORTES CATALÍTICOS PREPARADOS COM MATERIAIS ALTERNATIVOS

Em um contexto de crescente apelo por processos sustentáveis e “eco-friendly”, tanto aplicável a processos industriais de larga escala quanto a processos de síntese na indústria farmacêutica, constitui-se em desafio a descoberta por sistemas catalíticos capazes de permitir o acoplamento catalítico, com particular interesse nas reações de Suzuki, que sigam os preceitos da química verde.

Em 2017, Grison e colaboradores desenvolveram um método sustentável para o acoplamento de Suzuki de ácidos heteroborônicos e brometos de heteroarila, o que foi chamado de processo “verde” e a base de “ecocatalisador”. O sistema catalítico empregado foi a base de paládio bioconcentrado nas raízes de *Eichhornia crassipes*, uma planta aquática capaz de hiperacumular metais de transição em raízes ou folhas.<sup>65</sup>

O preparo do catalisador foi realizado pela impregnação de raízes da *Eichhornia crassipes* com solução de sal de Pd(II) em meio ácido, sob agitação em processo que levou 3 dias. As raízes foram então secas por 6h a 80 °C e depois calcinadas a 550 °C por mais 6h. As cinzas foram acidificadas e agitadas sob aquecimento e depois filtradas, resultando em solução de cloretos que foi concentrada, resultando em sólido particulado.

O catalisador foi amplamente caracterizado e obteve sucesso no acoplamento catalítico de Suzuki de vários reagentes heterocíclicos sob condições homogêneas compatíveis com a química verde e sem utilizar ligantes ou aditivos. No entanto, os acoplamentos foram realizados através de suspensão em glicerol e a retirada do catalisador do meio reacional requereu que uma segunda bioacumulação, em raízes

da mesma planta, fosse realizada, fazendo com que uma nova etapa fosse necessária. Mesmo assim, a segunda bioacumulação deu origem a um segundo eco-catalisador ativo para nova reação de acoplamento.<sup>65</sup>

Focando-nos na busca por sistemas catalíticos “verdes” para a reação de acoplamento de Suzuki, o presente trabalho objetivou avaliar o potencial de catalisadores preparados a base de resíduos de biomassa, oriundos da produção agrícola de Santo Antônio da Patrulha-RS e região, em particular casca de arroz e casca de banana. Para o presente estudo, foram escolhidos principalmente estes materiais por sua alta disponibilidade na região, e por não possuírem aplicação tecnológica muito relevante, de forma que têm sido descartados ou subutilizados, deixando assim de servir como fonte de renda aos produtores e constituindo passivo ambiental significativo.

A seguir, as principais características de produção e aplicações tecnológicas destes materiais, encontradas na literatura científica recente.

### 1.3.1 Casca de Arroz (*Oryza sativa L.*)

A casca de arroz (*Oryza sativa L.*), camada externa protetora do grão formada por duas folhas modificadas – a pálea e a lema –, é um subproduto da produção agrícola deste cereal e corresponde a aproximadamente 23 % em peso do grão<sup>66</sup>. A produção de casca de arroz mundial foi estimada em 746 milhões de toneladas em 2013, em uma área de 165 milhões de hectares, sendo que a grande maioria da produção é oriunda de países em desenvolvimento. Somente no estado do Rio Grande do Sul foram produzidas 8,1 milhões de toneladas do grão na safra 2013/2014<sup>67</sup>, ao passo que a produção nacional foi de 11,8 milhões de toneladas<sup>67</sup>.

Tamanha concentração de produção acarreta em imenso impacto ambiental para o descarte desse resíduo nos locais onde é produzido, uma vez que as aplicações do mesmo não são suficientes para o consumo de toda a produção. Alternativas têm sido desenvolvidas para a utilização das cascas de arroz, sendo a principal delas a geração de energia através desta fonte de biomassa. No entanto,

decorre dessa ação a geração das cinzas da combustão das cascas que, por sua vez, traz impacto ambiental elevado.

Aplicações para as cinzas das cascas de arroz têm procurado contribuir para o fechamento do ciclo da industrialização do grão, uma vez que o grão, o farelo, o gérmen e outras partes já tem aplicação. Dado que as cinzas apresentam alto teor de sílica, maior que 92 %, estas têm sido aplicadas como matéria-prima para a produção de sílica pura, cargas em polímeros, produção de cimento e uso em concreto, entre outras aplicações.<sup>66</sup>

Adsorventes à base de cinzas de cascas de arroz também têm sido estudados no tratamento de águas residuais para a remoção de chumbo e mercúrio, remoção de mercúrio de efluentes e remoção de ácidos graxos livres em óleo de soja. Já a casca de arroz *in natura* foi avaliada quanto à remoção de metais pesados em efluentes sintéticos, conforme listado na Tabela VI .

### 1.3.2 Casca de Banana (*Musa paradisiaca L.*)

A banana (*Musa paradisiaca L.*) é uma fruta tropical conhecida sob inúmeras variedades e consumida mundialmente. Vários países tropicais cultivam-na, principalmente para atender a demanda local, mas também para a demanda de exportação, sendo os principais destinos os Estados unidos, Alemanha e Japão. Estima-se que no ano 2000 a área cultivada de banana correspondeu a 9 milhões de hectares, com a produção estimada de 92 milhões de toneladas<sup>68</sup>. Os principais produtores são a Índia, as Filipinas e a China. O Brasil aparece como o 5º maior produtor, tendo produzido 6,8 milhões de toneladas em 2015. O consumo é realizado principalmente da fruta *in natura*, sendo o maior consumo per capita observado nos países africanos, caribenhos e da Polinésia. No Brasil, em 2007, o consumo anual per capita foi estimado em 30,76 kg<sup>69</sup>.

O resíduo mais significativo da banana é a sua casca, que corresponde de 30 a 40 % de seu peso. As aplicações mais comuns são a compostagem, a alimentação animal e a produção de proteínas, etanol, metano, pectina e enzimas<sup>69</sup>.

Os principais constituintes da casca de banana são a celulose, a hemicelulose, a pectina, a clorofila e outras espécies de baixo peso molecular<sup>70</sup>. A casca de banana apresenta alta capacidade de adsorção para metais e compostos orgânicos, principalmente devido à presença de grupos hidroxila e carboxila da pectina<sup>71</sup>.

Devido ao seu potencial adsorvente, as cascas de banana têm sido testadas para a remoção de metais de soluções aquosas e efluentes, pesticidas como atrazina e ametrina de águas, remoção de corantes e remoção de compostos fenólicos de águas residuais de plantas de óleo de oliva, entre outras aplicações, conforme listado na Tabela VI.

**Tabela VI - Aplicações de resíduos agrícolas como adsorventes citados na literatura científica**

<b>Adsorvente</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Referência</b>
Cinzas de <b>casca de arroz</b>	Síntese de zeólita ZSM-5 sem template a partir de cinzas de casca de arroz modificada com lantânio e fósforo para o craqueamento catalítico de nafta	[71]
<b>Casca de arroz</b> funcionalizada	Remoção de Cd(II) de água utilizando casca de arroz funcionalizada com enxofre.	[72]
Carvão ativado de <b>casca de arroz</b>	Remoção de Cr (VI) de águas através de carvões ativados de baixo custo feitos com casca de arroz	[73]
<b>Casca de arroz</b> <i>in natura</i>	Remoção de metais pesados (Al, Cd, Cu, Pb e Zn) de efluentes aquosos sintéticos.	[66]
Cinzas de <b>casca de arroz</b>	Adsorção de ácidos graxos livres do óleo de soja via cinzas de cascas de arroz.	[74]
<b>Casca de banana</b> <i>in natura</i>	Uso de casca de banana como adsorvente para a remoção de pesticidas (atrazina e ametrina) de cursos de água.	[69]
<b>Casca de banana</b> <i>in natura</i>	Remoção e concentração de Cr(III) de efluentes industriais.	[75]
<b>Casca de banana</b> <i>in natura</i>	Remoção de corantes aniônicos de soluções aquosas usando pós de casca de banana como adsorvente	[76]
<b>Casca de banana</b> <i>in natura</i>	Remoção de cobre de cursos de água.	[77]
<b>Casca de banana</b> <i>in natura</i>	Remoção de compostos fenólicos em águas residuais de planta de fabricação de óleo de oliva.	[78]
<b>Casca de banana</b> <i>in natura</i>	Remoção de urânio de efluentes de mineração através de biossorção	[79]
<b>Casca de banana</b> <i>in natura</i>	Remoção de metais pesados (Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cr <sup>6+</sup> ) de soluções aquosas.	[80]

Em trabalho de mesma autoria, as cascas de arroz e de banana calcinadas, dentre outros resíduos agrícolas, foram utilizadas como aditivos em filtração da fumaça principal de cigarros, sendo adicionadas em cavidades dentro de filtros comerciais de acetato de celulose. O desempenho em redução das principais classes de analitos tóxicos identificados na fumaça de cigarros foi bastante satisfatório, inclusive apresentando retenção da ordem de 50% superior aos

adsorventes comerciais, dentre eles o carvão ativado. As principais classes de componentes removidos foram: aminas aromáticas, fenóis e benzo[a]pireno.<sup>81</sup>

Em suma, estas fibras naturais têm sido estudadas como adsorventes para variados tipos de analitos, especialmente para a remoção de metais em tratamentos de efluentes e soluções aquosas. Entretanto, ao nosso conhecimento, a potencialidade desses materiais ainda não foi investigada como suportes catalíticos para a reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura.

De particular interesse é que a possível aplicação desses materiais se dê com o menor número de etapas ou processos prévios de tratamento, de forma que se possa desenvolver tecnologia de aplicação de baixo custo e assim estar em consonância com as maiores aspirações dos usuários das reações de acoplamento de Suzuki e também com os princípios da Química Verde.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

---

### 2.1. Materiais utilizados

#### 2.1.1. Reagentes

- Cloreto de paládio p.a. Synth;
- Ácido fenilborônico 99 % de pureza Aldrich;
- Carbonato de potássio 99 % de pureza Synth;
- Undecano 99 % de pureza Aldrich;
- Iodobenzeno 98 % de pureza Aldrich;
- 4-amino-iodobenzeno 98 % de pureza Aldrich;
- Iodotolueno 98 % de pureza Acrós Organics;
- 4-iodoanisol 98 % de pureza Aldrich;
- 4-ciano-bromobenzeno 99,9 % pureza Aldrich;
- bromobenzeno 99 % de pureza Aldrich;
- bromotolueno 98 % de pureza Aldrich;
- 4-bromoanisol 99 % de pureza Aldrich;
- 4-nitro-clorobenzeno 99 % de pureza Aldrich;
- Clorobenzeno 99,5 % de pureza Sigma-Aldrich;
- Clorotolueno 99 % de pureza Aldrich;
- 4-cloroanisol 99 % de pureza Aldrich.

#### 2.1.2. Solventes

- Acetona p.a. Tedia;
- Éter etílico p.a. Nuclear;
- Álcool etílico p.a. Synth;
- Hexano p.a. Nuclear.

### 2.1.3. Gases

- Ar sintético 6.0 99,99990 % de pureza White-Martins;
- Hidrogênio 4.5 99,995 % de pureza White-Martins;
- Nitrogênio 5.0 99,9990 % de pureza White-Martins;
- Hélio 6.0 99,99990 % de pureza White-Martins.

### 2.1.4. Resíduos agrícolas

- Cascas de arroz (*Oryza sativa L.*) provenientes do Sindicato dos Trabalhadores Rurais de Santo Antônio da Patrulha, RS;
- Cascas de banana variedade prata (*Musa paradisiaca L.*), provenientes do Sindicato dos Trabalhadores Rurais de Santo Antônio da Patrulha, RS.

## 2.2. Instrumentação

- Estufa Q314M-242 com circulação de ar (Quimis, Diadema, Brasil);
- Moinho de facas MA630/1 (Marconi, Piracicaba, Brasil);
- Mufla modelo N480D (Magnus, Belo Horizonte, Brasil);
- Microscópio eletrônico de varredura Phillips modelo XL20;
- Microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM 6610, operando em 20 kV e ampliação de 1500 e 3000 X equipado com detector de energia dispersiva de raios-X (EDS Noran 20 kV com tempo de aquisição de 100 s e 1500 X de ampliação);
- Analisador de CHN Perkin Elmer M-CHNS/O, modelo 2400 (Wellesley, MA, EUA);
- Analisador de área específica Gemini (Micromeritics, Georgia, EUA);
- Espectrofotômetro Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) Bomem MB-102 (ABB Bomem Inc., Quebec, Canadá);
- Balança analítica com precisão de 0,1 mg AY-220 (Shimadzu, Japan);
- Espectrômetro ótico de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) NexION ® 300X (PerkinElmer, Thornhill, Canadá), equipado com

nebulizador concêntrico, câmara de nebulização ciclônica e tocha com injetor de quartzo de 2 mm de diâmetro interno;

- Rota-evaporador Fisatom;
- Linha de vácuo equipada com bomba de alto-vácuo Edwards modelo RV5;
- Cromatógrafo a gás Clarus 400 (PerkinElmer Wellesley, MA, EUA), equipado com injetor tipo split/splitless, sendo o canal composto de coluna capilar de sílica fundida DB-1 poldimetilsiloxano (J &W Scientific, CA, EUA) 30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m e detector de ionização na chama;
- Cromatógrafo a gás GC680 acoplado a espectrômetro de massas Clarus 600T (PerkinElmer Wellesley, MA, EUA) equipado com coluna capilar de sílica fundida DB-5 MS 5 %-fenil-polidimetilsiloxano, 30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m (J &W Scientific, CA, EUA) e módulo de ionização por impacto de elétrons;
- Espectrômetro de RMN Bruker Ascend de 400 MHz.

## **2.3. Instrumentação e métodos**

### **2.3.1. Preparo e Tratamento dos Resíduos Agrícolas**

Os resíduos foram lavados com água deionizada e secos em Q314M-242 com circulação de ar (Quimis, Diadema, Brasil) a 105 °C ( $\pm 3$  °C) por 24 h para remoção de água e mantidos em dessecador até a sua utilização.

Posteriormente, foram moídos em moinho de facas MA630/1 (Marconi, Piracicaba, Brasil) e separados em peneiras na faixa de granulometria de 0,5 - 1,0 mm, sendo conservados em dessecador.

Para o procedimento de calcinação, utilizou-se a mufla N480D (Magnus, Belo Horizonte, Brasil), à temperatura de 400 °C ( $\pm 5$  °C) por período de 4 h, sob atmosfera oxidante.

## 2.3.2. Caracterização do Suporte

### 2.3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM 6610, operando em 20 kV (em distintas ampliações) foi utilizado para a geração de imagens tridimensionais das estruturas superficiais dos materiais *in natura* (na granulometria de 0,5 mm – 1,0 mm) e também para os materiais calcinados, todos metalizados com liga de ouro-paládio. O mesmo instrumento foi utilizado para análise de energia dispersiva de raios-X equipado com detector EDS Noran 20 kV, com tempo de aquisição de 100 s e ampliação de 1500 X. Quando EDS foi utilizado, as amostras foram recobertas apenas com ouro. As imagens foram geradas no Centro de Microscopia da Zona Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande - FURG.

### 2.3.2.2. Análise Elementar (CHN)

O teor de carbono (análise elementar CHN) foi determinado em um analisador Perkin Elmer M-CHNS/O, modelo 2400 (Wellesley, MA, EUA). As medidas foram feitas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS.

### 2.3.2.3. Análise Porosimétrica (Isotermas BET)

As isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> foram realizadas em um Gemini (Micromeritics, Geórgia, EUA). As amostras foram pré-aquecidas a 70 °C durante 8 h sob vácuo. A área superficial foi determinada usando o método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) a -196 °C no intervalo de  $0,01 < P/P_{atm} < 0,35$ . O diâmetro médio de mesoporos e sua distribuição foram calculados usando o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) com os padrões Halsey considerando a isoterma de

desorção. O volume de microporo foi calculado usando o método t-plot e a isoterma padrão de Harkins e Jura. As medidas foram feitas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS.

#### 2.3.2.4. Espectroscopia de Transmissão no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros foram registrados a temperatura ambiente em um espectrofotômetro Bomem MB-102 (ABB Bomem, Quebec, Canadá), acumulando 36 varreduras na resolução  $4\text{ cm}^{-1}$ . Esse estudo foi restrito à região do Infravermelho médio de  $4000$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram analisadas pelo modo de transmissão, como pastilhas preparadas a partir da diluição da sílica com KBr, utilizando-se um pastilhador e uma prensa hidráulica manual. As medidas foram feitas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS.

#### 2.3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersa de Raios X (MEV-EDS)

Um microscópio eletrônico JEOL modelo JSM 6610 com energia dispersiva de raios X acoplado a detector EDS Noran foi empregado em 20 kV, com tempo de aquisição de 100 s e ampliação de 1500 X. Quando EDS foi utilizado, as amostras foram recobertas apenas com ouro. As imagens foram geradas no Centro de Microscopia da Zona Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Rio Grande - RS.

### 2.3.3. Preparo dos Catalisadores

Adicionou-se 0,600 g dos suportes calcinados para a impregnação em 10 mL de solução de PdCl<sub>2</sub> em acetona (0,1 g/L). Agitou-se por 24 h, filtrou-se e secou-se em estufa (2 h, 80 °C). Os sólidos ao final desse processo passaram pelas devidas caracterizações já descritas, juntamente, com a determinação do teor de paládio suportado.

#### 2.3.3.1. Teor de Paládio

A determinação do teor de paládio foi realizada através de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria - UFSM empregando um espectrômetro modelo NexION ® 300X (PerkinElmer, Thornhill, Canadá), equipado com nebulizador concêntrico, câmara de nebulização ciclônica e tocha com injetor de quartzo de 2 mm de diâmetro interno. A potência utilizada foi de 1600 W e linha de emissão Pd, 340 nm – 458 nm, gás de nebulização 0,7 L.min<sup>-1</sup>, gás auxiliar 0,2 L.min<sup>-1</sup>, gás do plasma 15 L.min<sup>-1</sup> e vazão da bomba 1,2 mL.min<sup>-1</sup>. As medidas foram feitas utilizando o isótopo <sup>106</sup>Pd.

### 2.3.4. Caracterização dos Produtos das Reações de Acoplamento de Suzuki

Usando a técnica de reatores de Schlenk e linhas de vácuo-gás nitrogênio, todas as reações foram realizadas em atmosfera inerte. Os produtos químicos (reagentes e solventes) utilizados nas reações não sofreram nenhum tratamento prévio para purificação, sendo utilizados conforme recebidos do fabricante.

#### 2.3.4.1. Purificação dos Produtos de Acoplamento Catalítico

Para o procedimento de isolamento e purificação dos produtos de acoplamento, foi utilizada a cromatografia em coluna de fase estacionária gel de sílica 0,063 - 0,2 mesh. As frações e compostos obtidos foram analisados através de cromatografia em camada delgada utilizando-se placas de alumínio recobertas por gel de sílica e indicador UV F-254, de marca Silicycle, com 250 µm de espessura. As substâncias separadas nas placas cromatográficas foram visualizadas utilizando revelação em câmara de luz ultravioleta.

Todos os solventes e reagentes empregados nas sínteses, purificações e caracterizações foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem prévia purificação, com exceção de hexano, que foi previamente destilado.

Para a remoção dos solventes das soluções orgânicas, foram utilizados rota-evaporador e linha de vácuo equipada com bomba de alto-vácuo.

#### 2.3.4.2. Análises Cromatográficas

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo a gás Clarus 400 (PerkinElmer Wellesley, MA, EUA), equipado com injetor tipo split, sendo o canal composto de coluna capilar de sílica fundida DB-1 poldimetilsiloxano (J &W Scientific, CA, EUA) 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm e detector de ionização na chama. Gás de arraste N<sub>2</sub> (2,7 mL/min); Pressão de hidrogênio: 2 bar; Pressão de ar sintético: 3 bar; temperatura do injetor: 250 °C, temperatura do detector: 250 °C. Programação de temperatura: início 100 °C durante 1 min; aquecimento de 15 °C/min até 250 °C e permanência nessa temperatura por 9 min. Padrão interno: undecano.

As análises de cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas foram realizadas em um cromatógrafo a gás GC680 acoplado a espectrômetro de massas Clarus 600T (PerkinElmer Wellesley, MA, EUA), equipado com coluna capilar de sílica fundida DB-5 MS 5 %-fenil-polidimetilsiloxano, 30 m x 0,25 mm x

0,25  $\mu\text{m}$  (J &W Scientific, CA, EUA) e módulo de ionização por impacto de elétrons (70 eV). Gás vetor: He (1,5 mL/min), programação de temperatura: início 100 °C durante 1 min; aquecimento de 15 °C/min até 250 °C e permanência nessa temperatura por 9 min.

As análises cromatográficas foram realizadas na Escola de Química e Alimentos da FURG, Campus SAP.

#### 2.3.4.3. Análises de Ressonância Magnética Nuclear

Os Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , para a verificação da pureza dos produtos sintetizados, foram realizados no Centro Integrado de Análises da Universidade Federal do Rio Grande (CIA-FURG), em espectrômetro Bruker Ascend de 400 MHz, utilizando tubos de RMN com 5 mm de diâmetro e um solvente deuterado apropriado.

*Bifenila*. Sólido branco. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7,59-7,57 (m, 4H); 7,44-7,40 (m, 4H); 7,35-7,30 (m, 2H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 141,2; 128,7; 127,2; 127,1 ppm. CG-EM (IE, 70 eV) m/z (%): 154 (100, M+), 153 (36), 152 (17), 50 (16), 155 (11), 51 (11), 77 (10), 76 (8).

*4-Aminobifenila*. Sólido laranja. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7,54-7,51 (d,  $J = 7,1$  Hz, 2H); 7,41-7,36 (m, 4H); 7,27-7,23 (m, 1H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 145,8; 141,1; 131,5; 128,6; 127,9; 126,3; 126,2; 115,3 ppm. CG-EM (IE, 70 eV) m/z (%): 169 (100, M+), 170 (40), 168 (35), 167 (17), 50 (15), 171 (14), 141 (13), 115 (13).

*4-Amino-2'-metilbifenila*. Sólido. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7,24-7,18 (m, 4H); 7,13-7,09 (m, 2H); 6,72-6,68 (m, 2H); 2,28 (s, 3H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 145,1; 141,8; 135,4; 132,2; 130,2; 130,0; 129,8; 126,6; 125,6; 114,7; 20,5 ppm. CG-EM (IE, 70 eV) m/z (%): 183 (100, M+), 182 (46), 165 (17), 184 (13), 167 (12), 166 (12), 168 (10), 181 (7).

*4-Metilbifenila*. Sólido branco. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7,58-7,55 (m, 2H); 7,48 (d,  $J = 8,1$  Hz, 2H); 7,42-7,38 (m, 2H); 7,32-7,28 (m, 1H); 7,23 (d,  $J = 7,8$

Hz, 2H); 2,38 (s, 3H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 141,1; 138,3; 137,0; 129,4; 128,7; 127,0; 126,9; 21,0 ppm. CG-EM (IE, 70 eV) m/z (%): 168 (100, M+), 167 (58), 82(38), 165 (25), 152 (24), 153 (18), 169 (14), 166 (9).

*1-(p-Tolil)naftaleno*. Sólido branco. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7,92-7,80 (m, 3H); 7,50-7,36 (m, 6H); 7,27 (d,  $J = 7,6$  Hz, 2H); 2,43 (s, 3H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 140,2; 137,8; 136,9; 133,8; 131,7; 129,9; 128,9; 128,2; 127,4; 126,9; 126,1; 125,9; 125,7; 125,4; 21,2 ppm. CG-EM (IE, 70 eV) m/z (%): 218 (100, M+), 203 (70), 202 (62), 217 (34), 108 (27), 94 (23), 215 (20), 219 (18).

