UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – FURG

REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS LOCAIS PARA A PRODUÇÃO DE CATALISADORES APLICADOS EM REAÇÕES DE SUZUKI-MIYAURA

Bruna Pereira Vargas

2018

REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS LOCAIS PARA A PRODUÇÃO DE CATALISADORES APLICADOS EM REAÇÕES DE SUZUKI-MIYAURA

Bruna Pereira Vargas

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal do Rio Grande, como parte dos requisitos necessários à Graduação em Engenharia Agroindustrial – Indústrias Alimentícias.

Orientador: Prof. Dr. Gilber Ricardo Rosa
Co-orientador: Me. Clarissa Helena Rosa

Santo Antônio da Patrulha - RS

Dezembro de 2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, o qual sabe a razão de tudo que ocorre neste plano e possibilitou que o meu sonho da graduação se tornasse realidade.

Agradeço aos meus orientadores Gilber Ricardo Rosa e Clarissa Helena Rosa, os quais tornaram possível a realização de um grande sonho, por meio de todo o suporte fornecido durante a graduação e o trabalho de conclusão de curso. Vocês foram de suma importância em minha trajetória acadêmica.

Aos colegas do grupo de pesquisa do laboratório LSO[Cat] pelo auxílio e dedicação. Em especial ao Diego Rosa, Cristiane Schmitt e Marcia Silveira.

Aos membros da banca pela importante contribuição e auxílio na elaboração do trabalho de conclusão de curso.

Meu muito obrigado a minha família, especialmente meus pais, Julio Rogério da Silva Vargas e Roseli Pereira Vargas, os quais me forneceram amparo e apoio durante todos os anos de estudos, desde muito cedo. Lembro que quando ainda era uma criança, nas séries iniciais do colégio, vocês me auxiliavam a estudar para as provas e sempre prezavam por boas notas. Durante a graduação me carregaram no colo, para garantir assim, que eu pudesse me dedicar ao curso e chegar ao fim dessa caminhada.

Agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a concretização deste estudo.

Não é sobre chegar no topo do mundo e saber que venceu
É sobre escalar e sentir que o caminho te fortaleceu.
Ana Vilela

RESUMO

O presente trabalho consistiu em promover o reaproveitamento de resíduos agroindustriais gerados no município de Santo Antônio da Patrulha e região – casca de arroz, casca de banana, fibra de coco, caule de milho, casca e bagaço de cana-de-açúcar – como suportes para a obtenção de catalisadores a base de paládio aplicados às reações de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura, além de compará-los com um catalisador à base de carvão ativado comercial. Em um primeiro momento, realizou-se o tratamento dos resíduos e o processo de calcinação ou carbonização em mufla. Em seguida, procedeu-se com o preparo dos catalisadores, onde impregnou-se $PdCl_2$ através de uma solução à base de acetona ou isopropanol/água. A caracterização dos catalisadores desenvolvidos procedeu-se através de microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva (MEV e EDS), espectrometria ótica de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os catalisadores desenvolvidos foram aplicados em uma reação sonda de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura a fim de testar seu poder catalítico através da análise do rendimento reacional via cromatografia a gás. A reação sonda escolhida para a avaliação das potencialidades e limitações dos catalisadores desenvolvidos consistiu no acoplamento entre o ácido fenilborônico e 4-bromoanisol. Resultados muito satisfatórios foram obtidos, visto que todos os catalisadores apresentaram-se ativos. Os catalisadores provenientes de resíduos agroindustriais calcinados apresentaram um rendimento maior, sendo que o maior destaque, foi para a casca de arroz calcinada. Na reação sonda em que se empregou tal catalisador, obteve-se aproximadamente 70% de conversão. Logo, outros iodetos, brometos e, por fim, cloretos de arila foram testados com o mesmo catalisador, o qual apresentou maior rendimento para iodetos, seguido por brometos e cloretos. Através dos resultados, comprovou-se o desenvolvimento de um novo sistema catalítico ambientalmente adequado e de acordo com os princípios da Química Verde, promovendo uma destinação nobre ao que antes era visto como um resíduo.

Palavras-chave: Resíduos agroindustriais. Paládio. Acoplamento cruzado. Reação de Suzuki-Miyaura. Química Verde.

ABSTRACT

The present project consists in promoting the reuse of agroindustrial waste present in Santo Antônio da Patrulha city: rice husk, banana peel, coconut fiber, corn stalk, bark and sugar cane bagasse as supports for obtaining of paladium-based catalysts applied on Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions, besides to compare them with a commercial activated carbon catalyst. At first, were performed the treatment of the residues and the process of calcination or carbonization using a furnace. Then, the catalysts were prepared, in which $PdCl_2$ was impregnated through an acetone solution or isopropanol/water. The characterization of the developed catalysts proceeded through the use of scanning electron microscopy and dispersive energy spectrometry (SEM and EDS), optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-OES) and transmission electronic microscopy (TEM). The developed catalysts were applied in a Suzuki-Miyaura cross coupling reaction to test their catalytic power through gas cromatography analysis. The reaction chosen for the evaluation of the potentials and limitations of the developed catalysts consisted of the coupling between phenylboronic acid and 4-bromoanisole. Very satisfactory results were obtained, once all the catalysts were active. The catalysts obtained from calcined agroindustrial residues had a higher efficiency, where the main highlight was the calcined rice husk. In the probe reaction in which such catalysts was employed, approximately 70% conversion was obtained. Therefore, other aryl iodides, bromides and chlorides were tested with the same catalyst, which showed higher efficiency with iodides, followed by bromides and, finally, chlorides. Through these results, the development of a new environmentally adequate catalytic system was verified according to the principles of Green Chemistry, promoting a noble destination to what was previously considered a waste.

Keywords: Agroindustrial waste. Palladium. Cross coupling. Suzuki-Miyaura reaction. Green Chemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Acoplamento catalítico de Suzuki-Miyaura. 11
Figura 2 – Reação geral de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura. 17
Figura 3 – Estrutura da Diazonamida A. 19
Figura 4 – Produtos Valsartan e Boscalid obtidos pela reação de Suzuki-Miyaura. 19
Figura 5 – Reação de Suzuki-Miyaura para a obtenção da 4-aminoquinolina. 20
Figura 6 – Ciclo catalítico da reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura. 20
Figura 7 – Reator do tipo Schlenk que foi utilizado para a realização das reações. 29
Figura 8 – Reação de acoplamento catalítico de Suzuki-Miyaura selecionada. 29
Figura 9 – Técnica de MEV e EDS para o catalisador 1. 32
Figura 10 – Técnica de MEV e EDS para o catalisador 2. 32
Figura 11 – Técnica de MEV e EDS para o catalisador 3. 32
Figura 12 – Técnica de MEV e EDS para o catalisador 4. 33
Figura 13 – Técnica de MEV e EDS para o catalisador 5. 33
Figura 14 – Técnica de MEV e EDS para o catalisador 6. 33
Figura 15 – Técnica de MEV e EDS para o catalisador 7. 34
Figura 16 – Técnica de MEV e EDS para o catalisador 8. 34
Figura 17 – Técnica de MEV e EDS para o catalisador 9. 34
Figura 18 – Técnica de MET aplicada aos carvões desenvolvidos. 37
Figura 19 – Reação sonda entre o ácido fenilborônico e o 4-bromoanisol. 38
Figura 20 – Efeito dos grupamentos presentes nos haletos de arila no rendimento reacional. 41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Terminologia dos catalisadores desenvolvidos. 31
Tabela 2 – Concentração do metal paládio na superfície dos suportes catalíticos através da técnica de ICP-OES. 36
Tabela 3 – Avaliação da conversão dos reagentes em produtos..... 38
Tabela 4 – Reação de acoplamento catalítico entre ácido fenilborônico e diferentes haletos de arila. 40

LISTA DE ABREVIATURAS

1. IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
2. LSO[Cat] – Laboratório de Síntese Orgânica Catalítica
3. Pd – paládio
4. Rh – ródio
5. Ru – rutênio
6. Os – ósmio
7. C – C – carbono – carbono
8. $Pd(PPh_3)_4$ – paládio tetraquis-trifenilfosfina
9. K_2CO_3 – carbonato de potássio
10. MEV – Microscopia eletrônica de varredura
11. EDS – Espectrometria de energia dispersiva
12. MEV e EDS – Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva
13. ICP-OES – Espectrometria ótica de emissão com plasma indutivamente acoplado
14. MET – Microscopia eletrônica de transmissão
15. FID – Flame ionization detection
16. CG – Cromatografia a gás
17. $PdCl_2$ – cloreto de paládio (II)
18. CEME-SUL – Centro de Microscopia da Zona Sul
19. Pd/RES – resíduos agroindustriais impregnados com $PdCl_2$ ou Pd (0)
20. N_2 – gás nitrogênio
21. FURG – Universidade Federal do Rio Grande
22. UFSM – Universidade Federal de Santa Maria
23. ppm – Partes por milhão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 10

2 OBJETIVOS 12

2.1 Objetivo Geral 12

2.2 Objetivos Específicos 12

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 13

3.1 Resíduos Agroindustriais 13

3.1.1 Casca de arroz 13

3.1.2 Casca de banana 14

3.1.3 Fibra de coco 14

3.1.4 Caule de milho 15

3.1.5 Casca e bagaço de cana-de-açúcar 15

3.2 Carvão ativado 16

3.3 Paládio 16

3.4 Reações de acoplamento de Suzuki-Miyaura 17

3.4.1 A reação clássica de Suzuki-Miyaura 17

3.4.2 Importância e aplicações 18

3.4.3 Mecanismo de reação 20

3.5 Métodos de caracterização 21

3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva (MEV e EDS) 21

3.5.2 Espectrometria ótica de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) 22

3.5.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) 22

3.5.4 Cromatografia a gás 23

3.6 Química Verde e seus princípios 23

4 METODOLOGIA 26

4.1 Preparo e tratamento dos resíduos agroindustriais 26

4.2 Preparo dos catalisadores a partir de resíduos calcinados 26

4.3 Preparo dos catalisadores a partir de resíduos carbonizados 26

4.4 Caracterização dos catalisadores obtidos 27

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva (MEV e EDS) 27

4.4.2 Espectrometria ótica de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) 27

4.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) 28

4.5 Aplicação dos catalisadores desenvolvidos em acoplamento catalítico de Suzuki-Miyaura 28

4.6 Análises cromatográficas 29

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 31

5.1 Caracterização dos precursores catalíticos 31

5.1.1 Análise através da técnica de MEV e EDS e da técnica de ICP-OES 31

5.1.2 Análise através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) 36

5.2 Avaliação da atividade catalítica 37

5.3 Síntese de bifenilas a partir do catalisador proveniente de casca de arroz calcinada 40

6 CONCLUSÃO 43

REFERÊNCIAS 44

1 INTRODUÇÃO

Com o crescente aumento populacional, a demanda por alimentos torna-se cada vez maior ao redor do mundo. A este fato está atrelado o constante aumento de produção das indústrias do ramo alimentício. Produzir mais requer mais insumos e, consequentemente, gera-se mais resíduos.

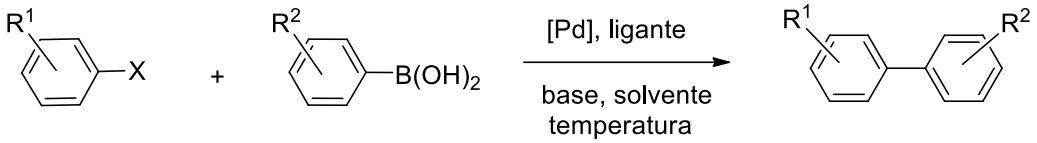
Apenas nas agroindústrias nacionais que estão relacionadas com a agricultura, gera-se, anualmente, aproximadamente 291 milhões de toneladas de resíduos orgânicos (BRASIL, 2012). Portanto, se levarmos em consideração todo o setor do ramo alimentício, presume-se que uma exacerbada quantidade de resíduos é gerada, fato este que acarreta em uma constante preocupação com a minimização, ou ainda, com o reaproveitamento dos resíduos agroindustriais.

