



**FURG**

**Dissertação de Mestrado**

**Nanopartículas de Pd(0) suportadas em resíduos agroindustriais  
carbonizados: síntese, caracterização e avaliação catalítica na obtenção de  
dióis vicinais**

---

**Marcia Victória Silveira**

**PPGQTA**

**Rio Grande, RS - Brasil**

**2016**

**Nanopartículas de Pd(0) suportadas em resíduos agroindustriais carbonizados:  
síntese, caracterização e avaliação catalítica na obtenção de dióis vicinais**

**por**

**MARCIA VICTÓRIA SILVEIRA**

Dissertação 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 MESTRE EM QUÍMICA.

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2016

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 Dissertação de Mestrado

**Nanopartículas de Pd(0) suportadas em resíduos agroindustriais carbonizados:  
síntese, caracterização e avaliação catalítica na obtenção de dióis vicinais**

elaborada por

**MARCIA VICTÓRIA SILVEIRA**

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

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Gilber Ricardo Rosa (FURG - RS)

---

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

---

Prof. Dr. Marcelo de Godoi (FURG - RS)

---

Prof. Dr. Marcus Seferin (PUC - RS)

Rio Grande, 30 de Agosto de 2016.

---

---

## AGRADECIMENTOS

Como traduzir o sentimento de gratidão a cada integrante do LABSOV, LSO[cat], LARCO e aos amigos que estiveram ao meu lado nessa jornada? E aos mestres Marcelo de Godoi? Manoel Martins? Gilber Rosa? Sem falar, obviamente, na grande família “Victória Silveira” da qual sou eternamente grata de fazer parte.

Não sei por onde começar, mas um traço da minha personalidade é a facilidade de expressar quanto às pessoas são importantes para mim e hoje me calo, pois a cada palavra a emoção toma conta. E por não saber como expressar toda satisfação em tê-los ao meu lado, escutando, apoiando, segurando a mão, secando lágrimas, confiando em mim quando eu mesma já não confiava, tomei emprestado um trecho da música do rei, Roberto Carlos, que diz como cada um de vocês atuou na minha vida durante esta fase e desejo que nas próximas etapas possamos estar juntos novamente. Obrigada!

“Às vezes em certos momentos difíceis da vida;  
Em que precisamos de alguém pra ajudar na saída;  
A sua palavra de força, de fé e de carinho;  
Me dá a certeza de que eu nunca estive sozinho.”

Roberto Carlos

## LISTA DE ESQUEMAS

---

---

|   |    |
|---|----|
| Esquema 1.1: Síntese de moléculas 1,2- substituídas.....                  | 15 |
| Esquema 1.2: Aplicação de dióis .....                                     | 16 |
| Esquema 1.3: Síntese de 1,2-dióis.....                                    | 16 |
| Esquema 2.1: Reações de Dihidroilação.....                                | 18 |
| Esquema 2.2: Mecanismo de Woodward.....                                   | 19 |
| Esquema 2.3: Mecanismo de Prévost.....                                    | 20 |
| Esquema 2.4: Reação de Dihidroilação de Sharpless.....                    | 21 |
| Esquema 2.5: Mecanismo de Sharpless .....                                 | 21 |
| Esquema 2.6: Epoxidação com <i>m</i> CPBA .....                           | 23 |
| Esquema 2.7: Reações com oxone.....                                       | 24 |
| Esquema 2.8: Reações oxidativas com oxone/acetona .....                   | 24 |
| Esquema 2.9: Clivagem oxidativa de alcenos com oxone .....                | 25 |
| Esquema 2.10: Cis-dihidroilação de alcenos com oxone .....                | 25 |
| Esquema 2.11: Mecanismo de abertura de epóxido .....                      | 26 |
| Esquema 2.12: Reação com complexo de cobalto .....                        | 27 |
| Esquema 2.13: Abertura de epóxido de estirenos halogenados .....          | 28 |
| Esquema 2.14: Hidrogenólise de epóxidos .....                             | 28 |
| Esquema 2.15: Hidrogenólise de epóxidos benzílicos .....                  | 29 |
| Esquema 2.16: Síntese de nanopartículas Pd(0) com NaBH <sub>4</sub> ..... | 30 |
| Esquema 2.17: Síntese de nanopartículas Pd(0) com H <sub>2</sub> .....    | 31 |
| Esquema 4.1: Possível fragmentação do 1-feniletano-1,2-diol .....         | 58 |
| Esquema 4.2: Síntese do 1,2-Epoxiciclohexano .....                        | 60 |
| Esquema 4.3: Possível fragmentação do 1,2-epoxiciclohexano .....          | 62 |
| Esquema 4.4: Síntese do ciclohexano-1,2-diol .....                        | 63 |
| Esquema 4.5: Proposta de mecanismo para abertura de epóxido.....          | 65 |

## LISTA DE FIGURAS

---

---

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.1: Agentes oxidantes.....   | 23 |
| Figura 2.2: Componentes de Resíduos Agroindustriais .....  | 29 |
| Figura 4.1: MEV C1 - casca de banana .....   | 44 |
| Figura 4.2: EDS C1 - casca de banana.....  | 45 |
| Figura 4.3: MEV C2 - fibra de coco .....   | 45 |
| Figura 4.4: EDS C2 - fibra de coco.....  | 46 |
| Figura 4. 5: MEV C3 - casca de cana-de-açúcar.....   | 46 |
| Figura 4.6: EDS C3 - casca de cana-de-açúcar .....   | 47 |
| Figura 4.7: MEV C4 - caule de milho.....   | 47 |
| Figura 4.8: EDS C4 - caule de milho .....  | 48 |
| Figura 4.9: MEV C5 - casca de arroz .....  | 48 |
| Figura 4.10: EDS C5 - casca de arroz.....  | 49 |
| Figura 4.11: MEV C6 - bagaço de cana-de-açúcar .....   | 49 |
| Figura 4.12: EDS C6 - bagaço de cana-de-açúcar.....  | 50 |
| Figura 4.13: MET C4 - caule de milho.....  | 51 |
| Figura 4.14: Comparação entre os difratogramas dos carvões C1-C5 .....                                 | 52 |
| Figura 4.15: Análise retrossintética 1-feniletano-1,2-diol e ciclohexano-1,2-diol....                  | 53 |
| Figura 4.16: Espectro de Massa do 1-feniletano-1,2-diol .....  | 57 |
| Figura 4.17: Espectro de RMN $^1\text{H}$ do 1-feniletano-1,2-diol (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....   | 59 |
| Figura 4.18: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do 1-feniletano-1,2-diol (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ )..... | 60 |
| Figura 4.19: Comparação ciclohexeno <i>versus</i> 1,2-epoxiciclohexano.....                            | 61 |
| Figura 4.20: Espectro de massa do 1,2-epoxiciclohexano .....   | 62 |
| Figura 4.21: Espectro de Massa do ciclohexano-1,2-diol.....  | 63 |
| Figura 4.22: Espectro de Massa ciclohexano-1,2-diol - biblioteca CG-EM.....                            | 64 |

**LISTA DE TABELAS**

---

---

|   |    |
|---|----|
| Tabela 4.1: Matriz do planejamento experimental fatorial completo $2^3$ – casca de banana ( <b>C1</b> ) .....     | 41 |
| Tabela 4.2: Estimava dos efeitos na produção do carvão <b>C1</b> - casca de banana..                              | 41 |
| Tabela 4.3: Teste ANOVA - Planejamento experimental fatorial completo $2^3$ – casca de banana ( <b>C1</b> ) ..... | 42 |
| Tabela 4.4: Análise do planejamento experimental para tratamento dos resíduos agroindustriais .....               | 43 |
| Tabela 4.5: Quantificação de paládio nos catalisadores .....  | 50 |
| Tabela 4.6: Tamanho dos cristalitos.....  | 52 |
| Tabela 4.7: Hidratação do 2-feniloxirano – com aquecimento .....  | 54 |
| Tabela 4.8 Hidratação do 2-feniloxirano – sem aquecimento .....   | 55 |
| Tabela 4.9: Hidratação do 2-feniloxirano – sem solvente.....  | 56 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

---

---

(DHQ)<sub>2</sub>PHAL: Hidroquinina 1,4-fitalazinedil diéter

(DHQD)<sub>2</sub>PHAL: Hidroquinidina 1,4-fitalazinedil diéter

ACAC: Acetilacetato

AD (AD-mix): Dihidroxilação Assimétrica

CCD: Cromatografia em Camada Delgada

CG-EM: Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa

CG-FID: Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama

DMPAO: Ácido 2-(2,6-dimetilfenilamino)-2-oxiacético

DRX: Difração de Raio-X

EDS: Espectroscopia de energia Dispersiva de Raio-X

EM: Espectro de Massa

GI: Graus de liberdade

ICP-MS: Espectrometria de massas por plasma acoplado indutivamente

*J*: Constante de Acoplamento

LDH: lamelares de hidróxidos duplos

MCPBA: Ácido meta-Cloroperbenzóico

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MMPP: Monoperoxifitalato de magnésio

MPHT: Hidrotribrometo metil-2-pirrolidona

MQ: Média dos Quadrados

NMO: *N*-metilmorfolina *N*-oxide

NP's: Nanopartículas



PVP: poli(*N*-vinil-2-pirrolidona)

RMN  $^{13}\text{C}$ : Ressonância Magnética Nuclear do Carbono

RMN  $^1\text{H}$ : Ressonância Magnética Nuclear do Hidrogênio

SQ: Soma dos Quadrados

# SUMÁRIO

---

---

|   |      |
|---|------|
| <b>LISTA DE ESQUEMAS</b> .....                                    | v    |
| <b>LISTA DE FIGURAS</b> .....                                     | vi   |
| <b>LISTA DE TABELAS</b> .....                                     | vii  |
| <b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....                     | viii |
| <b>RESUMO</b> .....   | xii  |
| <b>ABSTRACT</b> .....   | xiii |
| <b>1 INTRODUÇÃO e OBJETIVOS</b> .....                             | 14   |
| <b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....                              | 18   |
| 2.1 SÍNTESE DE DIÓIS VICINAIS A PARTIR DE OLEFINAS .....          | 17   |
| 2.2 SÍNTESE DE DIÓIS VICINAIS: A PARTIR DE EPÓXIDOS .....         | 26   |
| 2.3 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS .....                                | 29   |
| 2.4 OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE Pd(0).....                      | 30   |
| 2.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....                               | 31   |
| <b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....                                | 33   |
| 3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS .....                                    | 33   |
| 3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....                               | 35   |
| 3.3 PREPARO DOS CATALISADORES DE PALADIO.....                     | 36   |
| 3.3.1 Resíduo carbonizado.....                                    | 36   |
| 3.3.2 Síntese dos catalisadores de Paládio.....                   | 36   |
| 3.4 CÁLCULO DO TAMANHO DO CRISTALITO .....                        | 37   |
| 3.5 SÍNTESE DO 1,2-EPOXICICLOHEXANO.....                          | 37   |
| 3.6 SÍNTESE DO 1-FENILETANO-1,2-DIOL E CICLOHEXANO-1,2-DIOL ..... | 38   |
| <b>4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....            | 40   |
| 4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS .....                                    | 40   |
| 4.2 PREPARO DOS SUPORTES CATALÍTICOS .....                        | 40   |
| 4.3 ANÁLISE RETROSSINTÉTICA.....                                  | 53   |
| 4.4 SÍNTESE DO 1-FENILETANO-1,2-DIOL .....                        | 54   |
| 4.4.1 Caracterização 1-feniletano-1,2-diol.....                   | 57   |
| 4.5 SÍNTESE DO CICLOHEXANO-1,2-DIOL .....                         | 60   |
| <b>5 CONCLUSÕES</b> .....   | 66   |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b> | <b>67</b> |
| <b>ANEXOS .....</b>                      | <b>72</b> |

## RESUMO

---

---

**Título: Nanopartículas de Pd(0) suportadas em resíduos agroindustriais carbonizados: síntese, caracterização e avaliação catalítica na obtenção de dióis vicinais**

Autor: Marcia Victória Silveira

Orientador: Prof. Dr. Gilber Ricardo Rosa

Reações de abertura de epóxido são de grande interesse, pois levam à formação de intermediários sintéticos, 1,2-substituídos, tais como dióis. Estes compostos são muito úteis para indústria química, farmacêutica, agroquímica, entre outras. Assim, neste trabalho foram sintetizados catalisadores a partir de carvões de resíduos agroindustriais: casca de banana, bagaço de cana-de-açúcar, casca de cana-de-açúcar, caule de milho, casca de arroz e fibra de coco em condições otimizadas de queima. Nanopartículas de paládio Pd(0) foram sintetizadas pelo método de redução de cloreto de paládio PdCl<sub>2</sub> com NaBH<sub>4</sub> e suportadas nos carvões, sendo ambos caracterizados pelas técnicas de energia de dispersão de raio-x (EDS), espectrometria de massas por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os seis sólidos produzidos foram empregados, inicialmente, na reação de abertura do 2-feniloxirano para avaliação catalítica. O catalisador suportado em carvão de casca de banana (**C1**) apresentou-se como mais eficiente, gerando rendimentos em torno de 60%, sob condições brandas, como temperatura ambiente. Com intuito de aumentar o escopo de moléculas 1,2-dióis, empregando (**C1**), testou-se o potencial catalítico na abertura da molécula 1,2-epoxiciclohexano, obtendo-se rendimento de 35%.

## ABSTRACT

---

---

**Title: Pd(0) nanoparticles supported on carbonized agroindustrial waste: synthesis, characterization and catalytic evaluation in the production of vicinal diols**

Author: Marcia Victória Silveira

Advisor: Prof. Dr. Gilber Ricardo Rosa

Epoxide opening reactions have become of great interest because they lead to formation of synthetic intermediates, such as 1,2-substituted. These print of molecules and very useful for pharmaceutical chemicals, agrochemicals, among others. In this work we have prepared main catalysts from agroindustrial waste carbons: banana peel, sugarcane bagasse, bark sugarcane, corn stalk, rice husk, and coconut fiber, in optimized conditions of burn. A well-known protocol which consist reduction of PdCl<sub>2</sub> by NaBH<sub>4</sub>, and supported in the carbons, and both were characterized by scanning electron microscopy techniques (SEM), X-ray scattering energy (EDS), spectrometry masses by inductively coupled plasma (ICP-MS), and transmission electron microscopy (TEM). The six solids produced were employed a cyclic epoxide in the of 2-phenyloxiranewith water. Noteworthy the catalyst supported on banana peel carbon (**C1**) was presented as more efficient, generating the desired product with 60% yield, under mild conditions. In order to increase the scope of the reaction, we also evaluated the catalytic potential of **C1** in the opening of wich provided the desired 1,2-diol in the 35% yield.

# 1 INTRODUÇÃO e OBJETIVOS

---

---

A química orgânica sintética está em constante evolução e por isso atendendo a demanda da indústria farmacêutica, defensivos agrícolas e química medicinal.<sup>1</sup> No setor farmacêutico, por exemplo, há o predomínio do uso de insumos sintéticos em substituição aos produtos naturais.<sup>2</sup>

O desenvolvimento de novas reações orgânicas, robustas e estereosseletivas é o pilar para os avanços na síntese de moléculas complexas e de interesse farmacêutico na luta contra doenças que assolam a população. Contudo, por razões econômicas e ambientais, a busca por processos sustentáveis mudou a visão da comunidade científica e métodos utilizando água como solvente, materiais de partida de fácil acesso e baixo custo, atóxicos, diminuição de etapas e rendimento satisfatório são alguns dos pontos a serem considerados ao sugerir uma nova metodologia.<sup>2</sup>

Desde 2002 a catálise, presente em mais de 85% de processos industriais<sup>3</sup>, ganha espaço considerável, especialmente a catálise metálica que envolve, em geral, metais nobres como paládio e platina na otimização de processos ou descobrimento de novas reações.<sup>4</sup>

A catálise metálica é uma área da catálise heterogênea que hoje em dia utiliza a nanotecnologia na descoberta de novos precursores catalíticos metálicos, ou seja, substâncias com possibilidade de emprego em diferentes reações como catalisadores. Atualmente, os precursores catalíticos são sintetizados para avaliar a interação entre o suporte e as partículas metálicas, ou seja, investigar se estes possíveis catalisadores apresentam atividade catalítica<sup>5</sup>. Um dos possíveis catalisadores em destaque são precursores catalíticos suportados em carvões sendo que suas vantagens são muitas e estão relacionadas, por exemplo, com economia atômica (menor uso de reagentes), diminuição de custos e tendência em seguir a química verde. Também se refere a sua forma e tamanho, sendo potencialmente ativo quando a estrutura do material revela

---

<sup>1</sup> BRAGA. 2013.

<sup>2</sup> CORREIA; COSTA; FERREIRA. 2002.

<sup>3</sup> DUPONT. 2002.

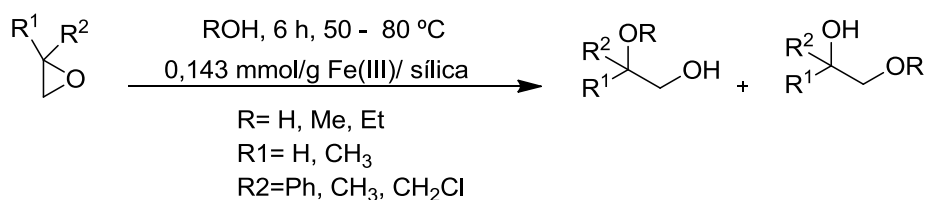
<sup>4</sup> DUPONT. 2000.

<sup>5</sup> FERREIRA; RANGEL 2009.

que as partículas estão na superfície do sólido e possivelmente mais disponíveis para atuarem na reação.

O número de publicações acerca de partículas metálicas suportadas em uma gama de materiais, catalisando diferentes reações químicas crescem significativamente<sup>6</sup>, como por exemplo, a reação com epóxidos, seja abertura do anel, hidrogenólise ou reações com substratos como alcinos terminais e arenos dirigidos. Estas reações foram catalisadas, por exemplo, com ferro (Fe) III suportado em sílica mesoporosa<sup>7</sup>, zeolitas<sup>8</sup>, suporte tetraédricos oxo-Sn<sup>9</sup> e cobre nanoparticulado<sup>10</sup>, Pd(0) microencapsulado em poliuréia<sup>11</sup> entre outros (Esquema 1.1).

Esquema 1.1: Síntese de moléculas 1,2- substituídas



Fonte: Das (2011)

Em particular, a reação de abertura de epóxido desperta interesse, pois ao sofrer o ataque nucleofílico (aminas, álcool, água) leva à formação de moléculas 1,2- substituídas que são intermediários sintéticos em uma série de transformações.<sup>12</sup> No trabalho de Narkhede e Patel investigaram a conversão do glicerol<sup>13</sup> em glicerol carbonato e glicerol uretano (Esquema 1.2), através da carboxilação com uréia catalisada por tungstatos de silício (SiW<sub>12</sub> ou SiW<sub>11</sub>), obtendo seletividade de 75 – 77% para glicerol carbonato e reciclo com perda mínima de seletividade.

<sup>6</sup> MACK; NJARDARSON. 2013.

<sup>7</sup> DAS; ASEFA. 2011.

<sup>8</sup> DAI *et al.* 2016.

<sup>9</sup> BELETSKIY *et al.* 2016.

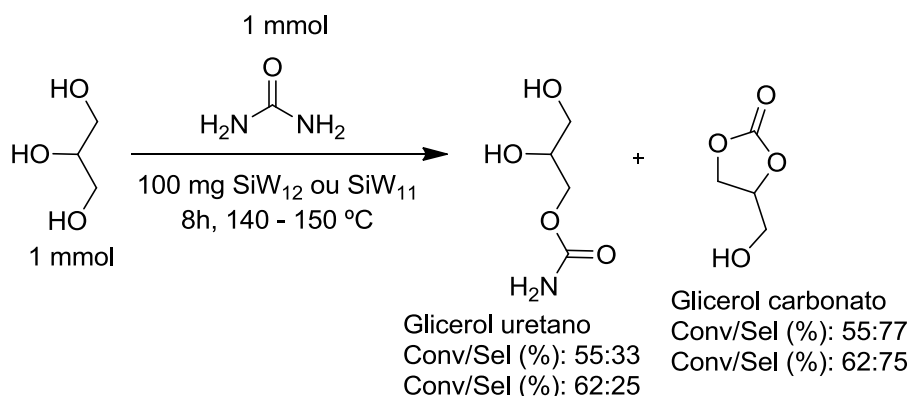
<sup>10</sup> ALONSO *et al.* 2011.

<sup>11</sup> LEY *et al.* 2003.

<sup>12</sup> WU *et al.* 2013.

<sup>13</sup> NARKHEDE; PATEL. 2015.

Esquema 1.2: Aplicação de dióis



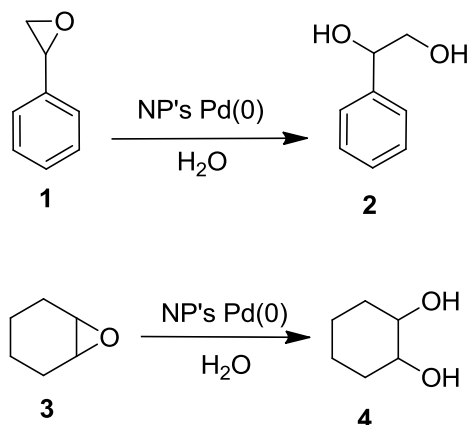
Fonte: NARKHEDE e PATEL (2015)

Tendo em vista o relato anterior, as vantagens do uso de metais suportados em diferentes materiais propõem-se:

## OBJETIVO GERAL

Sintetizar 1,2-dióis, conhecidos intermediários sintéticos<sup>14</sup> na produção de moléculas complexas com possível atividade biológica, através da investigação da avaliação catalítica de nanopartículas de Pd(0) suportadas em carvão de resíduos agrícolas na geração de dióis vicinais (Esquema 1.3). Como objetivos específicos têm-se:

Esquema 1.3: Síntese de 1,2-dióis



<sup>14</sup> KULASEGARAM *et al.* 2015.



## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir os potenciais catalisadores ;
- Caracterizar os catalisadores e moléculas alvo pelas seguintes técnicas: Difração de Raio-X (DRX), Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia eletrônica de Varredura (MET), Espectrometria de massas por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), Ressonância magnética do próton ( $^1\text{H}$ ) e do carbono ( $^{13}\text{C}$ ), Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetria de massas (CG-EM) e Energia dispersiva de Raio-X (EDS)
- Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores produzidos;
- Sintetizar 1,2-dióis, através da reação de hidratação de epóxidos;
- Aumento do escopo de substratos: Síntese do 1,2-epoxiciclohexano a partir do ciclohexeno;
- Publicar os trabalhos em periódicos reconhecidos pela comunidade científica.

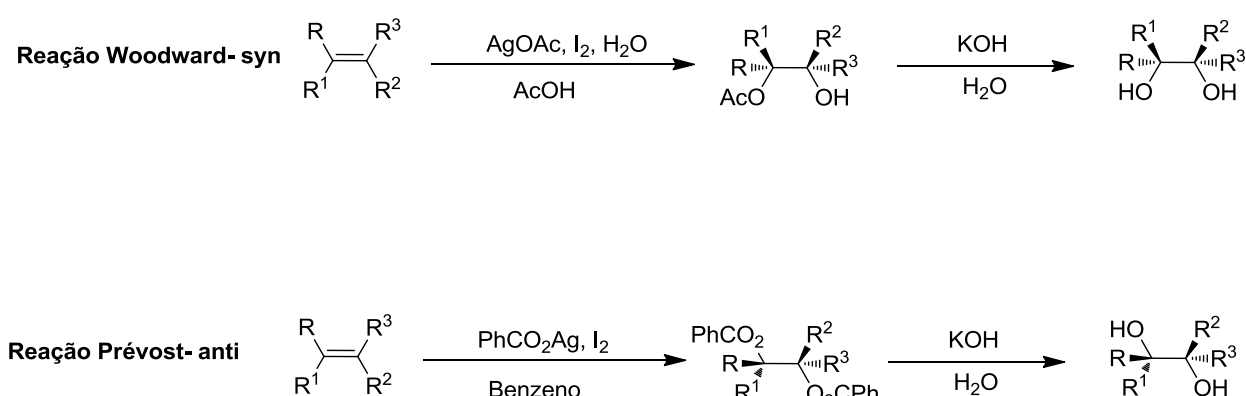
## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 SÍNTESE DE DIÓIS VICINAIS A PARTIR DE OLEFINAS

A dihidroxilação é um processo de conversão de alcenos a dióis vicinais ou 1,2-diol, ou seja, moléculas contendo dois grupos hidroxilas em carbonos adjacentes. Estas moléculas são de grande interesse na produção de fármacos utilizados no tratamento de doenças cardiovasculares, e fazem parte de compostos importantes como carboidratos.<sup>15</sup>

Protocolos de Prevost,<sup>16</sup> Sharpless,<sup>18,42</sup> Upjohn<sup>17</sup> e Woodward<sup>42</sup> são rotas para síntese do 1,2-diol que estabelecem a enantioseletividade (*syn* ou *anti*) do diol a partir de olefinas (Esquema 2.1).

Esquema 2.1: Reações de Dihidroxilação



Fonte: Adaptado pelo autor

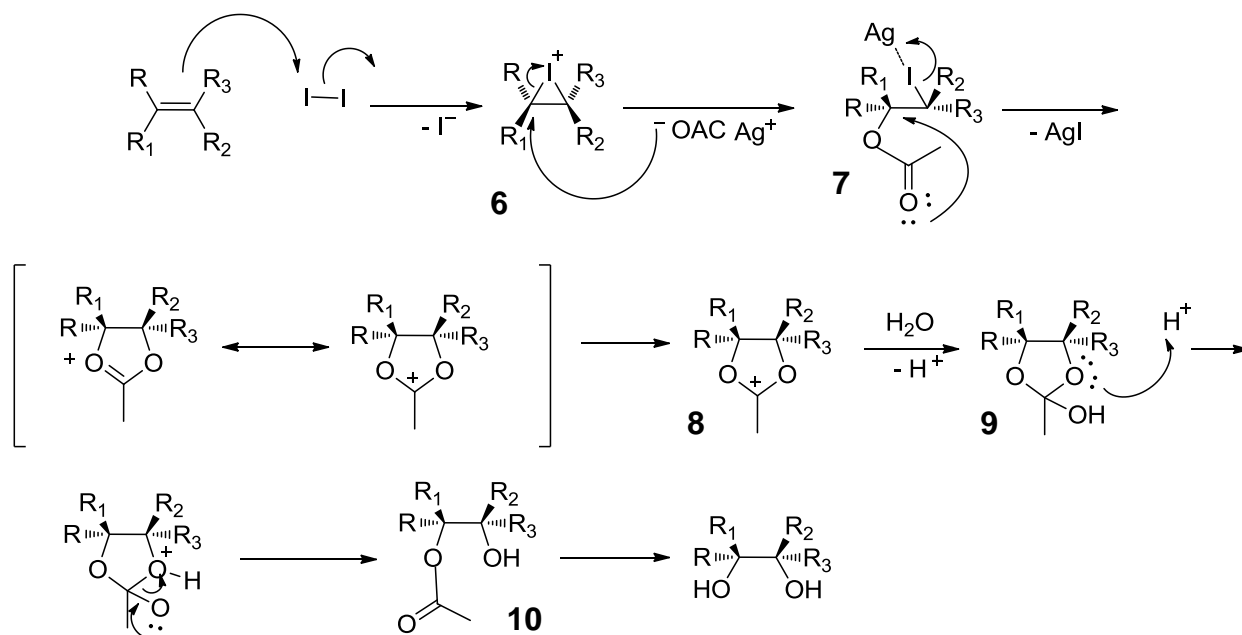
O mecanismo de reação de Prévost (Esquema 2.2) e Woodward (Esquema 2.3) são apresentados abaixo e diferem pela presença de água no meio reacional e a fonte de prata utilizada na abertura do intermediário cíclico (**6**).

<sup>15</sup> CLAYDEN; GEEVES; WARREN. 2012.

<sup>16</sup> EMMANUVEL; SHAIKH; SUDALAI. 2005.

<sup>17</sup> FUJITA; UMEKI; YASUDA. 2013.

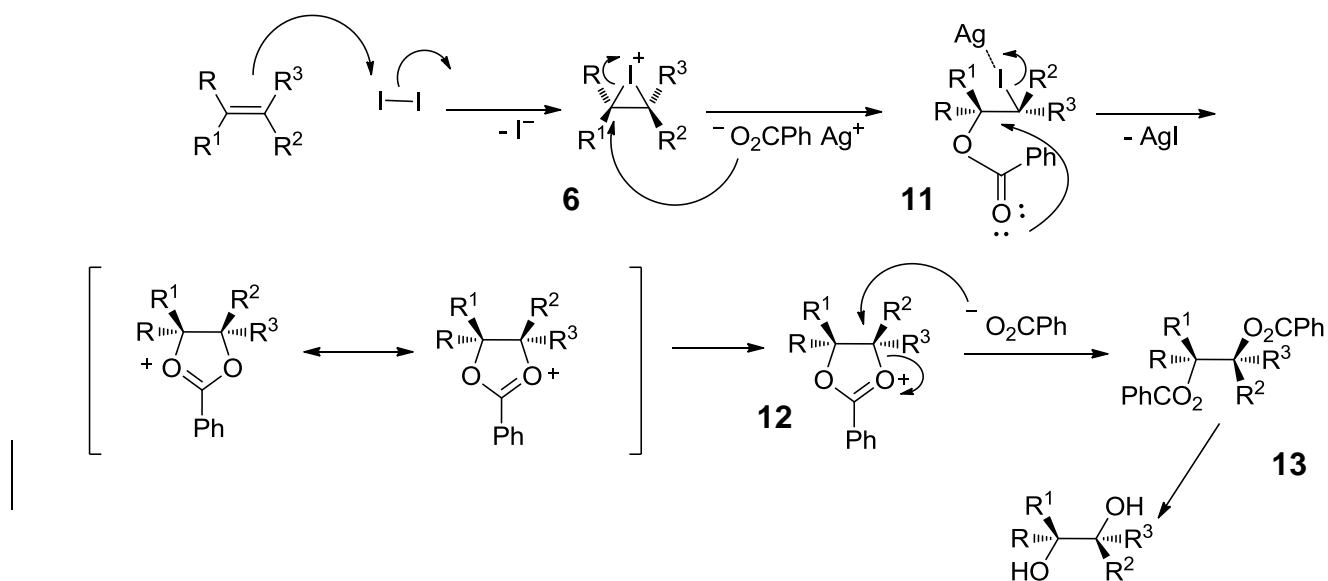
Esquema 2.2: Mecanismo de Woodward



O mecanismo de Woodward (Esquema 2.2) inicia-se com ataque do orbital  $\pi$  do alceno ao iodo formando o intermediário cíclico iodônio (6). Este é aberto com ataque do íon acetato ao carbono com carga parcial positiva obtendo-se a espécie (7). O ataque dos pares de elétrons do oxigênio do intermediário (7) leva a saída do iodeto de prata e a formação do intermediário cíclico acetoxônio (8) que apresenta estruturas de ressonância. A estrutura (8) é aberta pelo ataque nucleofílico da água ao carbono com carga parcial positiva e posterior abstração do hidrogênio (9). Rearranjo leva a formação da espécie (10) que ao ser hidrolisada gera o produto syn.

Já o mecanismo de Prévost (Esquema 2.3) difere pela abertura do intermediário cíclico iodônio (6) pelo ataque do íon benzoato ao carbono com carga parcial positiva obtendo-se a espécie (11). O ataque dos pares de elétrons do oxigênio do intermediário (11) leva a saída do iodeto de prata e a formação do intermediário cíclico benzoxônio (12) que apresenta estruturas de ressonância. A estrutura (12) é aberta pelo ataque nucleofílico de outro íon benzoato ao carbono ligado ao oxigênio com carga parcial positiva gerando a espécie (13). Ao ser hidrolisada obtêm-se o produto anti.

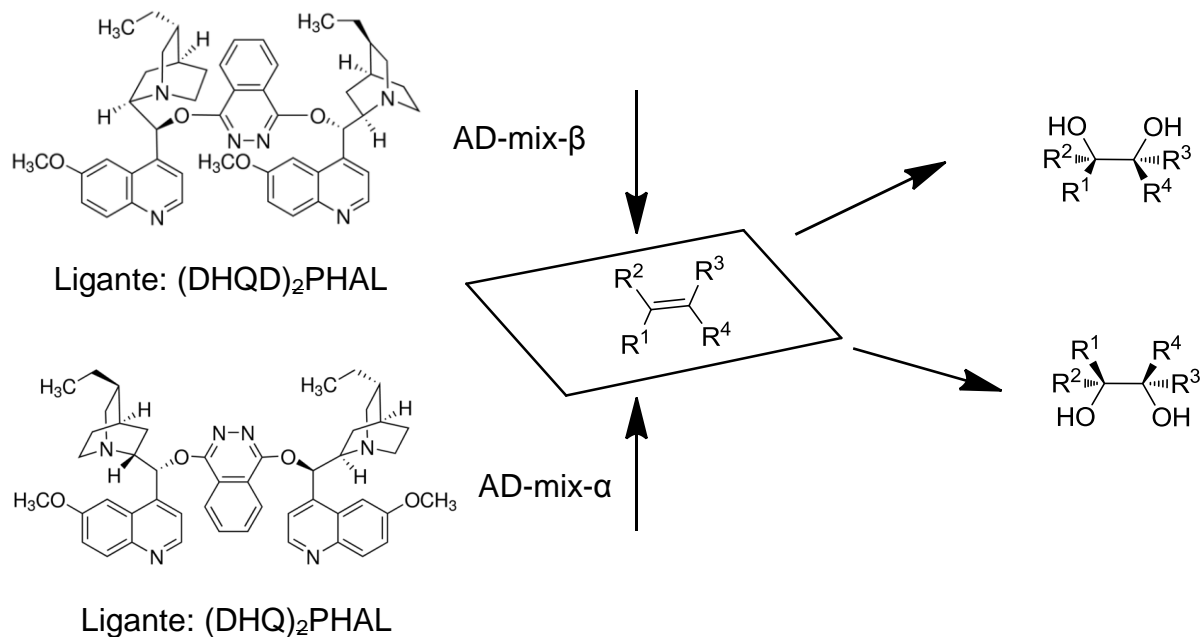
Esquema 2.3: Mecanismo de Prévost



Uma das rotas mais conhecidas é a dihidroxilação assimétrica de Sharpless<sup>18</sup> que utiliza o reagente, comercialmente disponível, AD-mix- $\beta$  [ $K_2OsO_2(OH)_4$ ,  $K_2CO_3$ ,  $K_3Fe(CN)_6$ ,  $(DHQD)_2PHAL$ ] ou AD-mix- $\alpha$  [ $K_2OsO_2(OH)_4$ ,  $K_3Fe(CN)_6$ ,  $(DHQ)_2PHAL$ ] que contém em sua estrutura uma fonte de ósmio, catalisador, ligante quiral e oxidante para induzir quiralidade em olefinas (pró-quirais). Estes reagentes surgem como oportunidade de progresso na área de dihidroxilação, devido ao seu baixo custo (10 g - R\$ 368,00)<sup>18</sup> em relação ao elevado custo do tetróxido de ósmio (0,250 g - R\$ 1.096,00), além da sua toxicidade e volatilidade (Esquema 2.4).

<sup>18</sup> Disponível em: <http://www.sigmaldrich.com.br>. Acesso em: 27 jun. 2016.

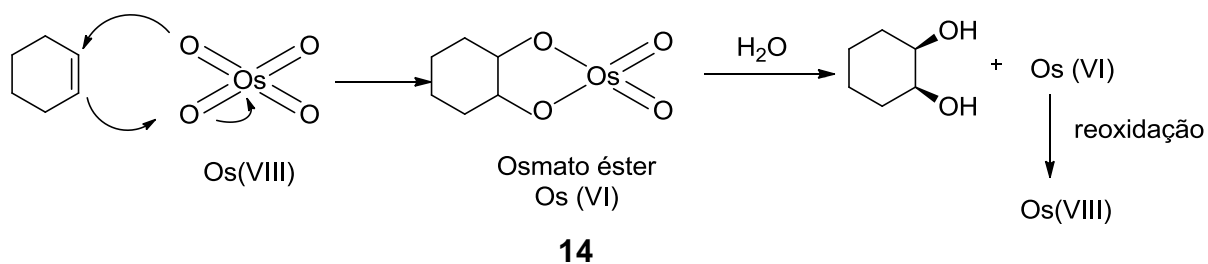
Esquema 2.4: Reação de Dihidroilação de Sharpless



Fonte: Adaptado pelo autor

O mecanismo de Sharpless (Esquema 2.5) inicia-se com ataque do orbital  $\pi$  do alceno ao oxigênio do tetróxido de ósmio (VIII) e ataque simultâneo de outro oxigênio ao carbono com carga parcial positiva formando um intermediário cíclico osmato éster (**14**). A hidrólise desta espécie leva ao produto syn e ao ósmio(VI) que é reoxidado no meio reacional a espécie (VIII).

Esquema 2.5: Mecanismo de Sharpless



Como justificado anteriormente, a busca por métodos que permitam o uso catalítico do  $\text{OsO}_4$  em conjunto a co-oxidantes são necessários. Choudary<sup>19</sup> e Junttila<sup>20</sup> publicaram pesquisas na área de novos oxidantes ou co-oxidantes, por exemplo, metassulfonamida ( $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ ) e clorito de sódio ( $\text{NaClO}$ ). Os resultados mostram que a metassulfonamida ( $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ ) acelera a dihidroxilação assimétrica em alcenos alifáticos por auxiliar na transferência de fase do osmato éster. Já o hipoclorito de sódio (co-oxidante) e a base ( $\text{NaOH}$ ) mostraram-se eficientes, rápidos e não alteraram a enantioseletividade da reação em relação a condição original de Sharpless.

Também pesquisaram a associação de co-oxidantes: N-metilmorfolina N-óxido (NMO), ferricianeto de potássio ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) e oxigênio ( $\text{O}_2$ ) com suportes lamelares de hidróxidos duplos (LDH), resinas, e sílica ( $\text{SiO}_2$ ) no reciclo do ósmio. O sistema (resina- $\text{OsO}_4$ ) foi testado na dihidroxilação do metilestireno e exibiu rendimento superior a 90% nos cinco ciclos ao qual foi submetido. Já o LDH- $\text{OsO}_4$  foi eficaz para três ciclos com rendimento superior de 90% empregando NMO. Por outro lado, no segundo e terceiro ciclo os co-oxidantes  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  e  $\text{O}_2$  não completaram a reação.

Outra rota para síntese de dióis vicinais é a oxidação de alcenos por ácidos peroxicarboxílicos via reação de epoxidação e posterior abertura do anel com água. Esse processo consiste na adição de um átomo de oxigênio aos carbonos da ligação dupla formando oxa-ciclopropanos ou epóxidos, que podem ser convertidos em dióis vicinais, com estereoquímica anti, quando hidrolisados em meio ácido ou básico (Esquema 2.6).<sup>21</sup>

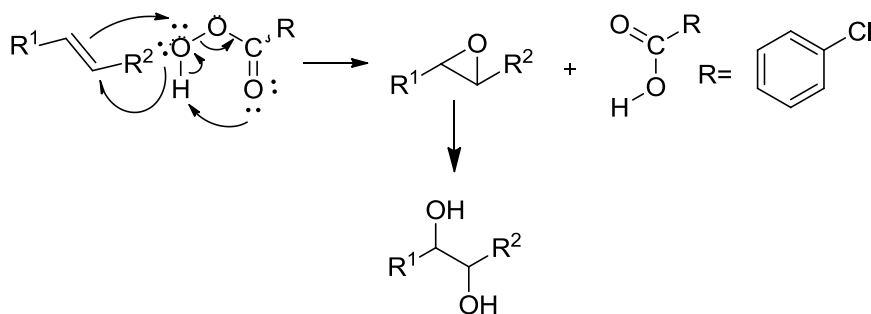
O ácido *meta*-cloroperbenzóico (*m*CPBA) é um oxidante forte e o mais utilizado na reação de epoxidação, contudo, sua manipulação deve ser cautelosa, visto seu caráter explosivo quando atritado.

---

<sup>19</sup> CHOUDARY *et al.* 2002.

<sup>20</sup> JUNTILLA; HORMI. 2004.

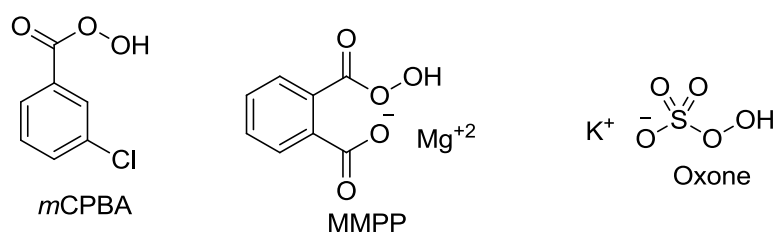
<sup>21</sup> VOLLHARDT; SCHORE. 2004.

Esquema 2.6: Epoxidação com *m*CPBA

Fonte: Vollhardt *et al.* (2004)

Os reagentes monoperoxifalato de magnésio (MMPP), peroximonosulfato de potássio (oxone) e peróxido de hidrogênio são opções de agentes oxidantes substitutos ao *m*CPBA (Figura 2.1). O oxone está ganhando espaço como agente oxidante brando devido à sua baixa toxicidade, fácil transporte e solubilidade em água, além do seu baixo custo de aquisição (Esquema 2.7).<sup>22</sup>

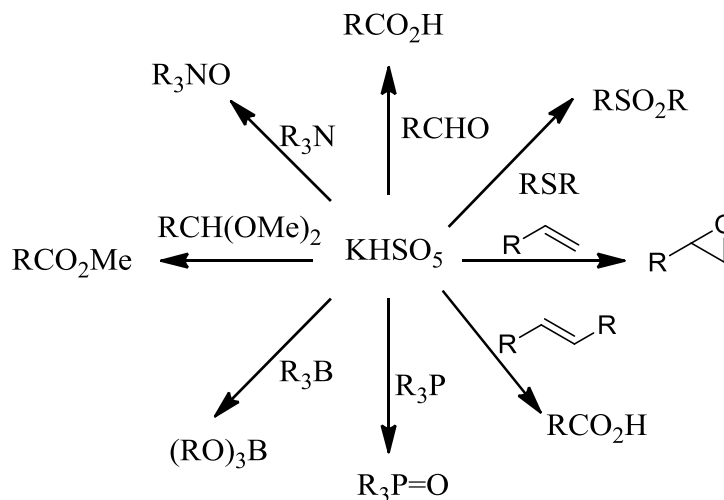
Figura 2.1: Agentes oxidantes



O Esquema 2.7 apresenta a versatilidade de aplicações do oxone, como por exemplo, em reações de oxidação de alcenos a ácidos carboxílicos ou epóxidos, aldeídos a ácidos carboxílicos, de sulfetos a sulfóxidos, entre outros.