*2,4,4',6-Tetrametilbifenila*. Sólido incolor. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7,47 (d,  $J = 8,3$  Hz, 1H); 7,22 (t,  $J = 7,3$  Hz, 2H); 7,02 (d,  $J = 8,1$  Hz, 1H), 6,93 (s, 1H), 2,39 (d,  $J = 4,9$  Hz, 3H); 2,32 (s, 2H); 2,00 (s, 3H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 139,0; 138,3; 138,0; 136,7; 136,4; 136,1; 135,9; 129,4; 129,1; 129,0; 128,0; 126,8; 21,2; 21,1; 21,0; 20,8 ppm. CG-EM (IE, 70 eV) m/z (%): 195 (100), 210 (98, M+), 165 (46), 91 (21), 211 (18), 89 (15), 152 (10), 77 (8).

*4-Metoxibifenila*. Sólido branco. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7,56-7,51 (m, 4H); 7,43-7,39 (m, 2H); 7,31-7,28 (m, 1H); 6,98 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H); 3,84 (s, 3H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 159,1; 140,8; 133,8; 128,7; 128,1; 126,7; 126,6; 114,2; 55,3 ppm. CG-EM (IE, 70 eV) m/z (%): 184 (100, M+), 169 (55), 141 (47), 115 (34), 185 (13), 63 (11), 139 (10), 76 (10).

*4-Cianobifenila*. Sólido branco. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7,72-7,66 (m, 4H); 7,59-7,57 (m, 2H); 7,50-7,40 (m, 3H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 145,6; 139,1; 132,5; 129,0; 128,6; 127,6; 127,2; 118,9; 110,8 ppm. CG-EM (IE, 70 eV) m/z (%): 179 (100, M+), 178 (25), 76 (21), 151 (16), 180 (15), 89 (14), 51 (10), 63 (9).

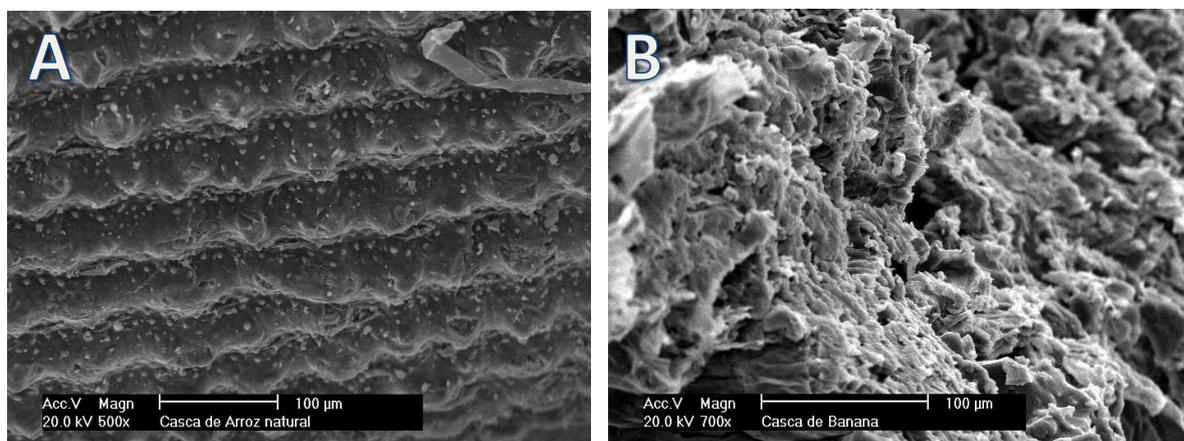
*4-Nitrobifenila*. Sólido marrom. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8,30 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H); 7,74 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H); 7,64-7,62 (m, 2H); 7,52-7,42 (m, 3H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 147,6; 138,8; 129,2; 128,9; 127,8; 127,4; 124,1 ppm. CG-EM (IE, 70 eV) m/z (%): 152 (100), 199 (95, M+), 169 (37), 151 (30), 76 (28), 141 (27), 153 (26), 51 (26).

### 3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

---

#### 3.1. Preparo e caracterização dos precursores catalíticos

O método de avaliação da morfologia das partículas e das propriedades superficiais dos resíduos agrícolas foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 29 ilustra as micrografias obtidas para as cascas de arroz e de banana, respectivamente, utilizadas na pesquisa.



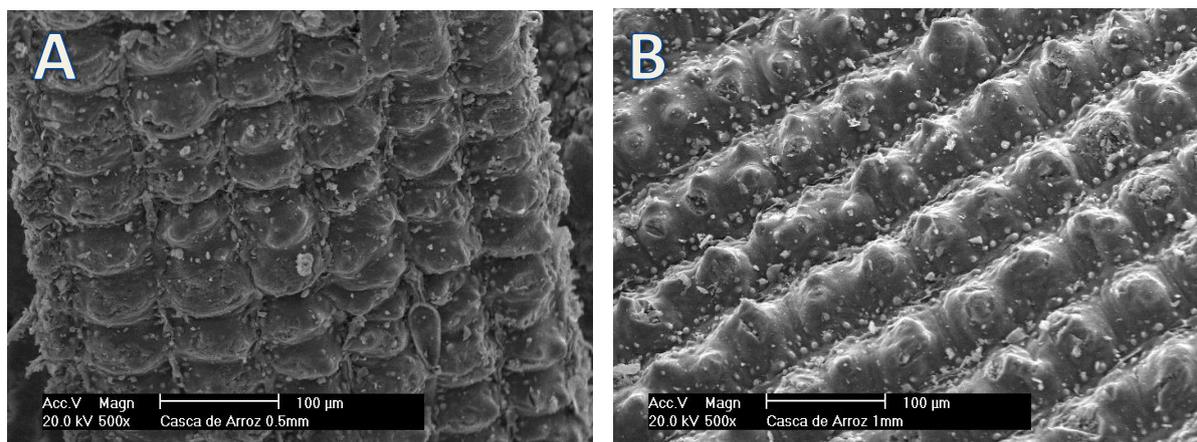
**Figura 30 - Micrografias dos materiais *in natura*. A) Casca de arroz, ampliação 500x B) Casca de banana, ampliação 700x.**

As microscopias mostraram diferentes perfis superficiais para os dois materiais analisados. No caso da casca de banana, a microscopia sugere estrutura irregular com a formação de poros; já a casca de arroz apresenta estrutura mais compacta, com a presença de grânulos de sílica dispersos ao longo do tecido, especialmente concentradas nas áreas de protuberância epidérmica (tricomas). Considerando as possibilidades de interação entre os dois suportes e o metal, nenhum material foi descartado inicialmente, pois tanto superfícies porosas quanto compactas poderiam apresentar algum mecanismo interessante com sítios de suporte do centro metálico de paládio. Estruturas porosas, especialmente as

providas de microporos e mesoporos, como é o caso do carvão ativado comercial, apresentam grande poder de aplicação em catálise heterogênea e conta com diversas publicações na literatura<sup>6,13,18</sup>. A casca de banana, por sugerir esse tipo de estrutura, foi considerada e levada a análises subsequentes de porosimetria de nitrogênio. Por outro lado, a casca de arroz, de superfície mais compacta, foi considerada pela possibilidade de apresentar sítios ativos que fornecessem interações químicas com o sítio metálico.

Um segundo critério empregado na escolha dos materiais foi a disponibilidade de materiais dentre os produzidos na agricultura da região onde a FURG está localizada. Para ambos materiais, o projeto de pesquisa buscou identificar a possibilidade de utilização tecnológica de alto valor para estes materiais, que hoje em dia não são gerados em altos volumes, gerando um passivo ambiental considerável. Apesar de possuírem publicações científicas<sup>71-80</sup> as cascas de banana e de arroz da região de Santo Antônio da Patrulha, e de diversas outras regiões do estado e do Brasil, pouco são utilizadas em aplicações mais nobres, sendo hoje praticamente consumidas em alimentação animal e compostagem.

Devido às diferentes formas dos materiais, para facilitar o processo de calcinação e posterior impregnação, os resíduos foram moídos em 2 granulometrias, correspondentes a tamanhos de partícula de 0,5 e 1,0 milímetros. Em conjunto foi avaliado o impacto da moagem nas superfícies dos materiais. A Figura 30 ilustra o efeito da moagem nas cascas de arroz.



**Figura 31 - Micrografias das cascas de arroz após moagem: A) Granulometria 0,5 mm, ampliação 500x B) Granulometria 1,0 mm, ampliação 500x.**

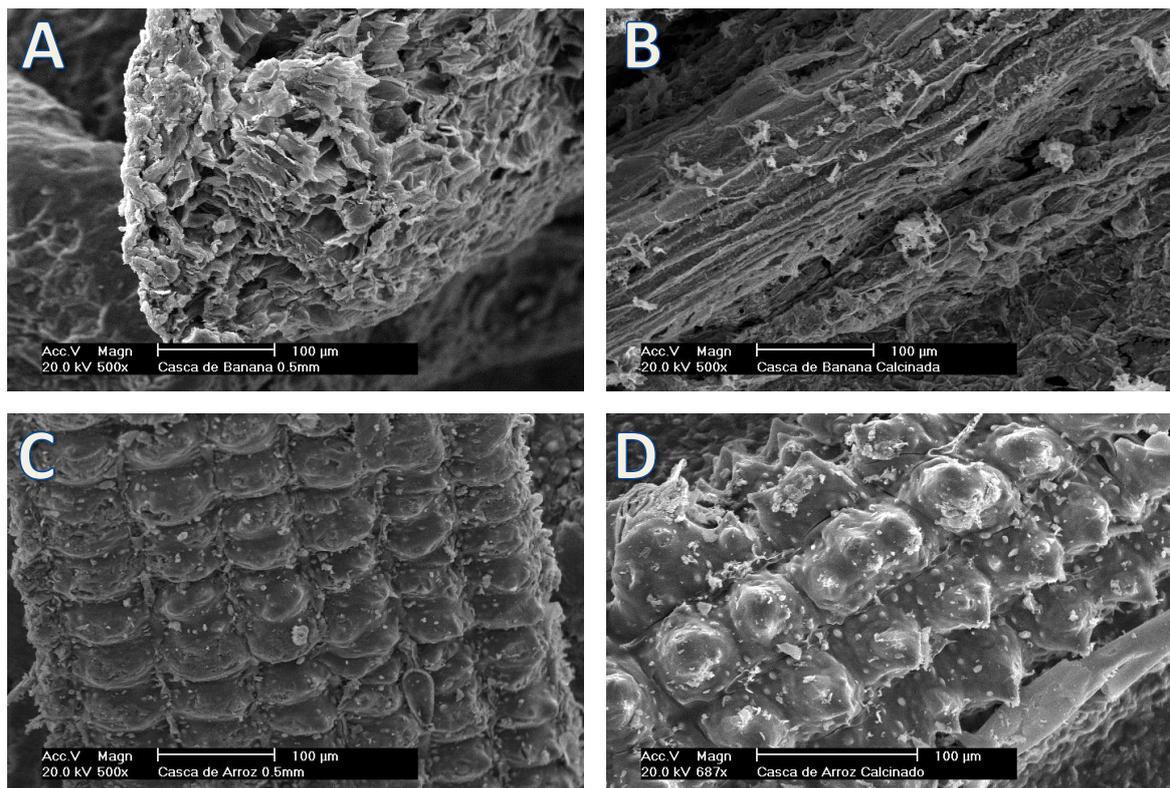
Foi observado que, conforme esperado, os procedimentos de moagem e separação granulométrica não ocasionaram diferenças significativas nas estruturas superficiais e morfológicas dos materiais, conforme ilustradas na casca de arroz, onde o perfil topográfico se manteve muito semelhante nas duas granulometrias.

Dessa forma, os materiais foram selecionados em granulometria de 0,5mm para seguirem ao tratamento térmico de calcinação, conforme metodologia descrita na seção 2.3.1.

Os resíduos agrícolas foram tratados termicamente via calcinação, visto que o processo térmico sobre materiais de origem vegetal pode potencializar suas propriedades superficiais. A calcinação pode causar o aumento de área específica, criar estruturas porosas pela degradação da matéria orgânica ou ainda concentrar mais os elementos químicos que possam gerar interações com o centro metálico ou com grupos funcionais dos reagentes de acoplamento de Suzuki, como é o caso da sílica.

Dessa forma, os materiais foram submetidos ao processo de calcinação, conforme descrito na seção 2.3.1, da parte experimental. Após calcinação, as amostras de resíduos agrícolas foram submetidas a medidas de suas áreas específicas e volumes de poros através de isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> e a análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) a fim de avaliar mudanças superficiais causadas pelo processo.

A Figura 31 mostra as micrografias dos materiais antes e após processo de calcinação.



**Figura 32 - Micrografias dos resíduos agrícolas calcinados: A) Casca de banana *in natura*, ampliação 500x B) Casca de banana calcinada, ampliação 500x C) Casca de arroz *in natura*, ampliação 500x D) Casca de arroz calcinada, ampliação 687x.**

### 3.1.1. Caracterização dos resíduos agrícolas

As amostras de cascas de banana e de arroz foram submetidas a medidas de suas áreas específicas e volumes de poros através de isotermas de adsorção de  $N_2$  e a análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).

A expectativa inicial era a de se evidenciar elevadas áreas específicas e volumes de poros em função do que sugeriam suas imagens de microscopias eletrônicas e identificar significativos teores de carbono em função de sua origem vegetal. De fato, esse é o mecanismo pelo qual os suportes catalíticos atuam, por exemplo o carvão ativado, apresentando áreas específicas da ordem de  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e elevado volume de poros, visto que possuem majoritariamente meso- e microporos em suas estruturas.<sup>71</sup>

### 3.1.1.1. Análise das Isotermas de Adsorção de N<sub>2</sub> dos Resíduos Agrícolas

A Tabela VII mostra os resultados obtidos de área específica e de volumes de poros medidos através das isotermas de adsorção para os materiais, *in natura* e moídos em faixa de granulometria de 0,5 – 1,0 mm e também calcinados:

**Tabela VII: Características texturais dos resíduos agrícolas**

Resíduo agrícola	Área específica BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume de poros BJH (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
Casca de banana	< 5	ND
Casca de banana calcinada	< 5	0,002
Casca de arroz	210	0,16
Casca de arroz calcinada	133,18	0,001

Os resultados obtidos para os materiais *in natura* mostraram que, no seu estado original, os resíduos agrícolas selecionados não apresentam volume de poros e áreas específicas elevadas em comparação com os suportes comerciais, como o carvão ativado. Ademais, no caso da casca de banana, a medida nem foi possível de ser realizada em função dos baixos valores medidos.

O processo de calcinação não gerou um aumento de área superficial significativo para os materiais. Pelo contrário, a casca de arroz calcinada apresentou uma menor área específica após ser calcinada, indicando que a elevada temperatura tenha causado um colapso de sua estrutura tridimensional, e por consequência menor número de sítios capazes de adsorver o nitrogênio durante a medida.

Assim, espera-se que a possível eficácia dos materiais se deva à presença de sítios ativos em suas superfícies e não pela presença de estruturas porosas, a exemplo do carvão.

### 3.1.1.2. Análise Elementar dos Resíduos Agrícolas

A Tabela VIII mostra os resultados obtidos de teores percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio medidos através de análises elementares nos resíduos agrícolas, *in natura* e moídos em faixa de granulometria de 0,5 – 1,0 mm e também calcinados:

**Tabela VIII - Análise elementar dos resíduos agrícolas**

Resíduo agrícola	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
Casca de banana	37,03	6,33	0,87
Casca de banana calcinada	20,31	0,93	0,28
Casca de arroz	22,29	2,25	0,58
Casca de arroz calcinada	0,38	0,43	0,07

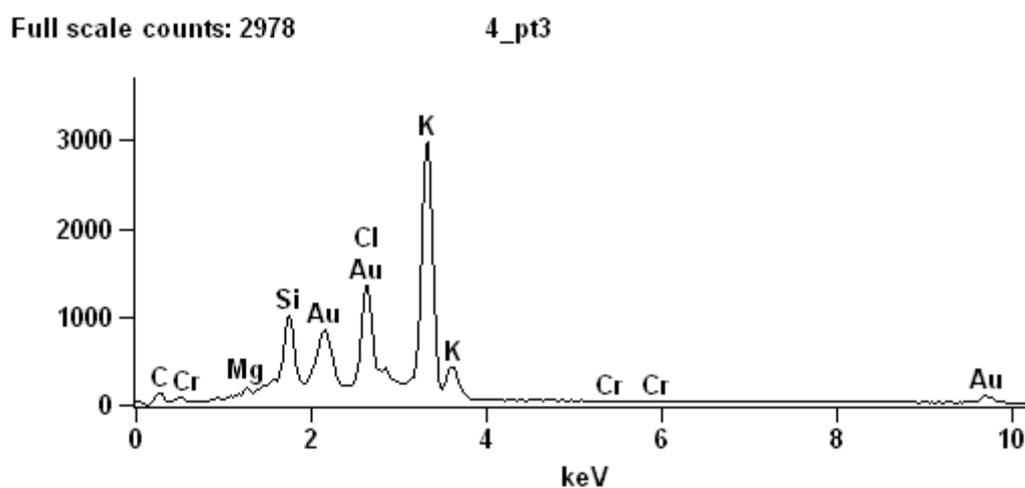
Apesar de serem compostos de matriz lignocelulósica, os níveis de carbono mostrados na análise são relativamente baixos quando em comparação com o suporte comercial de carvão ativado. No entanto, não se pode negligenciar que a presença de grupos funcionais na superfície desses resíduos possa vir a promover uma interação forte com o centro metálico, contribuindo para o caráter heterogêneo da reação de acoplamento e, assim, compensando parcialmente a baixa área específica encontrada.

Em relação à análise elementar dos resíduos calcinados, observa-se que a casca de banana perdeu em menor escala seu conteúdo de carbono em comparação com a casca de arroz, que teve seu conteúdo de carbono reduzido praticamente em sua totalidade, indicando que sua composição seja majoritariamente composta de sílica, de acordo com Foletto<sup>82</sup>. De acordo com Jauberthie e colaboradores.<sup>83</sup>, a sílica é distribuída principalmente na epiderme externa da casca de arroz; no entanto outras partes da planta, onde perdas de água

são elevadas, também contêm sílica. Desta forma, se o processo de calcinação for promovido com a finalidade de eliminar o carbono residual do material, pode-se obter aproximadamente 95 % de sílica pura.

### 3.1.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersa de Raios X (MEV-EDS)

As fibras foram caracterizadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios X acoplada à microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS). A Figura 32 ilustra um espectro típico.



**Figura 33 - Espectro de EDS da fibra de banana calcinada, metalizada com Au.**

Na faixa de detecção da técnica, foram detectados como elementos majoritários C, Si, Mg, K e Ca. A Tabela IX expressa os dados em termos de razões atômicas em relação ao Si, por estar presente em todas as fibras.

**Tabela IIX: Análise elementar das fibras expressas em termos de E/Si (E = C, Mg, K ou Ca), detectadas por MEV-EDS**

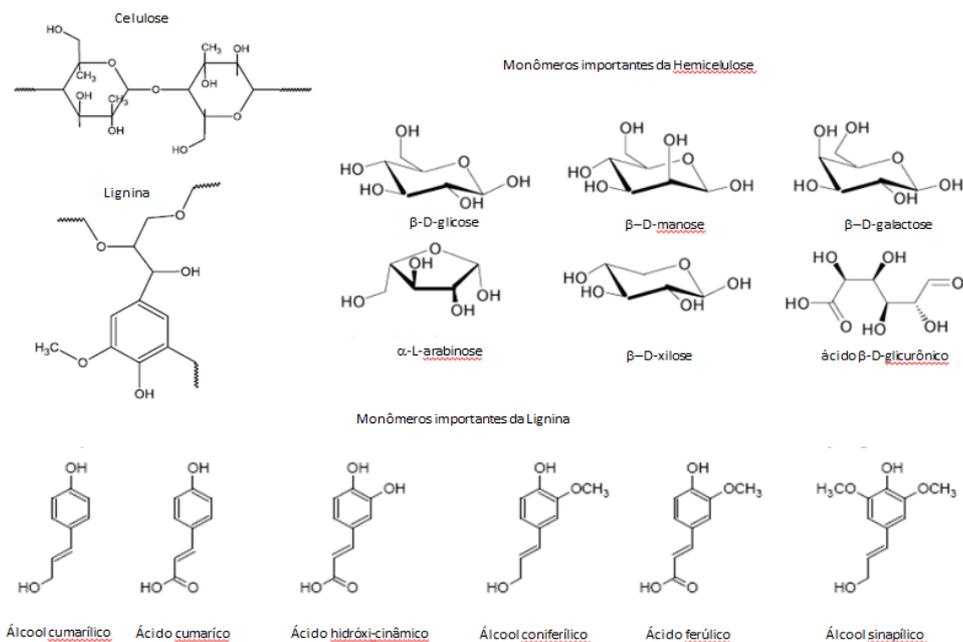
Fibra	C/Si	Mg/Si	K/Si	Ca/Si
Casca de banana	1075	0,8	17,3	1,7
Casca de banana calcinada	17,3	0,1	6,6	0,5
Casca de arroz	2,5	-	< 0,1	< 0,1
Casca de arroz calcinada	1,0	-	< 0,1	0,3

Para os dois resíduos analisados, a casca de banana apresenta teor significativo de carbono e pela presença de K, enquanto a casca de arroz se destaca pela presença de silício, ainda mais evidenciado sob a forma calcinada.

#### 3.1.1.4. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Os resíduos agrícolas são constituídos principalmente de fibras vegetais, tendo como componentes principais a hemicelulose, a celulose, a lignina, a pectina e extrativos<sup>84,85</sup>, dos quais os três primeiros componentes são os presentes em maior percentual. Em geral, a biomassa lignocelulósica apresenta de 20-40 % do peso da fibra de hemicelulose, de 40-60 % de celulose e de 10-25 % de lignina.<sup>85</sup>

A Figura 33 abaixo ilustra as estruturas dos três principais componentes das fibras vegetais.



**Figura 34 - Estruturas das 3 principais componentes das fibras vegetais. Adaptada de ref. [84] e [86].**

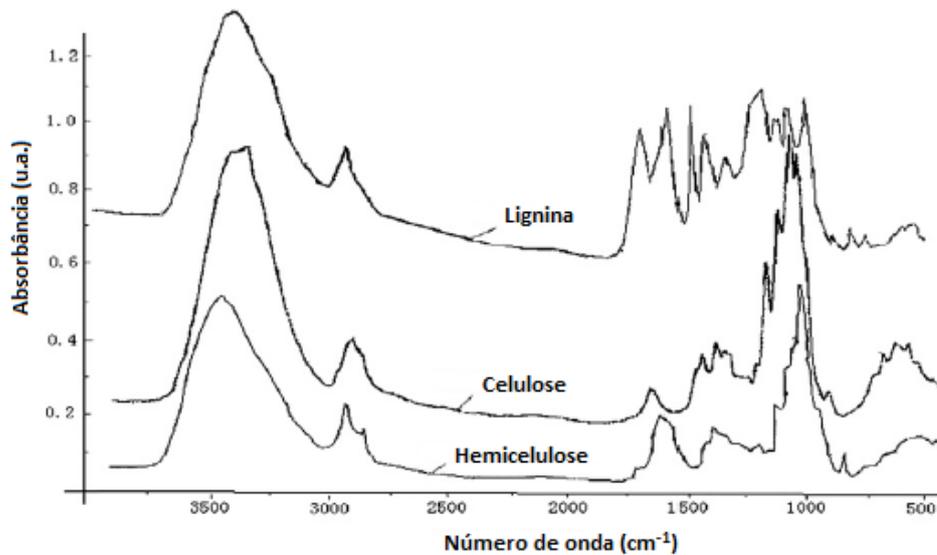
Quimicamente, a celulose é um polímero linear cristalino de alto peso molecular de unidades de  $\beta$ -D-glicose unidas por ligações glicosídicas. A celulose é responsável pela resistência das fibras devido ao seu alto grau de polimerização e orientação molecular<sup>84,87</sup>. A unidade de repetição básica do polímero de celulose é composta por duas unidades de anidrido de glicose, chamada de celobiose. O anidrido de glicose é formado através da remoção de água de cada unidade de glicose, que é polimerizado em longas cadeias de celulose, contendo de 5000 a 10000 unidades de glicose<sup>87</sup>.