Uma importante alternativa para promover um destino nobre aos resíduos agroindustriais é a aplicação dos mesmos como componentes de catalisadores, promovendo assim a redução da utilização de recursos que, por muitas vezes, podem não ser renováveis. Segundo Ribeiro e Souza (2011), um catalisador pode ser entendido como um elemento que aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido pela mesma. Esses mesmos autores salientam ainda que o catalisador irá atuar diminuindo a energia de ativação da reação, e, como consequência, a mesma ocorrerá em um menor período de tempo.

Os catalisadores, por sua vez, são muito utilizados em reações de acoplamento cruzado que consistem em reações orgânicas de suma importância por promoverem a formação de novas ligações. O destaque dessas reações torna-se cada vez mais evidente, sendo que no ano de 2010 os pesquisadores Akira Suzuki, Ei-ichi Negishi e Richard Heck foram laureados com o Prêmio Nobel de Química por suas pesquisas no uso de paládio na formação de ligações carbono-carbono (CORREIA, 2011).

O acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura, um dos mais recentes na atualidade, consiste em uma reação orgânica versátil (Figura 1), promovendo a formação de ligações carbono-carbono sendo tipicamente catalisada por sais de paládio contendo ligantes auxiliares (NEGISHI, 2002).

Figura 1 – Acoplamento catalítico de Suzuki-Miyaura.



Fonte: próprio autor, 2018.

Diante desse contexto, percebe-se que o desenvolvimento de catalisadores que possam ser empregados nesse acoplamento é um assunto atual e relevante. Quando os mesmos possuem suportes provenientes de fontes renováveis, como o caso de resíduos agroindustriais, essas reações se tornam ainda mais atrativas, tanto do ponto de vista tecnológico quanto econômico.

Logo, o objetivo principal deste trabalho é promover a utilização de resíduos agroindustriais como suportes para a obtenção de catalisadores. Dessa maneira, os mesmos tornam-se uma alternativa eficaz na produção de catalisadores, convertendo o que antes era tido como um resíduo com um destino pouco nobre, em um produto tecnológico, de baixo custo e eficiente aplicados ao acoplamento de Suzuki-Miyaura.

O presente trabalho está estruturado da seguinte forma: na seção 2 são apresentados os objetivos geral e específicos; na seção 3 uma breve fundamentação teórica, tais como os resíduos agroindustriais utilizados, a reação clássica de Suzuki-Miyaura, sua importância, aplicações e mecanismo, os métodos de caracterização utilizados e os princípios da Química Verde; na seção 4 apresenta-se a metodologia; a seção 5 demonstra os resultados obtidos bem como a sua discussão e a seção 6 as conclusões obtidas com base no estudo realizado.

2 OBJETIVOS

Nesta seção serão abordados os objetivos geral e específicos que se anseia alcançar ao término deste trabalho.

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho será investigar as potencialidades e limitações no desenvolvimento de catalisadores provenientes de resíduos agroindustriais que irão atuar como suporte aplicados à reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura.

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir os catalisadores a partir de resíduos agroindustriais locais;
- Aplicar os catalisadores desenvolvidos nas reações de Suzuki-Miyaura, tornando as mesmas mais atrativas tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental;
- Correlacionar características estruturais, texturais e morfológicas com os rendimentos obtidos nas reações de acoplamento de Suzuki-Miyaura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão abordados alguns dos principais conceitos referentes aos resíduos agroindustriais utilizados, bem como uma breve fundamentação teórica a respeito do acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura, das técnicas de caracterização empregadas e os princípios da Química Verde.

3.1 Resíduos Agroindustriais

Com o constante crescimento populacional, as agroindústrias têm investido cada vez mais no aumento da capacidade de processamento para produzir a quantidade demandada de alimentos aos cidadãos. No entanto, ao mesmo passo que a produção aumenta, a geração de subprodutos, ou ainda resíduos, também cresce de forma linear. Em alguns casos os mesmos são aproveitados para a produção de ração animal, em processos de geração de energia, ou ainda são descartados (FILHO; FRANCO, 2015).

No ano de 2016, foram geradas 71,3 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos no Brasil. Nos municípios da região sul, esse valor chegou a ser de 22.581 toneladas por dia. Dentre esse montante, cerca de metade do valor corresponde aos resíduos orgânicos e destes, grande parte é proveniente das indústrias de alimentos (ABRELPE, 2016).

O município de Santo Antônio da Patrulha, popularmente conhecido como terra da rapadura e da cachaça, gera uma significativa quantidade de resíduos provenientes das suas indústrias de bebidas e doces, tradicionais na região.

3.1.1 Casca de arroz

O arroz (*Oriza sativa*) é um dos alimentos mais antigos que existem, havendo registros de 3.000 a.C. na China. Esse cereal é produzido em todos os continentes, sendo a terceira cultura com maior importância agrícola. A casca do arroz é o subproduto mais expressivo gerado durante o beneficiamento do grão, onde seu volume representa cerca de 20% da massa do arroz em casca (FERNANDES et al., 2015).

Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2017), o Brasil, um dos principais produtores da cultura de arroz, teve sua safra no período de 2017 no valor de 12,5 milhões de toneladas base casca, onde o Rio Grande do Sul se destaca como

principal estado produtor e formador de preços. Segundo o levantamento do Portal FEE Dados (2018), no ano de 2016 foram produzidas 103.927 toneladas de arroz no município de Santo Antônio da Patrulha. Levando em consideração que 20% da quantidade colhida corresponde à casca, tem-se cerca de 20.785,4 toneladas de casca de arroz produzidas neste ano somente no município.

3.1.2 Casca de banana

A banana (*Musa spp.*) é considerada um alimento muito importante em todo o mundo, em razão de sua composição química, sendo rica em vitaminas e minerais. Se destaca dentre as frutas tropicais sendo a mais consumida, tanto por sua versatilidade, quanto por seu sabor, aroma e facilidade de consumo. Os principais países produtores compreendem Índia, Brasil China, Equador e Filipinas (DONATO et al., 2006). Do fruto maduro, aproximadamente 47%-50% é considerado resíduo, sua casca (NETO et al., 1998).

O Brasil, como grande produtor, obteve na safra de 2017 aproximadamente 7,2 milhões de toneladas do fruto. Estados do nordeste brasileiro se destacam como grandes produtores, porém no Rio Grande do Sul também há a produção do fruto, principalmente em regiões próximas ao litoral (IBGE, 2017).

O Portal FEE Dados (2018) aponta que a cidade de Santo Antônio da Patrulha produziu cerca de 800 toneladas do fruto no ano de 2016, um valor que não é considerado elevado. Porém, como cerca de 47% corresponde à casca, obteve-se 376 toneladas de resíduos apenas com a produção local.

3.1.3 Fibra de coco

O coco (*Cocus nucifera*) é um fruto muito consumido no Brasil, principalmente devido ao consumo da água de coco. É composto por quatro partes morfológicas diferentes: a copa, mais conhecida como polpa, localizada depois da água do coco, o endocarpo que é considerado como uma espécie de semente, o mesocarpo, onde encontra-se a parte fibrosa presente em grande quantidade (cerca de 70%) e, por fim, há o epicarpo, mais conhecido como casca (MATTOS et al., 2018).

A produção nacional de coco-da-baía girou em torno de 1,8 bilhões de frutos em 2017, onde a região nordeste possui um grande destaque seguido pela região sudeste (IBGE, 2017).

Embora o coco não seja comumente produzido no município de Santo Antônio da Patrulha, grande quantidade do mesmo é utilizada para a produção de doces e derivados, visto que na cidade tem-se algumas indústrias de beneficiamento do fruto. Nesse processo, tem-se a geração de uma quantidade significativa de resíduos.

3.1.4 Caule de milho

Uma das principais culturas cultivadas no mundo inteiro é, sem dúvida, o milho (*Zea mays*). O milho tem assumido um importante papel socioeconômico em nosso país, pois é utilizado pelos animais, pelo homem e é uma importante matéria-prima para a indústria (SEVERINO; CARVALHO; CHRISTOFFOLETI, 2005). O colmo, um dos principais componentes da planta do milho, representa cerca de 30 a 35% do total do vegetal (BELEZE et al., 2003).

A produção nacional no ano de 2017 foi cerca de 99,6 milhões de toneladas de grãos. O Rio Grande do Sul foi o principal produtor da primeira safra, produzindo 31,1 milhões de toneladas (IBGE, 2017). O Portal FEE Dados (2018) aponta que, no ano de 2015, a cidade de Santo Antônio da Patrulha produziu cerca de 7.000 toneladas do grão. Tendo em vista a grande quantidade de colmo que é gerada durante o plantio do grão, é de grande importância propor alternativas para o seu uso.

3.1.5 Casca e bagaço de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) é um vegetal de suma importância por suas diversas aplicações. Pode ser empregada *in natura*, sob a forma de forragem, alimentação animal ou ainda como matéria-prima para a indústria, possuindo diversos produtos resultantes (CAPUTO et al., 2008). O bagaço da cana é o seu resíduo após a moagem, sendo o maior resíduo gerado nas agroindústrias do Brasil, correspondendo a aproximadamente 280 kg/ton de cana moída. Do bagaço, cerca de 50% corresponde à casca (MACHADO, 2000; SILVA; GOMES; ALSINA, 2007).

No ano de 2017, a produção nacional ficou em torno de 687,8 milhões de toneladas. O Rio Grande do Sul produziu cerca de 736 mil toneladas (IBGE, 2017).

O município de Santo Antônio da Patrulha, localidade que tradicionalmente elabora cachaças dos mais variados tipos, produziu, no ano de 2016, 14.000 toneladas de cana-de-

açúcar (PORTAL FEE DADOS, 2018). Logo, presume-se que uma grande quantidade de resíduos incluindo bagaço e casca foram gerados, tornando-se muito importante o desenvolvimento de uma alternativa à utilização dos mesmos.

3.2 Carvão ativado

Atualmente, o carvão ativado é amplamente utilizado em processos de adsorção, como por exemplo, no tratamento de efluentes. Torna-se um material atrativo para esses processos devido ao seu significativo poder adsorvente por possuir uma elevada área superficial, porosidade bem desenvolvida e apresentar em sua superfície complexos de oxigênio sintonizáveis gerando uma variedade de grupos funcionais (SHAH; AHMAD; AHMAD, 2016). Seu custo de obtenção gira em torno de R$ 176,00 a cada 250 g (SIGMA ALDRICH, 2018).

Devido ao seu poder adsorvente, o carvão ativado costuma ser empregado em processos catalíticos, obtendo-se catalisadores de alta performance. Inúmeras são as pesquisas já realizadas, incluindo a sua aplicação como suporte catalítico em reações de acoplamento de Suzuki-Miyaura realizadas pelo grupo de pesquisa LSO[Cat] – Laboratório de Síntese Orgânica Catalítica. Em um trabalho do grupo realizado com escolas de Santo Antônio da Patrulha e Gravataí, onde os estudantes utilizaram o carvão ativado como suporte catalítico para aplicação em reações de Suzuki-Miyaura, rendimentos muito satisfatórios foram obtidos (VARGAS et al., 2016).

3.3 Paládio

O paládio é o elemento químico de símbolo Pd, localizando-se, na tabela periódica, no bloco d (metais de transição), grupo 10 e período 5. É um elemento de coloração prateada que pode possuir os números de oxidações +1, +2, +4 e +6, sendo que +2 e +4 são os mais comuns. A história da descoberta do elemento paládio está intimamente ligada à história da platina e com os outros metais pertencentes a esse grupo (Rh, Ru, Os e Ir). Foi descoberto por dois químicos britânicos chamados William Hyde Wollaston e Smithson Tennat que formaram uma sociedade com o propósito de refinar a platina (SCHMITT, 2017; SILVA; GUERRA, 2011).