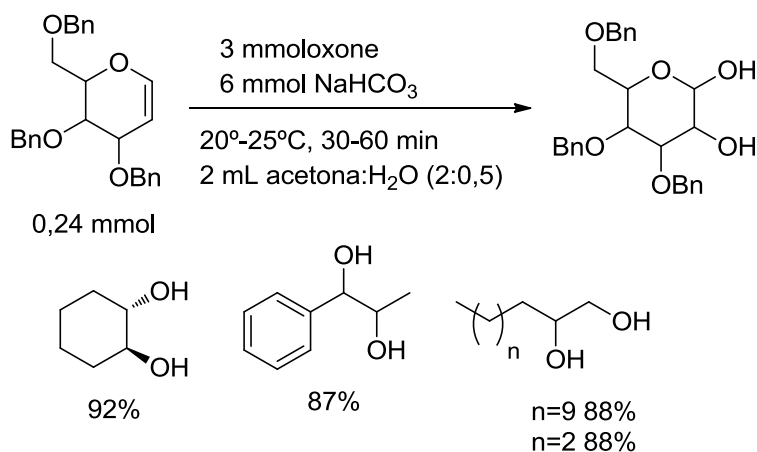
<sup>22</sup> TRAVIS *et al.* 2003.

Esquema 2.7: Reações com oxone

Fonte: Travis *et al.* (2003)

Rani e colaboradores aplicaram o sistema oxone/acetona na dihidroxilação de diversos alcenos (Esquema 2.8). Sob as melhores condições da reação foi possível a ibrenção de uma série de dióis com re rendimentos superiores a 90%.<sup>23</sup>

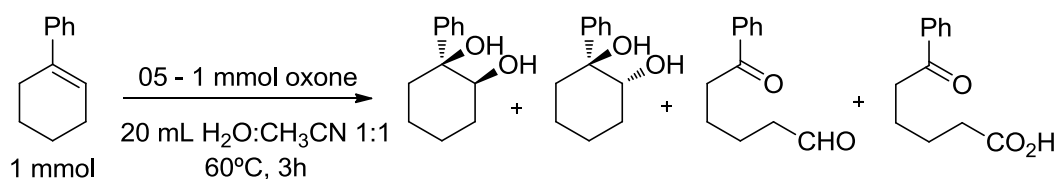
Esquema 2.8: Reações oxidativas com oxone/acetona

Fonte: Ranis *et al.* (2003)<sup>23</sup> RANI; VANKAR. 2003.



Thottumkara e colaboradores publicaram a clivagem oxidativa de alcenos com o oxone e 4-iodo ácido benzóico. Durante a otimização do estudo o 1-fenil-1-ciclohexeno reagiu com alternadas concentrações de oxone e obtiveram, dentre as competições oxidativas, o diol vicinal racêmico com rendimento de 95% a 100% (Esquema 2.9).<sup>24</sup>

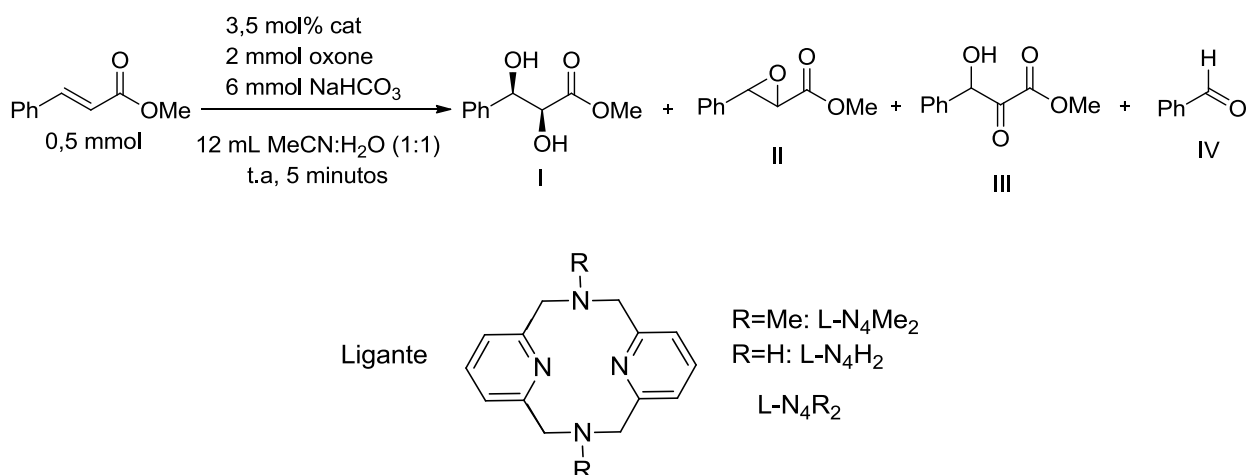
Esquema 2.9: Clivagem oxidativa de alcenos com oxone



Fonte: Thottumkara *et al.*(2010)

Chow e colaboradores investigaram o sistema oxone e complexo de ferro na cis-dihidroilação de alcenos. O ligante N,N'-dimetil-2,11-diazo[3.3](2,6)piridinofane (macrociclo) coordenado ao ferro (III) converteu de 96 a 99% o alceno. Destes, 81 a 85% são referentes ao diol vicinal (Esquema 2.10).<sup>25</sup>

Esquema 2.10: Cis-dihidroilação de alcenos com oxone



Fonte: Chow *et al.* (2010)

<sup>24</sup> THOTTUMKARA; VINOD. 2010.

<sup>25</sup> CHOW *et al.* 2010.

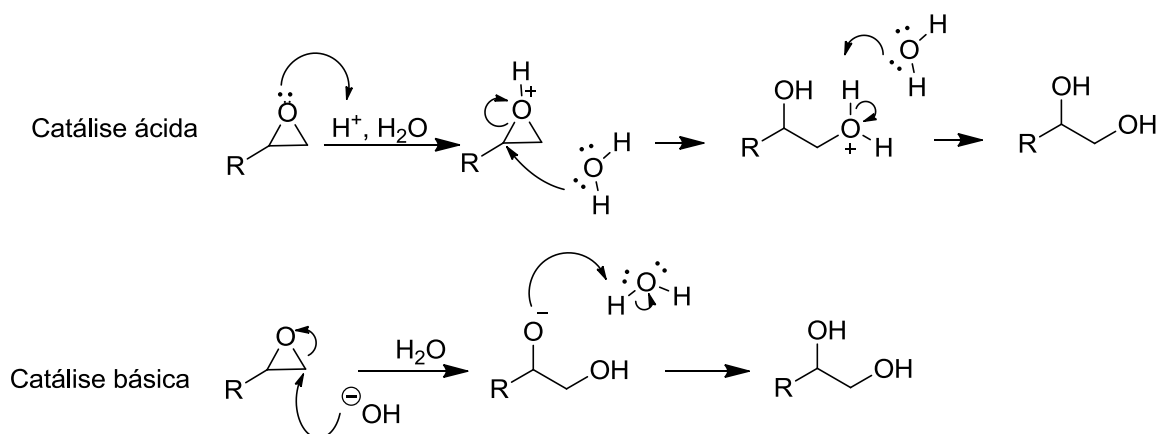
## 2.2 SÍNTESE DE DIÓIS VICINAIS: A PARTIR DE EPÓXIDOS

Epóxido é um éter cíclico de três membros, e por isso altamente tenso, sendo mais reativos que os demais éteres. É um versátil intermediário em química orgânica sintética, podendo ser aberto sob diversas condições, resultando em compostos alifáticos devido à sua alta regio e estereo seletividade.<sup>26</sup>

A abertura de epóxido consiste na síntese de compostos 1,2-bifuncionalizados, e é amplamente empregada utilizando ácidos de Lewis, bases fortes, e uma variedade de substratos nucleofílicos.<sup>27</sup>

Os epóxidos podem ser catalisados em meio ácido levando ao ataque no carbono mais substituído, já na catálise em meio básico o carbono menos substituído sofrerá o ataque.<sup>28</sup> A presença de água forma o 1,2-diol, através da reação entre nucleófilo e o epóxido protonado (Esquema 2.11)

Esquema 2.11: Mecanismo de abertura de epóxido



Fonte: Adaptado pelo autor

<sup>26</sup> MOGHADAM. 2007.

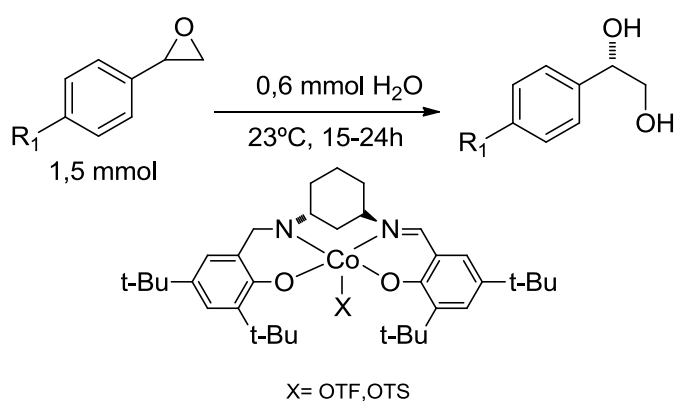
<sup>27</sup> TAGHAVI *et al.* 2011.

<sup>28</sup> SOLOMONS; FRYHLE. 2009.

Singhal e colaboradores investigaram abertura de epóxidos, livre de solventes, metais e condições reacionais brandas empregando o catalisador N-metil-2-pirrolidona hidrotribrometo (MPHT) com vários nucleófilos (água, aminas, álcoois). Os elevados rendimentos, em especial, dos dióis vicinais, 90% a 100%, demonstram a eficiência e amplitude do método.<sup>29</sup>

A abertura de epóxidos terminais, também foi investigada por White e colaboradores, empregando o complexo quiral de cobalto Co(Salen) e aminas, acetatos, água e álcoois como nucleófilos. Como resultado, obteve-se o 1,2-diol enantiopuro e enantioseletivo com 91% a 99% ee (Esquema 2.12).<sup>30</sup>

Esquema 2.12: Reação com complexo de cobalto



Fonte: White *et al.* (2014)

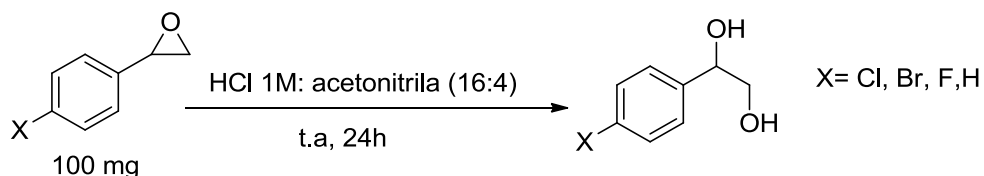
Em outro trabalho, a reação de abertura de epóxido foi abordada através da síntese de moléculas derivadas do estireno halogenado e posterior investigação da bioatividade com rendimentos aproximados de 20%. A catálise ácida foi utilizada para síntese do 1,2-diol (Esquema 2.13)<sup>31</sup>.

<sup>29</sup> SINGHAL; JAIN; SAIN. 2011.

<sup>30</sup> WHITE *et al.* 2014.

<sup>31</sup> CHUNG *et al.* 2012.

Esquema 2.13: Abertura de epóxido de estirenos halogenados

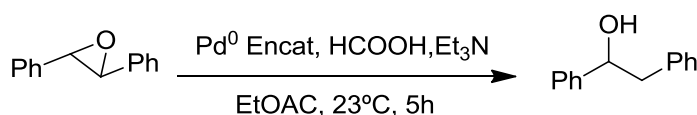


Fonte: Chung *et al.* (2012)

No entanto, novos métodos catalíticos heterogêneos, para abertura de epóxidos vem sendo desenvolvidos, em especial o uso de nanopartículas metálicas suportadas em diversos materiais, como por exemplo, paládio suportado em carvão Pd/C. Estes sistemas são de grande interesse devido ao baixo custo, separação fácil e economia atômica.

Ley e colaboradores<sup>11</sup> investigaram o uso de nanopartículas de acetato de paládio Pd(OAc)<sub>2</sub> microencapsulado em poliuréia catalisando a hidrogenólise de epóxidos (Esquema 2.14), obtendo rendimento de 99% e dez ciclos o método mostrou-se eficiente.

Esquema 2.14: Hidrogenólise de epóxidos

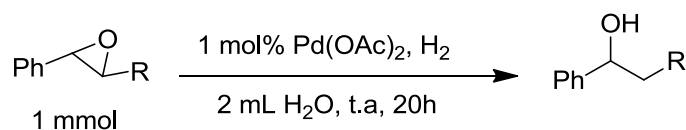


Fonte: Ley *et al.* (2003)

Thiery e colaboradores<sup>32</sup> também investigaram a hidrogenólise de epóxidos benzílicos com nanopartículas de paládio em água. As nanopartículas foram preparadas com a mistura de Pd(OAc)<sub>2</sub> e sistema binário brometo de tetrabutílamônio (n-Bu<sub>4</sub>NBr) e tributílamina (n-Bu<sub>3</sub>N), obtendo rendimentos superiores a 70% e três ciclos (Esquema 2.15).

<sup>32</sup> THIERY; BRAS; MUZART. 2007.

Esquema 2.15: Hidrogenólise de epóxidos benzílicos



Fonte Thiery *et al.* (2007)

Sendo estes os mais comumente métodos empregados na síntese de dióis vicinais partindo de olefinas ou abertura de epóxidos.

### 2.3 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

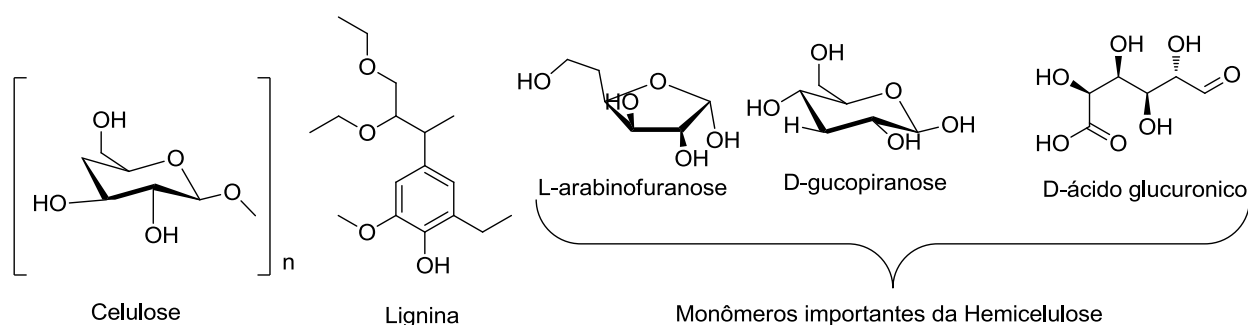
Devido à localização da Universidade Federal do Rio Grande (FURG) no município de Santo Antônio da Patrulha (SAP) onde a agroindústria é base da economia local decidiu-se investigar o uso dos resíduos agroindustriais como possíveis suportes catalíticos, visto que são uma constante.

Os resíduos agroindustriais apresentam-se como matérias-primas abundantes no preparo de suportes catalíticos. Contendo alto teor de carbono, tais resíduos quando carbonizados em condições controladas, geram carvões de baixo custo e potencial emprego como suportes de metais no desenvolvimento de novos catalisadores. Encontram-se, comercialmente, catalisadores análogos feitos com carvão ativado contendo metais suportados, por exemplo, Pd/C, contudo, o valor comercial ainda é elevado.

Sabe-se que os resíduos da agricultura são constituídos principalmente de fibras vegetais, tendo como componentes principais a hemicelulose, a celulose, a lignina, a pectina e extrativos, dos quais os três primeiros componentes são os de maior percentual<sup>33</sup>. A Figura 2.2 ilustra as estruturas dos três principais componentes das fibras vegetais.

<sup>33</sup> ROSA. 2013.

Figura 2.2: Componentes de Resíduos Agroindustriais

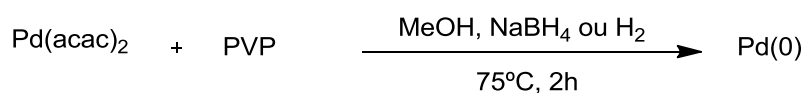


Fonte: adaptado pelo autor

Essas estruturas mencionadas (Figura 2.2), após carbonização, contribuem para a superfície do carvão, pois apresentam grupos funcionais atrativos a cátions metálicos e nanopartículas de metal zero. Tal dado aliado aos poros gerados no processo de carbonização, constituem numa interessante forma de suportar metais.

#### 2.4 OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE Pd(0)

Dentre as várias formas de produzir nanopartículas de Pd(0), uma das mais populares é a redução de sais de Pd(II) em solução alcoólica por NaBH<sub>4</sub> (Esquema 2.16).<sup>34</sup>

Esquema 2.16: Síntese de nanopartículas Pd(0) com NaBH<sub>4</sub>

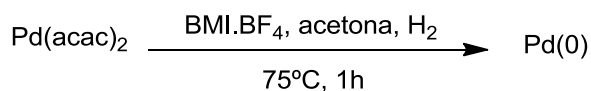
Fonte: Durap *et al* (2009)

<sup>34</sup> DURAP *et al*. 2009.

Nesse método, os autores fazem o uso de um polímero poli (n-vinil-2-pirrolidona) (PVP), biocompatível e atóxico utilizado na indústria farmacêutica e cosmética para controlar o tamanho das nanopartículas de Pd(0), evitar a sua aglomeração e garantir sua estabilidade em solução.

Outra técnica de obtenção consiste na redução de Pd(II) por H<sub>2</sub>, controle do diâmetro da partícula (estabilidade) empregando líquido iônico [BMI.BF<sub>4</sub>] 1-n-butil-3-metillimidazol tetrafluorborato e, posteriormente, impregnação em membrana polimérica de celulose (Esquema 2.17).<sup>35</sup>

Esquema 2.17: Síntese de nanopartículas Pd(0) com H<sub>2</sub>



Fonte: Faria. (2014)

Independentemente da técnica de síntese de partículas metálicas, ambas conduzem à obtenção de materiais com diferentes propriedades catalíticas e/ou magnéticas. Também por isso, há grande interesse na descoberta de novos materiais capazes de serem utilizados como suportes para inúmeras reações.

## 2.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

De acordo com Barros Neto<sup>36</sup> e colaboradores o uso de planejamentos experimentais possibilitam extrair do sistema o máximo de informação útil com um número mínimo de experimentos.

---

<sup>35</sup> FARIA *et al.* 2014

<sup>36</sup> BARROS NETO *et al.* 2010

Baseado em princípios estatísticos, questões específicas como quais fatores (temperatura, tempo, catalisadores, solventes) influenciam na resposta de um sistema, podem ser sanadas mais facilmente e levar a respostas confiáveis.

Existem diversas técnicas de planejamento, como por exemplo: planejamentos fracionários, fatoriais completos, modelagem por mínimos quadrados, etc.. Contudo, de nada adianta aplicar um planejamento experimental se não soubermos o tipo de informação desejada, pois algumas técnicas serão mais vantajosas ao objeto de estudo, enquanto outras serão inadequadas.

Planejamento experimental é aplicável a inúmeras áreas, como otimização de reações químicas, sistemas biológicos, além de ser útil para grandes e pequenas escalas.

Baseado nos itens citados acima, o planejamento experimental conduzirá a otimização da queima dos resíduos agroindustriais, ou seja, carvões que subsequentemente serão impregnados com nanopartículas de paládio(0). Estes suportes catalíticos serão avaliados em reações de interesse dos grupos de pesquisa LSOCat e LABSOV e, neste trabalho, na abertura de epóxidos para obtenção de dióis vicinais.



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

---

#### 3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os produtos químicos (reagentes e solventes) utilizados neste trabalho não sofreram nenhum tratamento prévio de purificação, sendo utilizados conforme recebidos pelo fabricante.

Os solventes utilizados são descritos com suas respectivas marcas: éter etílico (Synth – 98%), acetato de etila (Anidrol – 99,5%), hexano (Anidrol – 98,5%), acetona (Nuclear – 99,5%), álcool isopropílico (dinâmica – 95%), água destilada.

Os demais reagentes são descritos com suas respectivas marcas: oxone (Sigma Aldrich), 2-feniloxirano (Sigma-Aldrich- 99%), ciclohexeno (Sigma-Aldrich - 99%), sulfato de magnésio (Vetec – 98%), ácido clorídrico (Nuclear – 37%), cloreto de paládio (Sigma-Aldrich -  $\geq 99,9\%$ ), Borohidreto de sódio (Fluka -  $\geq 99\%$ ), KOH (Vetec - 85%), Bicarbonato de sódio (Neon – 99%).

O acompanhamento das reações foi realizado por cromatografia em camada delgada (CCD) frente aos reagentes de partida, purificação em coluna de sílica gel e posterior caracterização pelas técnicas de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM) e cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (CG-FID).

A coluna de sílica-gel foi empacotada com sílica gel 70-230 mesh em hexano. A eluição do bruto reacional deu-se com aumento da polaridade de 50 mL da solução hexano/acetato de etila até que o produto fosse separado do material de partida e possíveis subprodutos. Já para confirmação da separação dos componentes da mistura reacional a placa cromatográfica com sílica gel 60 mesh com indicador fluorescente UV 254 nm foi utilizada.