A hemicelulose é um heteropolissacarídeo composto de monossacarídeos como a  $\beta$ -D-glicose,  $\beta$ -D-manose,  $\beta$ -D-xilose,  $\alpha$ -L-arabinose, D-galactose e ácido  $\beta$ -D-glicurônico. Ao contrário da celulose, a hemicelulose tem um menor grau de polimerização (entre 50-300), com alguns grupos laterais nas moléculas da cadeia, e ainda são essencialmente amorfos<sup>84,87</sup>.

Estruturalmente, a lignina é uma macromolécula formada por um sistema aromático, reticulado, com elevada massa molecular e amorfo. É um composto

polifenólico altamente ramificado, que consiste de um arranjo irregular de unidades de fenilpropano com grupos hidróxi e metóxi ligados<sup>84,87</sup>.

A Figura 34 abaixo ilustra o espectro típico dos 3 principais componentes das fibras naturais, extraídos da literatura.



**Figura 35 - Espectro de infravermelho dos 3 principais componentes das fibras vegetais. Adaptada de ref. [85].**

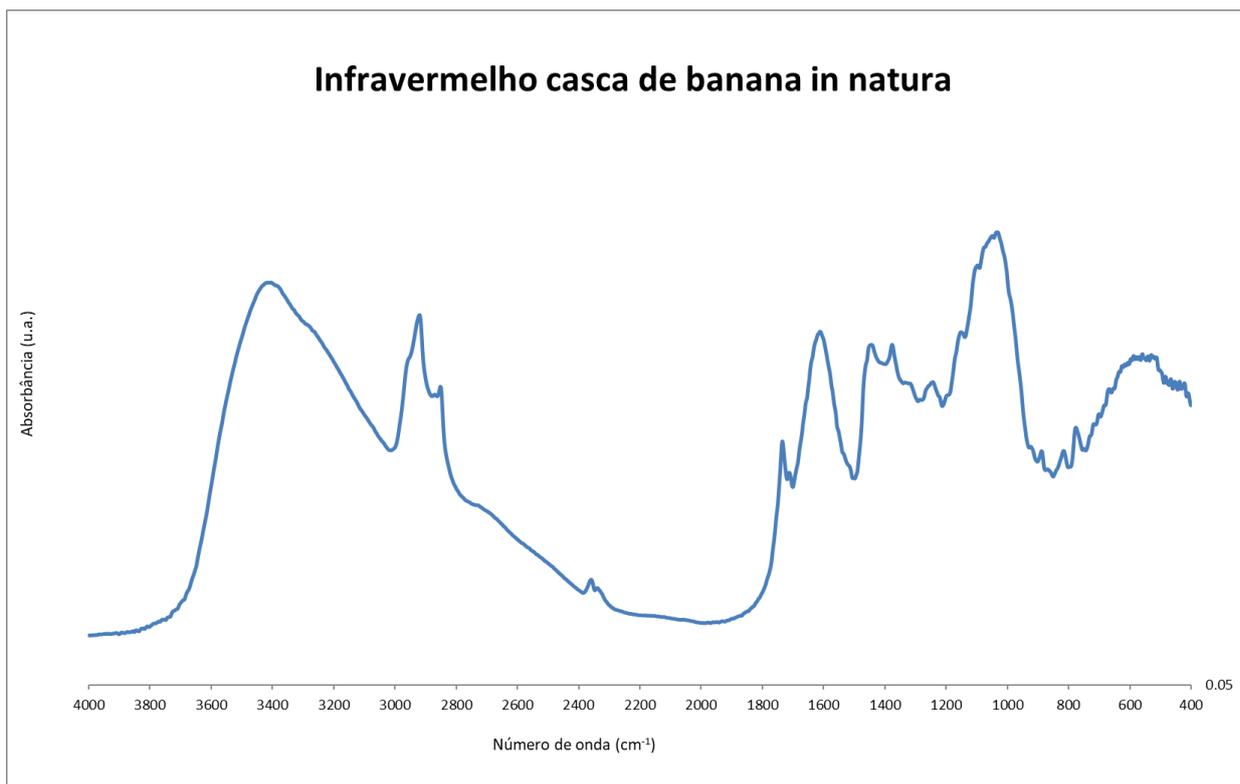
A Tabela X apresenta as principais bandas de infravermelho encontradas para os dois resíduos agrícolas, *in natura* e calcinados.

**Tabela X: Bandas de infravermelho dos materiais**

Casca de arroz	Casca de arroz calc.	Casca de banana	Casca de banana calc.	Atribuições [33,49,51,55,56,78,81,82,83,84,85]
3415 <sup>l</sup>	3482	3415		$\nu_{O-H}$ , água adsorvida, hidroxilas de superfície
2926		2922 2852		$\nu_{C-H}$ alquila
1736		1735		$\nu_{C=O}$ carbonila de ácido ou éster, HC, L
	1658 1631		1653 1630	$\nu_{C=O}$ dicetona
1618		1614		$\nu_{(C-O)^-}$
1518		1516sh. 1445		$\nu_{C-C}$ vibrações de esqueleto do anel aromático, L
			1403	$\delta_{C-O-H}$ lignina e hemicelulose
1385		1378	1371	$\delta_{C-C-H}$ lignina e hemicelulose
		1316		$\delta_{C-O-H}$ no plano
				$\delta_{C-C-H}$ no plano, lignina
		1150, 1100, 1033	1048 1006	$\nu_{(C-O)}$ éter ou éster de C, HC e L
1095	1091			$\nu_{Si-O}$ , sílica
		886		$\delta_{(H-N-H)}$ , aminas
		889 818	833 703 664	$\delta_{H-C-H}$
		776		$\delta_{C-O-H}$ fora do plano

L=LIGNINA; HC=HEMICELULOSE; C=CELULOSE; SH=OMBRO.

A Figura 35 ilustra um espectro de absorvância típico da casca de banana *in natura* obtidos através da metodologia descrita em 2.3.2.4.



**Figura 36 - Espectro de infravermelho da casca de banana *in natura*.**

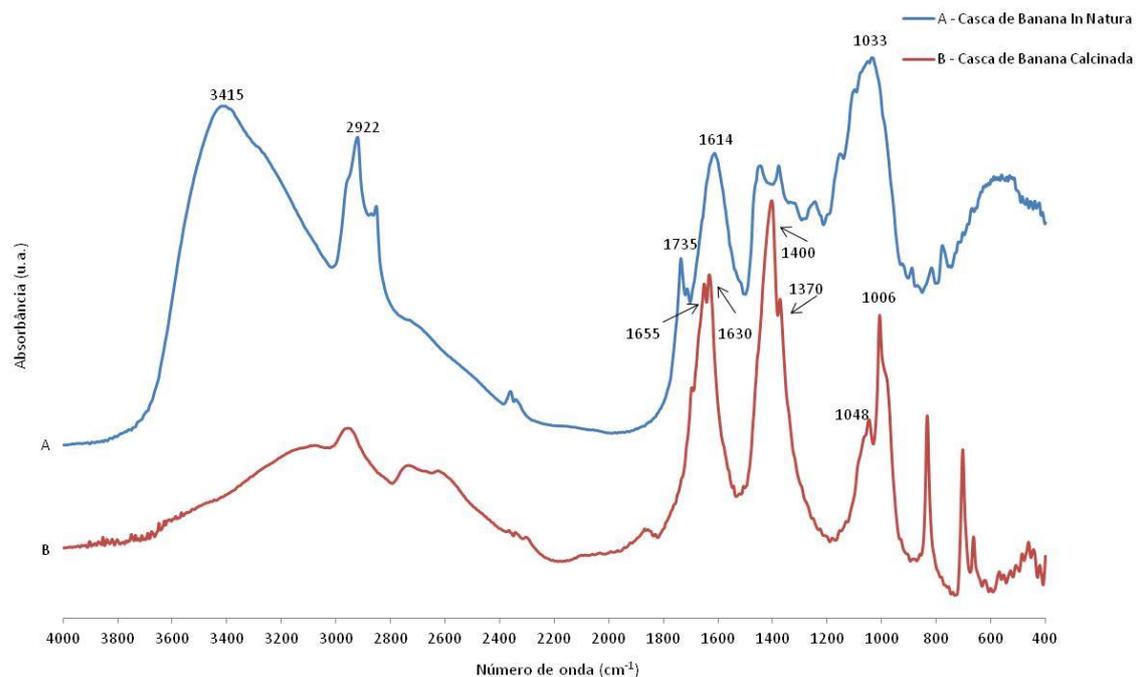
De acordo com a Tabela X e Figura 35, percebe-se a presença de grupos hidroxila, evidenciados pela banda larga apresentada na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Este modo vibracional de estiramento é devido aos grupos hidroxila da celulose, hemicelulose e lignina e, no caso da casca de arroz, é intensificada pela presença de grupos silanóis (Si-OH) ou ainda por água adsorvida. Os estiramentos C-H dos grupos alquila da celulose, da hemicelulose e da lignina são evidenciados na região de  $2925\text{ cm}^{-1}$ , mais evidentes nos espectros das fibras *in natura*. Os estiramentos C-C de anel aromático da lignina é observado na região de  $1515\text{ cm}^{-1}$  e é evidenciado apenas nas fibras *in natura*, sendo que na casca de banana é pouco intenso.

A presença de ligações C-O nas estruturas da celulose e da hemicelulose, principalmente, causa o aparecimento de picos intensos e sobrepostos na região de  $1150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , modos vibracionais do estiramento das ligações C-O. No caso das cascas de arroz, a banda fica ainda mais intensa pela contribuição do estiramento Si-O em  $1095\text{ cm}^{-1}$  da sílica presente nesta fibra.

As bandas de carbonila situadas em  $1736\text{ cm}^{-1}$  são características das carbonilas de ácidos carboxílicos e ésteres dos grupos formadores das moléculas de hemicelulose e lignina, cuja presença é ainda confirmada pela detecção do estiramento C-O da carbonila do grupo acetato presente no acetato de celulose, que apresenta banda nítida e intensa.

A Figura 36 ilustra espectros de absorvância da casca de banana antes e após a calcinação, onde observa-se a redução da banda de hidroxilas de superfície. Além disso, as bandas dos estiramentos C-H de alquila também desaparecem, evidenciando que a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  a celulose e a hemicelulose já estão decompostas<sup>66</sup>. O processo de calcinação leva à formação de bandas conjugadas em  $1655$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$  provavelmente pela formação de cetonas conjugadas<sup>88</sup>, que podem potencialmente atuar como centros de interação para o centro metálico, principalmente por estarem mais disponíveis como sítios de interação após a decomposição da celulose e hemicelulose. No entanto, não se pode negligenciar a possibilidade formação de carbonatos de superfície, decorrentes da decomposição térmica. Espécies bidentadas de carbonato foram relatadas na literatura na faixa de  $1640$  a  $1655\text{ cm}^{-1}$ <sup>89</sup>.

Ainda pode-se observar a presença de bandas da lignina, que a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  não está completamente decomposta, conforme descrito por Tarley *et al.*<sup>66</sup> ao detectar por análises termogravimétricas que a decomposição da lignina ocorre na faixa de  $360 - 525\text{ }^{\circ}\text{C}$ , evidenciando sua mais alta estabilidade térmica, ao passo que a decomposição da hemicelulose e celulose ocorre entre  $250\text{ }^{\circ}\text{C} - 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os estiramentos C-O em  $1048$  e  $1006\text{ cm}^{-1}$  e as bandas de deformação em  $1400$  e  $1370\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de lignina.

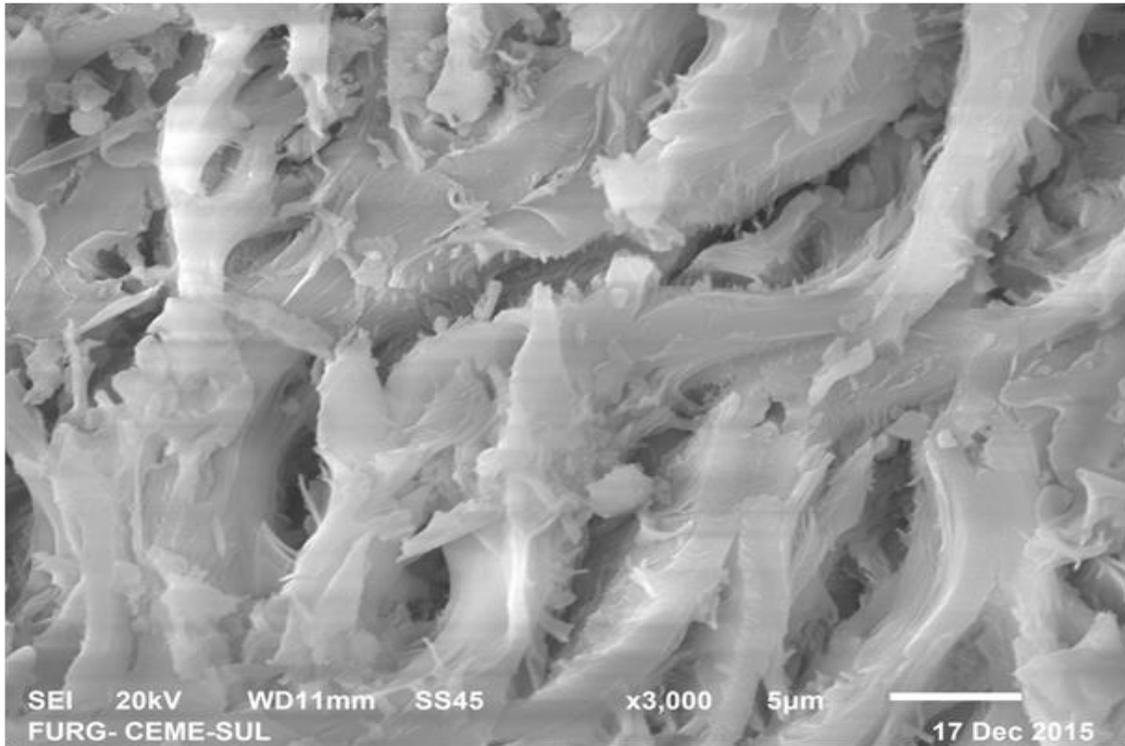


**Figura 37 - Espectro de infravermelho da casca de banana: A) antes e B) após calcinação.**

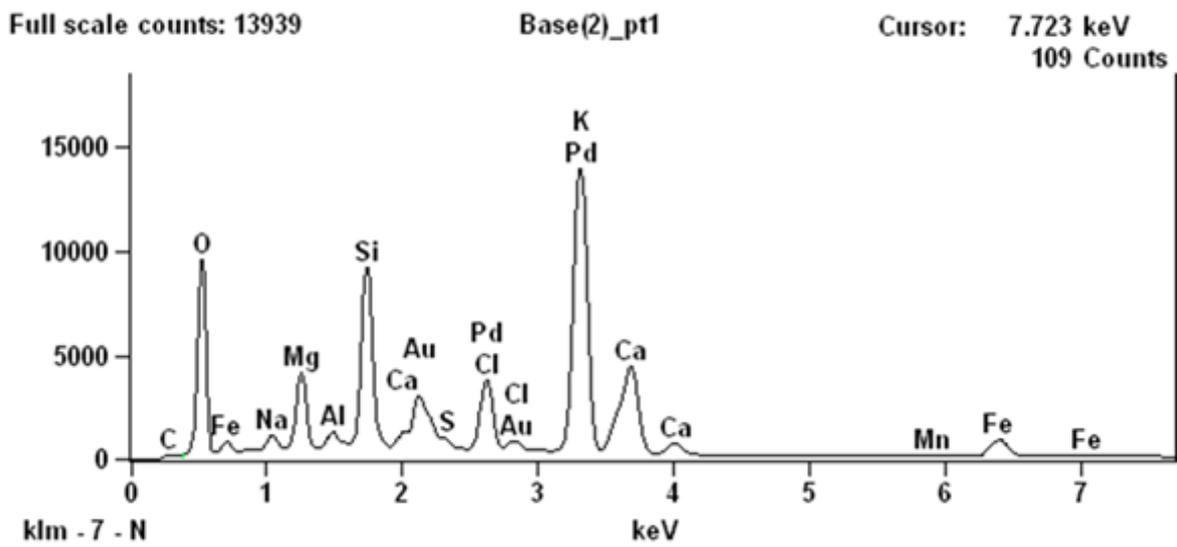
### 3.1.2. Preparo e caracterização dos catalisadores

Os precursores catalíticos foram preparados conforme a técnica descrita no item 2.3.3, sendo os sólidos denominados C1 (casca de arroz calcinada com PdCl<sub>2</sub> suportado) e C2 (casca de banana calcinada com PdCl<sub>2</sub> suportado).

As análises de microscopia eletrônica de varredura, juntamente com a análise elementar por EDS, forneceu uma elucidação da superfície dos potenciais precursores catalíticos produzidos. Assim, para o sólido C1 produzido, a MEV forneceu a micrografia apresentada na Figura 37 e a análise de EDS está representada na Figura 38.



**Figura 38 - Micrografia do catalisador C1, ampliação 3000x.**



**Figura 39 - Análise de EDS do catalisador C1.**

Para o sólido C2, as mesmas análises de MEV e EDS foram realizadas, conforme representadas nas Figuras 39 e 40, respectivamente.

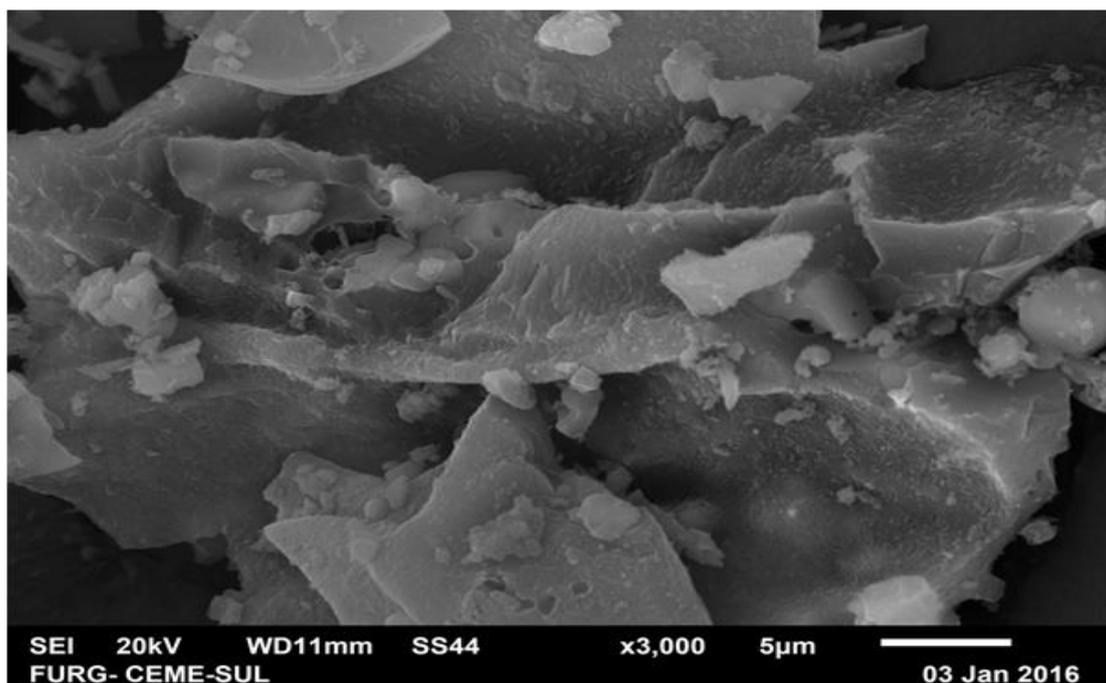


Figura 40 - Micrografia do catalisador C2, ampliação 3000x.

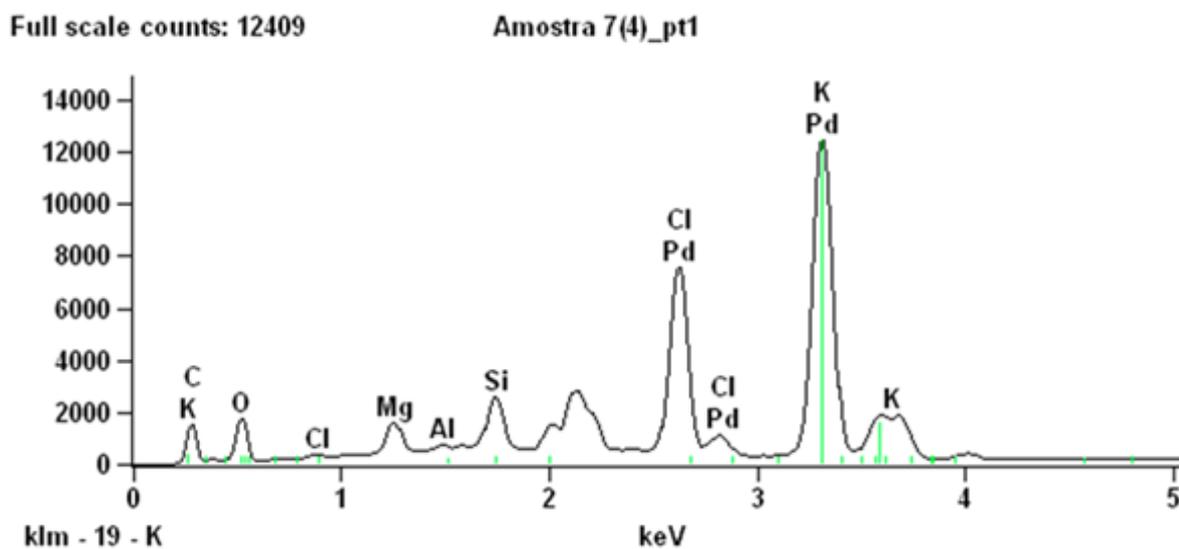


Figura 41 - Análise de EDS do catalisador C2.

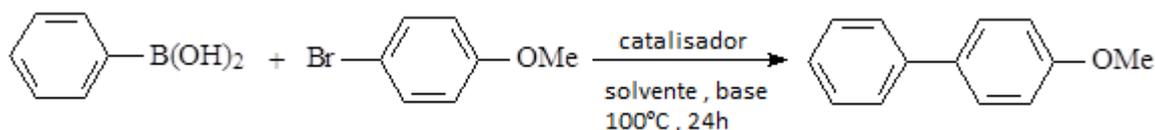
As micrografias mostradas nas Figuras 37 e 39 indicam sólidos amorfos. Enquanto que a MEV forneceu a análise morfológica dos potenciais catalisadores, o EDS permitiu a identificação dos elementos que compõem tais materiais. Assim,

tanto no C1 quanto no C2, observou-se a presença dos elementos paládio e cloro na superfície dos sólidos. Tal fato é uma evidência da eficiência do suporte de PdCl<sub>2</sub> nos calcinados.

A técnica de ICP-OES foi utilizada para determinação quantitativa de Pd nos sólidos C1 e C2. Os resultados encontrados na quantificação de paládio nos suportes calcinados foram 6,79 g de Pd/kg e 13,02 g de Pd/kg de catalisador, respectivamente.

### 3.2. Atividade catalítica

A atividade catalítica dos catalisadores C1 e C2 foi avaliada frente à reação de Suzuki-Miyaura. Escolheu-se a reação sonda do ácido fenilborônico com 4-bromoanisol para avaliar os potenciais catalisadores em condições reacionais usuais do Laboratório de Síntese Orgânica Catalítica - LSO[Cat]. A reação foi realizada conforme ilustrado na Figura 41.