O paládio é um metal encontrado em baixas concentrações nos minérios dos metais mais tradicionais, especialmente os de níquel e cobre. É obtido como uma espécie de subproduto (lodo anódico) durante o processo de beneficiamento desses metais. O processo de separação

do paládio do lodo anódico é bastante complexo. Outra fonte de obtenção é através dos metais do grupo platina, que são bastante escassos. Dessa maneira, o metal é atualmente um dos mais caros, tendo custo maior que o do ouro (SILVA; GUERRA, 2011).

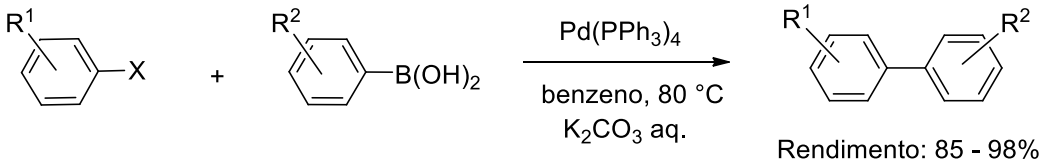
Atualmente, o paládio tem sido aplicado em diversos processos catalíticos orgânicos, podendo encontrar-se na forma de sais ou complexos metálicos. Destaca-se por sua grande importância nas reações de acoplamento catalítico como, por exemplo, nos acoplamentos de Suzuki-Miyaura e Heck-Mizoroki, promovendo a formação de ligações C-C (SCHMITT, 2017). Tais acoplamentos vêm sendo muito utilizados na atualidade, tendo como exemplo os trabalhos desenvolvidos por Schmitt e colaboradores (2018) que demonstrou a síntese do composto 4-metil-bifenila através do acoplamento de Suzuki-Miyaura utilizando paládio suportado em fibra de coco calcinada e também o de Gharpure e Anuradha (2017) que sintetizou heterociclos de benzeno por intermédio do acoplamento de Heck-Mizoroki catalisado por acetato de paládio.

3.4 Reações de acoplamento de Suzuki-Miyaura

3.4.1 A reação clássica de Suzuki-Miyaura

Cronologicamente, a reação de Suzuki-Miyaura foi o último acoplamento a ser identificado e um dos mais importantes promovido por paládio. O professor Akira Suzuki trabalhou no desenvolvimento de um novo processo catalítico entre haletos de arila e/ou vinila e ácidos arilborônicos (Figura 2), ficando conhecido como acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura. Esse processo foi desenvolvido juntamente com o professor Norio Miyaura, na Universidade de Hokkaido, no Japão, em 1979 (CORREIA, 2011).

Figura 2 – Reação geral de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura.



Fonte: próprio autor, 2018.

A grande vantagem deste acoplamento advém do uso de alquiboranos ou boronatos, que são facilmente obtidos em grande variedade estrutural com condições moderadamente básicas. Este fato se deve à ativação do alquilborano ou boronato para que a transmetalação proceda com velocidades razoáveis (CORREIA, 2011).

Essa reação de acoplamento utilizava brometos ou iodetos de arila e ácidos arilborônicos usando paládio tetraquis-trifenilfosfina (3 mol%) como catalisador, levando à formação de bifenilas com altos rendimentos a depender do substituinte utilizado no acoplamento desejado (SUZUKI, 1991; SUZUKI, 1994; SUZUKI, 1999).

Neste primeiro momento, percebe-se que uma grande quantidade de catalisador era utilizada (3 mol%), visto que o custo do paládio é elevado e atualmente são utilizadas quantidades significativamente menores (em torno de 0,5 mol%). O mesmo também não era passível de reciclagem, pois a reação ocorria de forma homogênea. A fosfina prejudica o meio ambiente quando descartada, acelerando o processo de eutrofização por apresentar fósforo em sua estrutura. O benzeno também é considerado um solvente tóxico, possuindo efeito cancerígeno. Logo, percebe-se que esses acoplamentos não eram realizados de acordo com os princípios da Química Verde (SCHMITT, 2017; SCHMITT et al., 2018).

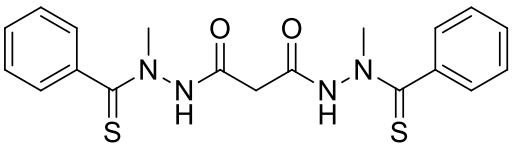
3.4.2 Importância e aplicações

Cada vez mais as reações de acoplamento cruzado ganham um grande espaço no cenário mundial, demonstrando serem processos muito eficientes e versáteis na formação de ligações C-C, contribuindo para a síntese de compostos orgânicos de alto valor agregado. Essas reações de acoplamento catalítico cruzado vêm sendo utilizadas de maneira significativa em laboratórios tanto de pesquisa quanto industriais para a produção de compostos bioativos e novos materiais (ALVARENGA, 2015).

A utilização eficiente de matérias-primas e catalisadores provenientes de fontes renováveis eliminam o desperdício e reduzem o risco do uso de reagentes e solventes tóxicos estando de acordo com os princípios da Química Verde. Dessa maneira, as reações de acoplamento catalítico tornam-se ainda mais atrativas (ALVARENGA, 2015).

Uma das reações de acoplamento catalítico de Suzuki-Miyaura que trouxe o prêmio Nobel de Química em 2010 a Akira Suzuki, foi a reação intermediária necessária para a obtenção do composto Diazonamida A (Figura 3), eficaz contra células cancerígenas no colo do útero (LINDQUIST et al., 1991; SCHMITT, 2017).

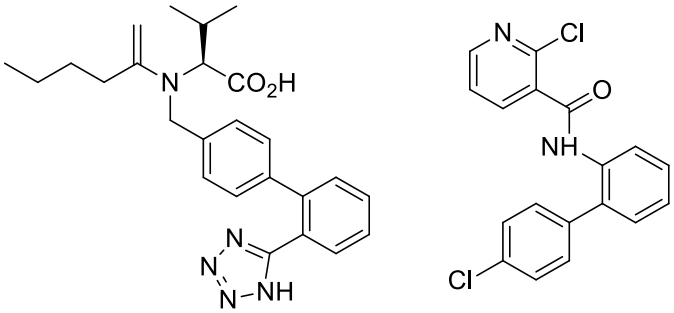
Figura 3 – Estrutura da Diazonamida A.



Fonte: próprio autor, 2018.

A reação de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura tem diversas aplicações industriais, principalmente no ramo de fármacos e agroquímicos. Uma das principais aplicações na indústria farmacêutica, é, sem dúvida, o anti-hipertensivo Valsartan, da empresa Novartis, o qual reduz a pressão arterial sem alterar a frequência cardíaca. Outra aplicação muito importante é a obtenção do fungicida agroquímico Boscalid produzido pela BASF na planta industrial de Guaratinguetá, São Paulo (ROSA, 2008). A Figura 4 ilustra as duas moléculas citadas.

Figura 4 – Produtos Valsartan e Boscalid obtidos pela reação de Suzuki-Miyaura.

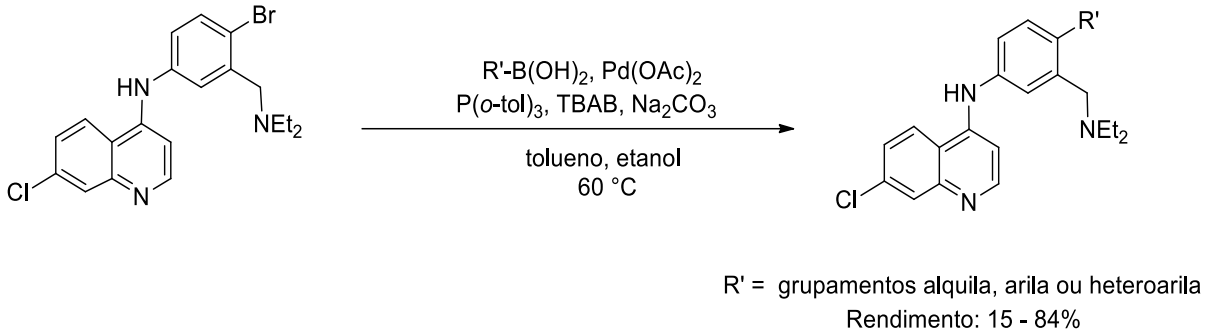


Valsartan (Novartis) Boscalid (BASF)

Fonte: próprio autor, 2018.

Pode-se também destacar as moléculas derivadas da 4-aminoquinolina sintetizadas a partir do acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura (Figura 5) sendo utilizadas no combate à malária (PAUNESCU; MATUSZAK; MELNYK, 2007; ROSA, 2008).

Figura 5 – Reação de Suzuki-Miyaura para a obtenção da 4-aminoquinolina.

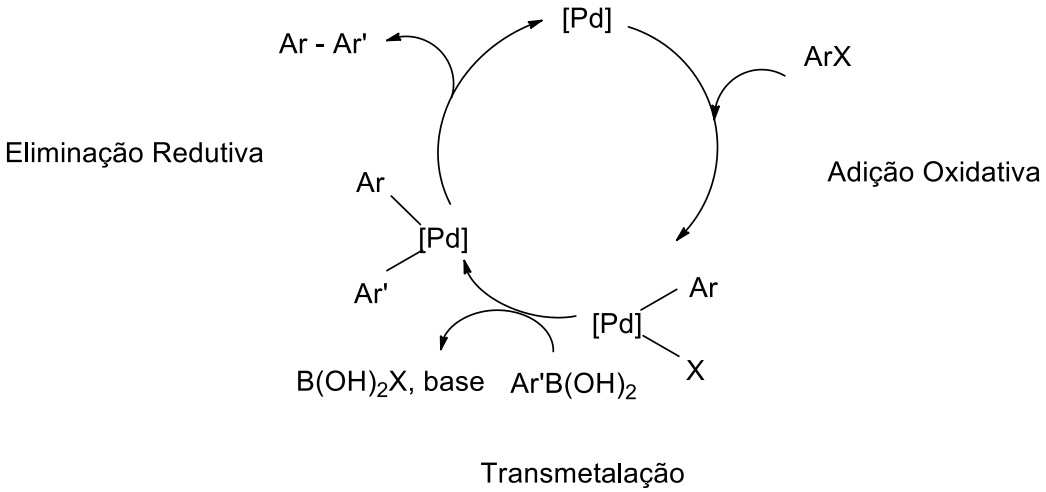


Fonte: próprio autor, 2018.

3.4.3 Mecanismo de reação

O mecanismo preciso do acoplamento catalítico de Suzuki-Miyaura ainda é uma questão que gera muitos debates entre diferentes autores. Basicamente, o mesmo ocorre em três etapas (MARQUES et al., 2015). A Figura 6 ilustra as diferentes etapas do ciclo catalítico de Suzuki-Miyaura.

Figura 6 – Ciclo catalítico da reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura.



Fonte: próprio autor, 2018.

O ciclo se inicia através de uma adição oxidativa do haleto de arila ao centro metálico (paládio), o qual tem seu estado de oxidação elevado em duas unidades. Na segunda etapa, a transmetalação, um nucleófilo transfere um fragmento carbônico para o complexo metálico e captura o haleto. Nesse processo há a formação de um ácido de Lewis, o qual é neutralizado

pela base, enquanto que o complexo organometálico de paládio segue no ciclo. A terceira etapa, denominada de eliminação redutiva, requer uma grande quantidade de energia, onde ocorre a nova ligação C-C havendo a liberação da espécie catalítica. Nessa etapa, o metal de transição volta ao estado de oxidação original (ex. Pd(II) a Pd(0)), podendo sofrer nova adição oxidativa, que dará início a um novo ciclo (MARQUES et al., 2015; SCHMITT, 2017).

3.5 Métodos de caracterização

Para a avaliação da eficiência de um catalisador em uma dada reação com o método de preparo empregado, há a necessidade da obtenção de informações sobre a estrutura do mesmo e sua atuação na conversão de reagentes em produtos. Existem inúmeras técnicas de caracterização, onde propriedades importantes são investigadas, como por exemplo, composição química, porosidade, textura, entre outras (LIMA; SILVA, 2017).