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos nos equipamentos Bruker AC que opera na frequência 100 MHz ou Varian Mercury Plus AS que opera na frequência 400 MHz, ambos do Instituto de Química da UFSC, ou Bruker Ascend que opera na frequência 400 MHz da Escola de Química e Alimentos da FURG. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS) utilizado como padrão interno para os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e

$^{13}\text{C}$  em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ), colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singlete, d = dublete, dd = duplo dublete, t = tripleto, m = multiplete) o número de hidrogênios deduzidos da integral relativa e a constante de acoplamento (J) expressa em Hertz (Hz).

As análises de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas foram realizadas em um cromatógrafo PerkinElmer Clarus 600 T da EQA-FURG-SAP, vinculado ao LARCO, equipado com coluna DB-5 (dimetilsiloxano) 30 m, diâmetro 0,25 mm, filme de 0,25  $\mu\text{m}$ . Gás vetor: He (1,0 mL/min) acoplado à espectrometria de massas operando no modo de impacto eletrônico (70 eV) e adquirindo em modo full scan varrendo de 50 a 600 m/z. Programação do forno: 50 °C durante 2 min; aquecimento de 10 °C/min até 300 °C. Programação do injetor: 80 °C/min por 0,1 minutos, aquecimento de 200 °C/min até 300 °C. Temperatura da fonte e transferline: 250 °C.

As análises de cromatografia gasosa com detector por ionização de chama foram realizadas em um cromatógrafo PerkinElmer Clarus 400 da EQA-FURG-SAP equipado com coluna DB-WAX 30 m, diâmetro 0,52 mm. Programação de temperatura: 100 °C durante 1 min; aquecimento de 15 °C/min até 230 °C e permanência nessa temperatura por 9 min. Injetor: 230 °C. Detector: 240 °C.

A análise morfológica dos catalisadores foi realizada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Centro de Microscopia da Zona Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande - FURG. O equipamento utilizado foi um JEOL modelo JSM 6610, operando em 20 kV e ampliação de 1500 e 3000 X. O mesmo instrumento foi utilizado para análise com um detector de energia dispersiva de raios-X (EDS Noran 20 kV com tempo de aquisição de 100 s e 1500 X de ampliação).

A análise morfológica das NP's de Pd(0) suportadas nos carvões foi realizada através de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) no Centro de Microscopia da Zona Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande - FURG. O equipamento utilizado foi um JEOL modelo JEM 1400, operando em 120 keV.

A determinação do teor de paládio foi realizada através de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) 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 a vazão de argônio foi de 18,0, 1,2 e 1,05 L min<sup>-1</sup>, para o gás principal, auxiliar e de nebulização, respectivamente. As medidas foram feitas utilizando o isótopo <sup>106</sup>Pd.

A estrutura cristalina, o parâmetro de rede e o diâmetro médio do cristalito foram obtidos pela técnica de difração de raio-X (DRX), utilizando o difratômetro D500 Rigaku (Siemens) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Este ensaio foi realizado entre os valores de  $2\theta$  de 20 a 90°, a uma velocidade de 0,05° s<sup>-1</sup>, utilizando a radiação CuK<sub>α</sub> (1,54056 Å).

O preparo e tratamento dos resíduos agroindustriais foram realizados em estufa microprocessada com circulação de ar modelo 0314M242 Quimis e forno mufla modelo N480D Magnus.

### 3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A avaliação dos resultados foi baseada na estimativa dos efeitos, linearidade do modelo ( $r^2$ ), significância de regressão e ajuste ao modelo linear (teste F).

Através da Análise de Variância (ANOVA) uma medida de dispersão que mostra o quão distante cada valor está do valor central (médio) é possível avaliar a significância e ajuste ao modelo. Para isso é avaliado o valor de F que está relacionado com o número de graus de liberdade (que é dependente do número de experimentos realizados) e o nível de confiança desejado (neste caso 95%). Obtêm-se, portanto, um valor tabelado que será utilizado para comparação com o valor obtido através dos experimentos realizados.<sup>37</sup>

Equação 3.1: Cálculo do valor de F

$$F_{\text{calc}} = \frac{\sum \text{SQ variáveis significativas}}{\sum \text{gl variáveis significativas}}$$

MQ Error

---

<sup>37</sup> CORDEIRO. 2004.

O valor de  $F_{\text{calculado}}$  deve ser maior que  $F_{\text{tabelado}}$  para que o modelo de regressão linear seja estatisticamente significativo.

### 3.3 PREPARO DOS CATALISADORES DE PALÁDIO

#### 3.3.1 Resíduo carbonizado

Os resíduos agrícolas foram adquiridos junto aos agricultores do município, através do Sindicato Rural de Santo Antônio da Patrulha. Os resíduos de casca de banana (**C1**), fibra de coco (**C2**), casca de cana-de-açúcar (**C3**), caule de milho (**C4**), casca de arroz (**C5**) e bagaço de cana-de-açúcar (**C6**) foram lavados com água destilada e secos em estufa por 24 horas a 105 °C e armazenados em dessecador até sua utilização. Posteriormente, as amostras foram moídas e carbonizadas a 300 °C por 20 minutos e armazenados em dessecador até sua utilização.<sup>38</sup>

#### 3.3.2 Preparo dos catalisadores de Pd (10 % m/m)

O procedimento selecionado para o preparo dos catalisadores foi baseado no estudo de Silva *et al.*<sup>39</sup> que trabalhou com nanopartículas de PtNi/C aplicado a eletrocatalise. Pesou-se 24,5 mg de PdCl<sub>2</sub> e dissolveu-se em 10 mL de isopropanol. Agitou-se até total solubilização com adição gota a gota de ácido clorídrico 0,01 M. Após, foi adicionado 10 mL de água e agitou-se por mais 5 minutos. O carvão (135 mg) preparado no item (3.2.1.1) foi adicionado e agitado magneticamente por 5 minutos e no ultrassom por 15 minutos. Adicionou-se a solução de borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>) na proporção de 5:1 de Pd (mol/mol), ou seja, 26,6 mg de NaBH<sub>4</sub> em 10 mL de hidróxido de potássio (KOH) 0,01 M. A liberação de gás hidrogênio evidenciou a redução do paládio. A mistura foi agitada por 120 minutos a 25 °C e filtrada com 1 L de água em funil de Buchner. O material foi seco a 80 °C por 2 horas e o rendimento determinado.

---

<sup>38</sup> ÁVILA; LIMA; LOPES. 2015.

<sup>39</sup> SILVA *et al.* 2013.

### 3.4 CÁLCULO DO TAMANHO DO CRISTALITO

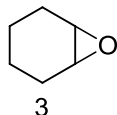
O diâmetro médio do cristalito ( $\varnothing$ ) foram obtidos pela técnica de difração de raio-X (DRX). Este ensaio foi realizado entre os valores de  $2\theta$  de 20 a 90°, a uma velocidade de 0,05° s<sup>-1</sup>, utilizando a radiação CuK<sub>α</sub> (1,54056 Å). O diâmetro médio do cristalito ( $\varnothing$ ) dos catalisadores C1 - C6 foi estimado pela equação de Scherrer (Equação 3.2).

Equação 3.2: Cálculo do Cristalito

$$d = \frac{k\lambda_{k\alpha 1}}{\beta \cos \theta_{m\acute{a}x}}$$

onde  $k$  é 0,9 para cristalitos esféricos,  $\lambda_{k\alpha 1}$  é 1,54056 Å,  $\beta$  é a largura a meia altura do pico (220) em radianos e  $\theta_{m\acute{a}x}$  é a metade do valor do  $2\theta_{m\acute{a}x}$  do pico (220) em graus.

### 3.5 SÍNTESE DO 1,2-EPOXICICLOHEXANO

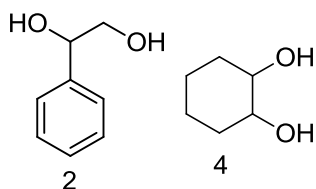


A metodologia utilizada para síntese do 1,2-epoxiciclohexano baseou-se no trabalho de Phatake e Ramana<sup>40</sup> que investigaram o uso de oxone-acetona na dioxigenação de benzo olefinas. Os testes revelaram que em alguns alcenos não foi possível adição de dois átomos de oxigênio (dioxigenação), mas somente um átomo de oxigênio a ligação dupla formando um epóxido, como por exemplo, o ciclohexeno e estireno. Assim, 1 mmol de ciclohexeno (0,101 mL) foi adicionado a 2 mmol de oxone (0,614 g), 3 mmol de hidrogenocarbonato de sódio (0,252 g), 2,5 mL mistura 5:1:1 acetona/água/acetato de etila. Agitou-se a reação de 4 a 10 horas a temperatura ambiente. O excesso de acetona foi evaporado e a reação extraída com acetato de etila (3 x 15 mL). As fases orgânicas foram combinadas e secas com sulfato de magnésio e purificado em coluna de sílica gel.

<sup>40</sup> PHATAKE; RAMANA. 2015

Caracterização **1,2-Epoxiciclohexano**: Líquido amarelo. Espectro de massa:  $m/z$  96 (30%), 68 (100%).

### 3.6 PROCEDIMENTO PARA PREPARAÇÃO DE DIÓIS



A síntese do 1-feniletano-1,2-diol (**2**) e ciclohexano-1,2-diol (**4**) foi embasada no estudo de Thiery e colaboradores<sup>32</sup> que investigaram a hidrogenólise de epóxidos benzílicos, através do uso de nanopartículas de páladio e água, conforme descrito no item 2.2.

**Procedimento 1 (água como solvente):** Em um tubo de centrífuga de vidro de 15 mL foi adicionado 0,25 mmol 2-feniloxirano (28  $\mu$ L) ou 1,2-Epoxiciclohexano (25  $\mu$ L), 2 mL água, 1 mol% de catalisador. A mistura foi agitada por 24 horas em agitador magnético e extraída com éter etílico (3 x 10 mL). As fases orgânicas foram combinadas e secas com sulfato de magnésio. Evaporou-se o filtrado, secou-se em bomba de vácuo e recristalizou-se, quando necessário. A recristalização deu-se com a solubilização do produto em acetato de etila com aquecimento e posterior adição de hexano gelado (-10 a -20 °C). Armazenou-se em geladeira (5 a 10 °C) por 30 minutos e separou-se a fase líquida do produto precipitado e nova secagem em bomba de vácuo foi realizada.

**Procedimento 2 (água como reagente):** Em um tubo de centrífuga de vidro de 15 mL foi adicionado 0,25 mmol de 2-feniloxirano (28  $\mu$ L) ou 1,2-epoxiciclohexano (25  $\mu$ L), 2 mmol água (36  $\mu$ L), 1 mol% de catalisador. A mistura foi agitada por 24 horas em agitador magnético e extraída com éter etílico (3 x 10 mL). As fases orgânicas foram combinadas e secas com sulfato de magnésio. Evaporou-se o filtrado, secou-se em bomba de vácuo e recristalizou-se, quando necessário. A recristalização deu-se com a solubilização do produto em acetato de etila com aquecimento e posterior adição de hexano gelado. Armazenou-se em geladeira por 30 minutos e separou-se a fase líquida do produto precipitado e nova secagem em bomba de vácuo foi realizada.

Caracterização **1-feniletano-1,2-diol**: Sólido branco. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  3,60 (dd,  $J^1 = 3,53$  Hz;  $J^2 = 8,06$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ); 3,81 (sl, OH); 4,13 (s, OH); 4,72 (dd,  $J^1 = 3,27$ ,  $J^2 = 8,31$  Hz, 1H, CH); 7,27-7,36 (m, 5H, aromáticos). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  67,95; 74,69; 127,1-140,6. Espectro de massa:  $m/z$  107 (100%), 79 (75%), 77(50%).

Caracterização **ciclohexano-1,2-diol**: Sólido amarelo. Espectro de massa:  $m/z$  116 (<10%), 105 (65%), 84(60%), 77 (80%), 70 (95%), 57 (100%)

## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

---

---

### 4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os primeiros ensaios direcionados a síntese de moléculas 1,2-diol foram inspirados em trabalhos de Chung<sup>31</sup> e Thottumkara<sup>24</sup>, ambos descritos nos itens 2.1 e 2.2, mas as técnicas levaram a rendimentos máximos de 50% e a purificação dependente de coluna de sílica gel. Dessa forma, buscaram-se metodologias de baixo custo, economia atômica e atendo orientações da química verde. Neste sentido metodologias que usam catalisadores metálicos na formação de moléculas 1,2-substituídas foram escolhidas, mais precisamente, as que fazem uso de catalisador contendo NP's de Pd(0).

Assim, para o preparo dos suportes catalíticos (resíduos agroindustriais carbonizados) foi aplicado planejamento experimental para otimização das melhores condições de queima dos resíduos e para a síntese dos dióis a análise retrossintética.

### 4.2 PREPARO DOS SUPORTES CATALÍTICOS

O planejamento experimental escolhido para otimização da queima dos resíduos foi o fatorial completo  $2^3$  com três variáveis quantitativas (temperatura, tempo e massa) e dois níveis (-1,1). A matriz do planejamento para o carvão **C1** de casca de banana, tomado como exemplo, gerou oito experimentos, conforme Tabela 4.1.



Tabela 4.1: Matriz do planejamento experimental fatorial completo  $2^3$  – casca de banana (C1)

| Ensaio | Variável Codificada |           |             | Variável Correspondente |           |             | Resposta |
|--------|---------------------|-----------|-------------|-------------------------|-----------|-------------|----------|
|        | Temperatura (°C)    | Massa (g) | Tempo (min) | Temperatura (°C)        | Massa (g) | Tempo (min) |          |
| 1      | -1                  | -1        | -1          | 200                     | 5         | 20          | 4,04     |
| 2      | 1                   | -1        | -1          | 400                     | 5         | 20          | 1,40     |
| 3      | -1                  | 1         | -1          | 200                     | 10        | 20          | 8,98     |
| 4      | 1                   | 1         | -1          | 400                     | 10        | 20          | 3,42     |
| 5      | -1                  | -1        | 1           | 200                     | 5         | 60          | 3,79     |
| 6      | 1                   | -1        | 1           | 400                     | 5         | 60          | 1,44     |
| 7      | -1                  | 1         | 1           | 200                     | 10        | 60          | 8,18     |
| 8      | 1                   | 1         | 1           | 400                     | 10        | 60          | 2,87     |

Analisando a Tabela 4.1, através do software *Statistica 10*, com intervalo de confiança de 95% e nível de significância de 5% os efeitos de cada variável e suas interações foram avaliados, conforme Tabela 4.2 e Gráfico 4.1.

Tabela 4.2: Estimativa dos efeitos na produção do carvão C1 – casca de banana

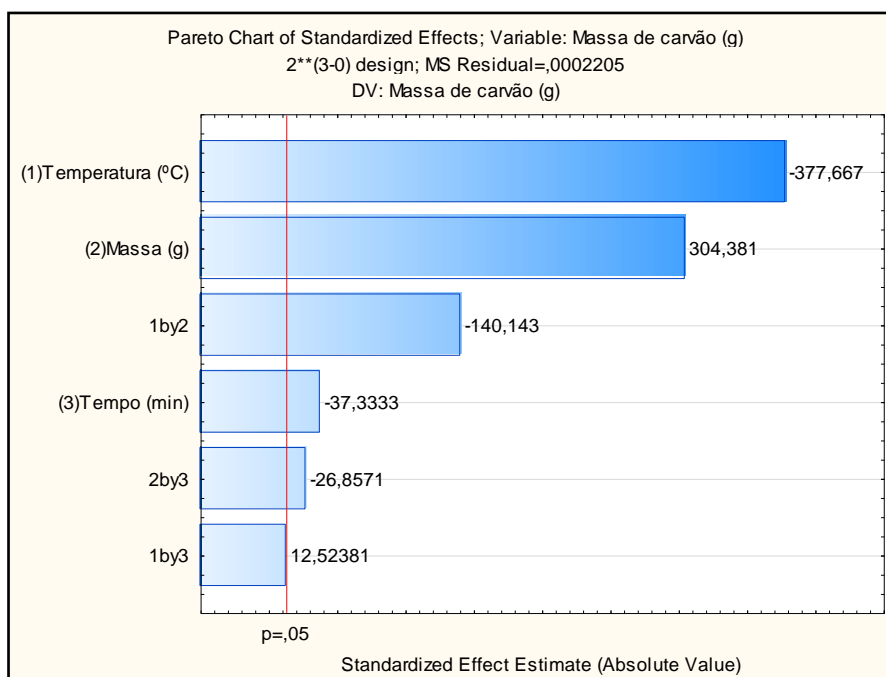
| Variável             | Efeito | Coefficiente | p     |
|----------------------|--------|--------------|-------|
| Intercepto           | 4,264  | 4,264        | 0,001 |
| Temperatura( $X_1$ ) | -3,965 | -1,983       | 0,002 |
| Massa ( $X_2$ )      | 3,196  | 1,598        | 0,002 |
| Tempo ( $X_3$ )      | -0,392 | -0,196       | 0,017 |
| $X_1$ e $X_2$        | -1,471 | -0,736       | 0,004 |
| $X_1$ e $X_3$        | 0,131  | 0,066        | 0,050 |
| $X_2$ e $X_3$        | -0,282 | -0,141       | 0,024 |

Na Tabela 4.2, conclui-se que as variáveis são significativas bem como suas interações ( $p < 0,05$ ), apesar da interação 1 com 3 apresentar valor  $p = 0,05$  decidiu-se considerá-la. Além disso, o coeficiente de determinação  $r^2 = 1$  demonstra que 100% das variações da resposta são explicados pelas variações das variáveis.

O gráfico de Pareto (Gráfico 4.1) também possibilita identificar quais variáveis são significativas, contudo a leitura do gráfico faz-se com o avanço da linha limite ( $p = 0,05$ ) das variáveis em questão. Também se pode avaliar os efeitos positivos ou negativos das variáveis, por exemplo, a massa utilizada de resíduo agrícola influencia na massa

de carvão obtida (resposta) quando há aumento de 5 para 10 gramas, ou seja, um efeito positivo. Já temperatura e tempo apresentam um efeito negativo ao rendimento, à proporção que a temperatura eleva-se de 200 °C para 400 °C, e o tempo de 20 para 60 minutos.

Gráfico 4.1: Gráfico de Pareto para o **C1** – casca de banana



Calculando ANOVA, a partir da matriz do planejamento fatorial completo  $2^3$  (Tabela 4.1) é possível constatar o ajuste ao modelo de regressão linear estatisticamente significativo, através da análise do valor de F (Tabela 4.3).

Tabela 4.3: Teste ANOVA - Planejamento experimental fatorial completo  $2^3$  – casca de banana (**C1**)

| Variável             | SQ       | GL | MQ      | F        | p     |
|----------------------|----------|----|---------|----------|-------|
| Temperatura( $X_1$ ) | 31,45    | 1  | 31,45   | 142632,1 | 0,002 |
| Massa ( $X_2$ )      | 20,429   | 1  | 20,429  | 92647,8  | 0,002 |
| Tempo ( $X_3$ )      | 0,307    | 1  | 0,307   | 1393,8   | 0,017 |
| $X_1$ e $X_2$        | 4,331    | 1  | 4,331   | 19640    | 0,004 |
| $X_1$ e $X_3$        | 0,034    | 1  | 0,034   | 156,8    | 0,050 |
| $X_2$ e $X_3$        | 0,159    | 1  | 0,159   | 721,3    | 0,024 |
| Error                | 0,00022  | 1  | 0,00022 |          |       |
| Total SS             | 56,71102 | 7  |         |          |       |
| $F_{\text{calc}}$    | 42962    |    |         |          |       |

SQ= Soma Quadrática; GL= Graus de Liberdade; MQ= Média Quadrática

Analisando-se a Tabela 4.3, percebe-se que o valor  $F_{\text{calculado}}$  (42962) é maior que  $F_{\text{tabelado}}$  (3,87), em todos os casos, confirmando a significância ao modelo de regressão linear,  $Y = 4,264 - 3,965 X_1 + 3,196 X_2 - 0,392 X_3 - 1,471 X_1 X_2 - 0,282 X_2 X_3 + 0,131 X_1 X_3$ . Assim, foi possível determinar a condição de queima: 200 °C, 20 minutos, 10 gramas obtendo rendimento de 90% de carvão proveniente do resíduo de casca de banana.

Para os demais resíduos o planejamento fatorial completo  $2^3$  difere nos valores dos níveis de massa (3 g/7 g) e temperatura (300 °C/500 °C). Na tabela 4.4 são apresentados os valores dos coeficientes de determinação ( $r^2$ ),  $F_{\text{calculado}}$  e os efeitos e interações (valor p), proveniente da análise da matriz dos resíduos agroindustriais como ferramenta de avaliação de ajuste ao modelo de regressão linear estatisticamente significativo.