**Figura 42 - Acoplamento de Suzuki-Miyaura usado para avaliação do C1 e C2.**

Ambos os sólidos foram ativos como catalisadores do acoplamento de Suzuki-Miyaura descrito na Figura 41. O catalisador C1 produziu a 4-metoxibifenila (3) com rendimento isolado de 70% e, C2, com rendimento isolado de 49%. Não foi verificada a formação de subprodutos como o homoacoplamento do ácido fenilborônico, que acarretaria na formação de bifenila. Além disso, os sólidos C1 e C2 mostraram-se capazes de promover o acoplamento do 4-bromoanisol (brometo de arila *p*-substituído de ativação difícil devido à estabilidade da ligação C-Br), em um sistema catalítico *eco-friendly* - etanol como solvente verde, baixa quantidade de

catalisador (0,5 mol% de Pd) e ausência de ligantes auxiliares. Como C1 mostrou-se superior como catalisador, os estudos seguiram somente com este, variando-se os parâmetros reacionais solvente, base e tempo, com o intuito de otimizar o sistema catalítico para a referida reação (Tabela XI).

**Tabela XI - Otimização do sistema catalítico no acoplamento de Suzuki-Miyaura entre o ácido fenilborônico e 4-bromoanisol utilizando-se o precursor catalítico C1.<sup>a</sup>**

Reação	Base	Solvente	Tempo (h)	Rend. (%)
1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	etanol	36	51
2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	etanol	24	35 <sup>b</sup>
3	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	etanol	24	0 <sup>c</sup>
4	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	24	42
5	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	dioxano	24	27
6	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	etanol	24	53 <sup>d</sup>
7	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	água	24	25
8	NaOAc	etanol	24	8
9	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	etanol	24	32
10	NEt <sub>3</sub>	etanol	24	7

<sup>a</sup>Condições reacionais: 4-bromoanisol (1 mmol), ácido fenilborônico (1,5 mmol), C1 (78 mg; 0,5 mol% de Pd), base (2 mmol), solvente (3 mL), undecano (10 µL), 100 °C, rendimentos via CG após duas reações. <sup>b</sup>PdCl<sub>2</sub> como catalisador sem a casca de arroz calcinada (0,5 mol% de Pd). <sup>c</sup>78 mg de casca de arroz calcinada sem PdCl<sub>2</sub>. <sup>d</sup>1 mol% de Pd.

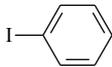
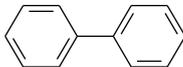
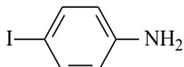
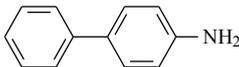
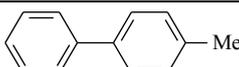
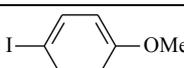
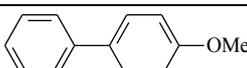
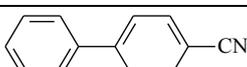
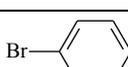
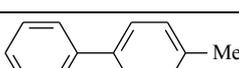
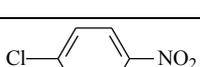
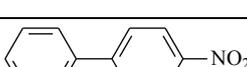
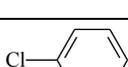
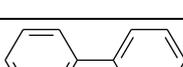
De acordo com os resultados obtidos na Tabela XI, pode-se concluir que as tentativas de melhorar o rendimento em 3 foram fracassadas. Aumentando-se o tempo reacional em 12 h (Reação 1) ou dobrando-se a quantidade de catalisador C1 (Reação 6), observou-se o decréscimo no rendimento reacional. Fixando-se como base K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e variando-se os solventes, observou-se que o sistema catalítico não tolera solventes apolares como dioxano (Reação 5), nem extremamente polares como a água (Reação 7). Assim, o etanol figura como o melhor solvente e, na

sequência, avaliou-se diferentes bases de Lewis para compor a dupla base/solvente a ser empregada. O uso das bases NaOAc (Reação 8) e NEt<sub>3</sub> (Reação 10) gerou rendimentos em 3 inferiores a 10%. A base K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, que emprega o mesmo cátion da base K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, apresentou rendimento baixo (Reação 9), indicando que a atividade da base deve estar associada ao ânion carbonato. Finalmente, a atividade catalítica sinérgica do conjunto PdCl<sub>2</sub> suportado em casca de arroz calcinado, C1, é comprovada frente a mesma reação sem o suporte calcinado (Reação 2), que originou a formação de apenas 35% de 3. E, obviamente, não se observou a formação de 3 na reação conduzida na ausência de PdCl<sub>2</sub> tendo sido somente a casca de arroz calcinada adicionada à reação (Reação 3).

Dessa forma, foi escolhido como condição ótima do sistema catalítico que emprega o catalisador C1, com concentração de 0,5 mol% de Pd, o conjunto etanol (solvente) com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (base) numa temperatura reacional de 100 °C. Tal condição operacional é amigável pelo fato de empregar uma base (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) de baixa higroscopicidade, o que facilita seu manuseio na pesagem.

A versatilidade do sistema catalítico que emprega o catalisador C1 na reação de Suzuki-Miyaura é apresentada Tabela XII. Nela observa-se os resultados obtidos no acoplamento do ácido fenilborônico com diferentes haletos de arila (ArI, ArBr, ArCl) contendo grupos funcionais variados.

**Tabela XIII - Reação do ácido fenilborônico com diferentes haletos de arila catalisada com C1.<sup>a</sup>**

Reação	ArX	Produto	Tempo (h)	Rend (%)
1			3	97
2			3	98
3			3	92
4			3	93
5			18	99
6			24	80
7			24	46
8			24	43
9			24	0

<sup>a</sup>Condições reacionais: ArX (1 mmol), PhB(OH)<sub>2</sub> (1,5 mmol), C1 (78 mg; 0,5 mol% de Pd), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 mmol), etanol (3 mL), 100 °C, rendimento isolado após duas reações.

Analisando-se a Tabela XII, pode-se observar que foram obtidos ótimos resultados para diversos grupos funcionais situados em iodetos de arila. O sistema catalítico tolerou grupos desativadores do anel aromático ligados no iodeto de arila (NH<sub>2</sub>, Me, OMe) produzindo a correspondente bifênica em alto rendimento e baixo tempo reacional (Reações 2-4). Para brometos de arila, o sistema catalítico mostrou melhor desempenho quando o anel aromático apresentava o grupo CN, um grupo ativador do anel aromático para a etapa da adição oxidativa, formando a correspondente bifênica com 99% de rendimento em 18 h de reação (Reação 5). Entretanto, quando o grupo *p*-substituinte não ativa o anel aromático (H), ou ainda mais, promove a sua desativação (Me), os rendimentos reacionais diminuem (Reações 6 e 7). Para cloretos de arila, evidenciou-se uma modesta eficiência do

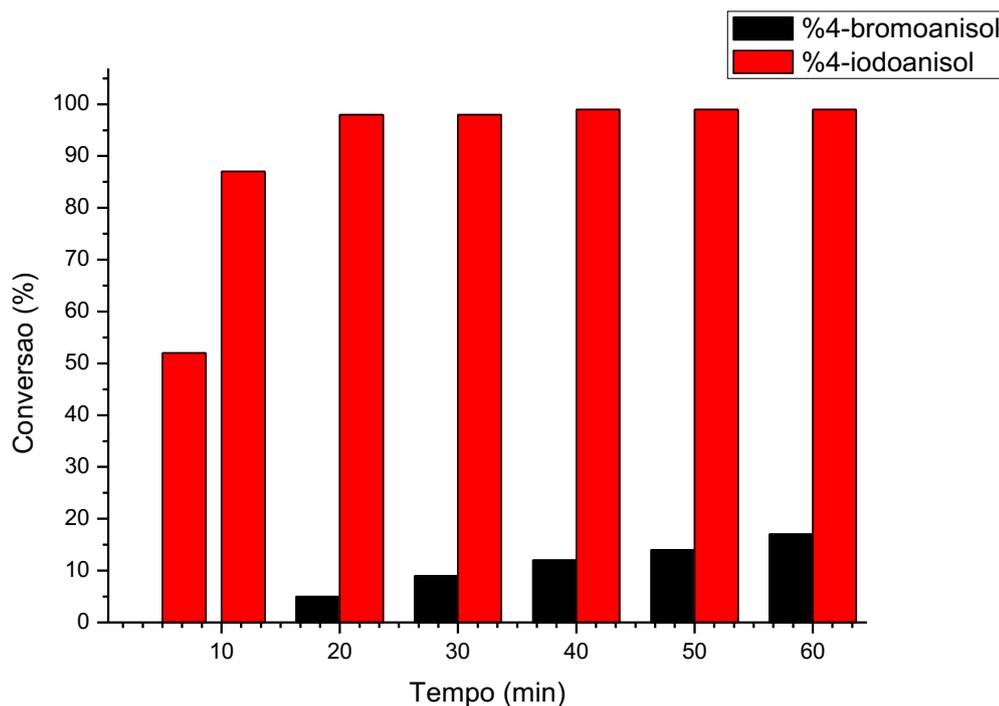
sistema catalítico proposto somente quando o grupo ativador NO<sub>2</sub> encontra-se na posição *para* do haleto de arila (Reação 8).

A influência dos grupamentos presentes nos haletos de arila fica evidente. Assim, grupamentos retiradores de elétrons (por exemplo, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CHO, CN) são considerados ativadores do haleto de arila, facilitando a ação associativa. Dessa maneira, eles favorecem a etapa inicial do ciclo catalítico do acoplamento de Suzuki-Miyaura, a etapa de adição oxidativa. Essa característica, conseqüentemente, provoca um aumento no rendimento da reação. Por outro lado, grupos doadores de elétrons (NH<sub>2</sub>, Me e OMe) são considerados desativadores do anel aromático para a etapa da adição oxidativa. Contudo, são facilitadores da ação dissociativa, beneficiando assim a etapa do ciclo catalítico denominada eliminação reductiva. Esse fato contribui para uma redução no rendimento da reação.

Os resultados obtidos durante as reações de acoplamento de Suzuki-Miyaura para diferentes haletos de arila, com o precursor catalítico C1, confirmam a ordem de reatividade para a etapa de adição oxidativa: Ar-I > Ar-Br >> Ar-Cl. Segundo essa ordem de reatividade, na etapa de adição oxidativa observa-se uma dificuldade maior da realização de reações envolvendo cloretos de arila. A justificativa aceita reside no fato de a reatividade diminuir com o aumento da energia de ligação carbono-haleto. Assim, para um mesmo radical aril, no caso fenil, a troca do haleto ligado de I para Br e, após, para Cl faz o rendimento reacional despencar de 97% para 80% e, após, para 0%, respectivamente (Reações 1, 6 e 9).

Logo, pode-se inferir que qualquer sistema catalítico que se mostrar eficiente no acoplamento de cloretos de arila será eficiente, também, frente aos demais haletos análogos.<sup>19</sup> Analisando-se as reações 1-6 frente à reação 8, presentes na Tabela XII, pode-se confirmar isso experimentalmente.

A competitividade entre iodetos e brometos de arila análogos no acoplamento de Suzuki-Miyaura com ácido fenilborônico, via C1, foi avaliada. Dessa forma, 4-iodoanisol e 4-bromoanisol foram colocados simultaneamente em reator com excesso de ácido fenilborônico, variando-se o tempo reacional, conforme mostrado na Figura 42.



**Figura 43 - Reações competitivas entre 4-bromoanisol e 4-iodoanisol com ácido fenilborônico catalisadas com C1.**

A Figura 42 mostra que antes dos 20 min de reação somente o 4-iodoanisol formava o produto de acoplamento de Suzuki-Miyaura 4-metoxibifenila. Após 20 min de reação, onde 99% do 4-iodoanisol havia sido convertido, visualizou-se o início da conversão do 4-bromoanisol em 4-metoxibifenila. Esse fato corrobora que a velocidade de Ar-I na adição oxidativa é maior que Ar-Br, fazendo que o precursor catalítico C1 consuma primeiramente todo o iodeto de arila antes de iniciar com o brometo de arila.

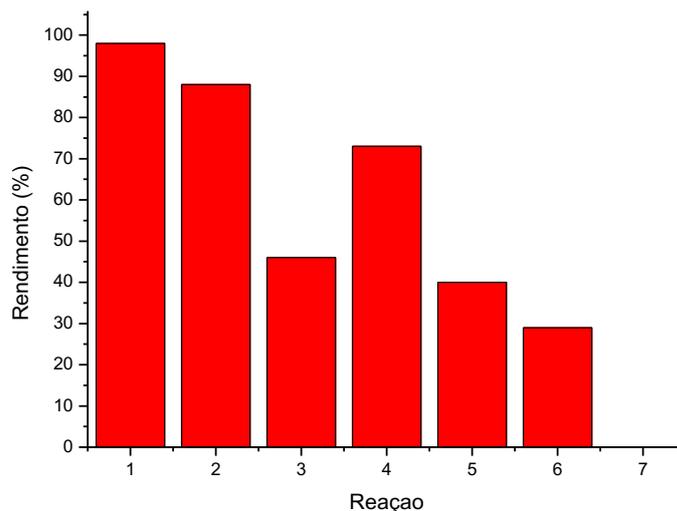
### 3.3. Reciclo e formação da espécie ativa de Pd

#### 3.3.1. Reciclo do catalisador

Para avaliar a potencialidade de reutilização do catalisador C1, observou-se o número de ciclos possíveis do catalisador produzido no acoplamento de Suzuki-

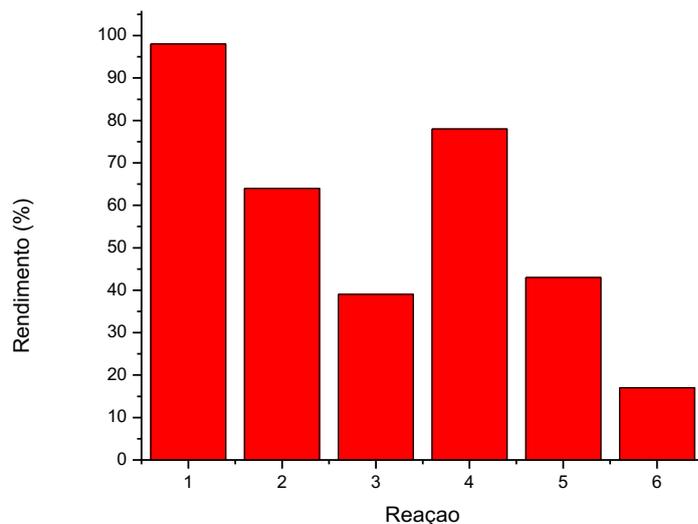
Miyaura. A reação escolhida foi a do ácido fenilborônico com 4-iodoanilina (Reação 2, Tabela XII).

Após análise conforme descrito no item 3.2, obteve-se o gráfico representado na Figura 43, que expõe o rendimento obtido durante cada corrida, totalizando ao final 7 corridas da reação, ou seja, 6 reciclos do catalisador C1.



**Figura 44 - Avaliação do reciclo do C1.**

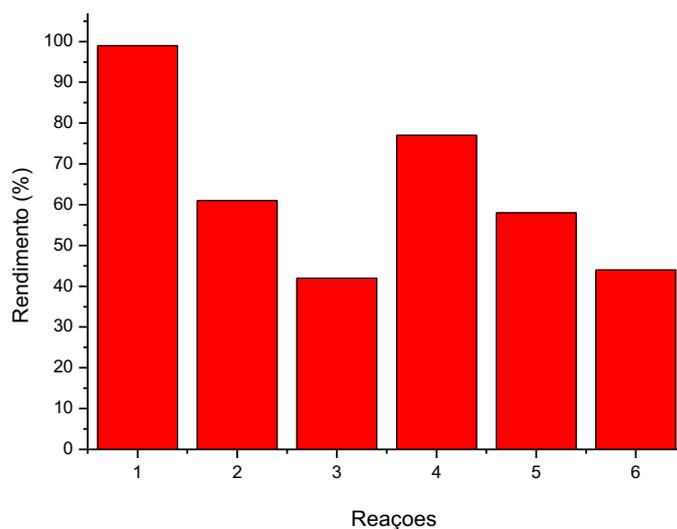
De acordo com os rendimentos obtidos, pode-se inferir que até a sexta reação (quinto reciclo) o catalisador C1 apresentou atividade catalítica para a síntese da 4-aminobifenila via acoplamento de Suzuki-Miyaura. Na sétima reação (sexto reciclo), usando o mesmo catalisador C1 inicial, não foi observado a formação do produto de acoplamento. Era esperado a diminuição da atividade catalítica do C1 durante os reciclos, entretanto o rendimento de 73% encontrado na reação 4 parece destoar da tendência de redução (aumento de 27% no rendimento frente a reação 3). Essa “anomalia da reação 4” é recorrente nas investigações de reciclo de catalisadores de Pd de nosso grupo. Em um trabalho publicado em 2014, relatamos a síntese de nanopartículas de Pd(0) suportadas em filme de acetato de celulose, CA/Pd(0), ativas na reação de Suzuki-Miyaura. O reciclo do catalisador no acoplamento entre o ácido fenilborônico e 4-iodotolueno usando as seguintes condições reacionais: água como solvente,  $K_2CO_3$  como base, 0,5 mol% de Pd, 100°C, 3 h, rendeu o gráfico da Figura 45.<sup>61</sup>



**Figura 45 - Avaliação do reciclo do catalisador de CA/Pd(0).**

A Figura 44 mostra um ganho de 39% no rendimento da reação 3 para a 4. Esse fato foi justificado pelo filme polimérico sofrer deformação pelo longo tempo em aquecimento e lixiviar o paládio para o meio reacional.

Em 2016, um outro catalisador produzido por nosso grupo e testado na reação entre o ácido fenilborônico e 4-iodoanilina, usando as seguintes condições reacionais: etanol como solvente,  $K_2CO_3$  como base, 0,3 mol% de Pd, 100°C, 4 h,  $PdCl_2$  foi suportado em poliacrilamida (Pd/PAM).<sup>90</sup> O reciclo do Pd/PAM gerou o gráfico que é apresentado na Figura 45.



**Figura 46 - Avaliação do reciclo do catalisador de Pd/PAM.**

A Figura 45 mostra um ganho de 34% no rendimento da reação 3 para a 4. Nesse caso também foi evidenciado a lixiviação de Pd da superfície do polímero.

Assim, mesmo usando suportes diferentes - filme de acetato de celulose, poliacrilamida e resíduos agroindustriais calcinados - com diferentes formas de Pd - Pd(0) nanoparticulado e PdCl<sub>2</sub> - a misteriosa “anomalia da reação 4” se fez presente. No presente estudo fazendo uso do C1 não foi possível observar alguma alteração do suporte ao longo dos ciclos que justificasse tal comportamento. Por se tratar de um material inorgânico, a temperatura empregada não causou deformação superficial.

Um estudo para avaliação da possibilidade de lixiviação de Pd do C1 foi conduzido na reação de Suzuki-Miyaura. Para tal, reagiu-se ácido fenilborônico com 4-iodoanilina (Reação 2) nas condições indicadas na Tabela XII. Após 3 h de reação, a mistura reacional foi filtrada por gravidade e no filtrado originado foi avaliado o paládio solúvel por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite. O resultado indicou a presença de 8,28 µg de Pd solúvel, ou seja, houve a lixiviação de 1,5% do Pd suportado no calcinado de casca de arroz.

### 3.3.2. Investigação sobre a espécie ativa

#### 3.3.2.1. *Hot-filtration test*

Na tentativa de elucidar a espécie cataliticamente ativa de Pd produzida pelo C1, executou-se o *Hot Filtration Test* (Teste de Filtração à Quente) para avaliar se havia a formação de Pd ativo solúvel. Para tanto, escolheu-se duas condições em que se observava ora alta conversão do haleto de arila, ora baixa.

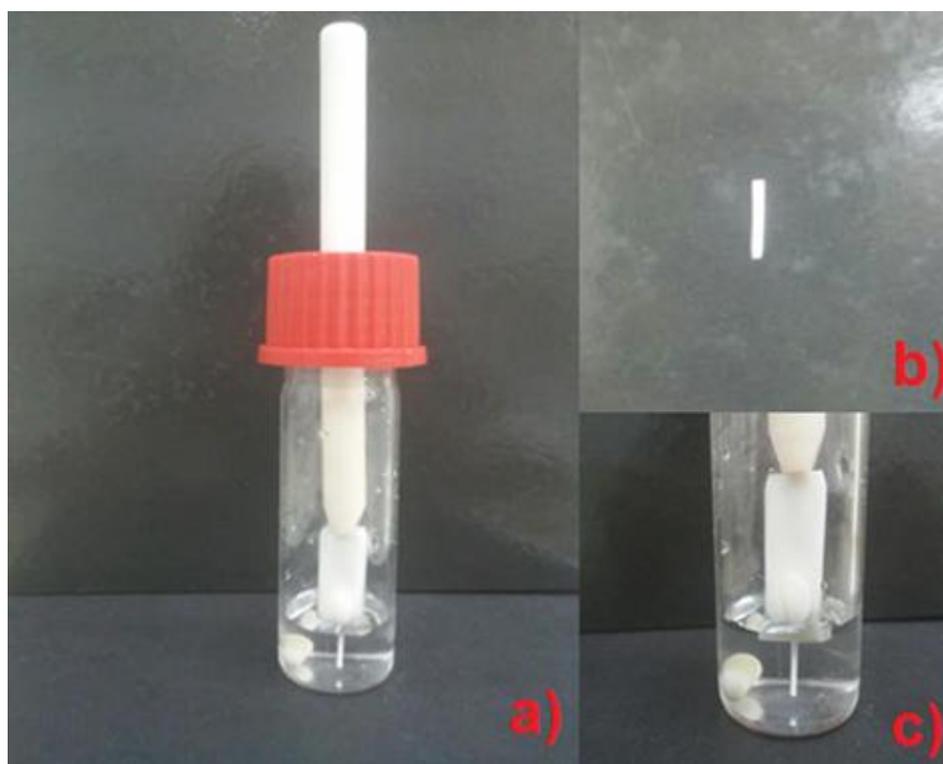
Iniciou-se o estudo com a reação do 4-iodotolueno com o ácido fenilborônico (Reação 3, Tabela XII) que, com tempo reacional de 15 minutos, gerou 90% do produto de acoplamento via cromatografia a gás. Assim, passado os 15 minutos iniciais, a reação foi filtrada ainda quente, em aparato de filtração previamente aquecido, sendo transferido o filtrado para um novo reator de Schlenk e colocado em banho termostático com agitação por mais duas horas. Ao final, a análise via cromatografia não evidenciou aumento significativo na quantidade de produto formado.

Trocou-se o haleto de arila para 4-bromoanisol a fim de se trabalhar em uma condição de baixa conversão (Figura 41). A reação do referido haleto com o ácido fenilborônico em um tempo reacional de 20 minutos rendeu 30% da bifênila correspondente via cromatografia. Assim, o mesmo procedimento de filtração a quente foi realizado, sendo o filtrado aquecido até tempo total de 24 horas. Observou-se, via cromatografia, um leve aumento do rendimento em 4-metoxibifenila: de 30% para 42%. Contudo, esse valor foi inferior ao resultado encontrado sem a separação do C1 do meio reacional (70%). A diferença de 30% para 42% pode estar associada ao erro experimental da técnica de CG, contudo, requer maior investigação para que se possa afirmar que a espécie ativa é realmente paládio solúvel.