Neste trabalho, foram aplicadas as seguintes técnicas de caracterização: microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva, espectrometria ótica de emissão com plasma indutivamente acoplado, microscopia eletrônica de transmissão e cromatografia a gás.

3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva (MEV e EDS)

O microscópio eletrônico de varredura é visto como um instrumento multifuncional utilizado para a observação e a análise de características microestruturais de objetos sólidos. Um dos principais motivos da sua grande utilização é a obtenção de imagens de alta resolução fornecendo rapidamente informações a respeito da morfologia e identificação de elementos químicos de um sólido. Os aparelhos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para grande parte dos materiais sólidos, conservando a profundidade de campo em compatibilidade com a observação de superfícies rugosas fornecendo uma aparência tridimensional da imagem das amostras. (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Ao equipamento MEV pode-se acoplar o sistema EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*) o qual torna possível determinar a composição qualitativa e semi-qualitativa das amostras com base na emissão de raios X característicos. Aos minerais não condutores de energia elétrica é necessário a metalização para serem analisados no MEV e EDS. O processo

de metalização consiste na precipitação, à vácuo, de uma película micrométrica de material condutor (por exemplo, ouro ou carbono) sobre a superfície do mineral, possibilitando, dessa maneira, a condução de corrente elétrica (DUARTE et al., 2003).

3.5.2 Espectrometria ótica de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

A técnica de espectrometria ótica de emissão com plasma indutivamente acoplado é capaz de promover a determinação de mais de 70 elementos baseando-se na excitação em um plasma de argônio. A energia do plasma converte os átomos e as moléculas em um estado excitado. Por sua vez, as espécies excitadas retornam ao seu estado fundamental promovendo a emissão de fótons que são medidos por um sistema de detecção (CADORE; MATOSO; SANTOS, 2008). Através dessa técnica é possível obter a concentração do metal paládio impregnado na superfície dos suportes catalíticos.

3.5.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica consiste em uma técnica que emprega radiação através de um feixe de elétrons. Através da técnica de microscopia eletrônica é possível obter-se aumentos muito significativos de 200.000 a 400.000 vezes com resoluções cada vez mais avançadas (GALLETI, 2003).

Na microscopia eletrônica de transmissão – MET é possível promover a análise de amostras pequenas e/ou finas. Nas amostras promove-se a passagem de um feixe de elétrons através de um conjunto de lentes eletromagnéticas as quais controlam o feixe. Estes, quando acelerados, interagem com a amostra a ser analisada emitindo diversos tipos de radiação. A imagem da amostra é determinada com a iluminação axial através da abertura de sua lente objetiva, permitindo assim que os feixes difratados possam ser combinados com o feixe axial obtendo-se a ilustração da amostra. A partir da mesma, é possível obter a sua informação estrutural, como a orientação dos cristais, defeitos de rede, etc (BACANI, 2014).

Logo, a técnica de MET mostra-se com uma grande aplicabilidade para avaliar a superfície de sólidos. A mesma pode ser utilizada para a observação do tamanho de nanopartículas de paládio suportadas em carvão.

3.5.4 Cromatografia a gás

A cromatografia é uma análise que consiste na migração de componentes de uma mistura entre duas fases: a fase estacionária que retém os elementos e a fase móvel que promove a condução da mistura por meio de um eluente através da fase estacionária (GASPERIN et al., 2017).

A fase estacionária da cromatografia a gás consiste em um material, podendo ser líquido ou sólido, que proporciona a separação da mistura por meio de processos físico químicos. A fase estacionária líquida pode ser entendida como um líquido pouco volátil que recobre um suporte sólido, proporcionando a separação das substâncias presentes na amostra através das diferenças de solubilidade e volatilidade. Já a fase móvel é composta por um gás, denominado gás de arraste, que realiza o transporte da amostra através da coluna de separação até o detector, onde os compostos que foram separados são determinados (PERES, 2002).

A detecção de ionização por chama FID (*flame ionization detection*) é o tipo de detecção mais utilizado em análises de cromatografia a gás (CG). A detecção se dá através da queima de compostos de carbono que produzem íons. Os mesmos passam através de eletrodos promovendo a geração de um sinal (HOLM, 1999).

Como a queima de hidrogênio puro não produz íons o sinal de linha de base de um FID é aproximadamente nulo, exceto quando há a presença de algumas impurezas. Logo, um sinal mínimo detectável pode, portanto, ser obtido a partir de concentrações de amostra extremamente baixas (HOLM, 1999). Essa técnica pode ser utilizada para a avaliação da conversão de reagentes em produtos.

3.6 Química Verde e seus princípios

Desde a sua aparição inicial na literatura científica, os termos “verde” e “sustentabilidade” vêm sendo cada vez mais utilizados e hoje estão dispostos de forma onipresente na terminologia de diversas áreas de pesquisa. O movimento relacionado com o desenvolvimento da Química Verde começou no início dos anos 1990, principalmente nos Estados Unidos, Inglaterra e Itália (VACCARO, 2016).

De uma maneira geral, esse conceito pode ser considerado como um contexto científico e econômico em que a academia, a indústria e o governo estão constantemente na busca de convergir seus esforços para o desenvolvimento de uma sociedade sustentável. A mesma pode

ser obtida através do desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou ainda eliminar a geração e/ou uso de compostos considerados nocivos à saúde ou ao meio ambiente (LENARDÃO et al., 2003; VACCARO, 2016).

Para a aplicação da Química Verde em uma indústria, instituição de ensino e/ou pesquisa, basicamente há 12 princípios que constantemente devem ser almejados (LENARDÃO et al., 2003):

1. Prevenção: evitar a produção do resíduo é melhor do que tratá-lo ou "limpá-lo" após sua geração.
2. Economia de Átomos: deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final.
3. Síntese de Produtos Menos Perigosos: sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.
4. Desenho de Produtos Seguros: os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos.
5. Solventes e Auxiliares mais Seguros: o uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas.
6. Busca pela Eficiência de Energia: a utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes.
7. Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima: sempre que técnica e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não renováveis.
8. Evitar a Formação de Derivados: a derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque estas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.
9. Catálise: reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos.
10. Desenho para a Degradação: os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente.
11. Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição: será necessário o desenvolvimento futuro de metodologias analíticas que viabilizem um

monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas.

12. Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes: as substâncias, bem como a maneira pela qual uma substância é utilizada em um processo químico, devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.

4 METODOLOGIA

Os resíduos agroindustriais utilizados neste estudo compreendem casca de arroz, casca de banana, fibra de coco, caule de milho casca e bagaço de cana-de-açúcar. Os mesmos foram obtidos no Sindicato dos Trabalhadores Rurais de Santo Antônio da Patrulha. Nas linhas que se seguem estão descritos os procedimentos que foram concretizados para a realização deste trabalho.

4.1 Preparo e tratamento dos resíduos agroindustriais

Em um primeiro momento, todos os resíduos foram lavados com água deionizada e secos em estufa com circulação de ar a 105 °C pelo período de 24 horas e mantidos em dessecador até serem utilizados. Posteriormente foram moídos em moinho de facas e separados em peneiras na faixa de granulometria de 0,5 a 1 mm sendo conservados em dessecador.

4.2 Preparo dos catalisadores a partir de resíduos calcinados

Os resíduos agroindustriais calcinados utilizados como suporte para o preparo dos catalisadores compreendem: casca de arroz calcinada e casca de banana calcinada. O processo de calcinação foi realizado através da utilização de mufla à temperatura de 400 °C pelo período de 4 horas sob atmosfera oxidante.

Para o preparo dos catalisadores, foram pesados 0,600 g dos suportes catalíticos (resíduos agroindustriais) calcinados para a impregnação em 10 mL de solução de cloreto de paládio 0,01 $mol.L^{-1}$. Após a impregnação, o sistema foi agitado em mesa agitadora (130 rotações por minuto) pelo período de 24 horas seguido por lavagem com acetona, filtração por gravidade e secagem em estufa (1 h, 70 °C).

4.3 Preparo dos catalisadores a partir de resíduos carbonizados

Os resíduos agroindustriais carbonizados utilizados como suporte para o preparo dos catalisadores compreendem: carvão de casca de arroz, carvão de casca de banana, carvão de fibra de coco, carvão de caule de milho, carvão de casca e bagaço de cana-de-açúcar. Para fins

de comparação, testou-se também carvão ativado comercial, sendo que este já se encontrava totalmente carbonizado necessitando apenas a incorporação de paládio.

Para a obtenção dos catalisadores, primeiramente os resíduos foram carbonizados. Para tal processo, pesou-se 7 g de resíduo agroindustrial em uma cápsula de porcelana que foi encaminhada para uma mufla (300 °C, 20 min), ocorrendo, assim, a sua carbonização.

A incorporação de paládio procedeu-se através da mistura de 135 mg de carvão com 20 mL de uma solução 1:1 de isopropanol/água contendo 25 mg de $PdCl_2$ que foi agitada em banho de ultrassom por 5 minutos. Após, adicionou-se o agente redutor (26,6 mg de boroidreto de sódio com 10 mL de hidróxido de sódio 0,01 $mol.L^{-1}$) para a conversão de Pd (II) em nanopartículas de Pd (0).

Essa mistura foi agitada pelo período de 120 minutos em temperatura ambiente em mesa agitadora (130 rotações por minuto) seguida por filtração e secagem em estufa (80 °C, 2 h).

4.4 Caracterização dos catalisadores obtidos

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva (MEV e EDS)

O microscópio eletrônico de varredura foi utilizado para a obtenção das características microestruturais dos suportes catalíticos obtidos. Ao equipamento MEV acoplou-se o sistema EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*) o qual tornou possível obter a composição molecular dos suportes catalíticos.

Para tal ensaio utilizou-se o microscópio eletrônico JEOL modelo JSM 6610 com energia dispersiva de raios X acoplado a detector EDS Noran (20 kV), com tempo de aquisição de 100 segundos e ampliação de 1500 vezes. Quando o 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.

4.4.2 Espectrometria ótica de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

A técnica de espectrometria ótica de emissão com plasma indutivamente acoplado foi utilizada para a obtenção da concentração do metal paládio impregnado na superfície dos suportes catalíticos provenientes dos resíduos agroindustriais.

A análise foi realizada no 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 $L.min^{-1}$, gás auxiliar 0,2 $L.min^{-1}$, gás do plasma 15 $L.min^{-1}$ e vazão da bomba 1,2 $mL.min^{-1}$. As medidas foram feitas utilizando o isótopo ^{106}Pd.

4.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada nesse estudo para a obtenção qualitativa do tamanho das nanopartículas de paládio (0) formadas na superfície dos carvões.

A análise foi realizada no Centro de Microscopia da Zona Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Rio Grande – RS. Empregou-se o equipamento de marca JEOL 1400, operando a 120 kV. As amostras foram dispersas em isopropanol e depositadas numa grade de cobre revestida com filme de carbono.

4.5 Aplicação dos catalisadores desenvolvidos em acoplamento catalítico de Suzuki-Miyaura

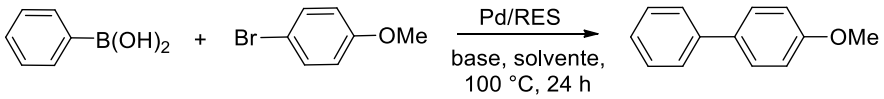
Todas as reações desenvolvidas neste trabalho foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande – *Campus* Santo Antônio da Patrulha e ocorreram em linhas de vácuo-gás nitrogênio, obtendo-se assim, uma atmosfera inerte. Os testes foram realizados em reatores do tipo Schlenk com 25 mL de capacidade, como demonstrado na Figura 7.

Figura 7 – Reator do tipo Schlenk que foi utilizado para a realização das reações.

Fonte: próprio autor, 2018.

A reação sonda escolhida para avaliar as potencialidades e limitações dos catalisadores consistiu no acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura entre o ácido fenilborônico e 4-bromoanisol (Figura 8).

Figura 8 – Reação de acoplamento catalítico de Suzuki-Miyaura selecionada.



Fonte: próprio autor, 2018.