Tabela 4.4: Análise do planejamento experimental para tratamento dos resíduos agroindustriais

|                | <b>C2</b>                    |         | <b>C3</b> |         | <b>C4</b>                    |        | <b>C5</b> |           | <b>C6</b>                    |         |
|----------------|------------------------------|---------|-----------|---------|------------------------------|--------|-----------|-----------|------------------------------|---------|
| $r^2$          | 1,000                        |         | 0,999     |         | 0,999                        |        | 0,995     |           | 0,990                        |         |
| rendimento (%) | 44                           |         | 25        |         | 29                           |        | 35        |           | 37                           |         |
| Variável       | p                            | F       | p         | F       | p                            | F      | p         | F         | p                            | F       |
| Temperatura(1) | 0,086                        | 54,523  | 0,056     | 126,497 | 0,110                        | 33,025 | 0,010     | 4167,420  | 0,034                        | 343,533 |
| Massa (2)      | 0,031                        | 414,530 | 0,213     | 8,261   | 0,140                        | 20,161 | 0,016     | 1531,418  | 0,044                        | 212,409 |
| Tempo (3)      | 0,026                        | 577,153 | 0,088     | 51,445  | 0,119                        | 28,188 | 0,005     | 14716,386 | 0,177                        | 12,215  |
| 1 e 2          | 0,320                        | 3,298   | 0,517     | 0,900   | 0,409                        | 1,784  | 0,677     | 0,309     | 0,075                        | 71,662  |
| 1 e 3          | 0,555                        | 0,706   | 0,202     | 9,254   | 0,185                        | 11,236 | 0,024     | 702,839   | 0,650                        | 0,377   |
| 2 e 3          | 0,049                        | 169,416 | 0,150     | 17,468  | 0,228                        | 7,117  | 0,022     | 872,218   | 0,127                        | 24,312  |
|                | $F_{\text{calc}} : 387,0575$ |         |           |         | $F_{\text{calc}} : 4400$     |        |           |           | $F_{\text{calc}} : 277,9439$ |         |
|                | $F_{\text{tabelado}} : 6,59$ |         |           |         | $F_{\text{tabelado}} : 4,39$ |        |           |           | $F_{\text{tabelado}} : 9,55$ |         |

Na Tabela 4.4 pode-se verificar que os coeficientes de determinação estão adequados, valores de  $F_{\text{calculado}}$  maiores que  $F_{\text{tabelado}}$ , concluindo-se que todos os efeitos são estatisticamente significativos, possibilitando a determinação da melhor condição a ser utilizada na etapa de carbonização, ou seja, temperatura (300 °C), tempo (20 minutos) e massa (7 gramas)

A análise dos valores de “p”, menor valor de alfa em que os dados são significantes, dos carvões de caule de milho (**C4**) e casca de cana-de-açúcar (**C3**) revelam que as variáveis não são significativas, e por isso foram aplicadas as mesmas condições de queima determinadas aos demais carvões (**C2**, **C5**, **C6**).

Após, obtenção dos carvões com o método otimizado, procedeu-se o suporte das NPs de Pd(0) conforme técnica previamente descrita no item 3.3.2. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a análise elementar por EDS trazem uma ideia da superfície do sólido resultante, bem como, da eficiência do suporte das NPs de Pd(0).