#### 3.3.2.2. *Hollow-fiber test*

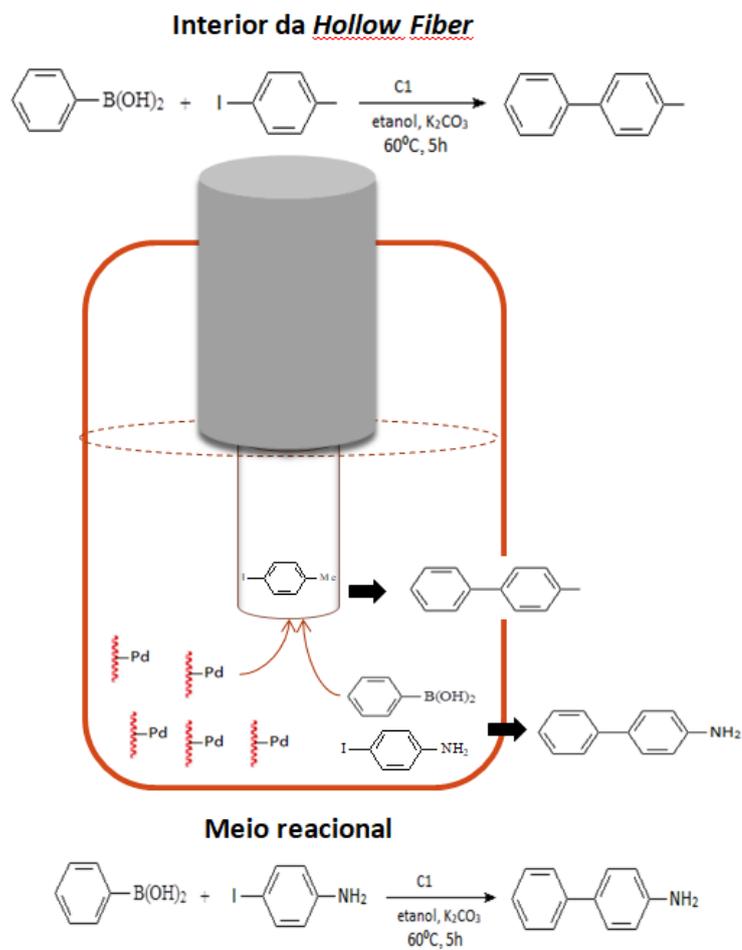
Visivelmente os resultados obtidos no *Hot Filtration Test* foram inconclusivos. Assim, foi proposta uma nova forma de avaliar a existência de paládio solúvel (ativo

cataliticamente) baseada no emprego de membrana composta por *Hollow Fiber* (fibra oca). Tais membranas são empregadas comumente como barreiras semipermeáveis na osmose inversa e em outros procedimentos de química analítica. Com base nisso, avaliou-se a capacidade do paládio lixiviado do C1 penetrar em um cartucho de *Hollow Fiber* (Figura 47 b) contendo 4-iodotolueno e assim catalisar a formação da respectiva bifenila com o ácido fenilborônico (4-metilbifenila) dentro da fibra.

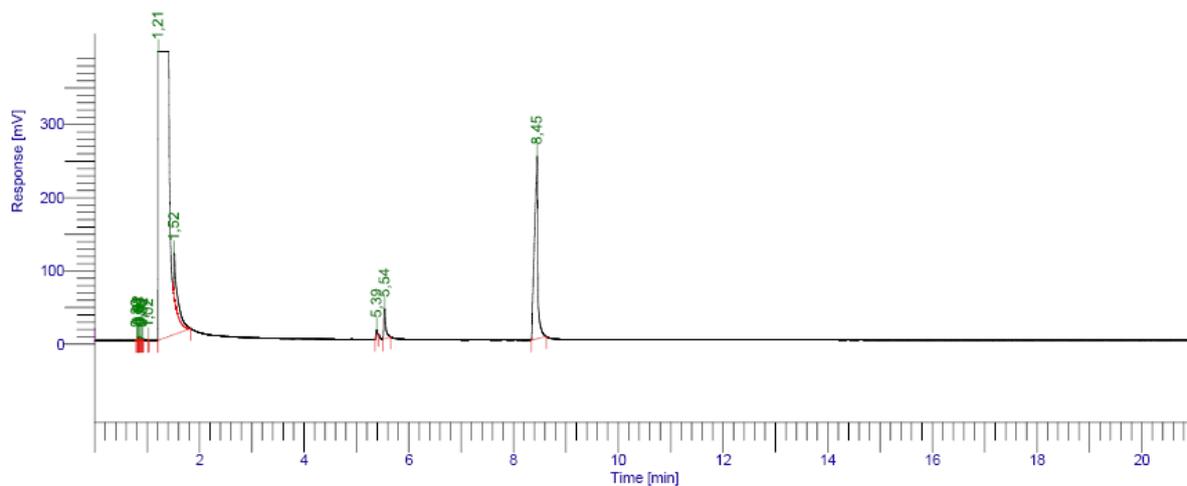


**Figura 47 - a) Reator GDCR montado utilizado no *Hollow Fiber Test*; b) *Hollow Fiber* empregada com comprimento de 1 cm; c) Detalhe da fixação da *Hollow Fiber* na haste do reator GDCR.**

Para a execução do *Hollow Fiber Test*, preparou-se o reator GDCR<sup>91,92</sup> (Figura 46a) com ácido fenilborônico e 4-iodoanilina (conforme reação 2 da Tabela XII) acrescentando-se uma fibra oca contendo 4-iodotolueno em seu interior, presa na haste de fixação (Figura 46c e Figura 47). A reação foi conduzida por 5 horas a 60°C devido às limitações do reator GDCR. Após o término do tempo, foi avaliado o perfil cromatográfico do meio reacional por CG (Figura 48).



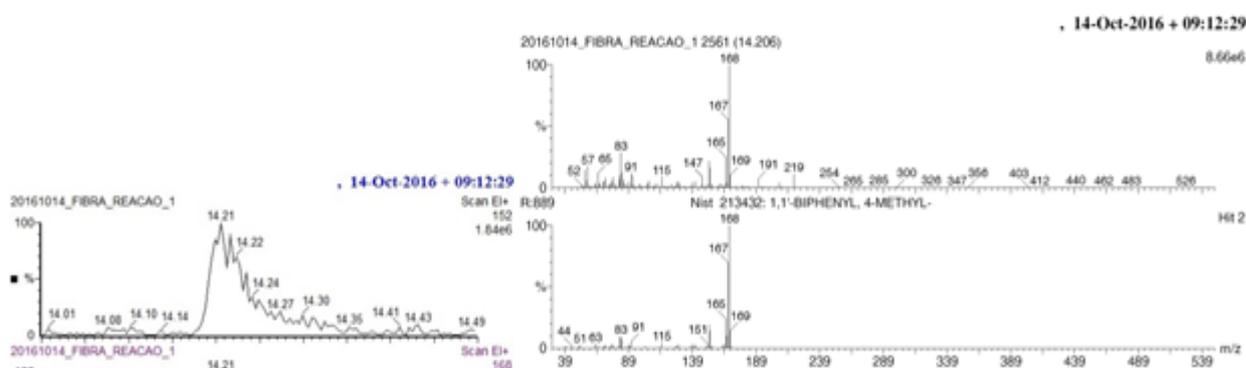
**Figura 48 - Diagrama do teste de *hollow fiber***



**Figura 49 - Cromatograma obtido do meio reacional no *Hollow Fiber Test*.**

O cromatograma da Figura 48 claramente indica a inexistência de 4-iodotolueno ( $t_r = 3,63$  min) e de seu produto de acoplamento 4-metilbifenila ( $t_r = 6,56$  min) no meio reacional. Tal fato confirma que todo 4-iodotolueno adicionado no interior da *Hollow Fiber* permanece separado do meio reacional. Observa-se apenas no cromatograma o produto do acoplamento de Suzuki-Miyaura do ácido fenilborônico com 4-iodoanilina (4-aminobifenila,  $t_r = 8,45$  min), 4-iodoanilina não convertida ( $t_r = 5,54$  min) e pequena formação de homoacoplamento do ácido fenilborônico (bifenila,  $t_r = 5,39$  min).

Posteriormente, a *Hollow Fiber*, que carregava consigo 4-iodotolueno em seu interior, foi lavada com etanol e extraída com diclorometano. O extrato orgânico foi analisado em cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas, a fim de avaliar o que acontecera com o haleto de arila (Figura 49).

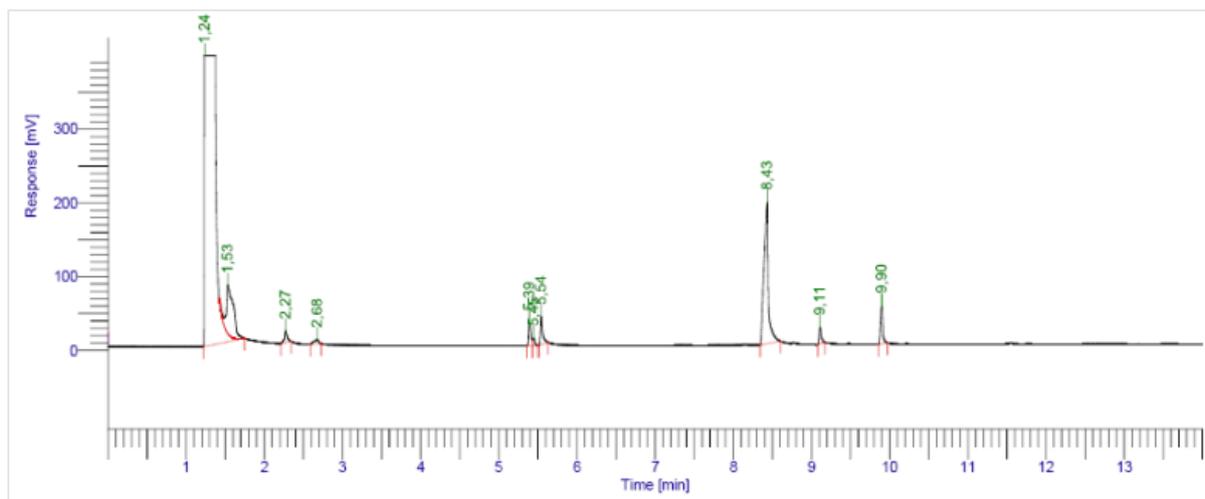


**Figura 50 - Cromatograma e espectro de massas do extrato obtido da *Hollow Fiber*.**

A análise de CG-EM do extrato da *Hollow Fiber* (Figura 48) indicou a presença de 4-iodotolueno, que fora adicionado juntamente com uma pequena quantidade do seu produto de acoplamento de Suzuki-Miyaura com o ácido fenilborônico (4-metilbifenila,  $t_r \sim 14,2$  min). Esse resultado sugere que Pd lixiviado e ácido fenilborônico foram carregados pelo etanol até o interior da *Hollow Fiber*, culminando na efetivação da reação com o 4-iodotolueno. Isso confirma a formação de Pd ativo cataliticamente pela lixiviação do C1. Maiores estudos são necessários para concluir se há ou não a coexistência de diferentes formas de Pd ativo oriundos do C1 (solúvel e suportado).

### 3.3.2.3. Teste de envenenamento com mercúrio

No intuito de avaliar a heterogeneidade ou homogeneidade da espécie cataliticamente ativa, efetuou-se também o teste de envenenamento com mercúrio metálico. O teste, quando positivo, é evidenciado pela inibição da atividade catalítica através da formação de amálgama composta pelo mercúrio metálico e o metal em estudo. A observação que Hg(0) não afeta o catalisador pode confirmar um mecanismo que não envolve Pd(0) desprotegido (solúvel ou suportado), enquanto que a observação de Hg(0) afetando a atividade catalítica pode ser consistente com a existência de um intermediário contendo Pd(0).<sup>15</sup> Assim, escolheu-se primeiramente a reação entre o ácido fenilborônico com 4-iodoanilina (Reação 2, Tabela XII) e adicionou-se 0,2 mmol de Hg(0) juntamente com os reagentes. Após 3 h de reação, a análise de cromatografia a gás indicou que apenas 63% do produto 4-aminobifenila (tr = 8,43 min) fora formado (Figura 50).

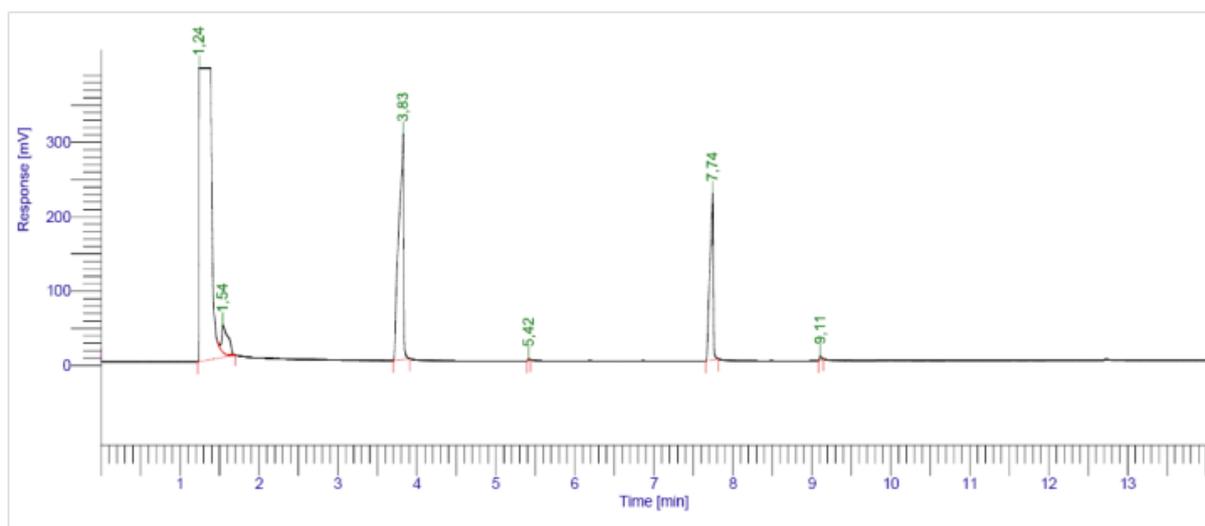


**Figura 51 - Cromatograma da reação entre 4-iodoanilina e ácido fenilborônico, catalisada por C1, na presença de Hg(0).**

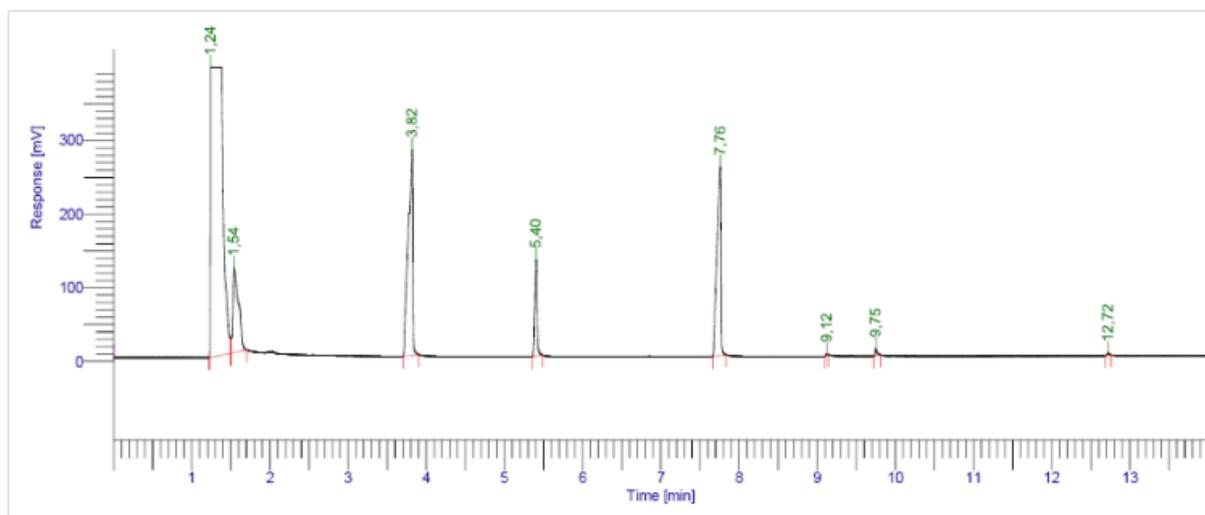
A Figura 50 também mostra o surgimento de picos associados à formação de subprodutos com tempos de retenção de 9,90 min; 9,11 min; 5,39 min; 2,68 min; 2,27 min e 1,53 min. Merecem destaque os picos de tr 5,39 min (homoacoplamento

do ácido fenilborônico) e 1,53 min (redução do 4-iodoanilina a anilina) que, nos ensaios isentos de Hg(0), nunca foram identificados. Portanto, a adição de Hg(0) no início da reação não inibiu a atividade catalítica, apenas propiciou o surgimento de subprodutos além da redução no rendimento de 4-aminobifenila de 98% para 63%.

Em um segundo estudo de envenenamento com Hg(0), conduziu-se a reação do ácido fenilborônico com 4-bromoanisol (Figura 41) em dois reatores de Schlenk: ao primeiro, a reação foi conduzida sem Hg(0) e interrompida aos 15 min para análise de CG (Figura 51); no segundo, foi adicionado 0,2 mmol de Hg(0) aos 15 min e a reação voltou para o banho de aquecimento até completar 24 h, sendo após realizada a análise cromatográfica (Figura 52).



**Figura 52 - Cromatograma da reação entre 4-bromoanisol e ácido fenilborônico, catalisada por C1, isento de Hg(0), com tempo reacional de 15 min.**



**Figura 53 - Cromatograma da reação entre 4-bromoanisol e ácido fenilborônico, catalisada por C1, com adição de Hg(0) após 15 min e tempo reacional total de 24 h.**

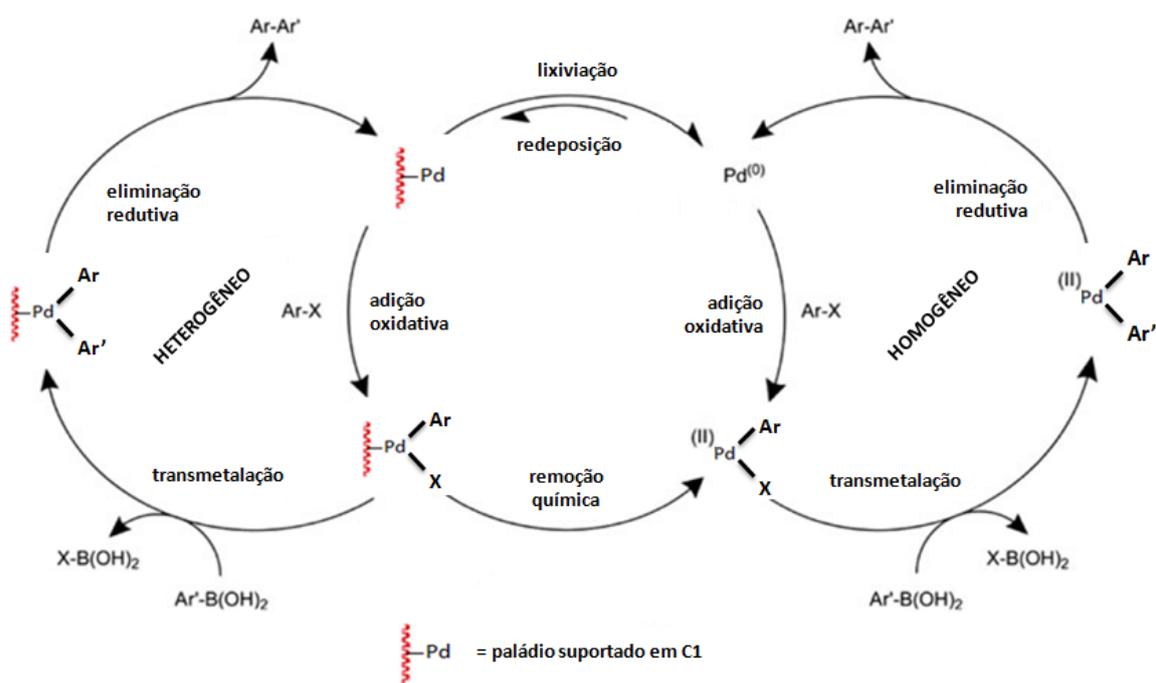
Analisando a Figura 51 observa-se que, aos 15 min de reação isentos de Hg(0), havia uma conversão incompleta do 4-bromoanisol ( $t_r = 3,83$  min). O subproduto bifenila ( $t_r = 5,42$  min), proveniente do homoacoplamento do ácido fenilborônico, foi encontrado na ordem de traços. O outro subproduto esperado, a redução do haleto de arila (anisol,  $t_r = 1,54$  min), foi evidenciado em pequena quantidade (aproximadamente 9%).

A adição de Hg(0), após 15 min de reação, alterou o perfil cromatográfico ao final de 24 h (Figura 52). Observou-se que houve redução na formação do produto 4-metoxibifenila ( $t_r = 7,76$  min) de 70% (Figura 41) para 37%; diminuição na conversão do 4-bromoanisol ( $t_r = 3,82$  min) à metade; formação de 13% do subproduto bifenila ( $t_r = 5,40$  min) e aumento de 17% na formação do subproduto anisol. Novamente, a atividade catalítica foi prejudicada mas não extinta.

Como evidenciado, o envenenamento com Hg(0) do C1 não foi efetivo para cessar a atividade catalítica, apenas conduz ao aumento da produção de subprodutos. Esse resultado é válido tanto para iodetos de arila (4-iodoanilina), quanto brometos de arila (4-bromoanisol) em acoplamento de Suzuki-Miyaura com ácido fenilborônico. Isso leva a crer que a espécie ativa não se trata de Pd(0) desprotegido solúvel ou suportado. Pela coloração amarelo-avermelhada observada

no *Hot Filtration Test*, acredita-se que a espécie de Pd solúvel ativa é Pd(II). Estima-se que o sólido C1 atua como um reservatório de Pd para a etapa da adição oxidativa, o que propicia a lixiviação do metal.

Com base nos resultados obtidos na investigação da espécie ativa cataliticamente, pode-se propor um mecanismo consorciado entre espécies de paládio solúvel e suportado, conforme ilustrado na Figura 52.



**Figura 54 - Mecanismo consorciado proposto para C1**

## CONCLUSÃO

---

A partir dos resultados mostrados, os dois sólidos desenvolvidos (C1 e C2) mostraram atividade catalítica para a reação de Suzuki-Miyaura. O catalisador C1, preparado a partir de casca de arroz calcinada, apresentou um desempenho superior em termos de rendimento de produto de reação. Ambos se constituem em sistemas catalíticos sustentáveis (por fazerem uso de resíduos agroindustriais), empregam solvente verde (etanol) e usam uma base de Lewis eco-friendly ( $K_2CO_3$ ). Além destas vantagens, o preparo destes catalisadores envolveu poucas etapas, usando reagentes de ampla disponibilidade e de baixo custo.

Além destas vantagens, o catalisador C1, mais amplamente estudado, foi capaz de promover a reação de Suzuki-Miyaura de iodetos e brometos de arila com diversos grupos substituintes no anel aromático, com excelentes rendimentos e sem fazer uso de ligantes auxiliares no meio reacional. Isso segue os princípios da química verde e contribui ainda mais para o caráter eco-friendly do sistema desenvolvido.

O estudo do C1 frente a reações competitivas entre iodetos e brometos de arila mostrou que o catalisador só promove o acoplamento de Ar-Br após não haver mais Ar-I para ser consumido na etapa de adição oxidativa. Esse perfil é semelhante a outros catalisadores contendo paládio.

Dentre as vantagens da utilização desse sistema catalítico C1, evidencia-se a possibilidade de reutilização do mesmo por até 6 reações em sequência. Durante a primeira corrida, observou-se a lixiviação de 1,5% do paládio suportado em massa. Isso é um valor bastante baixo em comparação com outros sistemas de paládio suportado.

A fim de evidenciar a espécie cataliticamente ativa de paládio no C1, foi realizado inicialmente o *hot filtration test* sendo o resultado inconclusivo. Para contornar esse problema foi desenvolvido um novo método para avaliar a existência de paládio solúvel e ativo, denominado por nós *Hollow Fiber Test*. O resultado encontrado indicou que houve a formação de paládio solúvel e ativo, assim, acredita-se na existência de um mecanismo consorciado de espécies ativas, paládio solúvel e suportado.

Com a realização do teste de envenenamento de mercúrio, buscou-se investigar a formação de nanopartículas de Pd(0) *in situ*. O resultado obtido foi negativo para a existência de nanopartículas do metal.