Em um reator de Schlenk, munido de agitador magnético e sob atmosfera inerte de nitrogênio foram adicionados, nesta ordem, os seguintes reagentes sólidos: ácido fenilborônico (1,5 mmol, 0,1829 g), carbonato de potássio (base, 2 mmol, 0,2760 g), catalisador Pd/RES (resíduos agroindustriais impregnados com $PdCl_2$ ou Pd (0), 0,5 mol% de Pd). Em seguida adicionou-se o reagente líquido 4-bromoanisol (1 mmol, 125 µL) e o solvente líquido álcool etílico p. a. (3 mL), conforme modelo adaptado desenvolvido pelo Laboratório de Síntese Orgânica Catalítica – LSO[Cat] (SCHMITT et al., 2018).

O Schlenk foi mantido no agitador magnético com aquecimento pelo período de 24 horas a temperatura de 100 °C e posteriormente obteve-se dados da conversão reacional via cromatografia a gás.

4.6 Análises cromatográficas

Através da análise cromatográfica a gás foi possível promover a avaliação da conversão dos reagentes em produtos obtendo-se assim, um valor aproximado dos rendimentos reacionais obtidos.

As análises cromatográficas foram realizadas na Universidade Federal de Rio Grande – *Campus* Santo Antônio da Patrulha em um 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 µm e detector de ionização na chama. Gás de arraste N_2 (2,7 mL/min); Pressão de hidrogênio: 2 bar; Pressão de ar sintético: 3 bar; temperatura do injetor: 250 ºC, temperatura do detector: 250 ºC. Programação de temperatura: início 100 ºC durante 1 min; aquecimento de 15 ºC/min até 250 ºC e permanência nessa temperatura por 9 min. Padrão interno: undecano.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos neste estudo. Primeiramente, será apresentada a caracterização dos catalisadores obtidos, bem como os resultados das reações de acoplamento catalítico de Suzuki-Miyaura.

5.1 Caracterização dos precursores catalíticos

5.1.1 Análise através da técnica de MEV e EDS e da técnica de ICP-OES

Para a obtenção de uma boa visualização dos dados obtidos, os catalisadores foram numerados de 1 a 9, conforme demostrado na Tabela 1.

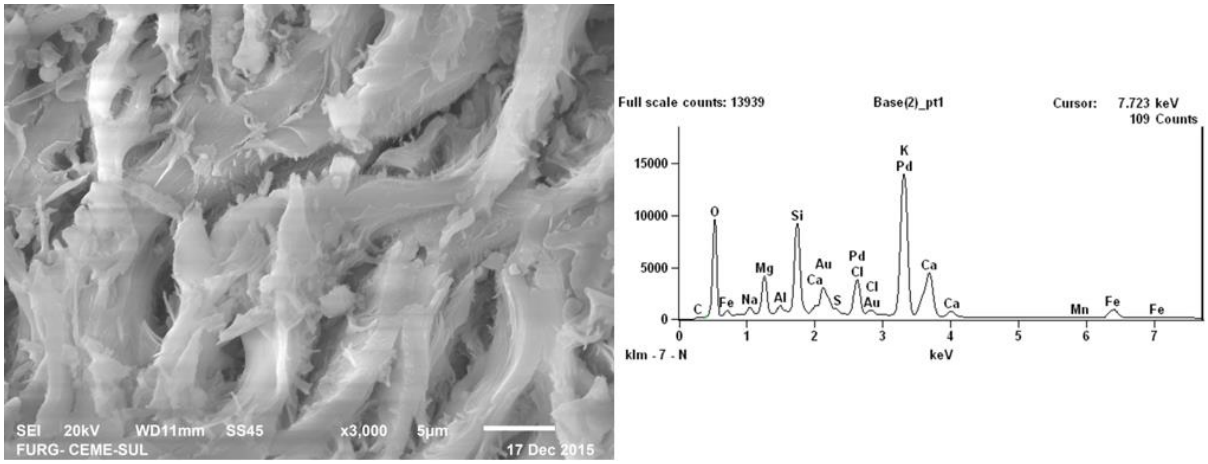
Tabela 1 – Terminologia dos catalisadores desenvolvidos.

Suporte catalítico	Número do catalisador
Casca de arroz calcinada	1
Casca de banana calcinada	2
Carvão de casca de arroz	3
Carvão de casca de banana	4
Carvão de fibra de coco	5
Carvão de caule de milho	6
Carvão de casca de cana-de-açúcar	7
Carvão de bagaço de cana-de-açúcar	8
Carvão ativado comercial	9

Fonte: próprio autor, 2018.

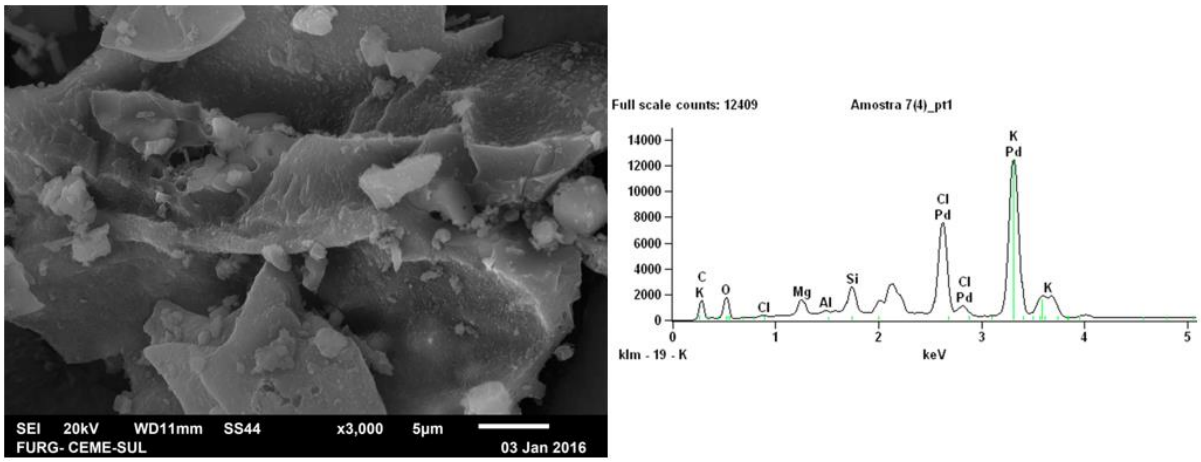
As respectivas Figuras ilustram os resultados obtidos através da técnica de MEV e EDS para os catalisadores desenvolvidos.

Figura 9 – Técnica de MEV e EDS para o catalisador 1.



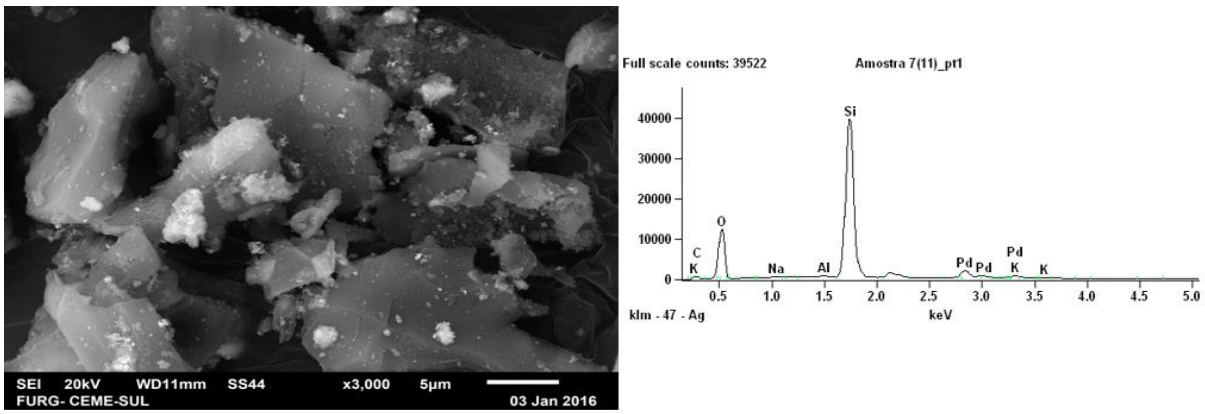
Fonte: próprio autor, 2018.

Figura 10 – Técnica de MEV e EDS para o catalisador 2.



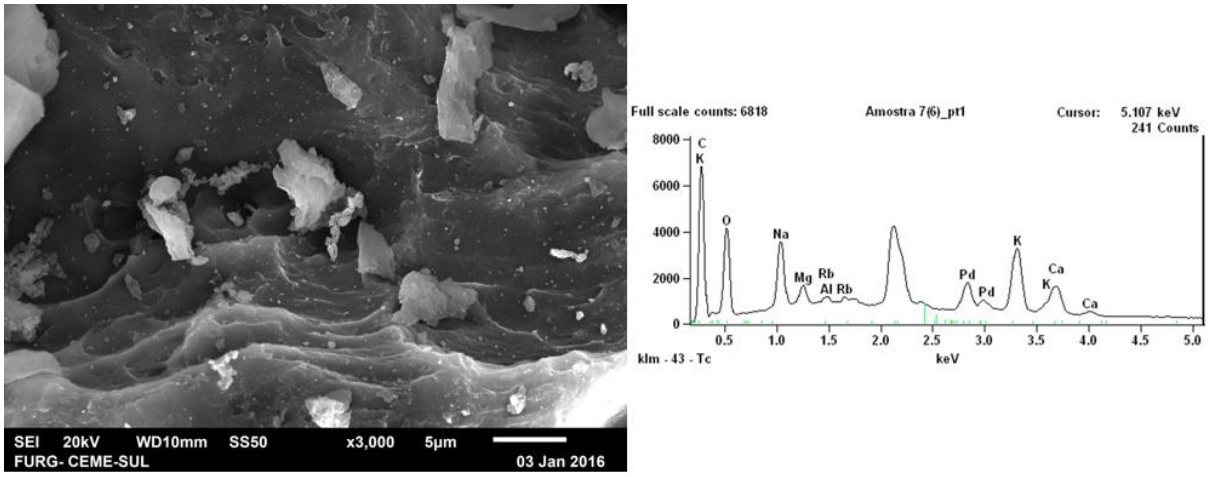
Fonte: próprio autor, 2018.

Figura 11 – Técnica de MEV e EDS para o catalisador 3.



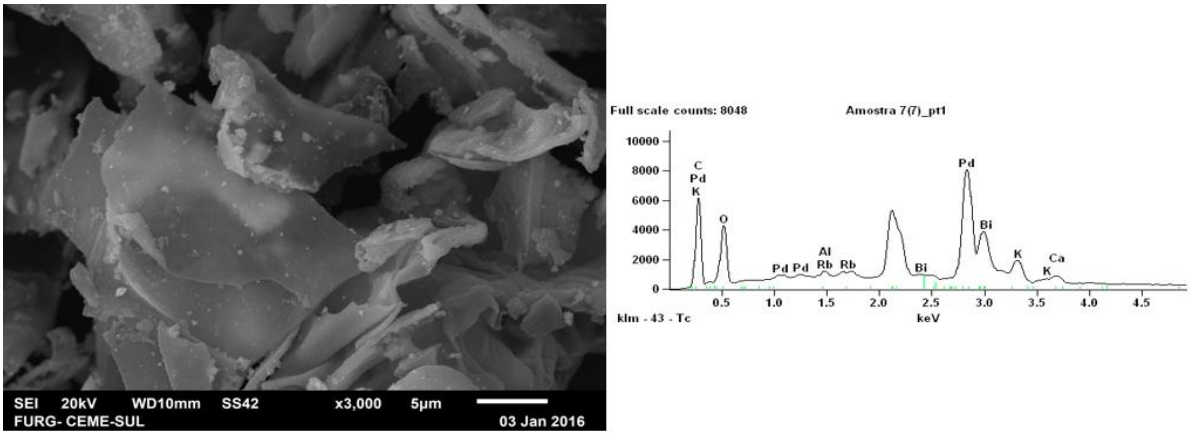
Fonte: próprio autor, 2018.