Figura 4.1 – MEV C1- casca de banana

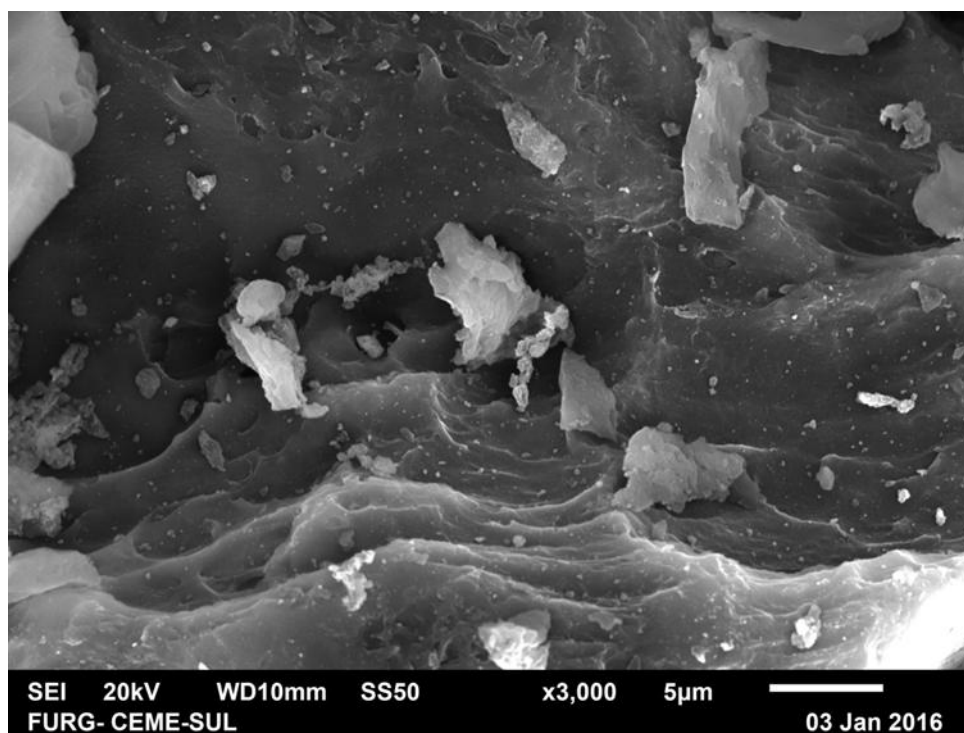


Figura 4.2 – EDS C1 - casca de banana

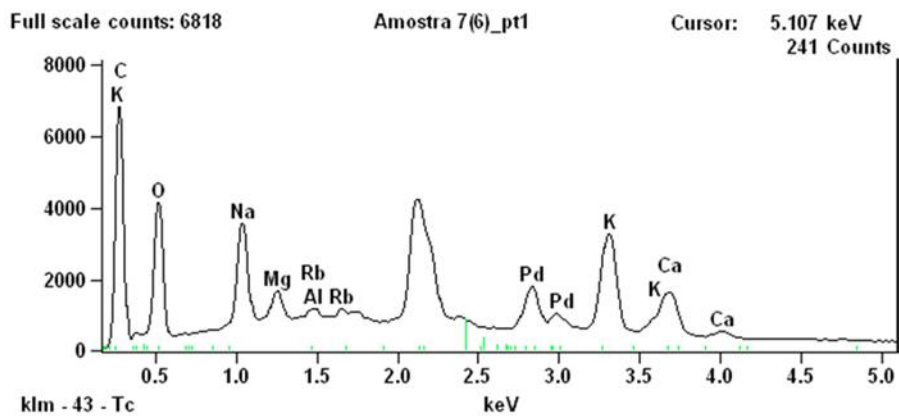


Figura 4.3 – MEV C2 – fibra de coco

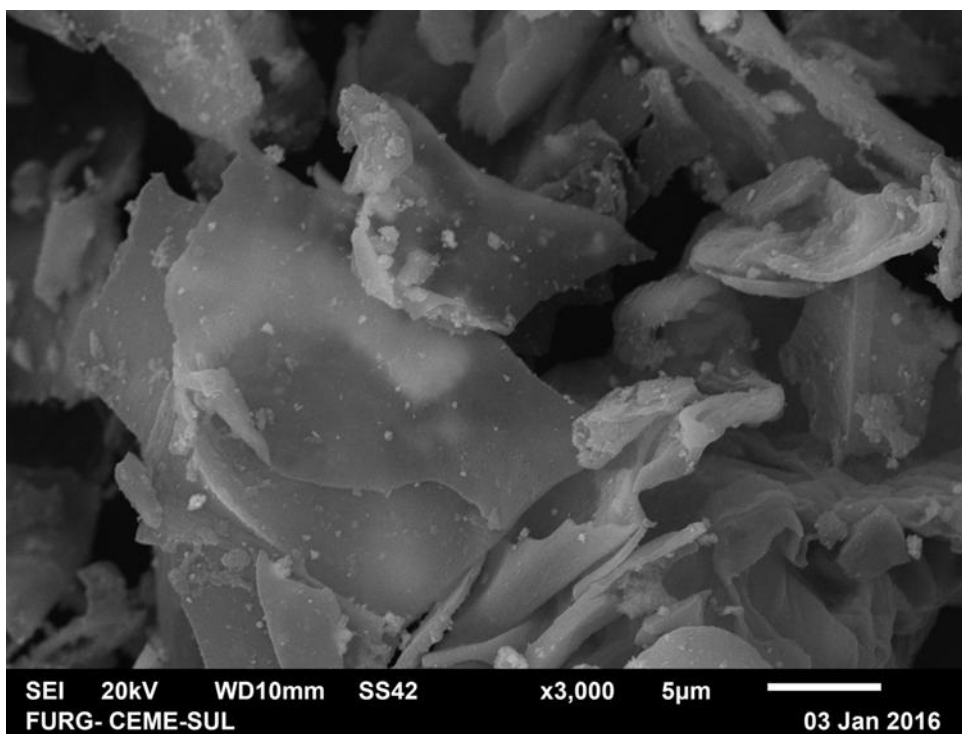


Figura 4.4 – EDS C2 – fibra de coco

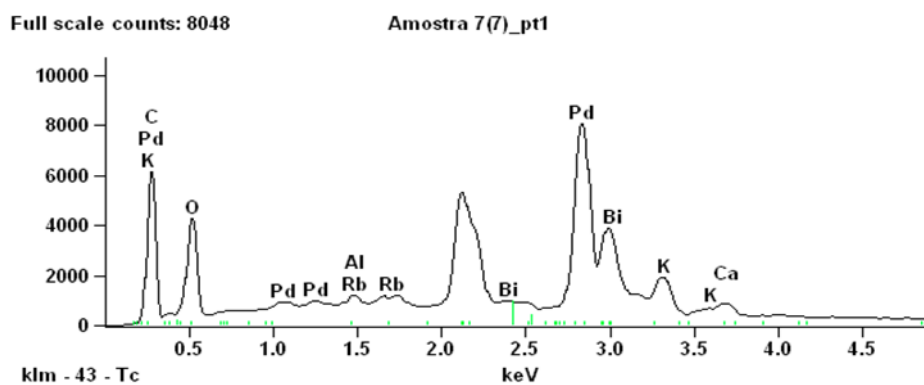


Figura 4.5 – MEV C3 – casca de cana-de-açúcar

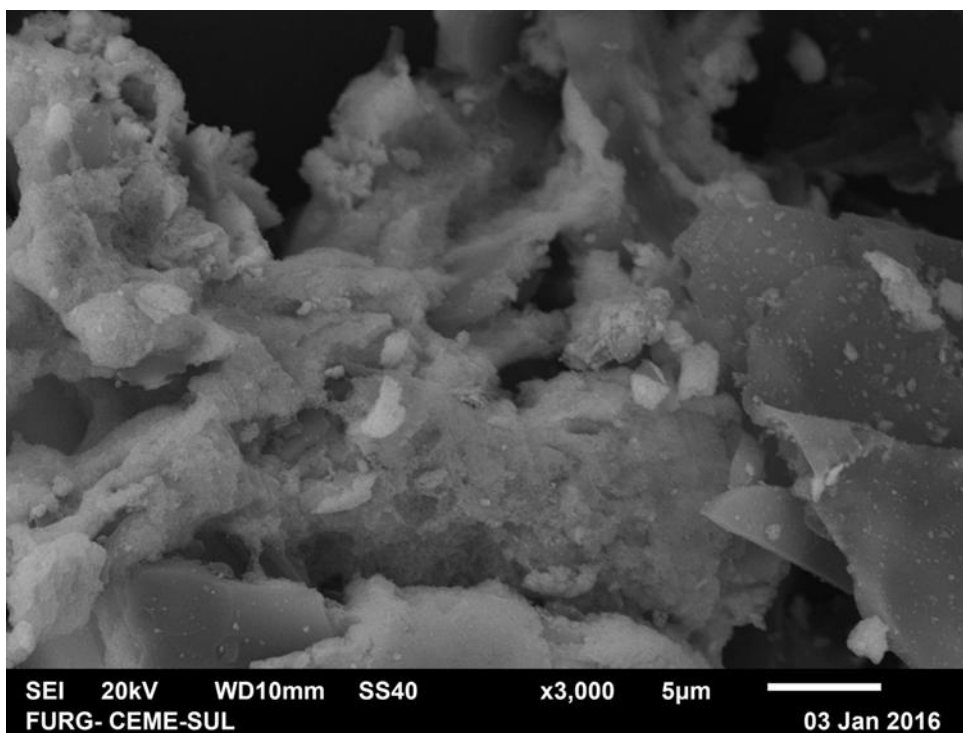


Figura 4.6 – EDS C3 – casca de cana-de-açúcar

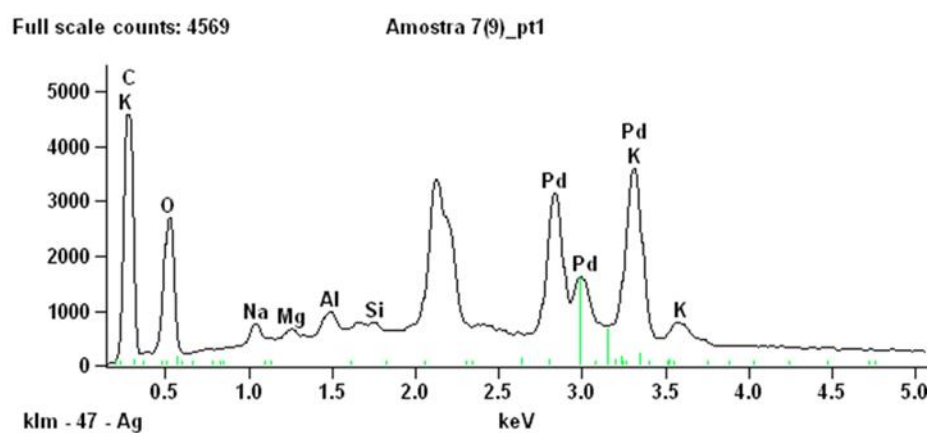


Figura 4.7 – MEV C4 – caule de milho

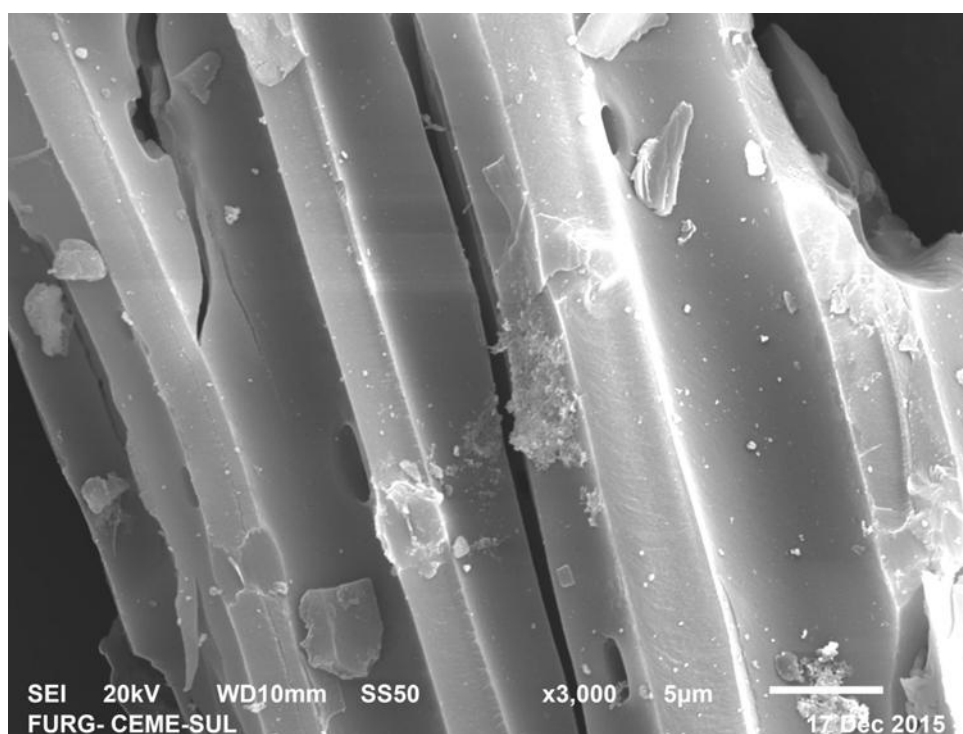


Figura 4.8 – EDS C4 – caule de milho

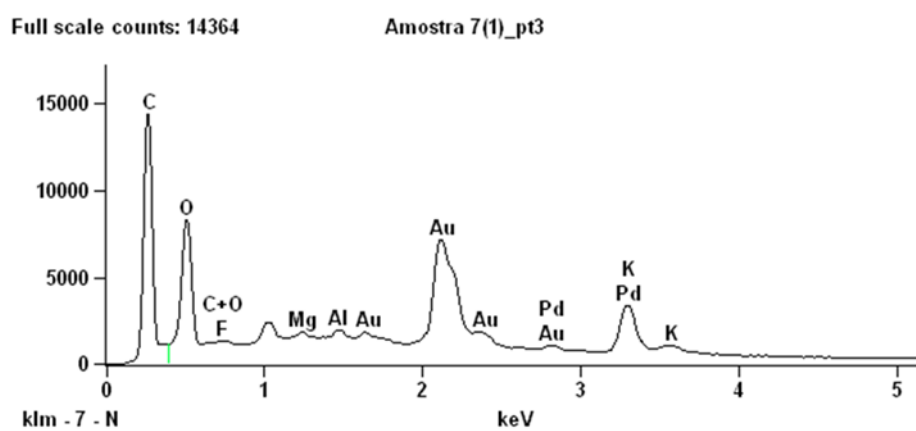


Figura 4.9 – MEV C5 – casca de arroz

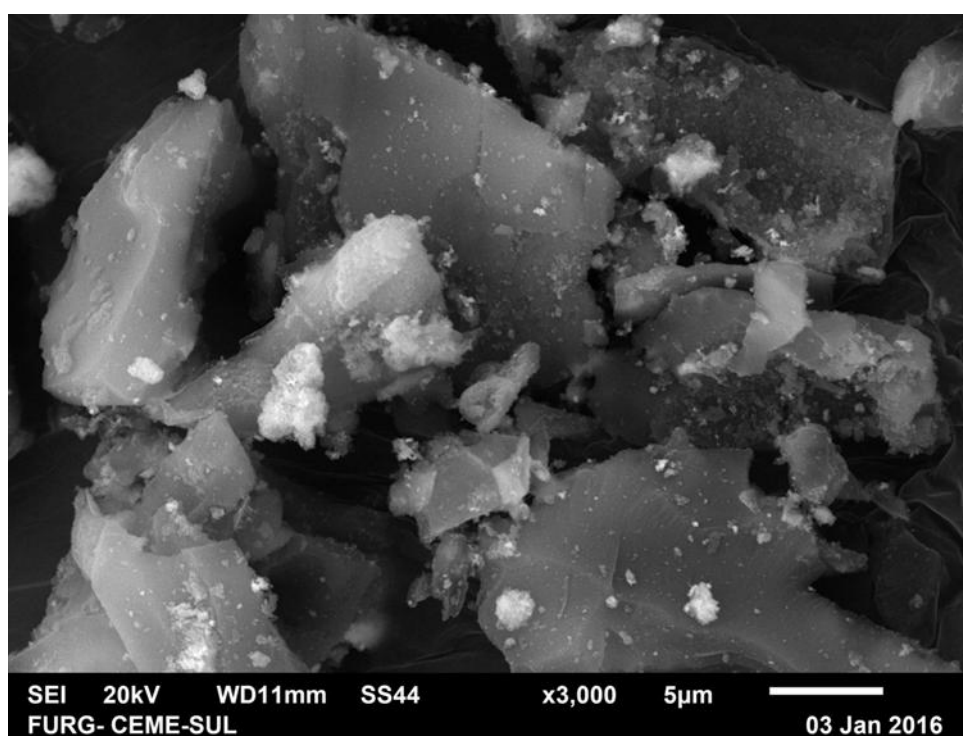




Figura 4.10 – EDS C5 – casca de arroz

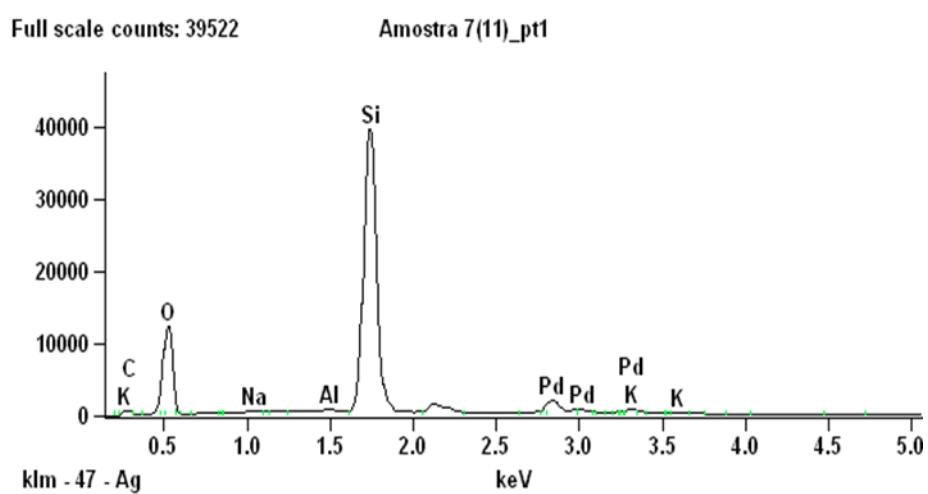


Figura 4.11 – MEV C6 – bagaço de cana-de-açúcar

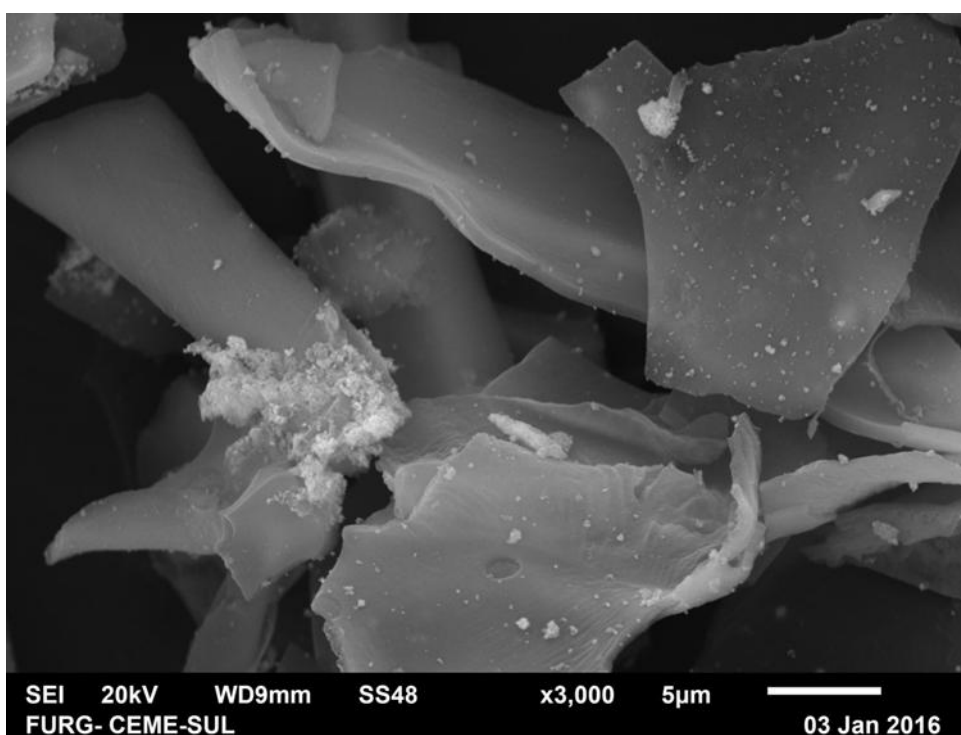
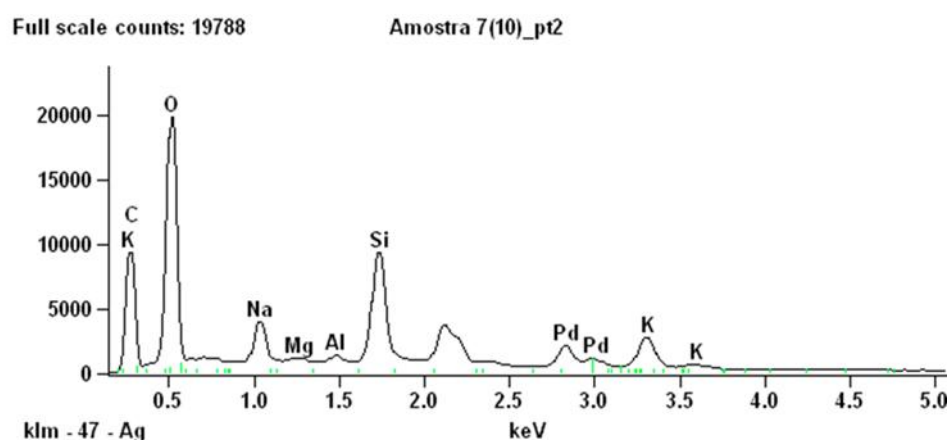


Figura 4.12 – EDS C6 – bagaço de cana-de-açúcar



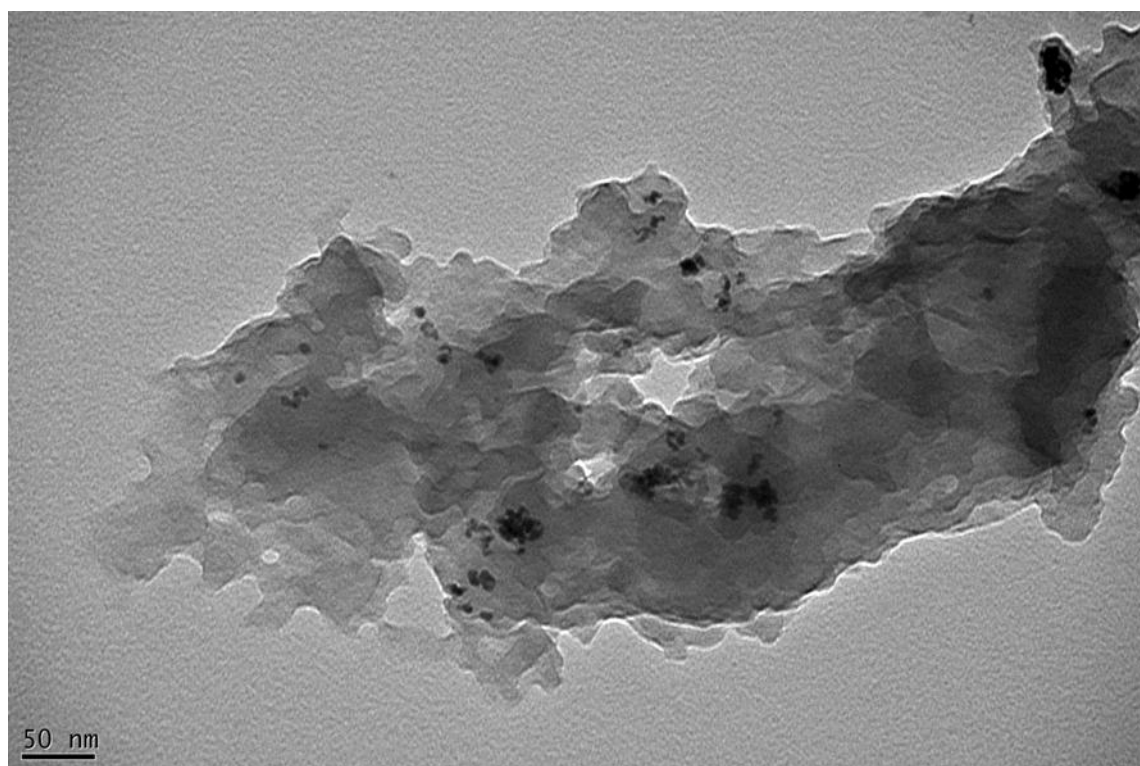
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) revela que as estruturas são porosas e lamelares, sendo que algumas são lamelas maiores (C4) e menores (C3). Em todos os sólidos produzidos, a análise qualitativa de Pd por EDS foi positiva. Já o teor de Pd suportado nos carvões foi determinado por ICP-MS, conforme Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Quantificação de paládio nos catalisadores

| Catalisador | Pd (g/Kg) <sup>a</sup> |
|-------------|------------------------|
| C1          | 26,26                  |
| C2          | 107,32                 |
| C3          | 38,14                  |
| C4          | 106,48                 |
| C5          | 64,73                  |
| C6          | 98,58                  |

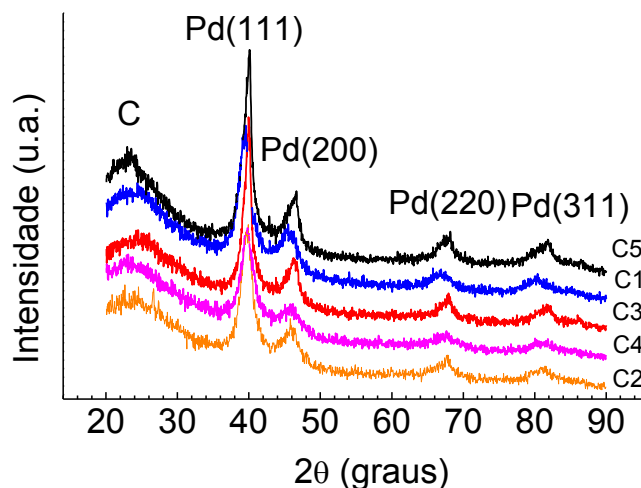
<sup>a</sup> Gramas de paládio por quilograma de catalisador.

A estrutura nanoparticulada do Pd(0) foi comprovada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) como mostra o ensaio realizado no carvão **C4** (Figura 4.13).

Figura 4.13 – MET **C4** – caule de milho

De acordo com a Figura 4.13, as NP's de Pd(0) apresentam diâmetro inferior à 10 nm e não estão dispersas no suporte. No intuito de precisar o tamanho das NPs produzidas, os diferentes carvões foram submetidos ao ensaio de difração de raios-X (DRX). A Figura 4.14 mostra uma comparação dos difratogramas dos carvões **C1-C5**.

Figura 4.14 – Comparação entre os difratogramas dos carvões **C1-C5**



Segundo a Figura 4.14, verifica-se a formação do halo em  $2\theta=25^\circ$  que representa o carbono e evidencia a formação de materiais policristalinos. Os picos em  $2\theta = 39,9^\circ$ ,  $46,6^\circ$ ,  $67,9^\circ$ ,  $81,8^\circ$ ,  $86,1^\circ$  representam os índices de Muller, respectivamente Pd (111), (200), (220), (311), (222), sendo estes representantes da estrutura cúbica de face centrada. Nenhum pico característico de paládio metálico foi encontrado.

Tabela 4.6. Tamanho dos cristalititos

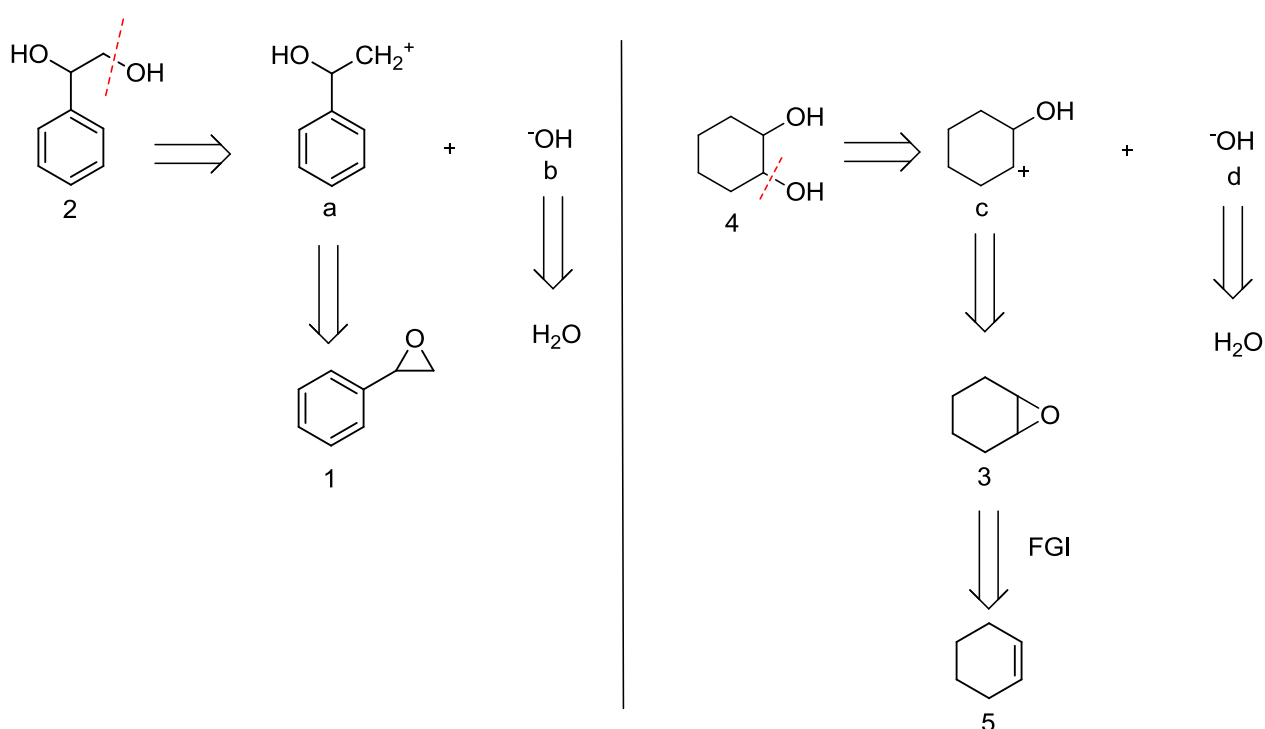
| Carvão | $\varnothing$ das NP's (nm) |
|--------|-----------------------------|
| C1     | 2,8                         |
| C2     | 2,8                         |
| C3     | 2,8                         |
| C4     | 2,4                         |
| C5     | 3,8                         |
| C6     | 4,6                         |

Como visto, o diâmetro fica abaixo de 10 nm, ou seja, NP's Pd(0) e isso pode indicar uma boa atividade catalítica. Dessa forma, escolheu-se a reação sonda de abertura do epóxido 2-feniloxirano para os primeiros ensaios.

### 4.3 ANÁLISE RETROSSINTÉTICA

Através da análise retrossintética da molécula alvo (**2**), percebeu-se que a clivagem da ligação C-OH forneceria os synthons (a) e (b), ou seja, fragmentos idealizados do intermediário da reação que pode fornecer um equivalente sintético comercial. Neste caso, o equivalente sintético do “synthon a” pode ser um epóxido, 2-feniloxirano (**1**) e do “synthon b” água. Ambos os equivalentes sintéticos estão disponíveis em nossos laboratórios e o mesmo raciocínio é válido para a molécula alvo (**4**), onde o “synthon c” pode ser atribuído ao 1,2-Epoxiciclohexano (**3**) que por Interconversão de Grupo Funcional (FGI) leva ao ciclohexeno (**5**). Já o “synthon d” água. (Figura 4.15).

Figura 4.15: Análise retrossintética 1-feniletano-1,2-diol e ciclohexano-1,2-diol



Ressalta-se que outros equivalentes sintéticos poderiam ser utilizados na síntese 1,2-diol, mas em função do custo, tempo e disponibilidade, optou-se pela síntese do

intermediário (3) e o uso do 2-feniloxirano como materiais de partida para reação de abertura do epóxido.

#### 4.4 SÍNTESE DO 1-FENILETANO-1,2-DIOL

Baseando-se no trabalho de Thiery e colaboradores, descrito no item 2.2, traçou-se duas rotas de investigação para abertura de epóxido com água, ou seja, hidratação de epóxido utilizando os catalisadores apresentados no item 3.3.1.

Primeiramente, procedeu-se à abertura do 2-feniloxirano, conforme descrito no item 3.6 (**procedimento 1**), onde a água atua como solvente da reação. Surpreendentemente, os resultados mostraram que os catalisadores empregados diminuíram o rendimento da reação (**entrada 1- 6**) comparado à reação sem catalisador (**entrada 7**), conforme Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Hidratação do 2-feniloxirano com aquecimento

c1ccc(cc1)C2OC2  $\xrightarrow[\text{agitação, 55 °C, 24 h}]{\text{1 mol\% cat, 2 mL H}_2\text{O}}$  OCC(O)c1ccc(cc1)

**1** **2**  
 0,25 mmol

| Entrada | Catalisador | Rendimento (%) |
|---------|-------------|----------------|
| 1       | <b>C1</b>   | 27             |
| 2       | <b>C2</b>   | 21             |
| 3       | <b>C3</b>   | 55             |
| 4       | <b>C4</b>   | 34             |
| 5       | <b>C5</b>   | 28             |
| 6       | <b>C6</b>   | 24             |
| 7       | -           | 68             |

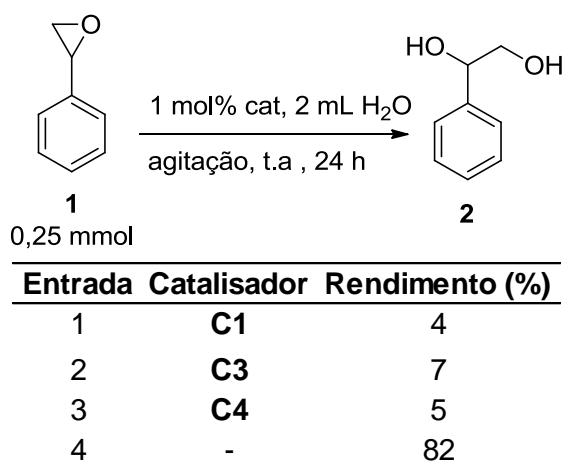
A diminuição do rendimento da reação pode estar associada à lixiviação do metal, sob aquecimento, apesar de visualmente não ser possível detectar a coloração amarela, característica de paládio presente em solução. Com a lixiviação do metal, a

espécie ativa de Pd(0) não estaria disponível para catalisar a reação de abertura de epóxido. Outra possibilidade baseia-se na solvatação dos carvões, devido a grande quantidade de moléculas de água no meio reacional e suas interações com os grupos polares presentes na estrutura do material carbonizado, indisponibilizando o metal para abertura do epóxido.

Dentre os catalisadores, o C1 e C3 apresentam as menores concentrações de páladio suportado em carvão por quilograma de catalisador (Tabela 4.5) acarretando grande quantidade de material particulado em suspensão. Esse fato poderia indicar o favorecimento da reação devido maior área superficial do catalisador disponível para reação. Contudo, o rendimento de 27% (**entrada 1- C1**) e 55% (**entrada 3- C3**) são similares aos catalisadores com menor área superficial (entrada 4 e 5).

Esperar-se-ia similaridade no rendimento (**entrada 1 e 3**), devido a pequena diferença na concentração de paládio dos catalisadores **C1** e **C3**, contudo a diferença na formação do produto aproxima-se dos 50%. Repetiu-se o teste, sem aquecimento, com os dois catalisadores que apresentaram maior rendimento (**C3** e **C4**) e um catalisador de baixa eficiência para esta reação (**C1**), conforme Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Hidratação do 2-feniloxirano – sem aquecimento

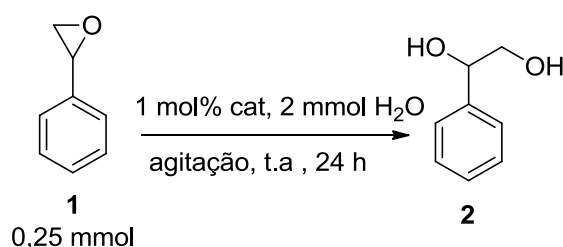


Novamente, os catalisadores (Tabela 4.8) não foram eficientes na reação de abertura de epóxido, diminuindo drasticamente o rendimento da reação (**entrada 1 a 3**), já a reação conduzida na ausência de catalisador (**entrada 4**) manteve alto

rendimento. A hipótese de lixiviação do metal quando conduzida na presença de aquecimento foi descartada, pois os rendimentos das reações catalisadas mantiveram-se baixos com sistema a temperatura ambiente. Cabe salientar que até o presente momento não encontramos uma explicação plausível para esse fenômeno. Com base nesses dados optou-se por investigar o desempenho dos catalisadores quando a água atua como reagente, ou seja, uma reação sem solvente.

Testes iniciais foram realizados com os catalisadores (**C1** e **C3**) e conforme Tabela 4.9, a reação catalisada apresentou rendimento significativo. .

Tabela 4.9 – Hidratação do 2-feniloxirano – sem solvente



| Entrada | Catalisador           | Rendimento (%) |
|---------|-----------------------|----------------|
| 1       | <b>C1</b>             | 58             |
| 2       | <b>C1<sup>a</sup></b> | 62             |
| 3       | <b>C1<sup>b</sup></b> | 60             |
| 4       | <b>C3</b>             | 23             |
| 5       | -                     | 2              |

<sup>a</sup>96 horas de reação. <sup>b</sup>12 horas de reação.

Analisando a Tabela 4.9, percebe-se que o aumento (**entrada 2**) ou diminuição (**entrada 3**) no tempo reacional não altera significativamente o rendimento da reação submetida a 24 horas de agitação (**entrada 1**). Já o uso do **C1** ao invés do **C3** (**entrada 1 e 4**) gera um aumento considerável ao rendimento e justifica o uso do catalisador na reação de abertura de epóxido ao comparar-se com a reação não catalisada (**entrada 5**).

Na composição química do catalisador **C1**, nota-se a presença de metais como cálcio, potássio, rubídio, magnésio (Figura 4.2) que podem conferir basicidade ao meio acarretando abertura básica do epóxido. Já a presença do paládio (ácido de lewis)



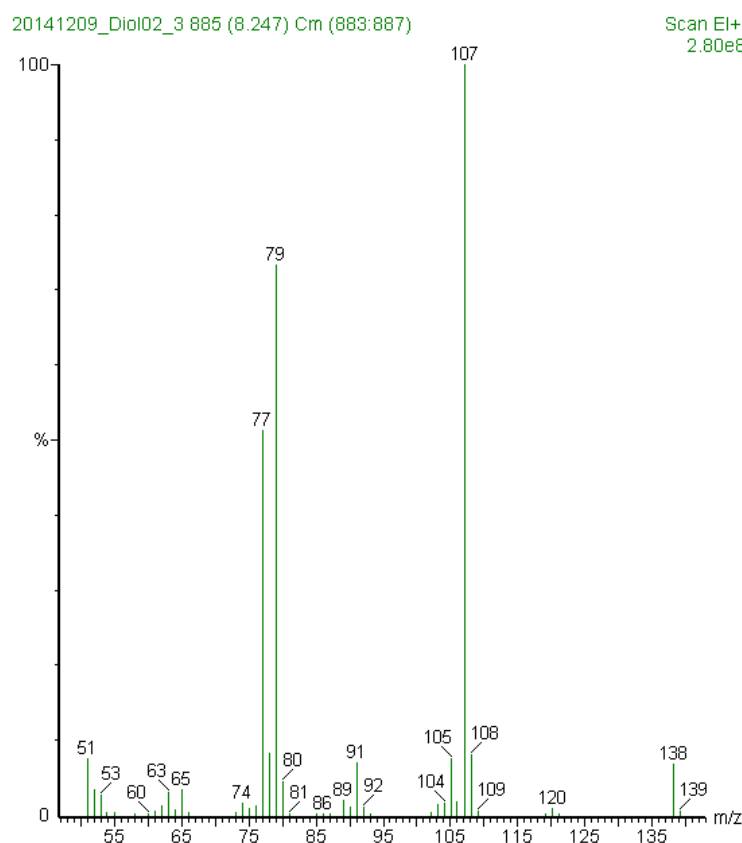
levaria a abertura ácida, ou seja, há uma competição no meio reacional e por isso o rendimento elevado. A composição do catalisador **C3** difere pelas baixas concentrações ou ausência dos metais citados possibilitando justificar o baixo rendimento (**entrada 4**).