Com base em todos os resultados gerados, pode-se concluir que foi desenvolvida uma potencial aplicação para a casca de arroz calcinada. Dado o alto volume gerado de cascas gerado pelo agronegócio deste cereal, esse resíduo atualmente configura-se em um passivo ambiental de grandes proporções e praticamente não existem aplicações tecnológicas de alto valor agregado, fazendo com que seja queimado em caldeiras para a geração energética. Com o catalisador desenvolvido, cria-se uma oportunidade de aplicação desse subproduto como matéria-prima para a indústria química de transformação, fazendo com que o produtor seja capaz de constituir-se em fornecedor da matéria-prima para a indústria, além do grão que já comercializa após beneficiamento. Dessa maneira, contribui-se para o fechamento do ciclo produtivo do grão e cria-se oportunidade de renda para o produtor rural.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. Chinchilla, R.; Najera, C. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5084.
2. Biajoli, A.; Schwalm, C.; Limberger, J.; Claudino, T.; Monteiro, A. L. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, 25(12), 2186.
3. Purohit, P.; Seth, K.; Kumar, A.; Chakraborti, A.K. *ACS Catalysis* **2017**, 7(4), 2452.
4. Roughley, S. D.; Jordan, A. M. *J. Med. Chem.* **2011**, 54, 3451.
5. Patel, R. V.; Patel, J. K.; Kumari, P.; Chikhalia, K. H. *Heteroatom Chem.* **2012**, 23(4), 399.
6. Martin, R.; Buchwald, S. L. *Acc Chem Res.* **2008**, 41(11), 1461.
7. Lipton, M. F.; Mauragis, M. A.; Maloney, M. T. *Org. Process Res. Dev.* **2003**, 7, 385.
8. Paunescu, E.; Matuszak, N.; Melnyk, P. *Tetrahedron* **2007**, 63, 12791.
9. Liu, X.; Shimizu, M.; Hiyama, T. *Angew. Chem.* **2004**, 116(7), 897.
10. Rosa, G. R.; Ciclopaladato do tipo pinça Nitrogênio – Carbono – Fósforo (NCP): Aplicação nas reações de acoplamento de Suzuki e Heck, Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química, UFRGS, 2008 (a) Liu, C.; Li, X.; Gao, Z.; Wang, X.; Jin, Z. *Tetrahedron* **2015**, 71(23), 3954. (b) Oger, N.; Le Grogneac, E.; Felpin, F. *ChemInform*, **2015**, 7(14), 2085.
11. Applications of Transition Metal Catalysis in Drug Discovery and Development, Crawley, M.; Trost, B. John Wiley&Sons: New Jersey, 2012.
12. Correia, C. R. D. *Revista Processos Químicos* **2011**, 9, 79.
13. Gujral, S. S.; Khatri, S.; Riyal, P. *Indo Global J. Pharm. Sci.* **2012**, 2(4), 351.
14. (a) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147 (b) Suzuki, A. *Pure & Appl. Chem.* **1994**, 66, 213 (c) Suzuki, A. *Pure & Appl. Chem.* **1991**, 63, 419.
15. Fodor, A.; Hell, Z.; Pirault-Roy, L. *Catal Lett* **2016**, 146, 596.
16. Phan, N. T. S.; Van der Sluys, M.; Jones, C. W. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 609.
17. Crisp, G. T.; *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27,427.
18. Oliveira, D. G. M.; Rosa, C.H.; Vargas, B.P.; Rosa, D. S.; Silveira, M. V.; Moura, N. F.; Rosa, G. R.; *J. Chem.Educ.* **2015**, 92, 1217.
19. Maluenda, I.; Navarro, O. *Molecules* **2015**, 20, 7528.

20. Rosa, G. R.; Ciclopaladato do tipo pinça Nitrogênio – Carbono – Fósforo (NCP): Aplicação nas reações de acoplamento de Suzuki e Heck, Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química, UFRGS, 2008.
21. Sarmah, G.; Bora, U. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 2906.
22. Zhao, F. Y.; Bhanage, B. M.; Shirai, M.; Arai, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 142, 383.
23. Zapf, A.; Beller, M. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1830.
24. Zapf, A.; Ehrentraut, A.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4153.
25. Thakur, A.; Zhang, A. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 203.
26. Petrosyan, A.; Ehlers, P.; Reimann, S.; Ghochikyan, T.V. Saghyan, A. S.; Spannenberg, A.; Lochbrunner, S.; Langer, P. *Tetrahedron* **2015**, 71, 6803.
27. Karandeniz, E.; Zora, M.; Kiliçaslan, N. Z. *Tetrahedron* **2015**, 71, 8943.
28. Böhm, V. P. W.; Gstöttmayr, C. W. K.; Weskamp, T.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595, 186.
29. Benhamou, L.; Besnard, C.; Kündig, E.P. *Organometallics* **2014**, 33, 260.
30. Gholinejad, M.; Shahsavari, H. R.; Razeghi, M.; Hamed, F. *J. Organomet. Chem.* **2015**, 796, 3.
31. Wu, L.; Drinkel, E.; Gaggia, F.; Capolicchio, S.; Dorta, R. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 12886.
32. Chartoire, A.; Lesieur, M.; Falivene, L.; Nolan, S. P. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 4517.
33. Tu, T.; Sun, Z.; Fang, W.; Zhou, Y. *Org. Lett.* **2012**, 14, 4250.
34. Takeda, Y.; Ikeda, Y.; Kuroda, A.; Minakata, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 8544.
35. Heck, R. F.; Nolley, J. P., *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320.
36. Mizoroki, T.; Mori, K.; Ozaki, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 581.
37. Jeffery, T., *J. Chem. Soc. Commun.* **1984**, 1287.
38. Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V., *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3009.
39. Sengupta, S.; Bhattacharya, S. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1993**, 1943.
40. Hagiwara, H.; Sugawara, Y.; Isobe, K.; Hoshi, T.; Suzuki, T. *Org. Lett.* **2004**, 6, 2325.
41. Bedford, R. B.; Blake, M. E.; Butts, C. P.; Holder, D. *Chem. Commun.* **2003**, 466.
42. Leadbeater, N. E. *Chem. Commun.* **2005**, 2881.

43. Bellina, F.; Carpita, A.; Rossi, R. *Synthesis* **2004**, 2419.
44. Wallow, T. I.; Navak, B. M. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5034.
45. Bumagin, N. A.; Bykov, V. V. *Tetrahedron* **1997**, 53, 14437.
46. Zim, D.; Dupont, J.; Monteiro, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 8199.
47. Liu, C.; Li, X.; Wang, X.; Jin, Z. *Catal. Commun.* **2015**, 69, 81.
48. Stefani, H. A.; Cella, R.; Vieira, A. S. *Tetrahedron* **2007**, 63, 3623.
49. Beller, M.; Fischer, H.; Herrmann, W. A.; Öfele, K.; Brossmer, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1848.
50. Herrmann, W. A.; Brossmer, C.; Öfele, K.; Reisinger, C. P.; Priermeier, T.; Beller, M.; Fischer, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1844.
51. (a) Rosa, G. R.; Ebeling, G.; Dupont, J.; Monteiro, A. L. *Synthesis* **2003**, 18, 2894. (b) Rosa, G. R.; Rosa, C. H.; Rominger, F.; Monteiro, A. L.; Dupont, J. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1947. (c) Rosa, G. R. *Quim. Nova* **2012**, 35, 1052.
52. Wang, S.; Guo, R.; Li, J.; Zou, D.; Wu, Y. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 3750.
53. Morales, D. M.; Pioquinto-Mendoza, J. R.; Conelly-Espinosa, P.; Reyes-Martínez, R.; Toscano, R. A.; Baldovino-Pantaleón, O. *J. Organomet. Chem.* **2015**, 797, 153.
54. Julia, M.; Duteil, M. *B. Soc. Chim. Fr. II Ch.* **1973**, 2790.
55. Julia, M.; Duteil, M.; Grard, C.; Kuntz, E. *B. Soc. Chim. Fr. II Ch.* **1973**, 2791.
56. Schmidt, A. F.; Mametova, L. V.; *Kinet. Catal.* **1996**, 37, 406.
57. Marck, G.; Villiger, A.; Buchecker, R. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3277.
58. Lipschutz, B. H.; Tasler, S.; Chrisman, W.; Spliethoff, B.; Tesche, B. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1177.
59. Uozumi, Y. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 242, 77.
60. Kantam, M. L.; Roy, M.; Roy, S.; Sreedhar, B.; Madhavendra, S. S.; Choudary, B. M.; Lal De, R. *Tetrahedron* **2007**, 63, 8002.
61. Tamami, B.; Ghasemi, S.; *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2010**, 322, 98.
62. Faria, V. W.; Oliveira, D. G. M.; Kurz, M. H. S.; Gonçalves, F. F.; Scheeren, C. W.; Rosa, G. R., *RSC Adv.* **2014**, 4, 13446.
63. Oliveira, D. G. M.; Alvarenga, G.; Scheeren, C. W.; Rosa, G. R., *Quim. Nova* **2014**, 37, 1401.
64. Naghipour, A.; Fakhri, A. *Catal. Commun.* **2016**, 73, 39.
65. Le, X.; Dong, Z.; Jin, Z.; Wang, Q.; Ma, J. *Catal. Commun.* **2014**, 53, 47.

66. Clavé, G.; Pelissier, F.; Campidelli, S.; Grison, C. *Green Chem.* **2017**, 19, 4093.
67. Tarley, C. R. T.; Arruda, M. A. Z.; *Chemosphere* **2004**, 54, 987.
68. EMBRAPA ARROZ E FEIJÃO. Dados de conjuntura da produção de arroz (*Oryza sativa L.*) no Brasil (1985-2013). Disponível em: <http://www.cnpaf.embrapa.br/socioeconomia/index.htm>. Acesso em: 02 dez. 2017.
69. FOOD AND AGRICULTURAL ORGANISATION OF THE UNITED NATIONS. In The World Banana economy; Arias, P.; Dankers, C.; Liu, P.; Pilkauskas, P. (Edt.); Roma, 2017. Disponível em: [www.fao.org/docrep/007/y5102e/y5102e00.htm#Contents](http://www.fao.org/docrep/007/y5102e/y5102e00.htm#Contents). Acessado em: 06 dezembro 2017.
70. Silva, C. R.; Gomes, T. F.; Andrade, G. C. R. M.; Monteiro, S. H.; Dias, A. C. R.; Zagatto, E. A. G.; Tornisielo, V. L.; *J. Agric. Food Chem.* **2013**, 61, 2358.
71. Alberelli, J. Q.; Rabelo, R. B.; Santos, D. T.; Beppu, M. M.; Meireles, M. A. A.; *J. Supercrit. Fluids* **2011**, 58, 343.
72. Ravandi, R.; Khoshbin, R.; Karimzadeh, R. *J. Porous Mater.* **2018**, 25(2), 451.
73. Qu, J.; Meng, X.; Jiang, X.; You, H.; Wang, P.; Ye, X. *J. Clean Prod* **2018**, 183, 880.
74. Mullick, A.; Moulik, S.; Bhattacharjee, S. *Indian Chemical Engineer.* **2018**, 60(1), 58.
75. Daifullah, A. A. M.; Girgis, B. S.; Gad, H. M. H.; *Mater. Lett.* **2003**, 57, 1723.
76. Memon, J. R.; Memon, S. Q.; Bhangar, M. I.; Khuhawar, M. Y.; *Pak. J. Anal. Environ. Chem.* **2008**, 9 (1), 20.
77. Munagapati, V.; Yarramuthi, V.; Kim, Y.; Lee, K.; Kim, D. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, 148, 601.
78. Hossain, M. A.; Ngo, H. H.; Guo, W. S.; Nguyen, T. V.; *Int. J. of GEOMATE*, **2012**, 2 (2), 227.
79. Mandi, L.; Achak, M.; Haidi, A.; Ouazzani, N.; *Options Méditerranéennes A* **2009**, 88, 179.
80. Garcia, M. L.; Boniolo, M. R.; Menegario, A. A. *Int. J. Eng. Res. Appl.* **2017**, 7(3), 60.
81. Li, Y.; Liu, J.; Yuan, Q.; Tang, H.; Yu, F.; Lv, X. *RSC Adv.* **2016**, 6(51), 45041.

82. Rosa, D. S.; Caracterização e avaliação do potencial de resíduos agrícolas como aditivos no processo de filtração da fumaça principal de cigarros, Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, UFRGS, 2013.
83. Foletto, E. L.; Hoffmann, R.; Hoffmann, R. S.; Portugal Jr., U. L.; Jahn, S. L.; *Quim. Nova*, **2005**, 28 (6), 1055.
84. Jauberthie, R.; Rendell, F.; Tamba, S.; Cisse, I.; *Constr. Build. Mater.* **2000**, 14, 419.
85. Albinante, S. R.; Pacheco, E. B. A. V.; Visente, L. L. Y.; *Quim. Nova* **2013**, 36 (1), 114.
86. Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C.; *Fuel* **2007**, 86, 1781.
87. Hansen, N. M. L.; Plackett, D.; *Biomacromolecules*, **2008**, 9 (6), 1493.
88. Atadana, F. W. Catalytic pyrolysis of cellulose, hemicelluloses and lignin model compounds. 2010. 146f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Sistemas Biológicos) – Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 2010.
89. Lewis, J.; Long, R. F.; Oldham, C.; *J. Chem. Soc.* **1965**, 6740.
90. Busca G.; Lorenzelli, V.; *Chem. Mater.* **1982**, 2, 89.
91. Alvarenga, G.; Ruas, C.P.; Vicenti, J.R.M. ; Duarte, F.A.; Gelesky, M.A.; Rosa, G.R. *J. Braz. Chem. Soc.* **2016**, 27, 787.
92. Oliveira, D.G.M.; Alvarenga, G.; Scheeren, C.W.; Rosa, G.R. *Quim. Nova* **2014**, 37, 1401.
93. Rosa, D. S.; Rosa, G. R.; Rosa, C. H.; Vargas, B. P.; Martins, M. L.; Silveira, M. V. *Waste Biomass Valorization* **2018**, 9(5), 1.

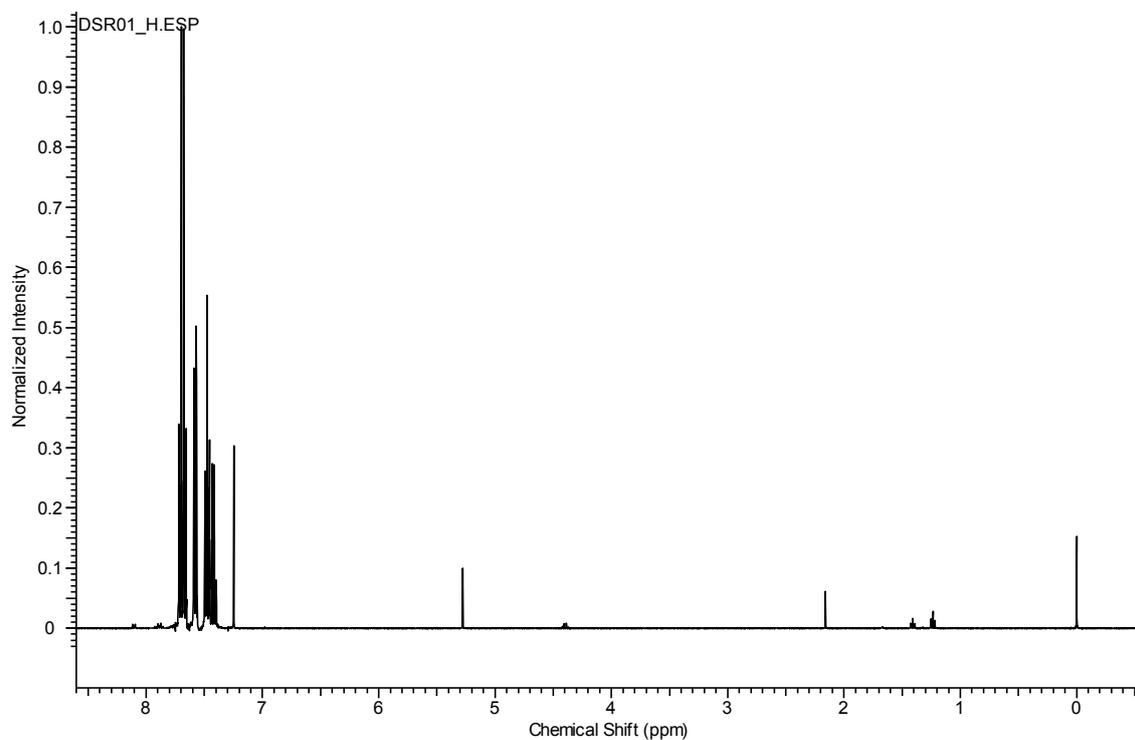
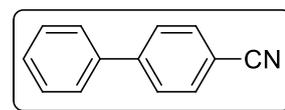


Figura A – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da 4-cianobifenila.

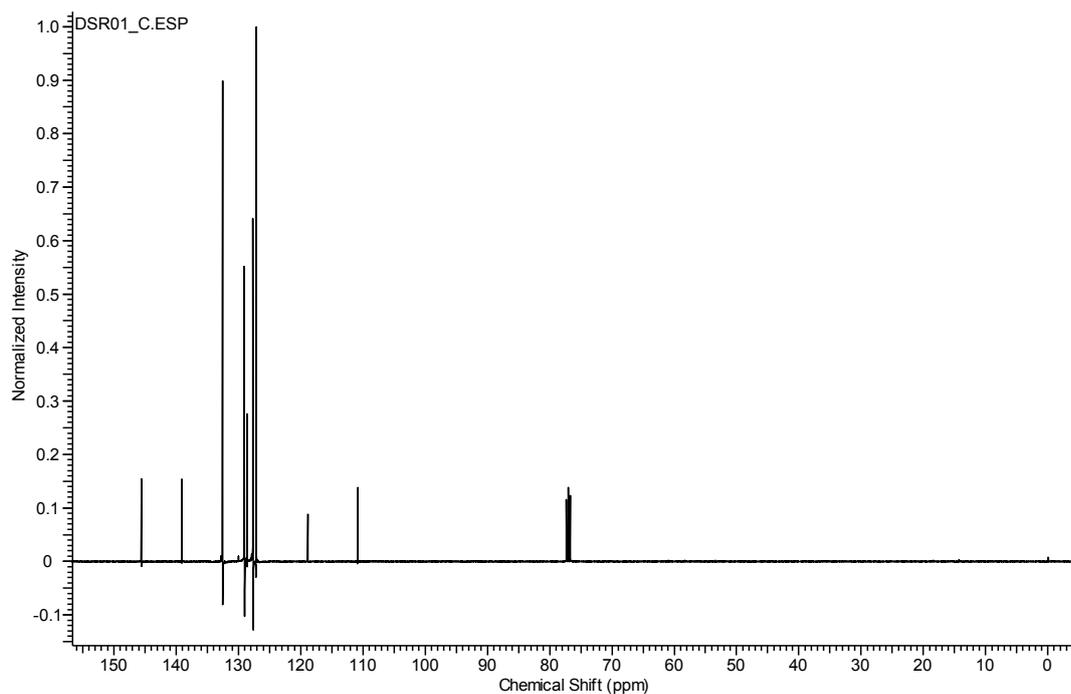


Figura B – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da 4-cianobifenila.

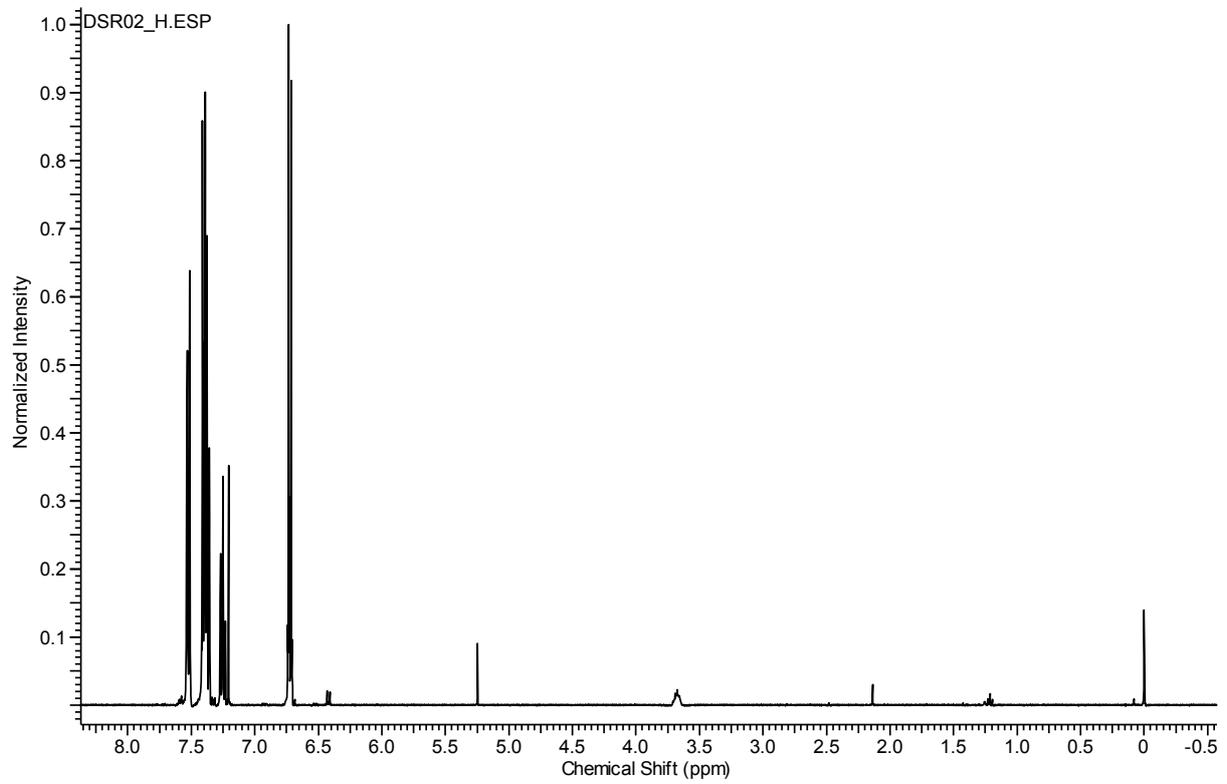
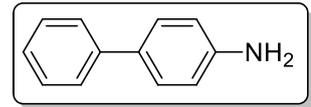


Figura C – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H da 4-aminobifenila.

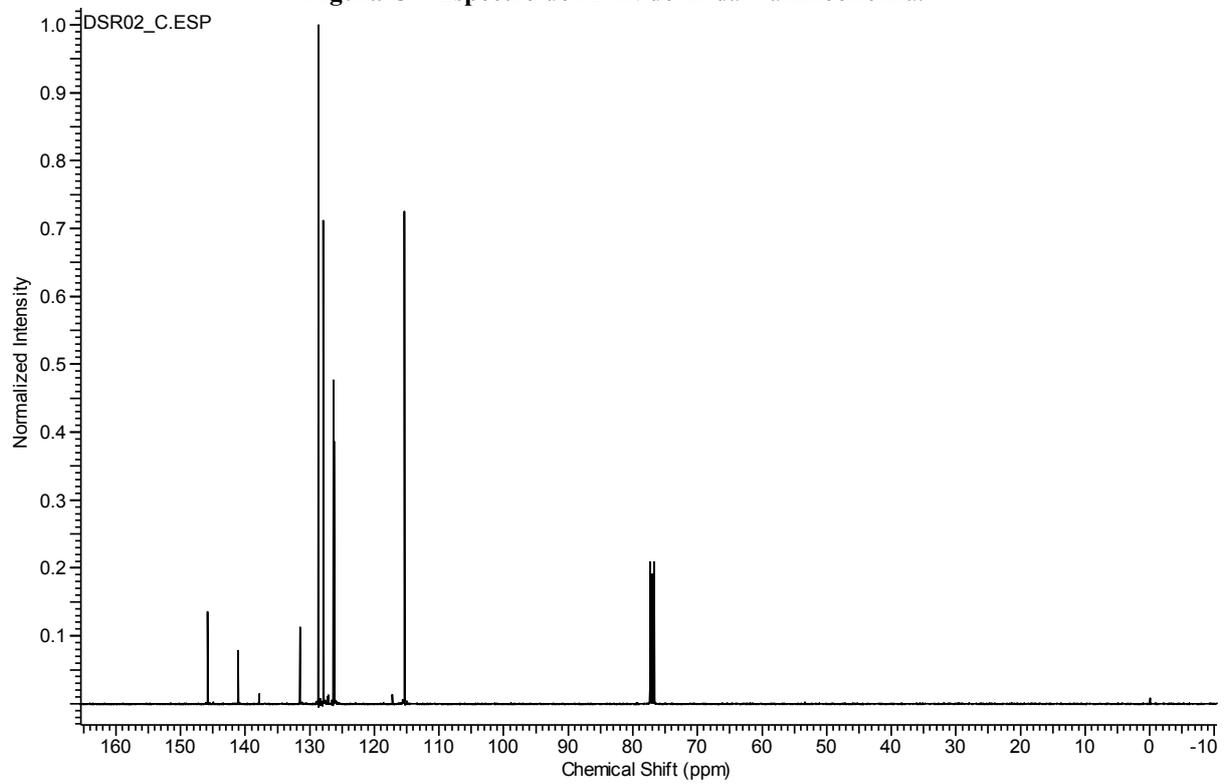


Figura D – Espectro de RMN de <sup>13</sup>C da 4-aminobifenila.