Figura 12 – Técnica de MEV e EDS para o catalisador 4.



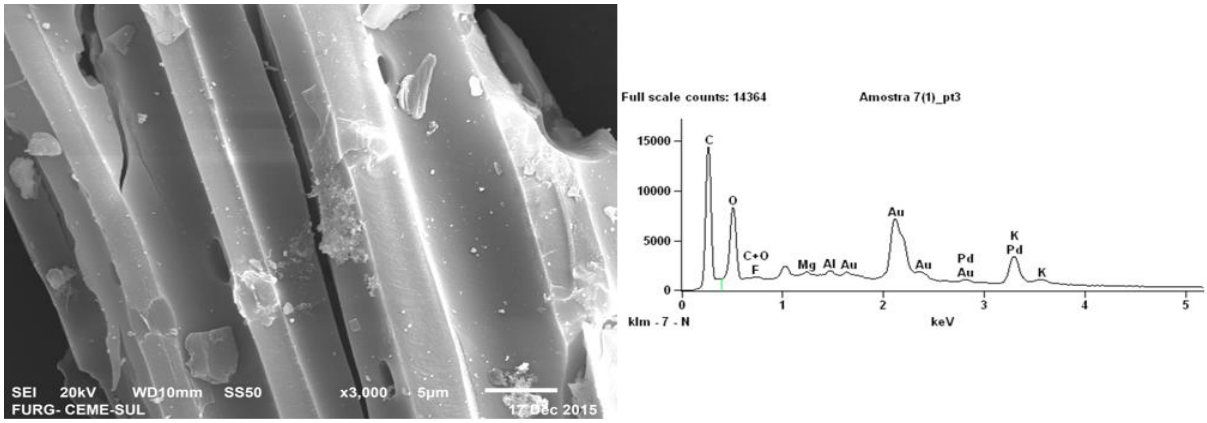
Fonte: próprio autor, 2018.

Figura 13 – Técnica de MEV e EDS para o catalisador 5.



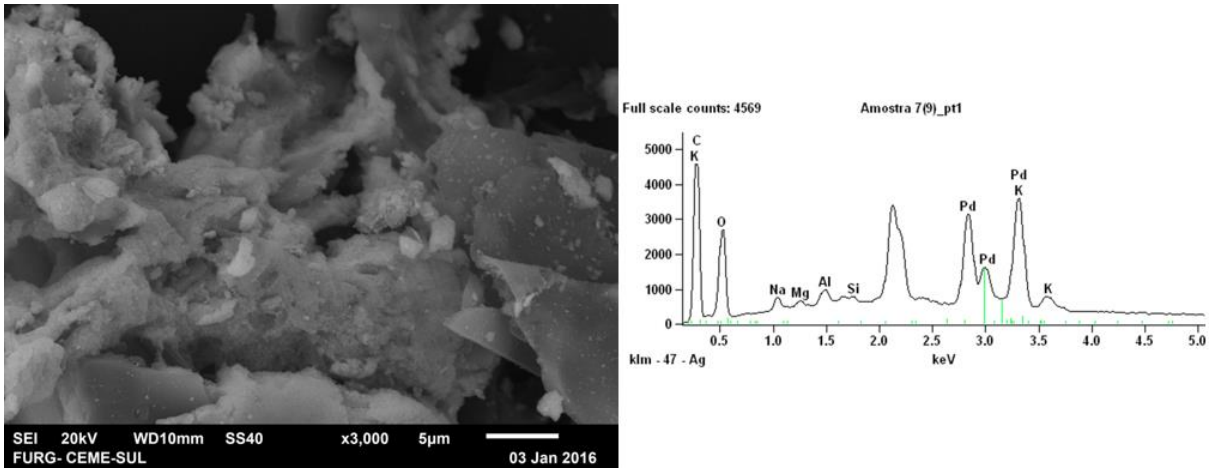
Fonte: próprio autor, 2018.

Figura 14 – Técnica de MEV e EDS para o catalisador 6.



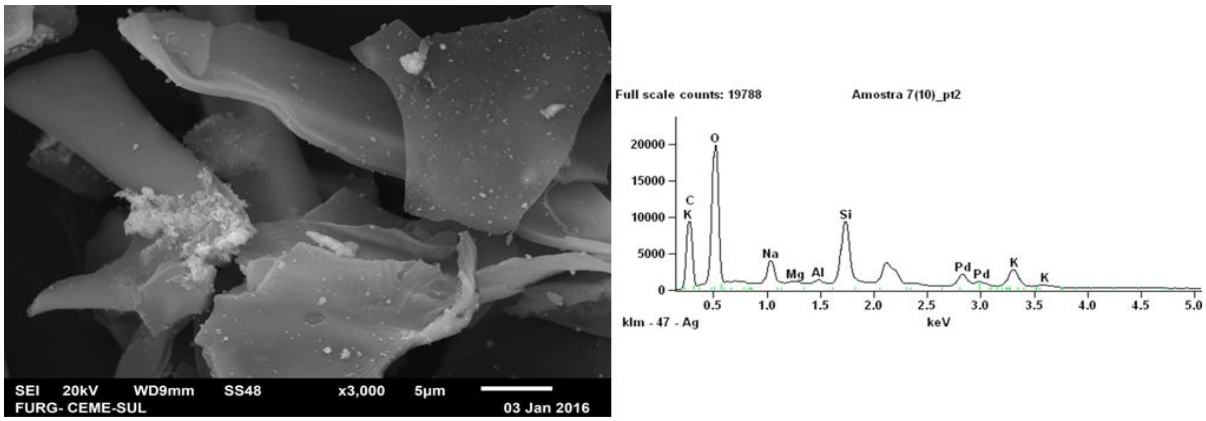
Fonte: próprio autor, 2018.

Figura 15 – Técnica de MEV e EDS para o catalisador 7.



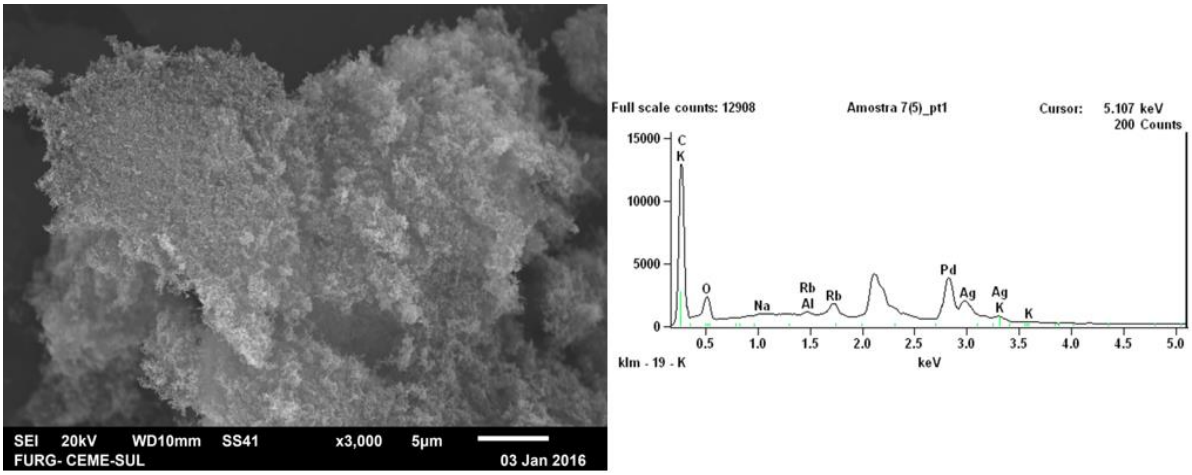
Fonte: próprio autor, 2018.

Figura 16 – Técnica de MEV e EDS para o catalisador 8.



Fonte: próprio autor, 2018.

Figura 17 – Técnica de MEV e EDS para o catalisador 9.



Fonte: próprio autor, 2018.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura elucidou as características estruturais e morfológicas dos catalisadores produzidos. De uma maneira geral, todas as estruturas mostraram-se amorfas, possuindo superfícies irregulares, com exceção do catalisador 6 (proveniente do caule de milho), o qual apresentou uma estrutura lamelar. O catalisador 9, suportado em carvão ativado comercial, aparentou possuir em sua estrutura uma série de micro-poros regulares, enquanto que os outros sólidos aparentaram possuir poros maiores e irregulares.

Através da espectrometria de energia dispersiva foi possível promover a identificação qualitativa dos componentes que compõem os materiais sólidos examinados. Em todos os catalisadores desenvolvidos foi possível identificar a presença de paládio, demonstrando-se assim, a eficiência do processo de impregnação.

Como era de se esperar, apenas nos catalisadores 1 e 2, os quais são provenientes de resíduos calcinados, está presente o elemento cloro, comprovando a eficiência do suporte de $PdCl_2$ nos materiais sólidos. O componente cloro não é observado nos catalisadores provenientes de resíduos carbonizados, devido ao fato de ter-se adicionado um agente redutor durante a preparação dos mesmos, o qual promoveu a redução do elemento Pd (II) em nanopartículas de paládio (0).

Schmitt e colaboradores (2018), realizou um estudo desenvolvendo um catalisador proveniente de resíduos agroindustriais (fibra de coco) e o suporte utilizado também passou pelo processo de calcinação antes de receber o metal paládio em forma de uma solução de $PdCl_2$. Da mesma forma, a análise de MEV demonstrou a obtenção de um sólido amorfo, enquanto que a análise de EDS evidenciou a presença de paládio e cloro. Nesse estudo, o catalisador desenvolvido foi aplicado em reações de Suzuki-Miyaura obtendo-se rendimentos muito satisfatórios a depender do haleto de arila utilizado (0 - 97%).

A técnica de espectrometria ótica de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) possibilitou a obtenção da concentração de metal paládio impregnado na superfície dos suportes catalíticos em mg/kg – ppm (partes por milhão). Os resultados estão evidenciados na Tabela 2.

Tabela 2 – Concentração do metal paládio na superfície dos suportes catalíticos através da técnica de ICP-OES.

Catalisador	Concentração (ppm)
1 - Casca de arroz calcinada	6793
2 - Casca de banana calcinada	13022
3 - Carvão de casca de arroz	64732
4 - Carvão de casca de banana	26265
5 - Carvão de fibra de coco	107319
6 - Carvão de caule de milho	106476
7 - Carvão de casca de cana-de-açúcar	38145
8 - Carvão de bagaço de cana-de-açúcar	98577
9 - Carvão ativado comercial	89762

Fonte: próprio autor, 2018.

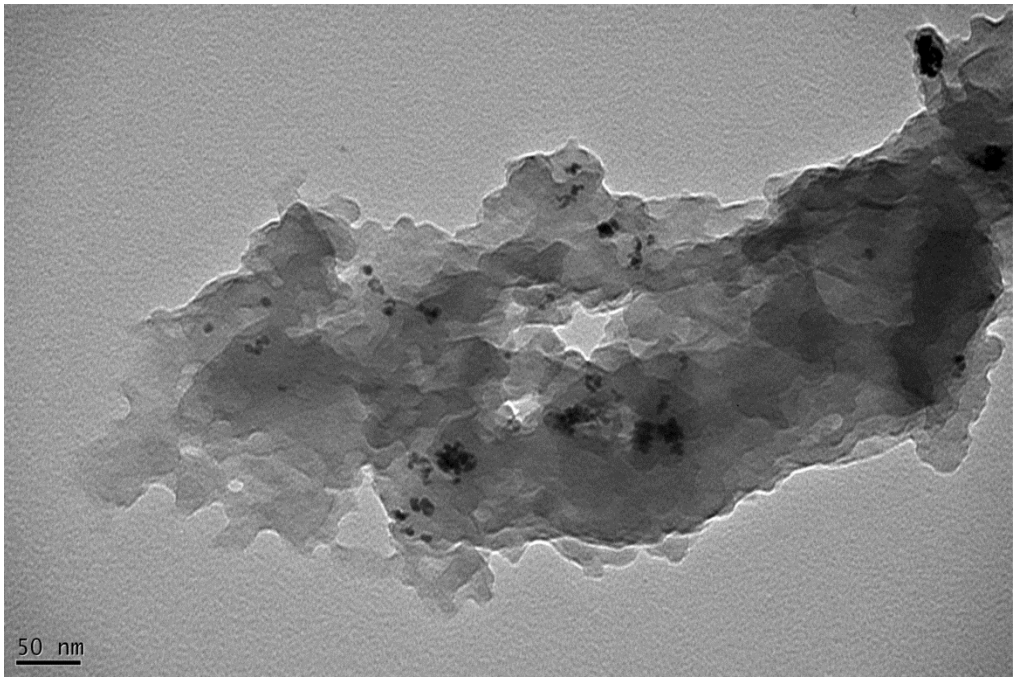
Através da Tabela 2, pode-se observar que, de uma maneira geral, os catalisadores desenvolvidos a partir de compostos carbonizados tiveram uma maior concentração de paládio impregnada, quando comparados com os suportes desenvolvidos a partir de resíduos calcinados. Isso se deve ao fato de que os carvões consistem em materiais com estrutura porosa muito bem desenvolvida e com elevada área específica, possibilitando assim, a adsorção de uma quantidade significativa de paládio (SILVA et al., 2018).