Portanto, aplicou-se as mesmas condições reacionais na abertura do 1,2-epoxiciclohexano (**3**) e otimizou-se o tempo reacional.

#### 4.4.1 Caracterização 1-feniletano-1,2-diol

A caracterização do 1-feniletano-1,2-diol foi realizada através das técnicas de CG/EM (Figura 4.16), RMN  $^1\text{H}$  (Figura 4.17) e RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 4.18).

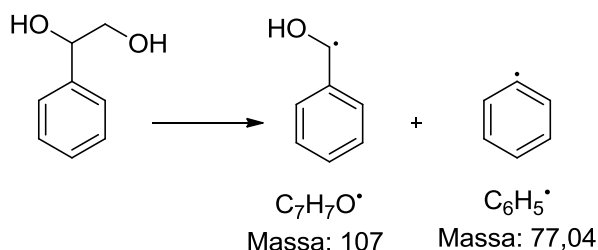
Figura 4.16: Espectro de Massa do 1-feniletano-1,2-diol



Na fragmentação do 2-feniletano-1,2-diol foi observado o pico do íon molecular  $m/z$  138. O pico base  $m/z$  107 corresponde à perda do fragmento  $[\text{CH}_2\text{OH}]$ ;  $m/z$  31. Já o

fragmento  $m/z$  77 refere-se à nova perda do fragmento  $m/z$  31, agora, proveniente do fragmento  $m/z$  107. Percebe-se a consonância entre a fragmentação descrita na literatura<sup>41</sup> e os dados gerados acima (Esquema 4.1).

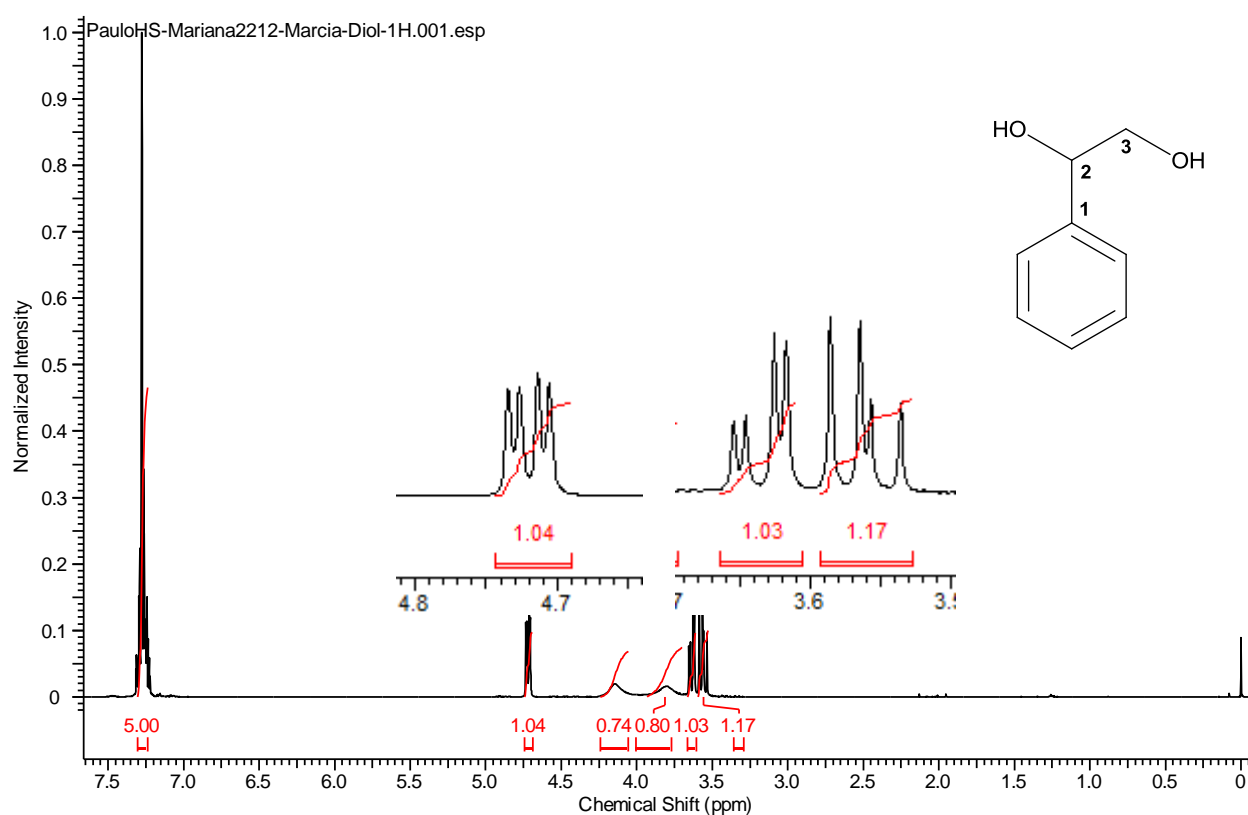
Esquema 4.1: Possível fragmentação do 1-feniletano-1,2-diol



No espectro RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) foram visualizados todos os hidrogênios do 1-feniletano-1,2-diol. Observou-se na região de 7,27 a 7,36 ppm, um sinal na forma de multiplete, referente aos hidrogênios aromáticos. Em 4,72 ppm encontra-se um sinal desdobrado em duplo duplete, com integral relativa ao hidrogênio ligado ao carbono quiral C-2 ( $J^1 = 3,27$  Hz;  $J^2 = 8,31$  Hz). Em 4,13 e 3,81 ppm visualiza-se dois singletos largos, com integral relativa para cada um dos hidrogênios do OH ligado aos carbonos C-2 e C-3. O sinal na região de 3,50 a 3,70 ppm refere-se ao desdobramento de dois duplo dupletos atribuídos a cada um dos hidrogênios ligados ao C-3 com constantes de acoplamento ( $J^1 = 3,27$  Hz;  $J^2 = 8,31$  Hz (Figura 4.17). A análise do espectro de RMN  $^1\text{H}$  está em consonância com o descrito na literatura por e Chung *et al*<sup>31</sup>.

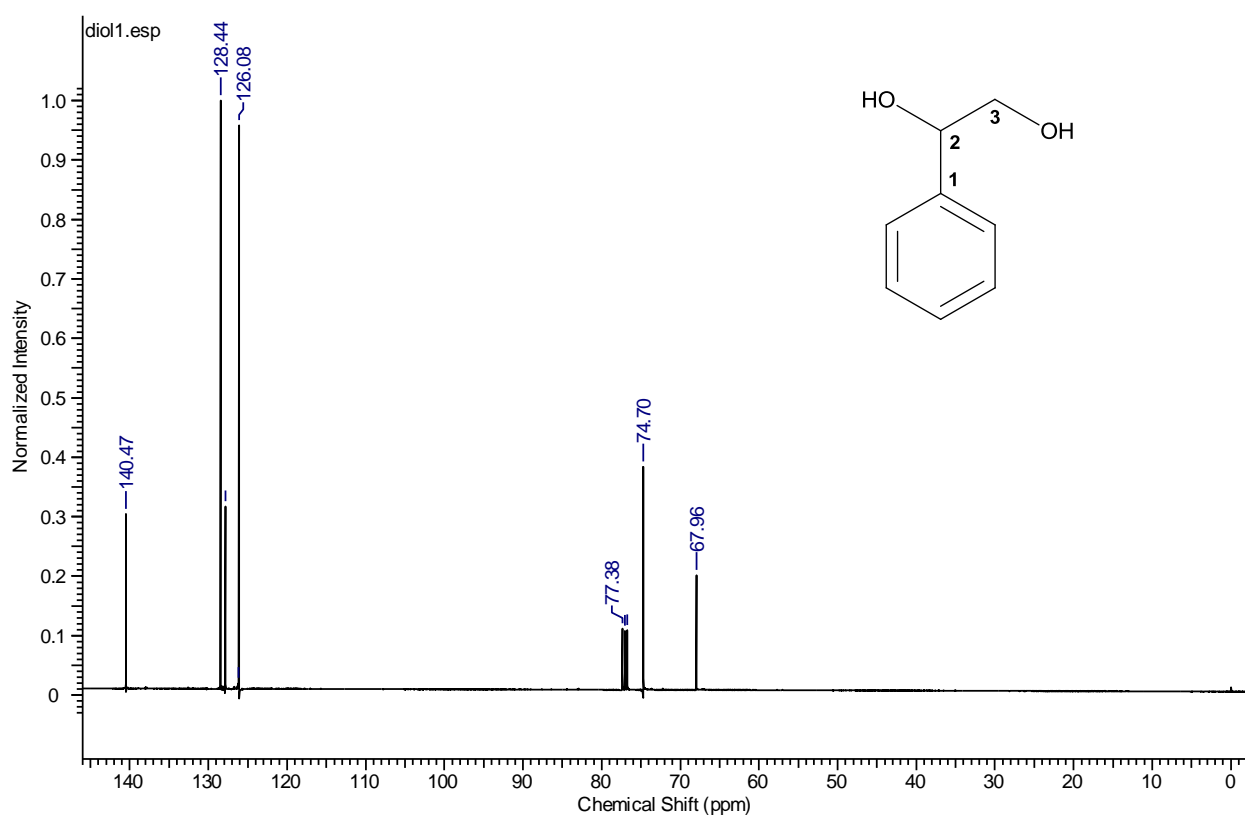
<sup>41</sup> SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL. 1994.

Figura 4.17: Espectro RMN  $^1\text{H}$  1-feniletano-1,2-diol - (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



No espectro RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) foram visualizados todos os carbonos do 1-feniletano-1,2-diol. Em 140,5 ppm visualiza-se um sinal referente ao carbono quaternário. Na região de 126,1 a 128,4 ppm encontram-se os demais sinais referentes aos carbonos aromáticos. O sinal referente ao C-2 aparece em 74,7 ppm e o carbono C-3 em 67,9 ppm (Figura 4.18).

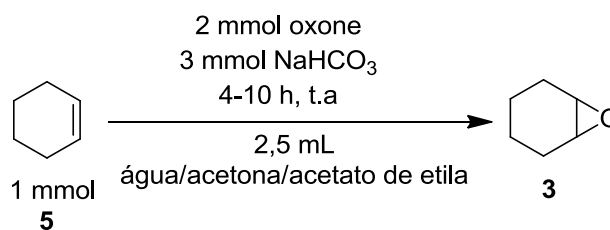
Figura 4.18: Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  1-feniletano-1,2-diol - (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



#### 4.5 SÍNTESE DO CICLOHEXANO-1,2-DIOL

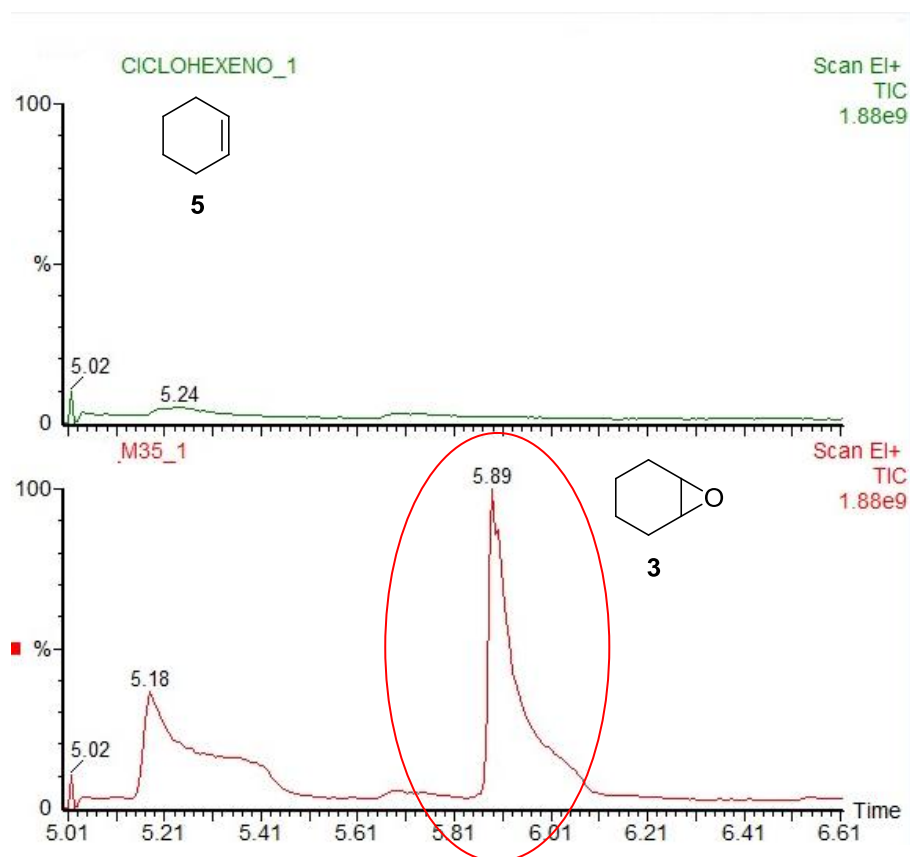
Com intuito do aumento de substratos para posterior hidratação, fez-se necessário a síntese do 1,2-epoxiciclohexano (**3**), conforme justificado no item 3.2 utilizando o procedimento descrito no item 3.2.3. A conversão total do ciclohexeno (**5**) e rendimento de 55% revela que a metodologia foi eficiente (Esquema 4.2).

#### Esquema 4.2 – Síntese do 1,2-Epoxiciclohexano



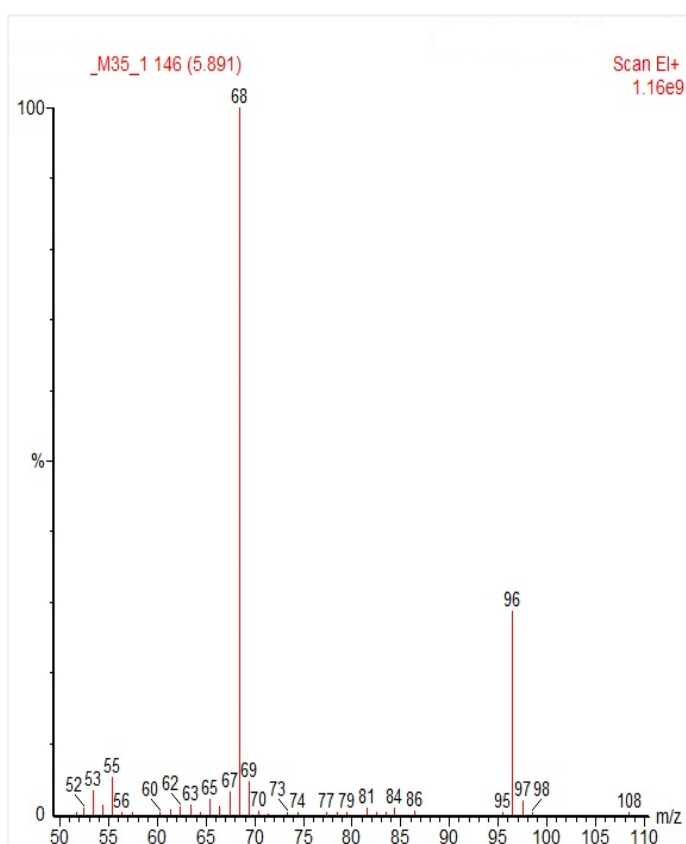
A caracterização do 1,2-epoxiciclohexano foi realizada através da técnica de CG/EM (Figura 4.19).

Figura 4.19: Comparação ciclohexeno *versus* 1,2-epoxiciclohexano



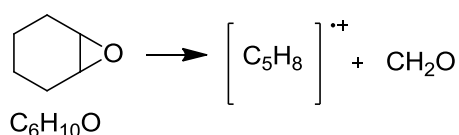
A comparação entre os cromatogramas do ciclohexeno (**5**) e 1,2-epoxiciclohexano (**3**) confirma a formação da espécie (**3**) com pico em 5,89 minutos. O espectro de massa é apresentado abaixo (Figura 4.20).

Figura 4.20: Espectro de massa do 1,2-epoxiciclohexano



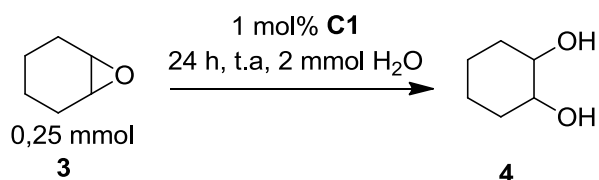
Na fragmentação do 1,2-epoxiciclohexano foi observado o pico do íon molecular  $m/z$  98 de baixa intensidade. O pico base  $m/z$  68 corresponde à perda do fragmento  $[\text{CH}_2\text{O}]$   $m/z$  30. Já o pico  $m/z$  96 é correspondente à perda de hidrogênios provenientes do fragmento  $m/z$  98. Percebe-se a consonância entre a fragmentação descrita na literatura<sup>40</sup> e os dados gerados acima (Esquema 4.3).

Esquema 4.3: Possível fragmentação do 1,2-epoxiciclohexano



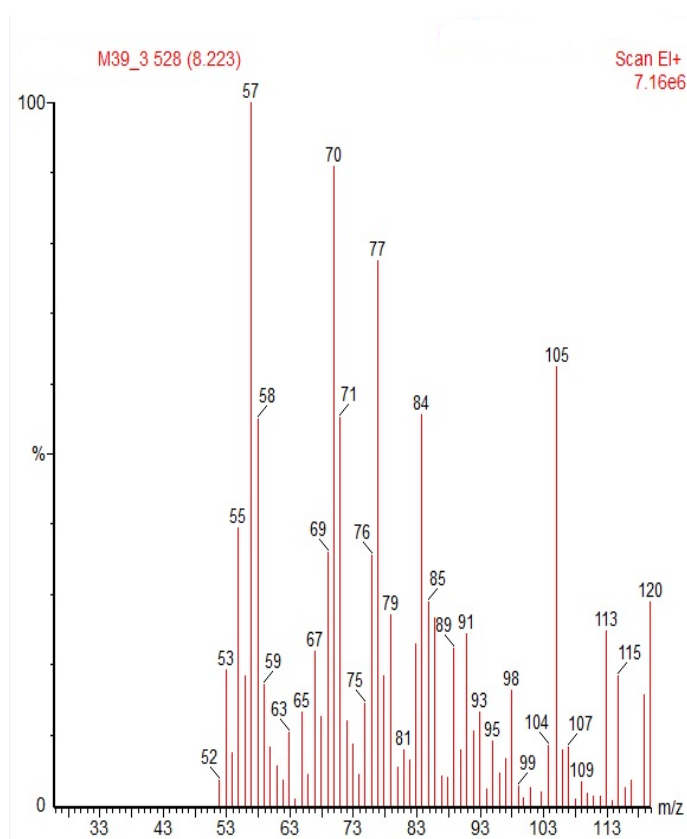
Com a confirmação da síntese do produto (**3**) iniciamos a reação de abertura do mesmo, sob as condições testadas anteriormente com o 2-feniloxirano (**1**) (Esquema 4.4).

Esquema 4.4: Síntese do ciclohexano-1,2-diol



Obteve-se rendimento de 35% na síntese da espécie (**4**) nas condições selecionadas para o experimento. O modesto rendimento pode estar associado a estrutura do epóxido, ou seja, a rigidez por ser tratar de um biciclo desfavorecendo o ataque do nucleófilo, diferentemente da estrutura do 1-feniletano-1,2-diol. Procedemos à caracterização do ciclohexano-1,2-diol, através da técnica de CG/EM (Figura 4.21).