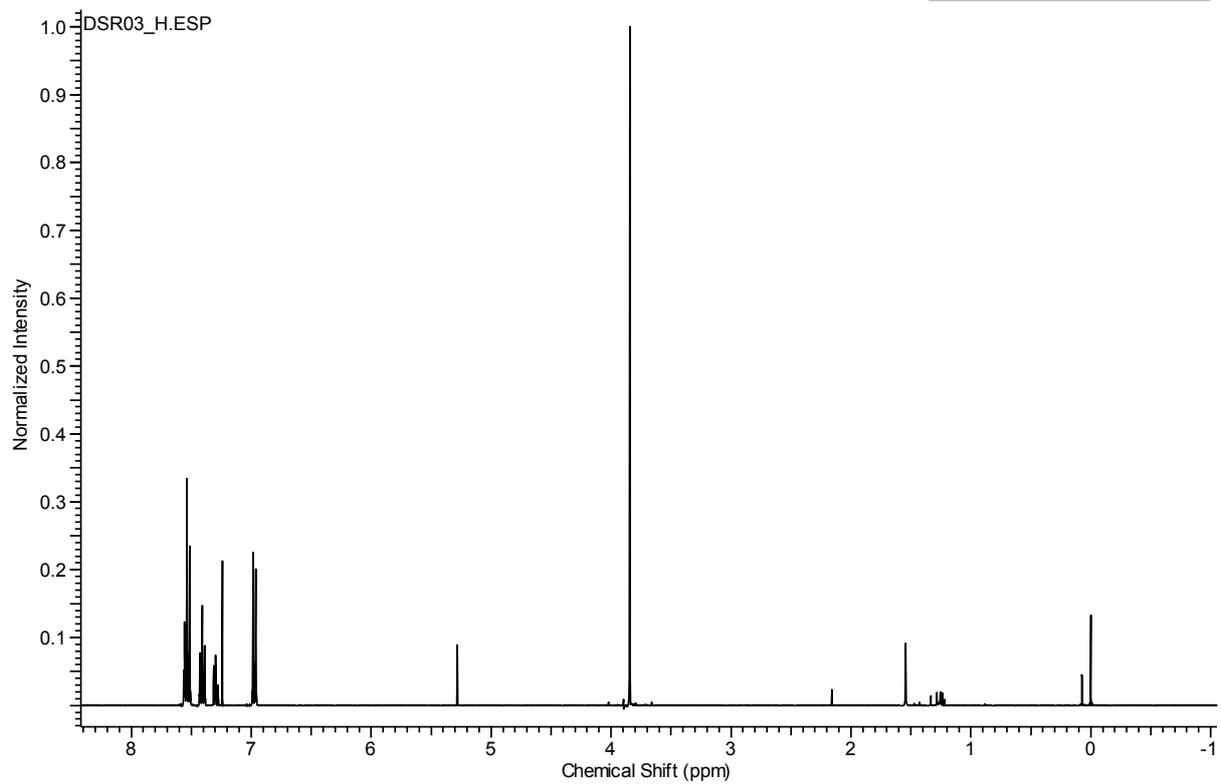
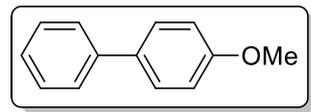


Figura E – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H da 4-metoxibifenila.

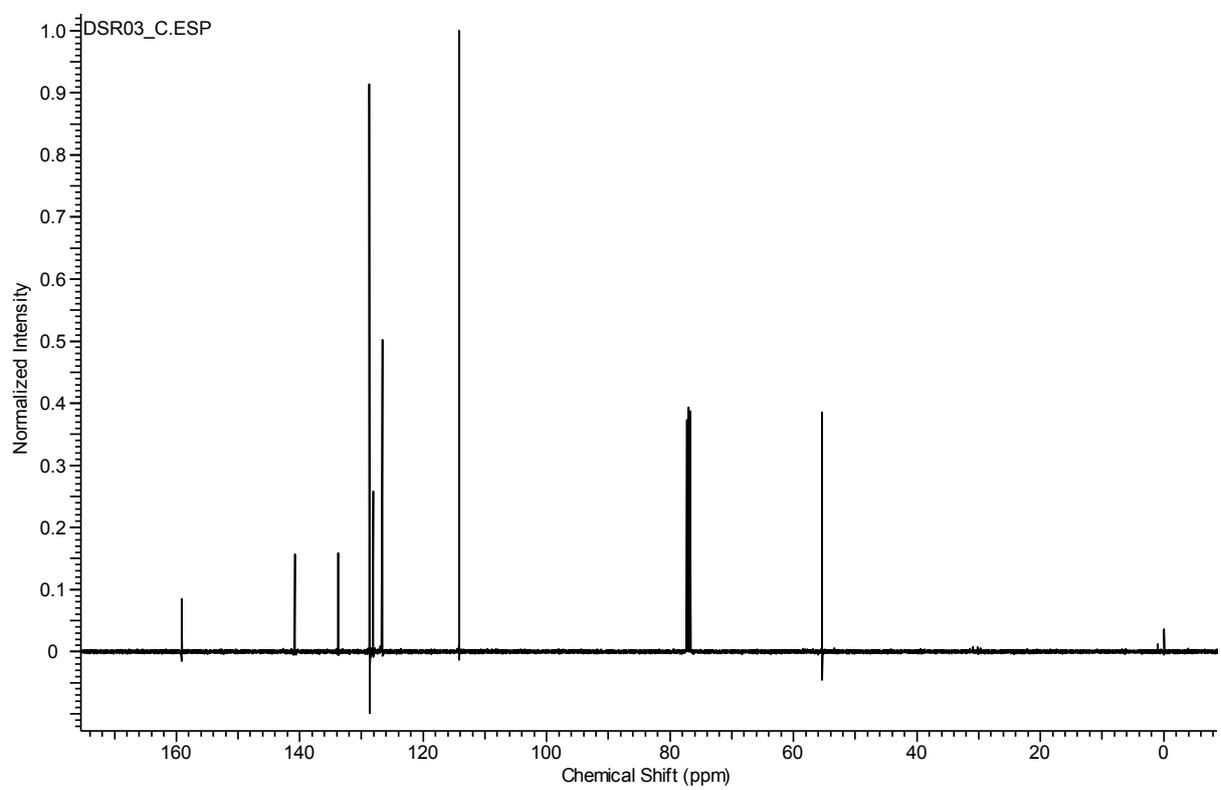


Figura F – Espectro de RMN de <sup>13</sup>C da 4-metoxibifenila.

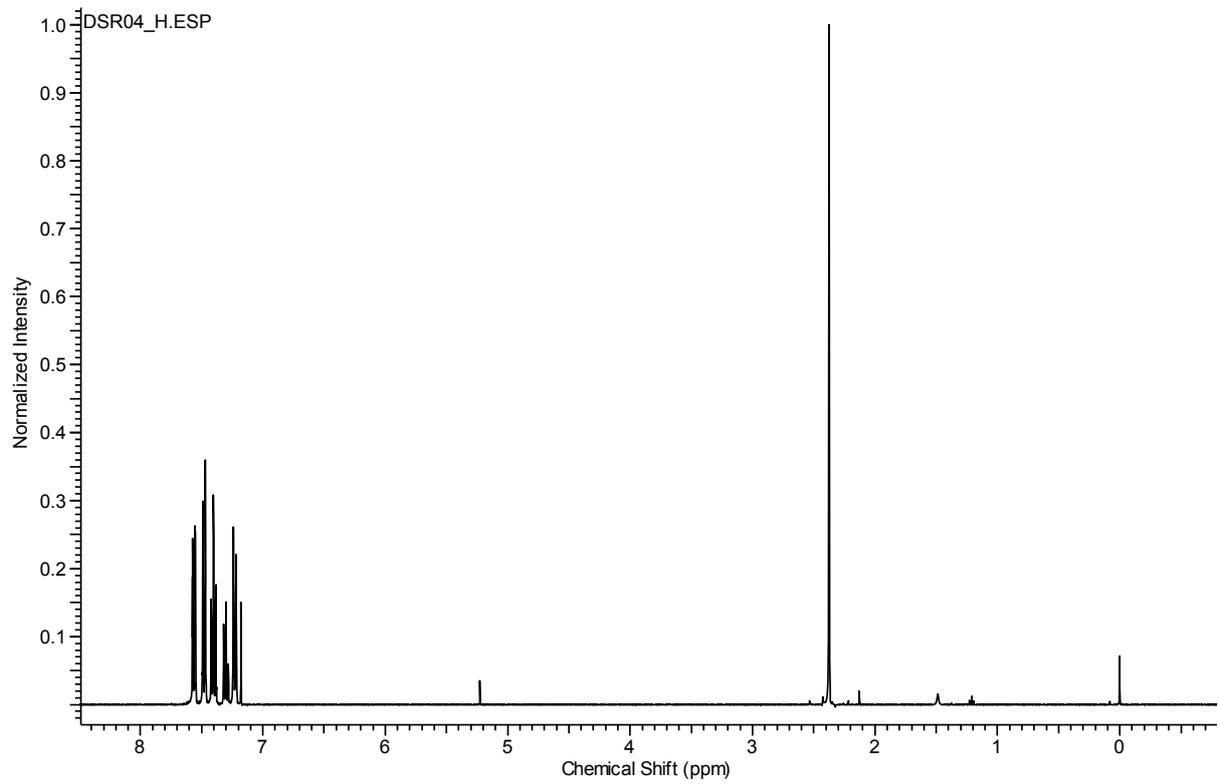
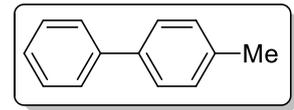


Figura G – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da 4-metilbifenila.

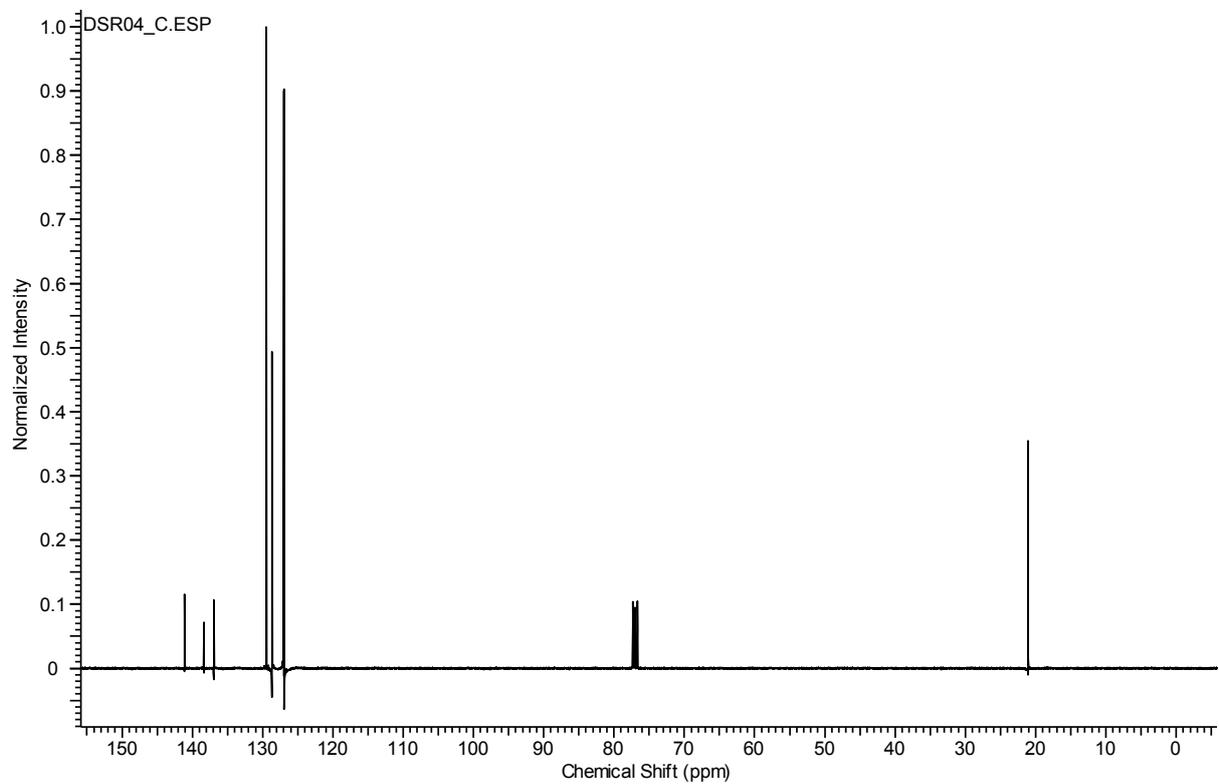


Figura H – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da 4-metilbifenila.

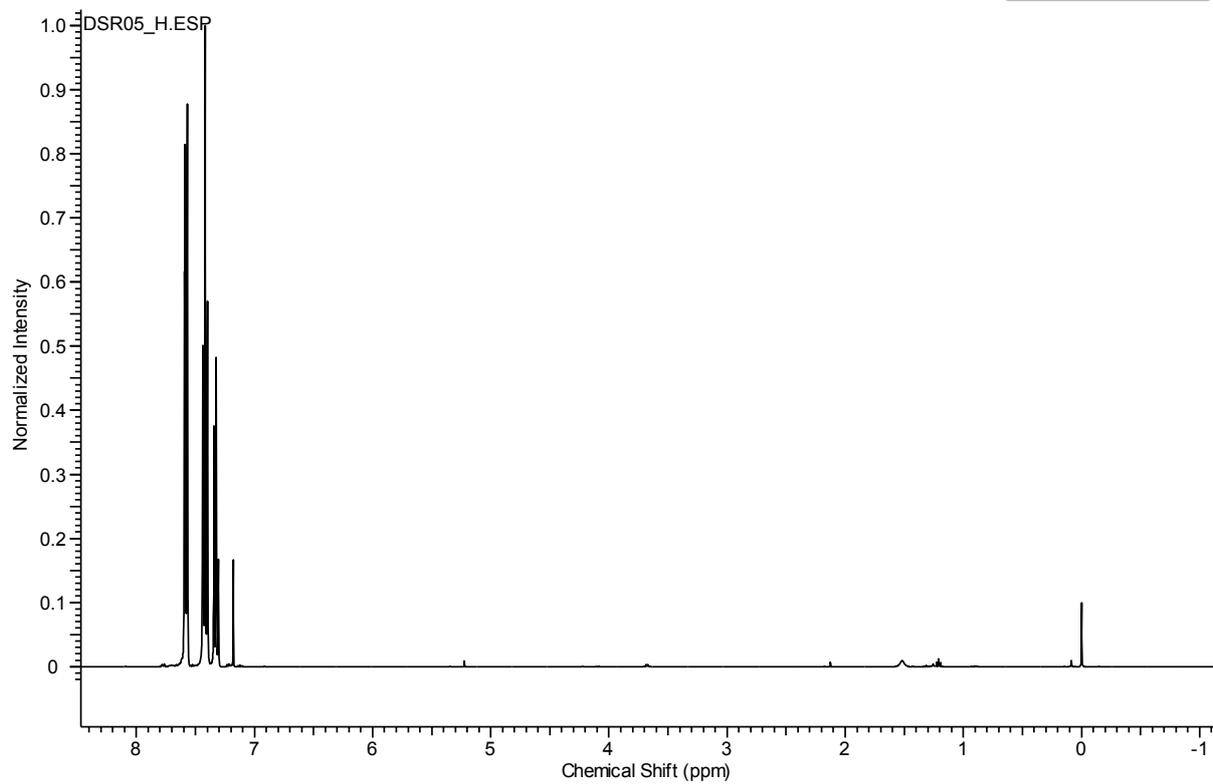
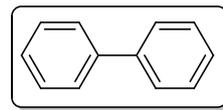


Figura I – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da bifenila.

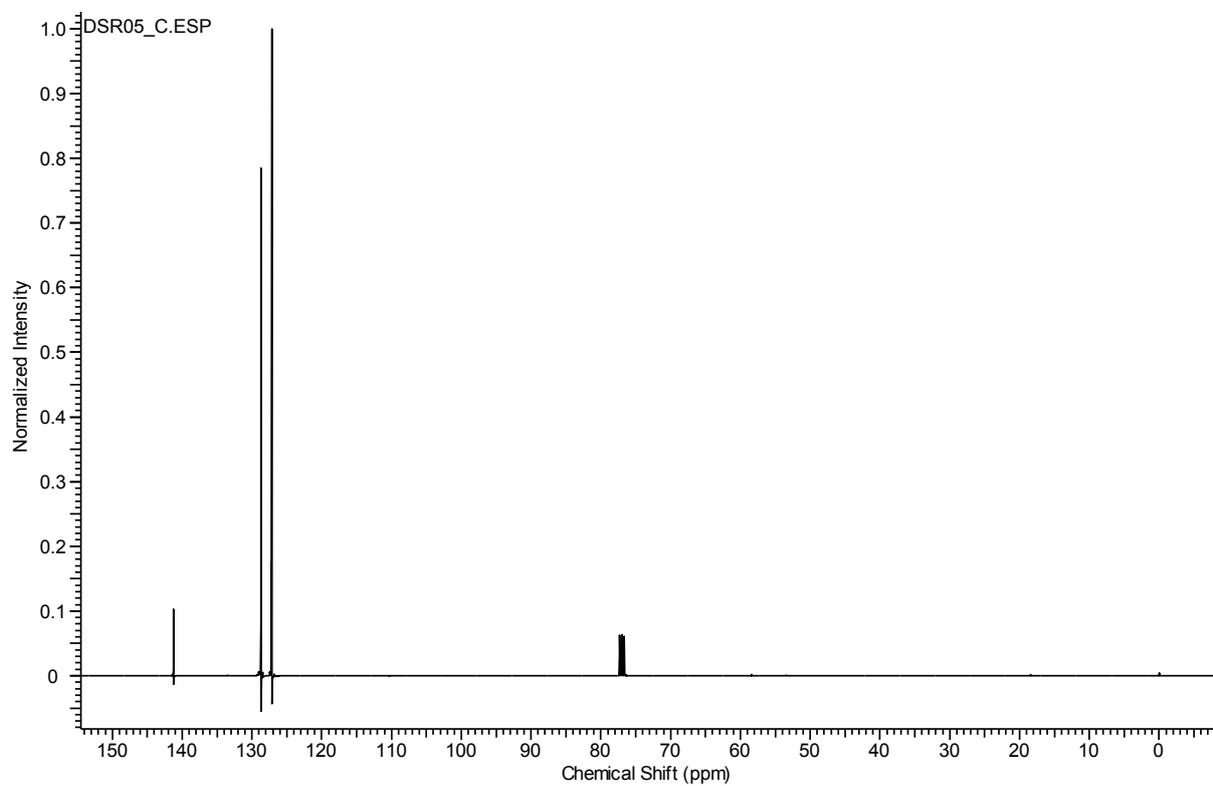


Figura J – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da bifenila.

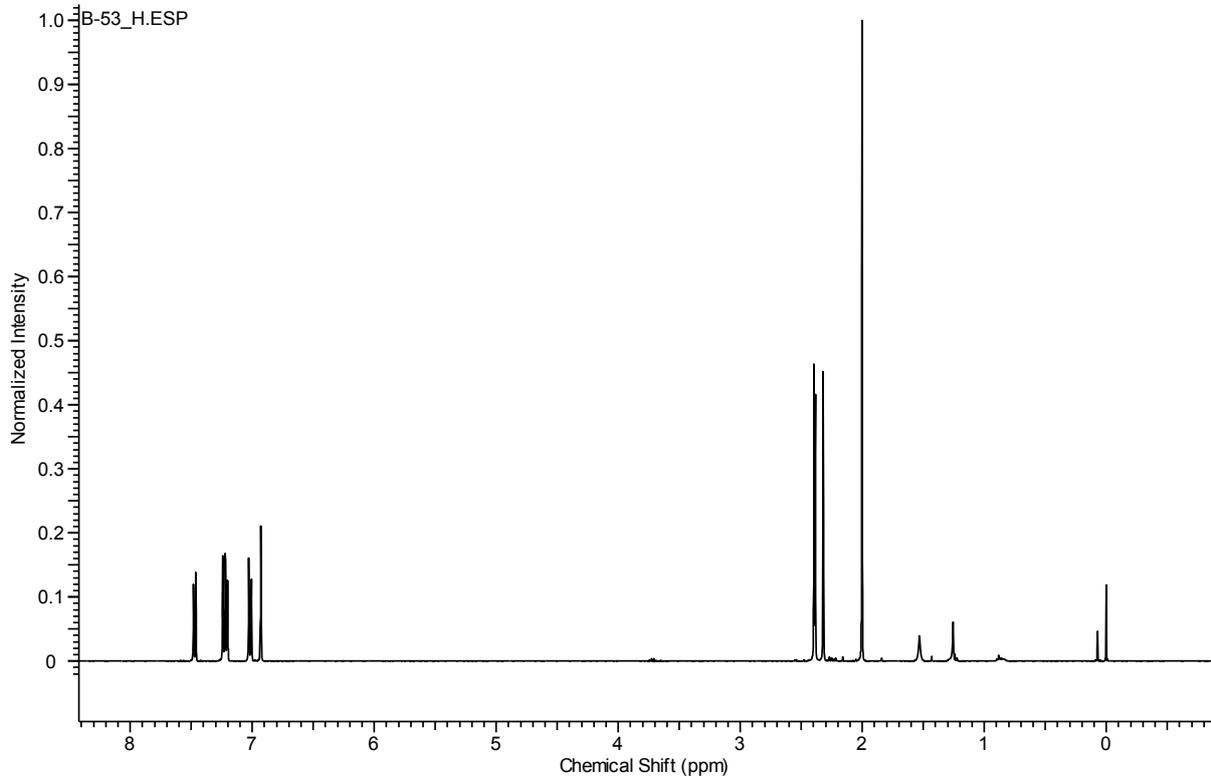
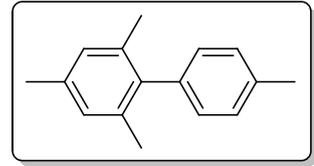


Figura K – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da 2,4,4',6-tetrametilbifenila.