Por outro lado, a quantidade utilizada de cada catalisador nas reações foi calculada com base na concentração do metal paládio presente em cada suporte catalítico. Logo, a mesma quantidade de paládio (0,5 mol%) foi adicionada em cada reação distinta utilizando os diferentes catalisadores desenvolvidos.

5.1.2 Análise através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão possibilitou uma avaliação qualitativa do tamanho médio das nanopartículas de paládio (0) presentes na superfície dos carvões desenvolvidos. A Figura 18 ilustra o resultado obtido para o catalisador proveniente de carvão de caule de milho.

Figura 18 – Técnica de MET aplicada aos carvões desenvolvidos.



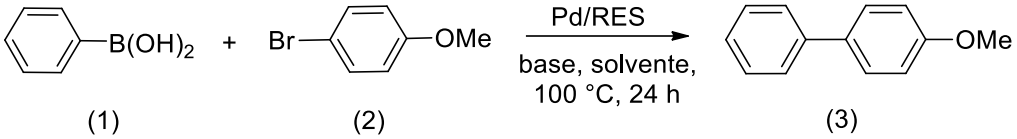
Fonte: próprio autor, 2018.

Com base na Figura 18 pode-se observar a presença de nanopartículas de paládio (0) nos micro-poros da superfície do catalisador. A legenda representada logo abaixo da imagem revela que o tamanho das nanopartículas encontram-se na ordem de nanômetros, revelando assim, o sucesso do processo de redução aplicado durante a preparação dos catalisadores provenientes de resíduos agroindustriais carbonizados.

5.2 Avaliação da atividade catalítica

A avaliação da atividade catalítica dos catalisadores provenientes de resíduos agroindustriais foi avaliada frente à reação de acoplamento catalítico de Suzuki-Miyaura. A reação sonda (Figura 19) escolhida para a análise das potencialidades e limitações dos catalisadores foi a reação entre o ácido fenilborônico (1) e o 4-bromoanisol (2).

Figura 19 – Reação sonda entre o ácido fenilborônico e o 4-bromoanisol.



Fonte: próprio autor, 2018.

Na Figura acima, a base utilizada corresponde a carbonato de potássio e o solvente etanol. A Tabela 3 demonstra os resultados obtidos para todos os catalisadores desenvolvidos em ordem decrescente. A avaliação da atividade catalítica fundamentou-se na conversão dos reagentes no produto 4-metoxibifenila (3). A avaliação de tal conversão foi observada conforme procedimento descrito no item 4.6.

Tabela 3 – Avaliação da conversão dos reagentes em produtos.

Catalisador	**Conversão**
Casca de arroz calcinada	70%
Casca de banana calcinada	49%
Carvão de caule de milho	24%
Carvão ativado comercial	19%
Carvão de casca de banana	17%
Carvão de casca de cana-de-açúcar	13%
Carvão de casca de arroz	12%
Carvão de bagaço de cana-de-açúcar	9%
Carvão de fibra de coco	8%

Fonte: próprio autor, 2018.

A Tabela 3 demonstra que tanto os sólidos obtidos a partir de resíduos calcinados, quanto carbonizados foram ativos como catalisadores. Esse resultado é muito satisfatório, visto que as condições utilizadas, como uma baixa quantidade de solvente não-tóxico, baixa quantidade de reagentes e catalisadores provenientes de resíduos que seriam subutilizados, estão de acordo com os princípios da Química Verde, tornando o sistema catalítico ainda mais atrativo.

O brometo de arila selecionado para a avaliação dos catalisadores desenvolvidos consiste em uma molécula extremamente polar. O grupamento éter presente em uma das extremidades da molécula, carrega o anel aromático com uma nuvem eletrônica, fazendo com

que o composto bromo fique estavelmente ligado ao restante da mesma. Logo, a retirada do grupamento bromo da molécula de 4-bromoanisol para a formação da ligação carbono-carbono não é um processo que ocorre de maneira simplória. Por outro lado, percebe-se que, mesmo com a utilização desse reagente extremamente polar foram obtidos rendimentos muitos satisfatórios. Portanto, presume-se, que a utilização de haletos de arila menos polares podem vir a acarretar a obtenção de rendimentos ainda mais relevantes.

Por se tratar de resíduos constituído por fibras vegetais, especialmente hemicelulose, celulose e lignina, alguns dos sítios ativos presentes nos catalisadores podem vir a ser o composto hidroxila e a própria formação de óxidos metálicos. Esse conjunto de elementos contribuem com a formação de condições básicas que auxiliam na ativação do organoboro e promovem o sucesso da etapa de eliminação redutiva, etapa na qual ocorre a formação da ligação carbono-carbono e a regeneração da espécie catalítica, podendo dar início a um novo ciclo (ROSA, 2018).

Nota-se nesse estudo, onde a base de comparação foi a conversão dos reagentes em produtos e a simplicidade de obtenção dos catalisadores, que, os catalisadores provenientes de resíduos agroindustriais calcinados mostraram-se mais eficientes quando comparados com os catalisadores provenientes de resíduos carbonizados, inclusive com o carvão ativado comercial. O processo de calcinação sobre materiais de origem vegetal pode potencializar as suas propriedades superficiais, tais como, o aumento da área específica, a criação de estruturas porosas através da degradação da matéria orgânica e promover a concentração dos elementos químicos que possam gerar interações com grupos funcionais (ROSA, 2013).

Por outro lado, estudos realizados por Rosa (2018) indiciaram que alguns resíduos agroindustriais após calcinados podem não ter um aumento significativo de sua área superficial. Portanto, a eficácia dos resíduos agroindustriais calcinados pode se justificar pela presença de sítios ativos em sua superfície, e não pela presença de numerosas estruturas porosas. Ademais, foram utilizadas espécies ativas diferentes de paládio. Nos catalisadores provenientes de resíduos calcinados, não houve o processo de redução de Pd (II) à nanopartículas de Pd (0). Logo, o rendimento maior para os catalisadores provenientes de resíduos agroindustriais calcinados, pode se dar em vista de interações eletrostáticas entre óxidos presentes e o cátion Pd (II). Em vista disso, seria interessante a promoção de novos estudos que identifiquem a espécie ativa de paládio presente nos resíduos calcinados.

Como observado nas análises de MEV (Figuras 9-17) apenas no catalisador proveniente de carvão ativado comercial (Figura 17) é possível presumir a presença de micro-poros e,

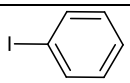
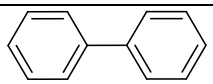
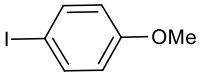
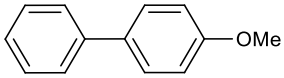
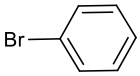
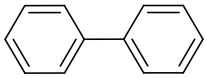
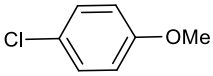
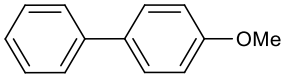
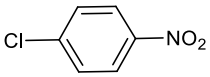
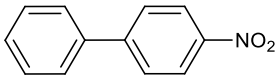
mesmo assim, tal catalisador não foi o que demonstrou maior eficiência. Portanto, pode-se supor que, a presença de micro-poros é sim muito importante, porém outros fatores também podem acarretar no sucesso do catalisador, como a presença de sítios ativos, conforme relatado anteriormente.

5.3 Síntese de bifenilas a partir do catalisador proveniente de casca de arroz calcinada

Com base na Tabela 3, observou-se que a reação sonda, a qual gerou uma maior quantidade de produto, foi a que utilizou o catalisador a base de casca de arroz calcinada. Sendo assim, o escopo da reação foi ampliado utilizando diferentes haletos de arila para uma maior avaliação da potencialidade do catalisador.

As condições do processo foram exatamente as mesmas utilizadas para a reação sonda e estão descritas no item 4.5 deste trabalho (ácido fenil-borônico 1,5 mmol, carbonato de potássio 2 mmol, catalisador 0,5 mol% de Pd, haleto de arila 1 mmol e álcool etílico 3 mL). O tempo reacional foi uma variante entre os diferentes acoplamentos devido a ordem de reatividade ser diferente entre os diversos haletos de arila. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Reação de acoplamento catalítico entre ácido fenilborônico e diferentes haletos de arila.

Entrada	ArX	Produto	Tempo (h)	Conversão (%)
1			6	93
2			6	91
3			24	80
4			24	0
5			24	40

Fonte: próprio autor, 2018.

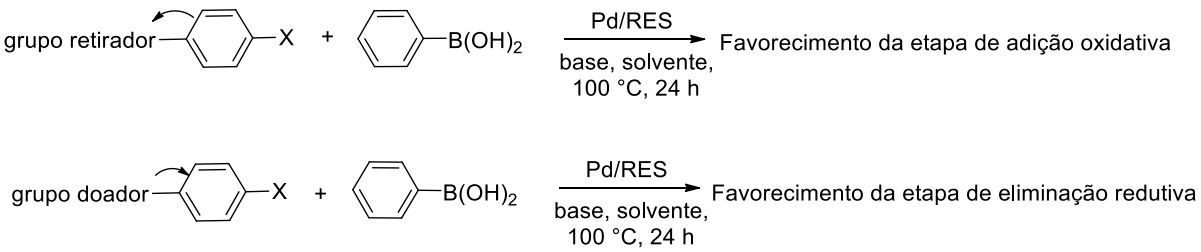
Com base nas Tabelas 3 (catalisador casca de arroz calcinada) e 4, excelentes rendimentos foram obtidos utilizando-se iodetos de arila, bons rendimentos através do uso de

brometos de arila e modestos rendimentos para o uso de cloretos de arila. Esses resultados se justificam devido ao fato da ordem de reatividade para a etapa de adição oxidativa no ciclo catalítico de Suzuki-Miyaura. Tal ordem, revela que iodetos de arila se mostram mais ativos, seguidos por brometos e, por último, cloretos (SCHMITT, 2017).

Logo, era de se esperar que maiores rendimentos fossem obtidos utilizando-se iodetos de arila, os quais geraram rendimentos superiores a 90% (Entradas 1 e 2). Para os brometos de arila, embora menores os rendimentos, ainda pode-se considerar os resultados satisfatórios, pois se obtiveram rendimentos superiores a 70% (Tabela 3 Entrada 1 e Tabela 4 Entrada 3). Conforme a ordem de reatividade, há um aumento do grau de dificuldade para os cloretos de arila. Mesmo assim, para a reação 5 foi possível a obtenção de um modesto rendimento, porém para a reação 4, não foi observada a formação de produto.

Outro fator que também influencia no rendimento da reação do acoplamento de Suzuki-Miyaura é a questão dos grupamentos presentes nos haletos de arila (Figura 20). Grupamentos denominados como retiradores de elétrons (CF_3, NO_2, CHO, CN) são considerados desativadores do anel aromático, retirando sua densidade eletrônica e enfraquecendo a ligação C-X facilitando, portanto, a etapa inicial de adição oxidativa, consequentemente o rendimento reacional é potencializado. Por outro lado, grupos doadores de elétrons (NH_2, Me e OMe) ativam o anel aromático sobrecarregando o mesmo com uma nuvem eletrônica, a qual dificulta a inserção do metal entre a ligação C-X fazendo com que essa quebra de ligação seja mais complexa, favorecendo a etapa de eliminação redutiva, reduzindo o rendimento da reação (ALVARENGA, 2015).

Figura 20 – Efeito dos grupamentos presentes nos haletos de arila no rendimento reacional.



Fonte: próprio autor, 2018.

Logo, a reação que utilizou o iodeto de arila contendo o grupamento OMe demonstrou um rendimento inferior quando comparada com a reação contendo o grupo que não ativa o anel aromático (H), porém também não promove a sua desativação. O mesmo se observa ao

comparar as duas reações envolvendo os brometos de arila. Para os cloretos de arila, ao utilizar anéis aromáticos contendo grupamentos desativadores obtiveram-se rendimentos modestos, enquanto que anéis aromáticos contendo grupamentos ativadores não mostraram rendimento algum, estando de acordo com os dados da literatura.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho, as expectativas para o mesmo foram atendidas. Todos os catalisadores desenvolvidos mostraram-se ativos para a reação de acoplamento catalítico de Suzuki- Miyaura. Os catalisadores provenientes de resíduos agroindustriais calcinados mostraram uma maior atividade quando comparados com os demais, sendo, o maior destaque, o catalisador desenvolvido a partir de casca de arroz calcinada, apresentando um maior rendimento em termos de produto de reação e simplicidade de obtenção.

Ambos os catalisadores desenvolvidos constituem em sistemas catalíticos sustentáveis, visto que foi realizado o reaproveitamento de resíduos que seriam subutilizados, ou até mesmo, descartados, uma pequena quantidade de paládio foi utilizada (metal de elevado custo), o solvente utilizado não é considerado tóxico (etanol) e há a utilização de uma base de Lewis *eco-friendly* (K_2CO_3). Pode-se citar ainda a questão de condições reacionais brandas, baixo custo dos suportes e a ausência de ligantes auxiliares.

Além das vantagens citadas anteriormente, para o catalisador que apresentou um maior rendimento por meio de sua utilização na reação sonda (casca de arroz calcinada), outros testes envolvendo iodetos, brometos e cloretos de arila foram realizados. Os resultados apresentaram rendimentos satisfatórios, de acordo com o grau de reatividade para cada haleto de arila.

Com base em todos os resultados alcançados, pode-se concluir que uma potencial utilização para os resíduos agroindustriais produzidos no município de Santo Antônio da Patrulha e região foi desenvolvida. Logo, pode-se alçar a redução de um passivo ambiental e agregar valor ao que antes era apenas visto como um resíduo.

REFERÊNCIAS

ALVARENGA, G. **Poliacrilamida impregnada com $PdCl_2$**: preparo, caracterização e aplicação catalítica na reação de Suzuki-Miyaura. 2015. 76 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2016**. São Paulo, 2016. 64 p.

BACANI, R. **Síntese e caracterização de nanocatalisadores de ZrO_2-CeO_2/Ni para aplicação em ânodos de células a combustível de óxido sólido**. 2014. 193 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

BELEZE, J. R. F. et al. Avaliação de Cinco Híbridos de Milho (*Zea mays, L.*) em Diferentes Estágios de Maturação. 1. Produtividade, Características Morfológicas e Correlações. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 32, n. 3, p. 529-537, 2003.

BRASIL, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Plano nacional de resíduos sólidos – Versão pós Audiências e Consulta Pública para Conselhos Nacionais**, 2012.

CADORE, S; MATOSO, E; SANTOS, M. C. A Espectrometria Atômica e a Determinação de Elementos Metálicos em Material Polimérico. **Química Nova**, Campinas, v. 31, n. 6, p. 1533-1542, 2008.

CAPUTO, M. M. et al. Resposta de genótipos de cana-de-açúcar à aplicação de indutores de maturação. **Bragantia**, Campinas, v. 67, n. 1, p. 15-23, 2008.

CORREIA, C. R. D. O Prêmio Nobel de Química de 2010, Acoplamentos Cruzados e o BMOS – 14. **Revista Processos Químicos**, Goiânia, v. 5, n. 9, p. 79-87, jan./jun. 2011.

DEDAVID, B. A; GOMES, C. I; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura:** aplicações e preparo de amostras. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60p.

DONATO, S. L. R. et al. Comportamento de variedades e híbridos de bananeira (*Musa spp.)*, em dois ciclos de produção no sudoeste da Bahia. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 28, n. 1, p. 139-144, abr. 2006.

DUARTE, L. C. et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisa em Geociências**, Porto Alegre, v. 30, n. 2, p. 3-15, jun.- dez., 2003.

FEE – Fundação de Economia e Estatística. FEEDADOS. Porto Alegre: FEE, s. d. Disponível em < http://feedados.fee.tche.br/feedados/>. Acesso em: 17 maio., 2018.

FERNANDES, I. J. et al. Caracterização do resíduo industrial casca de arroz com vistas a sua utilização como biomassa. In: FÓRUM INTERNACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 6., 2015, São José dos Campos. **Anais**... São José dos Campos: Instituto Venturi, 2015, p. 01-09.

FILHO, W. B. N; FRANCO, C. R. Avaliação do potencial dos resíduos produzidos através do processamento agroindustrial no Brasil. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 7, n. 6, p. 1968-1987, jul. 2015.

GALLETI, S. R. Introdução a microscopia eletrônica. **Biológico**, São Paulo, v. 65, n. 1/2, p. 33-35, jan./dez. 2003.

GASPERIN, K. M. et al. Metodologia analítica – Cromatografia: Método utilizado em diversas áreas ambientais. In: ENCONTRO NACIONAL DE PÓS GRADUAÇÃO, 6., 2017, Sorocaba. **Anais**... Sorocaba: Unesp, 2017, p. 479-483.

GHARPURE, S. J; ANURADHA, D. Synthesis of Benzo[1,4]heterocicles using Palladium Catalized Heck Reaction to Vinylogous Carbonates/Carbamates: Unexpected Formation of Indoles via Carbopalladium Intercepted by Nucleopalladation. **Organic Letters**, [S.l.], v. 17, p. 6136-6139, 2017.

HOLM, T. Aspects of the mechanism of the flame ionization detector. **Journal of Chromatography A**, [S.l.], v. 842, p. 221-227, 1999.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**: pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil. Rio de Janeiro: IBGE, v. 30, n. 12, p. 1-82, 2017.

LENARDÃO, E. J. et al. “Green Chemistry” – os 12 princípios da Química Verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, [S.l.], v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.

LIMA, L. S; SILVA, M. L. A. Síntese e caracterização de catalisadores de óxido de níquel e cério utilizados na reação de desidrogenação catalítica oxidativa do etano. In: XVI SEPA – SEMINÁRIO ESTUDANTIL DE PRODUÇÃO ACADÊMICA, 16., 2017, Salvador. **Anais**... Salvador: UNIFACS, 2017, p. 72-93.

LINDQUIST, N. et al. Isolation and structure determination of diazonamides A and B, unusual cytotoxic metabolites from the marine ascidian Diazona chinensis. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 113, n. 6, p. 2303-2304, 1991.

MACHADO, G. O. **Preparação e caracterização de CMC e CMC graftizada**. 2000. 101 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

MARQUES, C. S. et al. Palladium catalysed sequential imine arylation/Suzuki-Miyaura coupling: synthesis of α-(biarylyl)bezylamines. **Tetrahedron**, [S.l], v. 71, p. 3314-3324, 2015.

MATTOS, A. L. A. et al. Beneficiamento da casca de coco verde. Disponível em: <http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_3830.pdf>. Acesso em: 18 maio, 2018.

NEGISHI, E. **Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis**. New York: John Wiley & Sons, 2002.

NETO, J. M. M. et al. Componentes químicos da farinha de banana (*Musa spp.)* obtida por meio de secagem natural. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 2, n. 3, p. 316-318, 1998.

PAUNESCU, E; MATUSZAK, N; MELNYK, P. Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction as the key step for the synthesis of some new 4'-aryl and alkyl substituted analogues of amodiaquine and amopyroquine. **Tetrahedron**, [S.l], v. 63, n. 51, p. 12791–12810, 2007.

PERES, T. B. Noções Básicas de Cromatografia. **Biológico**, São Paulo, v. 64, n. 2, p. 227-229, jul.-dez., 2002.

RIBEIRO, N. F. P; SOUZA, M. M. V. M. Nanocatáse: aspectos fundamentais e aplicações. **ComCiência**, Campinas, n. 130, 2011. Disponível em <http://comciencia.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S151976542011000600010&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 06 jun., 2018.

ROSA, D. S. **Caracterização e avaliação do potencial de resíduos agrícolas como aditivos no processo de filtração da fumaça principal de cigarros**. 2013. 167 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

ROSA, D. S. **Emprego de resíduos agroindustriais calcinados na produção de catalisadores contendo paládio aplicáveis na reação de Suzuki-Miyaura**. 2018. 116 p. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande, Santo Antônio da Patrulha, 2018.

ROSA, G. R. **Ciclopaladato do tipo pinça Nitrogênio – Carbono – Fósforo (NCP)**: Aplicação nas reações de acoplamento de Suzuki e Heck. 2008. 108 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SCHMITT, C. R. et al. Coconut agro-industrial waste in the production of catalystic containing palladium: The reporto f a mini-project for teaching of sustainable Suzuki-Miyaura reaction. **Journal of Cleaner Production**, [S.l], v. 185, p. 342-346, 2018.

SCHMITT, C. R. **$PdCl_2$ suportado em fibra de coco calcinada**: síntese, caracterização e avaliação catalítica em reações de Suzuki-Miyaura e Heck-Mizoroki. 2017. 95 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Santo Antônio da Patrulha, 2017.

SEVERINO, F. J; CARVALHO, S. J. P; CHRISTOFFOLETI, P. J. Interferências Mútuas entre a Cultura do Milho, Espécies Forrageiras e Plantas Daninhas em um Sistema de Consórcio. I – Implicações sobre a Cultura do Milho (*Zea mays*). **Planta Daninha,** Viçosa, v. 23, n. 4, p. 589-596, 2005.

SHAH, S. S; AHMAD, I; AHMAD, W. Adsorptive desulphurization study of liquid fuels using Tin (Sn) impregnated activated charcoal. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 304, p. 205-213, 2016.

Sigma Aldrich. Actvated Charcoal. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/242276?lang=pt&region=BR>. Acesso em 17, jul., 2018.

SILVA, P. P; GUERRA, W. Elemento Químico Paládio. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 33, n. 1, p. 1-2, fev. 2011.

SILVA, T. et al. Agregação de valor à resíduo agroindustrial: remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir de casca de amendoim. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 23, n. 1, p. 1-36, 2018.

SILVA, V. L. M. M; GOMES, W. C; ALSINA, O. L. S. Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 2, n. 1, p. 27-32, 2007.

SUZUKI, A. New synthetic transformations via organoboron compounds. **Pure and Applied Chemistry**, Great Britain, v. 66, n. 2, p. 213-222, 1994.

SUZUKI, A. Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivates with organic electrophiles, 1995-1998. **Journal of Organometallic Chemistry**, [S.l], v. 576, p. 147-168, 1999.

SUZUKI, A. Synthetic studies via the cross-coupling reaction of organiboron derivatives with organic halides. **Pure and Applied Chemistry**, Great Britain, v. 63, n. 3, p. 419-422, 1991.

VACCARO, L. Green Chemistry. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, Perugia, v.12, p. 2763-2765, 2016.

VARGAS, B. P. et al. “Green” Suzuki-Miyaura cross-coupling: An exciting mini-project for chemistry undergraduate students. **Educación Química**, Ciudad Universitaria, v. 27, n. 2, p. 139-142, fev. 2016.