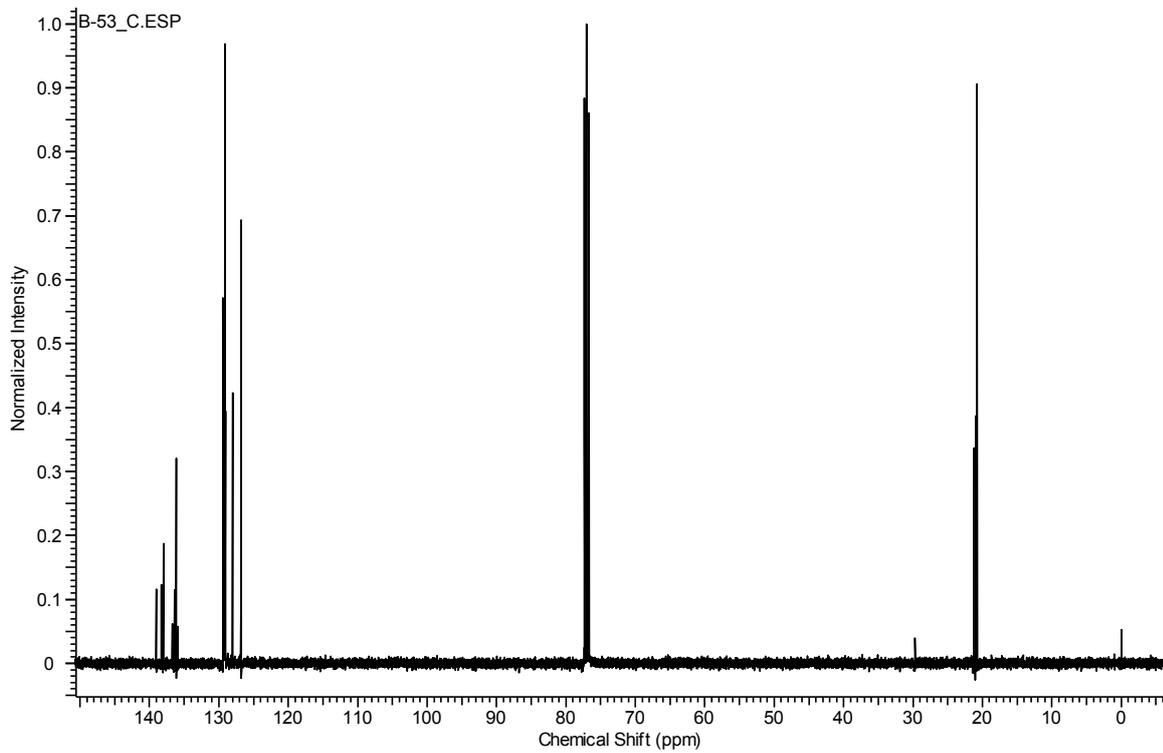


Figura L – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da 2,4,4',6-tetrametilbifenila.

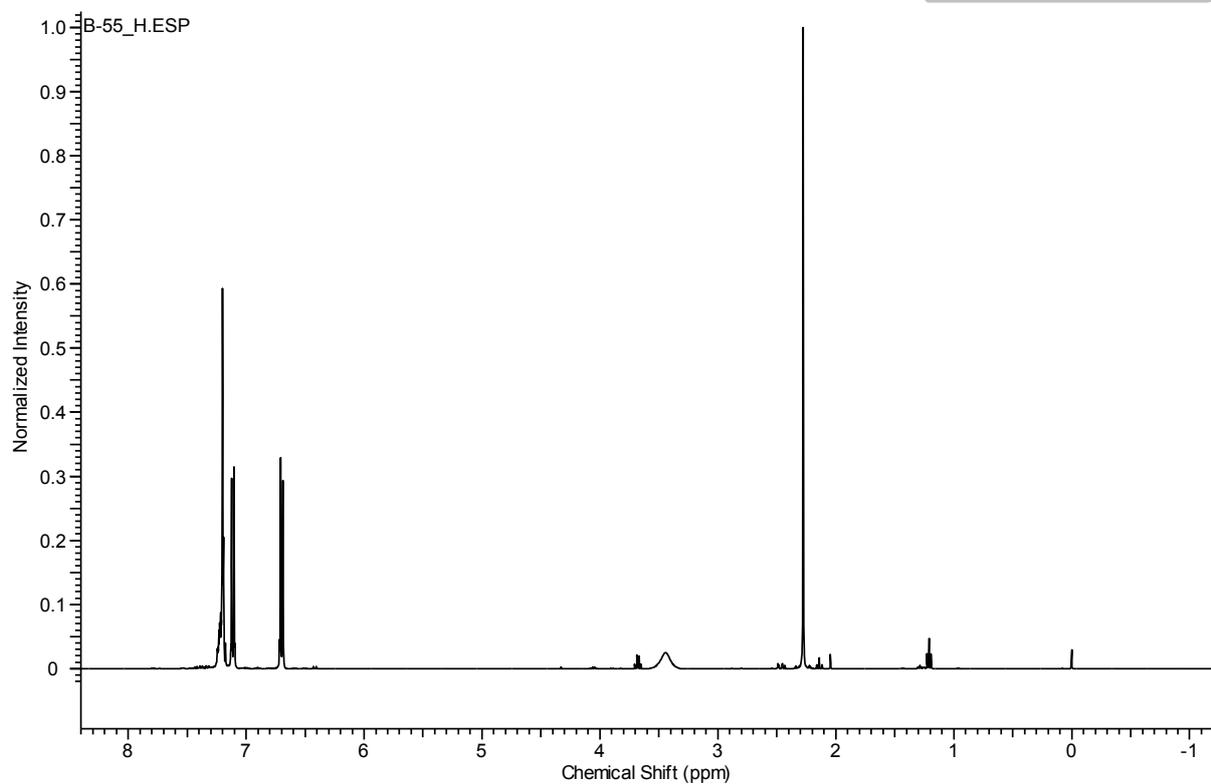
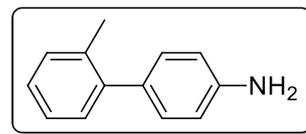


Figura M – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H da 4-amino-2'-metilbifenila.

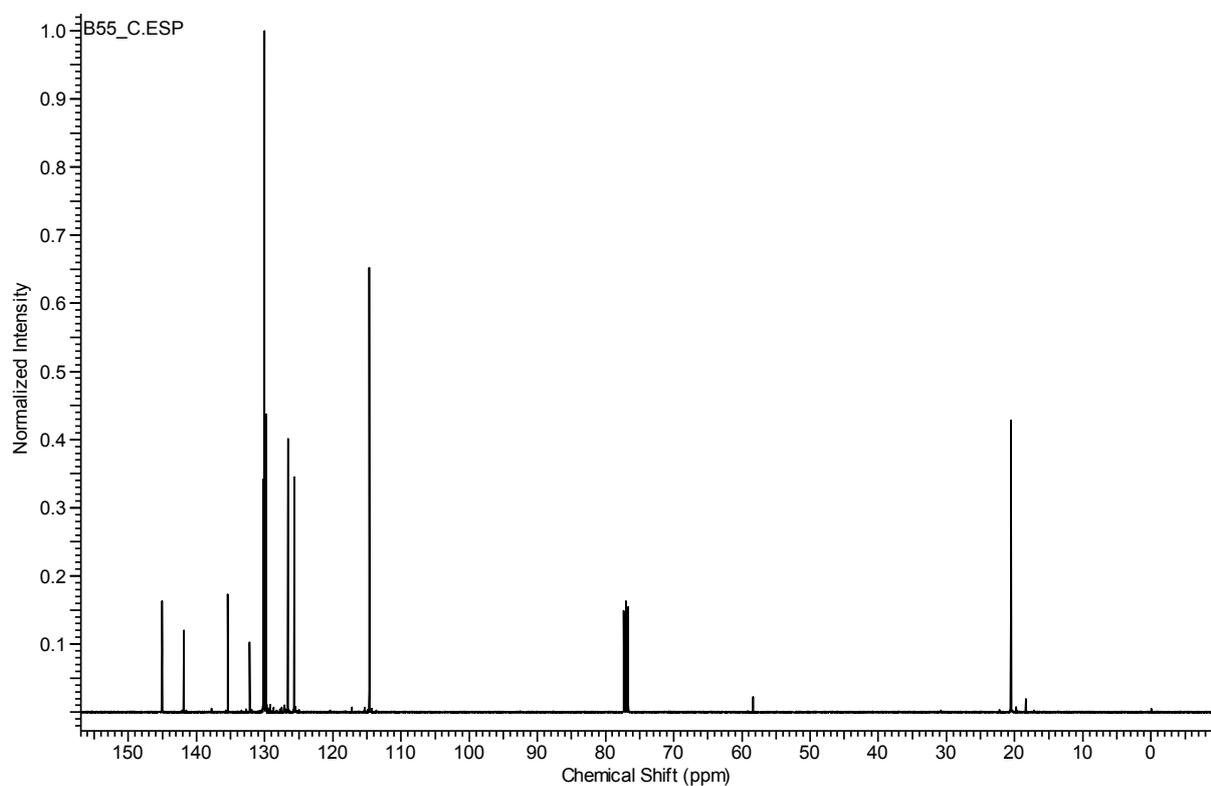


Figura N – Espectro de RMN de <sup>13</sup>C da 4-amino-2'-metilbifenila.

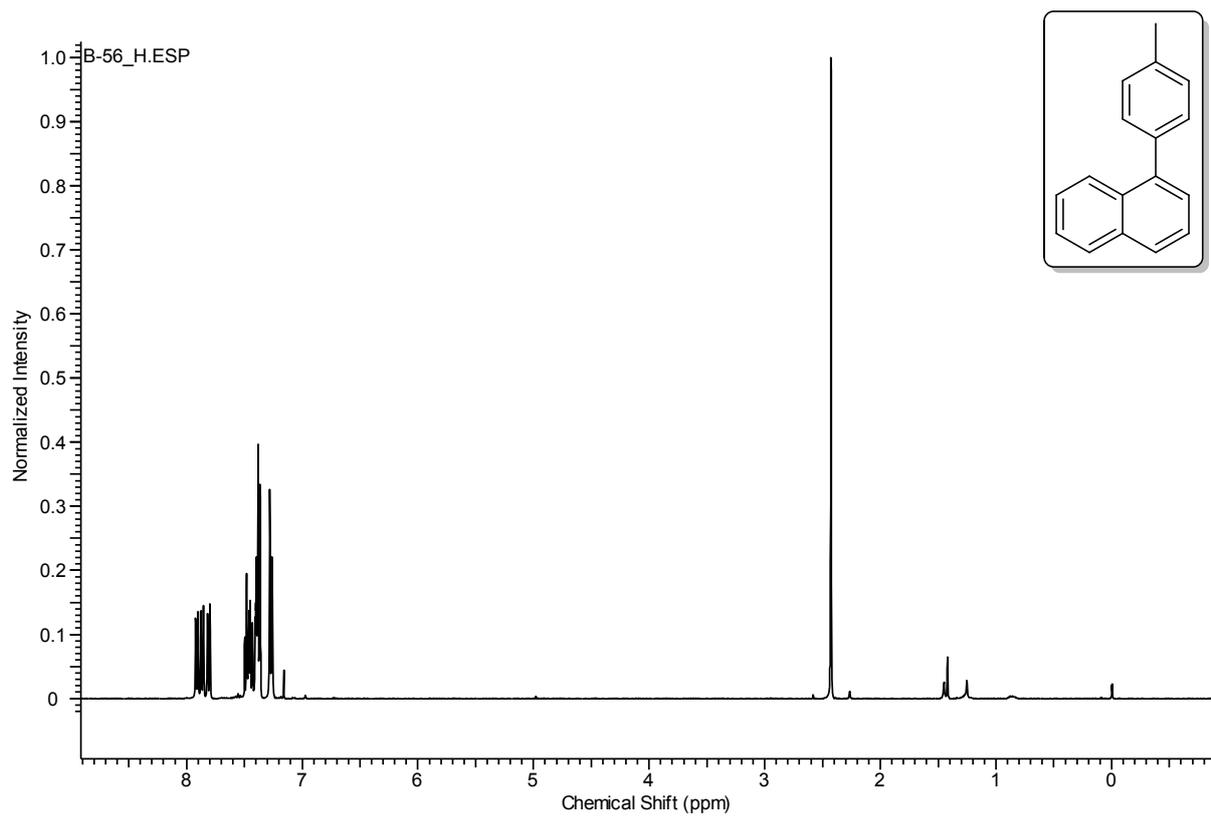


Figura O – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do 1-(*p*-tolil)naftaleno.

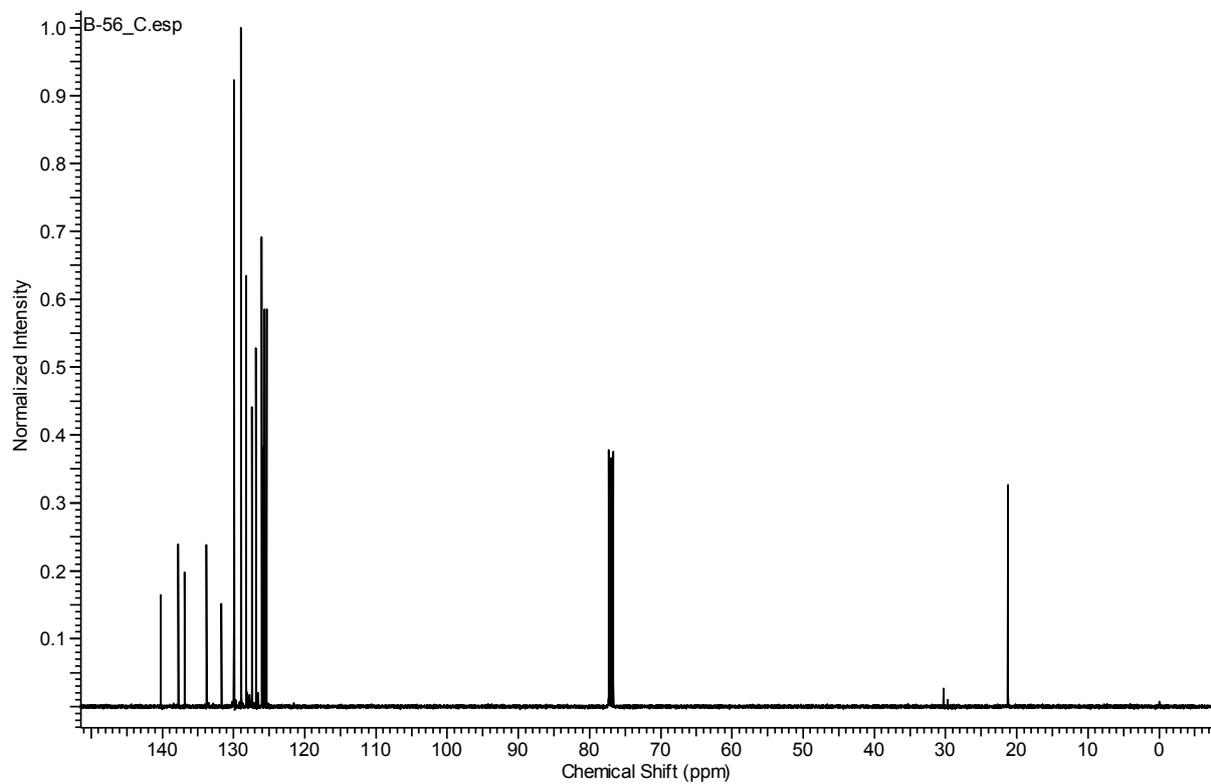


Figura P – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do 1-(*p*-tolil)naftaleno.

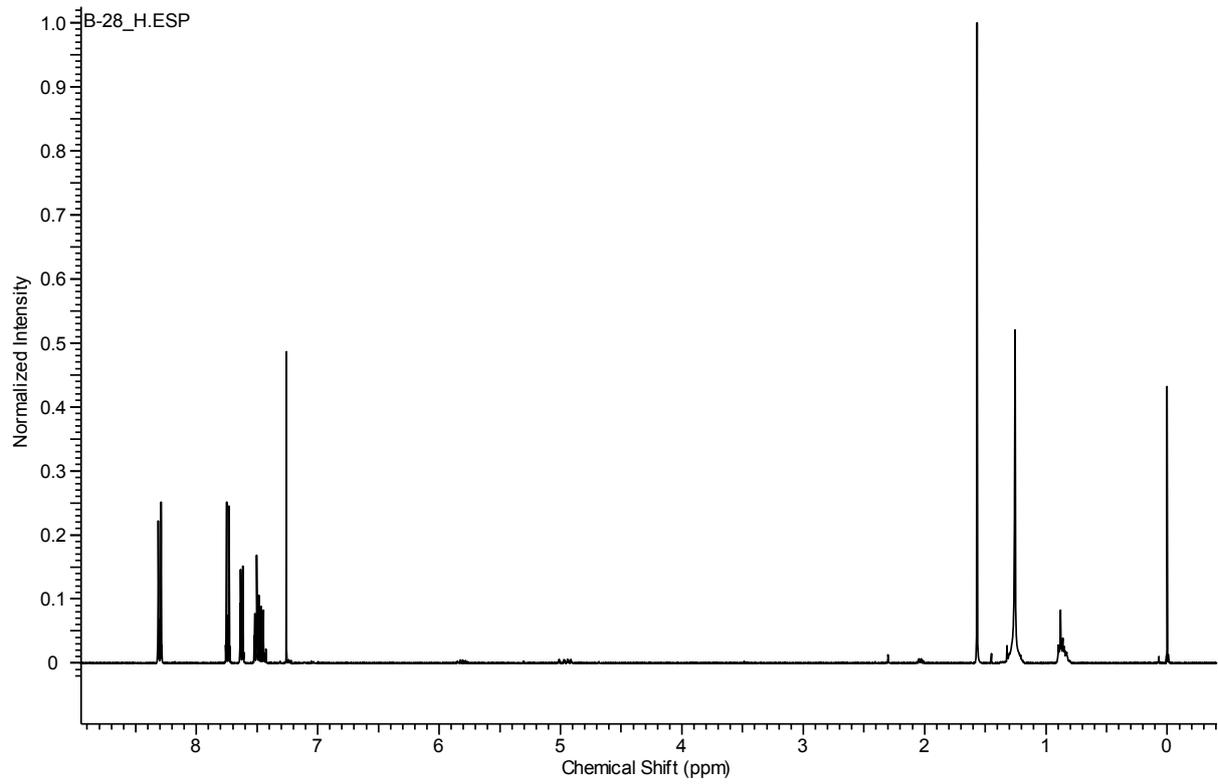
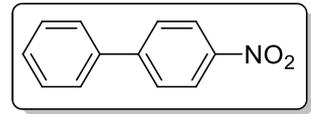


Figura Q – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da 4-nitrobifenila.

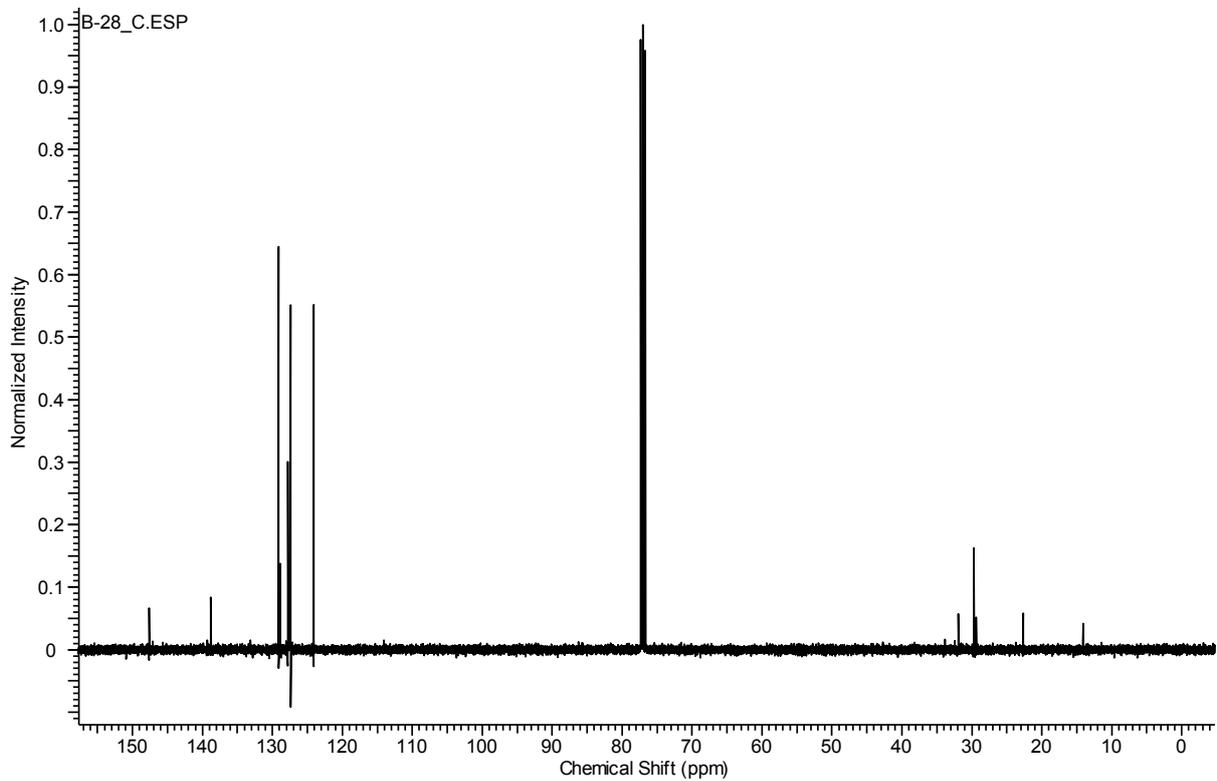


Figura R – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da 4-nitrobifenila.

## Artigos publicados durante período de doutoramento



[Waste and Biomass Valorization](#)

pp 1–12 | [Cite as](#)

### On the Use of Calcined Agro-Industrial Waste as Palladium Supports in the Production of Eco-Friendly Catalysts: Rice Husks and Banana Peels Tested in the Suzuki–Miyaura Reaction

Authors

[Authors and affiliations](#)

Diego S. Rosa, Bruna P. Vargas, Márcia V. Silveira, Clarissa H. Rosa, Manoel L. Martins, Gilber R. Rosa

Original Paper

First Online: 23 February 2018

44

Downloads



Journal of Cleaner Production

Volume 185, 1 June 2018, Pages 342–346



### Coconut agro-industrial waste in the production of catalyst containing palladium: The report of a mini-project for teaching of sustainable Suzuki-Miyaura reaction

Cristiane R. Schmitt <sup>a</sup>, Diego S. Rosa <sup>a</sup>, Bruna P. Vargas <sup>a</sup>, Clarissa H. Rosa <sup>a</sup>, Fábio A. Duarte <sup>b</sup>, Carla W. Scheeren <sup>a</sup>, Toni J. Lopes <sup>a</sup>, Fernanda Trombetta <sup>a</sup>, Gilber R. Rosa <sup>a</sup>

[Show more](#)

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.082>

[Get rights and content](#)



HOW DOES ONE EXPERIMENT?

## “Green” Suzuki-Miyaura cross-coupling: An exciting mini-project for chemistry undergraduate students



Bruna Pereira Vargas, Clarissa Helena Rosa, Diego da Silva Rosa, Gilber Ricardo Rosa\*

*Quim. Nova*, Vol. 38, No. 5, 605-608, 2015

<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150045>

EFFECTS OF SOLVENT, BASE, AND TEMPERATURE IN THE OPTIMISATION OF A NEW CATALYTIC SYSTEM FOR SONOGASHIRA CROSS-COUPLING USING NCP Pincer Palladacycle

Diego S. Rosa, Francine Antelo<sup>‡</sup>, Toni J. Lopes, Neusa F. de Moura and Gilber R. Rosa\*

Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande - Campus Santo Antônio da Patrulha, Rua Barão do Cahy, 125, Cidade Alta, 95500-000 Santo Antônio da Patrulha – RS, Brasil

Recebido em 18/12/2014; aceito em 23/02/2015; publicado na web em 01/04/2015

Artigo

## Introducing Undergraduates to Research Using a Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Organic Chemistry Miniproject

Deyvid G. M. Oliveira, Clarissa H. Rosa, Bruna P. Vargas, Diego S. Rosa, Márcia V. Silveira, Neusa F. de Moura, and Gilber R. Rosa\*