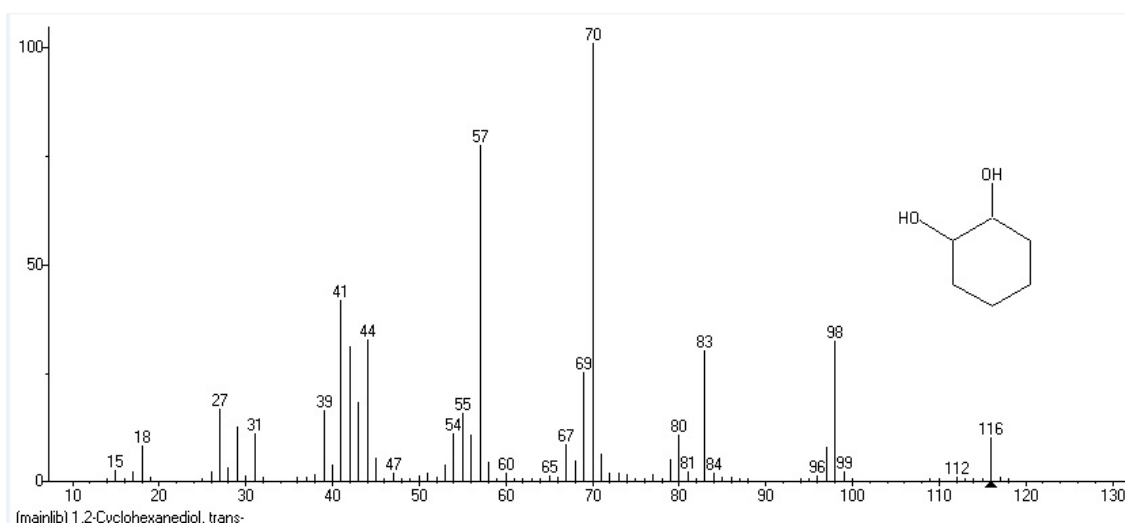
Figura 4.21: Espectro de Massa do ciclohexano-1,2-diol



Na fragmentação do ciclohexano-1,2-diol foi observado o pico do íon molecular  $m/z$  116 de baixa intensidade. A perda das hidroxilas leva a formação do fragmento  $m/z$  83. Já o pico base  $m/z$  57 é atribuído à quebra do anel com a perda de dois carbonos [ $C_2H_4^+$  ou  $C_2H_5^+$ ]. O fragmento  $m/z$  70 pode ser atribuído a perda de  $[CH_2]$  do íon  $m/z$  83, sendo que a sua presença foi determinante para a confirmação da molécula alvo.

Devido a baixa concentração da espécie **4** percebe-se a interferência do ruído ao espectro de massa (EM). Contudo, a comparação com (EM) sugerido pela biblioteca do CG-EM demonstra a consonância com fragmentação descrita acima, além da literatura<sup>32</sup> (Figura 4.22).

Figura 4.22: Espectro de Massa ciclohexano-1,2-diol - biblioteca CG-EM



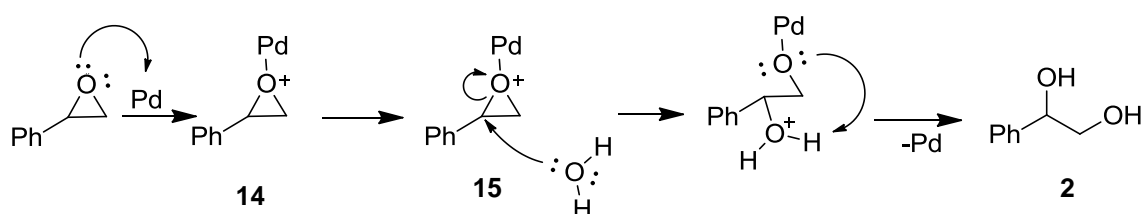
As nanopartículas de paládio suportadas em carvão de casca de banana (**C1**) mostraram-se eficientes na conversão do 2-feniloxirano e 1,2-epoxiciclohexano nos seus respectivos dióis, quando empregado água como reagente, ou seja, uma reação sem solvente.

As vantagens do desenvolvimento de reações sem solvente permeiam pela diminuição dos custos devido à simplificação do procedimento experimental, atitude ecologicamente correta, diminuição nos custos no tratamento de águas de síntese e por ser uma estratégia importante no campo da química verde.



Sugere-se uma proposta de mecanismo para abertura de epóxidos catalisada por carvões impregnados por nanopartículas de paládio, conforme Esquema 4.5.

Esquema 4.5: Proposta de mecanismo para abertura de epóxido



Acredita-se que, inicialmente, que a abertura do epóxido seja em meio ácido, pois o metal pode atuar com ácido de lewis e assim ocorra a complexação do catalisador metálico nanoparticulado com o par de elétrons não ligantes do epóxido, levando à formação da espécie (**14**). Esta, por sua vez, sofre um ataque nucleófilo de uma nova molécula de água resultando na espécie (**15**). Na sequência o produto da reação 1-feniletano-1,2-diol (**2**) é formado através de uma etapa de prototropismo, regenerando, assim, o catalisador da reação (Esquema 4.5). O mesmo mecanismo é válido para a molécula ciclohexano-1,2-diol (**4**).

## 5 CONCLUSÕES

---

---

Considerando-se os objetivos propostos para este trabalho e analisando os resultados, é possível concluir que um procedimento eficiente para abertura de epóxidos gerando moléculas 1,2-dióis foi desenvolvido.

Para tal, foram produzidos seis carvões oriundos de resíduos agroindustriais contendo NP's de Pd(0) suportadas para serem avaliados como catalisadores da reação de abertura do epóxido 2-feniloxirano. A produção dos carvões utilizou métodos estatísticos para planejamento experimental visando obter a temperatura ótima do processo de carbonização.

Os potenciais catalisadores (**C1**, **C2**, **C3**, **C4**, **C5** e **C6**) foram caracterizados nas devidas técnicas analíticas e apresentaram estrutura de sólidos policristalinos lamelares. As NP's de Pd(0) suportadas apresentaram tamanho médio inferior a 10 nm, indicador esse de potencial atividade catalítica pelo pequeno diâmetro obtido.

O catalisador que logrou êxito foi o que utilizou o resíduo agroindustrial casca de banana carbonizada como suporte das NP's de Pd(0) (**C1**) apresentando um rendimento superior ao método usual<sup>31,24</sup> de 50%, além da facilidade de purificação. O sistema catalítico desenvolvido mostrou seguir a tendência contemporânea da Química Verde. Além do reaproveitamento do resíduo agroindustrial, a reação sonda foi efetuada sem solvente e utilizando condições mais brandas que as reportadas na literatura. O produto de reação foi formado sem a evidência de subprodutos reacionais, sendo seu isolamento facilitado.

O escopo da utilização dos catalisadores produzidos foi aumentado e testes foram realizados na reação de formação do ciclohexano-1,2-diol, obtendo-se rendimento de 35%, porém ainda maior que a reação sem catalisador.

Como perspectivas futuras pode-se destacar o estudo do reciclo dos catalisadores desenvolvidos, bem como, a avaliação da lixiviação de Pd dos suportes durante a reação. Outra investigação em curso em nosso laboratório é a aplicação dos sólidos obtidos como catalisadores em reações de acoplamento cruzado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

---

1. BRAGA, Antônio L. *et al.* Catálise assimétrica no Brasil: desenvolvimento e potencialidades para o avanço da indústria química brasileira. **Química Nova**, [s.l.], v. 36, n.10, p.1591-1599, outubro 2013.
2. CORREIA, Carlos Roque D.; COSTA, Paulo R. R.; FERREIRA, Vitor F.. Vinte e cinco anos de reações, estratégias e metodologias em Química Orgânica. **Química Nova**, [s.l.], v. 25, p.74-81, maio 2002.
3. DUPONT, Jair. A catálise no Brasil nos últimos 25 anos: Uma história de sucesso. **Química Nova**, [s.l.], v. 25, Supl. 1, p.12-13, maio 2002.
4. DUPONT, Jair. Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas. **Química Nova**, [s.l.], v. 23, n.6, p.825-831, abril 2000.
5. FERREIRA, Hadma S; RANGEL, Maria C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise.. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n.7, p.1860-1870, abril 2009.
6. MACK, Daniel J.; NJARDARSON, Jon T.. Recent Advances in the Metal-Catalyzed Ring Expansions of Three- and Four-Membered Rings. **Acs Catal.**, [s.l.], v. 3, n. 2, p.272-286, fev. 2013.
7. DAS, Sayantani; ASEFA, Tewodros. Epoxide Ring-Opening Reactions with Mesoporous Silica-Supported Fe(III) Catalysts. **Acs Catal.**, [s.l.], p.502-510, 5 abr. 2011.

8. DAI, Weili *et al.* Lewis Acid Catalysis Confined in Zeolite Cages as a Strategy for Sustainable Heterogeneous Hydration of Epoxides. **Acs Catal.**, [s.l.], v. 6, n. 5, p.2955-2964, 6 maio 2016.
9. BELETSKIY, Evgeny V. *et al.* Supported Tetrahedral Oxo-Sn Catalyst: Single Site, Two Modes of Catalysis. **J. Am. Chem. Soc.**, [s.l.], v. 138, n. 13, p.4294-4297, 6 abr. 2016.
10. ALONSO, Francisco *et al.* Multicomponent Click Synthesis of 1,2,3-Triazoles from Epoxides in Water Catalyzed by Copper Nanoparticles on Activated Carbon. **The Journal of Organic Chemistry**, [s.l.], v. 76, n. 20, p.8394-8405, 21 out. 2011.
11. LEY, Steven V. *et al.* Recyclable Polyurea-Microencapsulated Pd(0) Nanoparticles: An Efficient Catalyst for Hydrogenolysis of Epoxides. **Org. Lett.**, [s.l.], v. 5, n. 24, p.4665-4668, nov. 2003.
12. WU, Shuke *et al.* Enantioselective Hydrolysis of Racemic and Meso -Epoxides with Recombinant Escherichia coli Expressing Epoxide Hydrolase from Spingomonas sp. HXN-200: Preparation of Epoxides and Vicinal Diols in High ee and High Concentration. **Acs Catal.**, [s.l.], v. 3, n. 4, p.752-759, 5 abr. 2013.
13. NARKHEDE, Nilesh; PATEL, Anjali. Facile synthesis of glycerol carbonate via glycerolysis of urea catalysed by silicotungstates impregnated into MCM-41. **Rsc Adv.**, [s.l.], v. 5, n. 65, p.52801-52808, 2015.
14. KULASEGARAM, Sanjitha *et al.* Zinc monoglycerolate as a catalyst for the conversion of 1,3- and higher diols to diurethanes. **Rsc Adv.**, [s.l.], v. 5, n. 59, p.47809-47812, 2015.
15. CLAYDEN, Jonathan; GEEVES, Nick; WARREN, Stuart. **Organic Chemistry**. 2. ed. São Paulo: Oxford University Press, 2012.

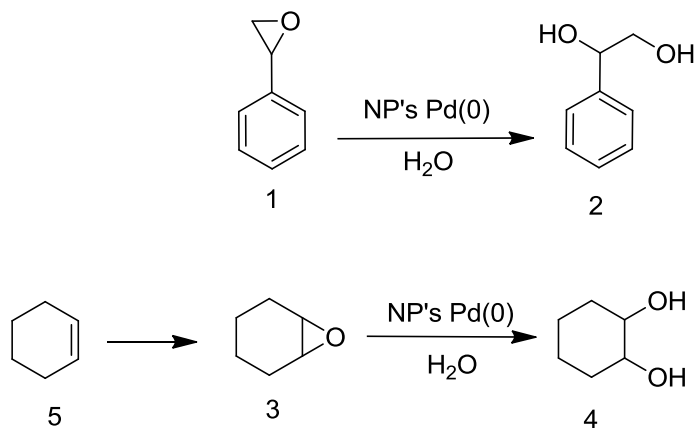
16. EMMANUVEL, Lourdusamy; SHAIKH, Tanveer Mahammad Ali; SUDALAI, Arumugam. NaIO<sub>4</sub>/LiBr-mediated Diastereoselective Dihydroxylation of Olefins: A Catalytic Approach to the Prevost–Woodward Reaction. **Org. Lett.**, [s.l.], v. 7, n. 22, p.5071-5074, out. 2005.
17. FUJITA, Ken-ichi; UMEKI, Satoshi; YASUDA, Hiroyuki. Magnetically Recoverable Osmium Catalysts with Osmium-Diolate Esters for Dihydroxylation of Olefins. **Synlett**, [s.l.], v. 24, n. 08, p.947-950, 11 abr. 2013.
18. Disponível em: <http://www.sigmaladrich.com.br>. Acesso em: 27 jun. 2016.
19. CHOUDARY, Boyapati M. *et al.* Catalytic Asymmetric Dihydroxylation of Olefins with Reusable OsO<sub>4</sub>- on Ion-Exchangers: The Scope and Reactivity Using Various Cooxidants. **J. Am. Chem. Soc.**, [s.l.], v. 124, n. 19, p.5341-5349, 20 abr. 2002.
20. JUNTILLA, Mikko H.; HORMI, Osmo E. O.. Sodium Chlorite as an Efficient Oxidant and Hydroxy Ion Pump in Osmium-Catalyzed Asymmetric Dihydroxylation. **The Journal Of Organic Chemistry**, [s.l.], v. 69, n. 14, p.4816-4820, jul. 2004.
21. VOLLHARDT, K. Peter C; SCHORE, Neil E. **Química Orgânica: Estrutura e Função**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2004.
22. TRAVIS, Benjamin R. *et al.* Facile Oxidation of Aldehydes to Acids and Esters with Oxone. **Org. Lett.**, [s.l.], v. 5, n. 7, p.1031-1034, abr. 2003.
23. RANI, Shikha; VANKAR, Yashwant D.. An efficient one step dihydroxylation of 1,2-glycols with oxone in acetone. **Tetrahedron Letters**, [s.l.], v. 44, n. 5, p.907-909, jan. 2003.
24. THOTTUMKARA, Prem P.; VINOD, Thottumkara K.. Oxidative Cleavage of Alkenes Using an In Situ Generated Iodonium Ion with Oxone as a Terminal Oxidant. **Org. Lett.**, [s.l.], v. 12, n. 24, p.5640-5643, 17 dez. 2010.
25. CHOW, Toby Wai-shan *et al.* Cis -Dihydroxylation of Alkenes with Oxone Catalyzed by Iron Complexes of a Macrocyclic Tetraaza Ligand and Reaction Mechanism by ESI-MS Spectrometry and DFT Calculations. **J. Am. Chem. Soc.**, [s.l.], v. 132, n. 38, p.13229-13239, 29 set. 2010.
26. MOGHADAM, Majid *et al.* High-valent tin(IV) porphyrin, SnIV(TPP)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, as an efficient catalyst for the ring-opening of epoxides. **Catalysis Communications**, [s.l.], v. 8, n. 12, p.2087-2095, dez. 2007.

27. TAGHAVI, S. Abdolmanaf *et al.* Investigation of the catalytic activity of an electron-deficient vanadium(IV) tetraphenylporphyrin: A new, highly efficient and reusable catalyst for ring-opening of epoxides. **Polyhedron**, [s.l.], v. 30, n. 13, p.2244-2252, ago. 2011.
28. SOLOMONS, T. W.; FRYHLE, Craig B.. **Química orgânica**. 9. ed. São Paulo: LTC, 2009. (Volume 1 e 2).
29. SINGHAL, Sweetey; JAIN, Suman L.; SAIN, Bir. Mild Organic Ammonium Tribromide-Mediated Regioselective Ring Opening of Epoxides with Alcohols, Water, Acetic Anhydride, and Amines Under Solvent-Free Reaction Conditions. **Synthetic Communications**, [s.l.], v. 41, n. 12, p.1829-1837, 4 maio 2011.
30. WHITE, David E. *et al.* A broadly applicable and practical oligomeric (salen)Co catalyst for enantioselective epoxide ring-opening reactions. **Tetrahedron**, [s.l.], v. 70, n. 27-28, p.4165-4180, jul. 2014.
31. CHUNG, Jou-ku *et al.* Structure-toxicity relationship study of para-halogenated styrene analogues in CYP2E1 transgenic cells. **Toxicology Letters**, [s.l.], v. 210, n. 3, p.353-359, maio 2012.
32. THIERY, Emilie; BRAS, Jean Le; MUZART, Jacques. Palladium nanoparticles-catalyzed regio- and chemoselective hydrogenolysis of benzylic epoxides in water. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 9, n. 4, p.326-327, 2007.
33. ROSA, Diego da Silva. Caracterização e avaliação do potencial de resíduos agrícolas como aditivos no processo de filtração da fumaça principal de cigarros. 2013. 167 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2013.
34. DURAP, Feyyaz *et al.* New route to synthesis of PVP-stabilized palladium(0) nanoclusters and their enhanced catalytic activity in Heck and Suzuki cross-coupling reactions. **Appl. Organometal. Chem.**, [s.l.], v. 23, n. 12, p.498-503, 8 out. 2009.

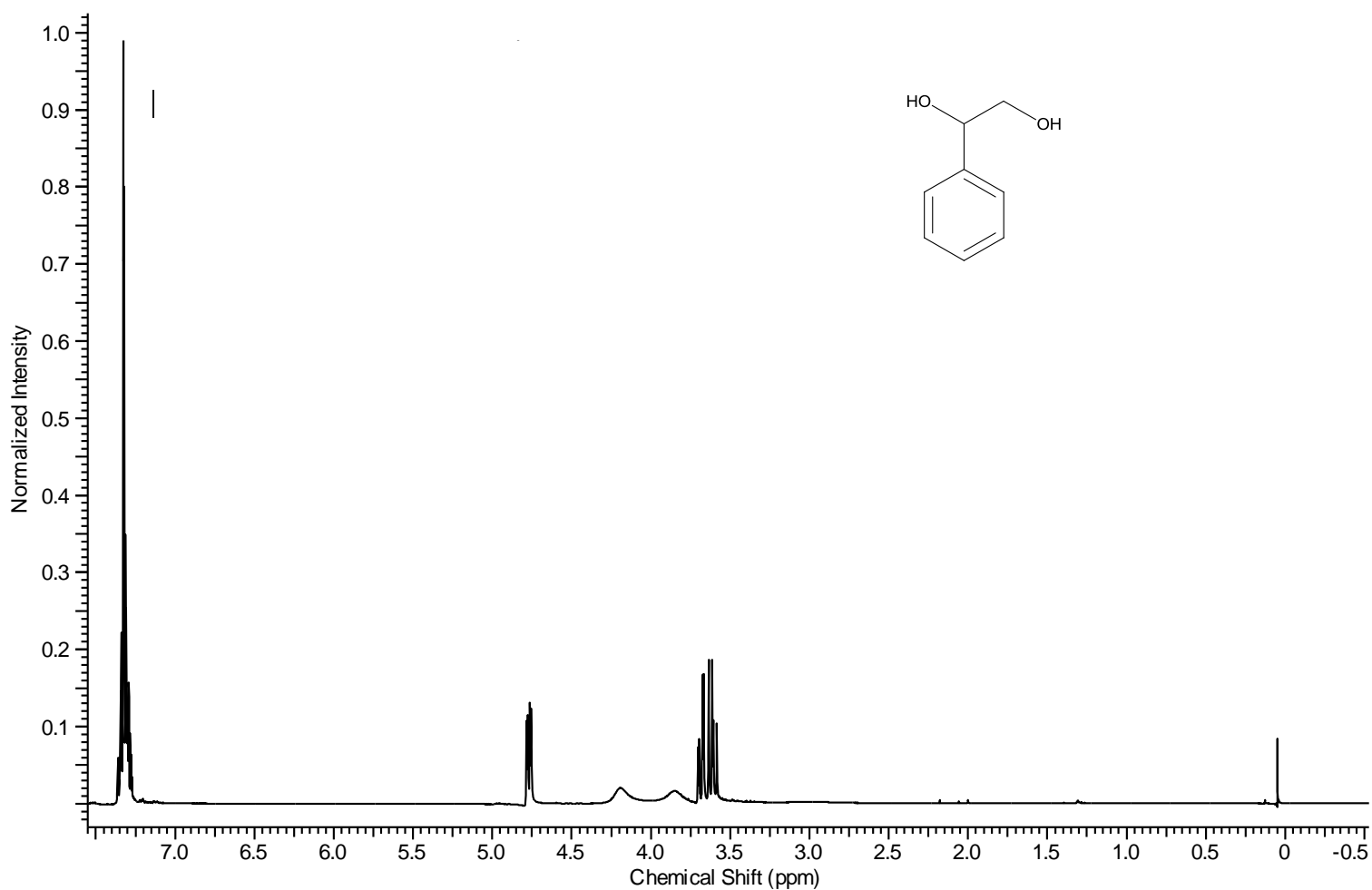
35. FARIA, Vinícius W. *et al.* Palladium nanoparticles supported in a polymeric membrane: an efficient phosphine-free “green” catalyst for Suzuki–Miyaura reactions in water. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 4, n. 26, p.13446-13452, 2014.
36. BARROS NETO, Benício de; SCARMINIO, Ieda Spaciano; BRUNS, Roy Edward. **COMO FAZER EXPERIMENTOS**: pesquisa e desenvolvimentos na ciência e na Indústria. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p.
37. CORDEIRO, N.; MAGALHÃES, A. **Introdução à Estatística**: uma perspectiva química. Lisboa: Lidel, 2004, p. 139-158.
38. ÁVILA, Mariana Ferreira; LIMA, Luciana Costa; LOPES, Toni Jefferson. Adsorção do corante de repolho roxo através de carvão da casca de pequi (*Caryocar brasiliense*). **Reget/UFSM**, Santa Maria, v. 19, n. 2, p.1561-1573, 2015.
39. SILVA, Fernanda T. *et al.* Effect of Ni proportion on the performance of proton exchange membrane fuel cells using PtNi/C electrocatalysts. **Ionics**, [s.l.], v. 20, n. 3, p.381-388, 28 ago. 2013.
40. PHATAKE, Ravindra S.; RAMANA, Chepuri V.. Oxone–acetone mediated syn-dioxygenation of benzo-fused olefins. **Tetrahedron Letters**, [s. L], v. 56, p.2183-2186, mar. 2015.
41. SILVERSTEIN, Robert M; BASSLER, G Clayton; MORRIL, Terence C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koonan, 1994.

# ANEXOS

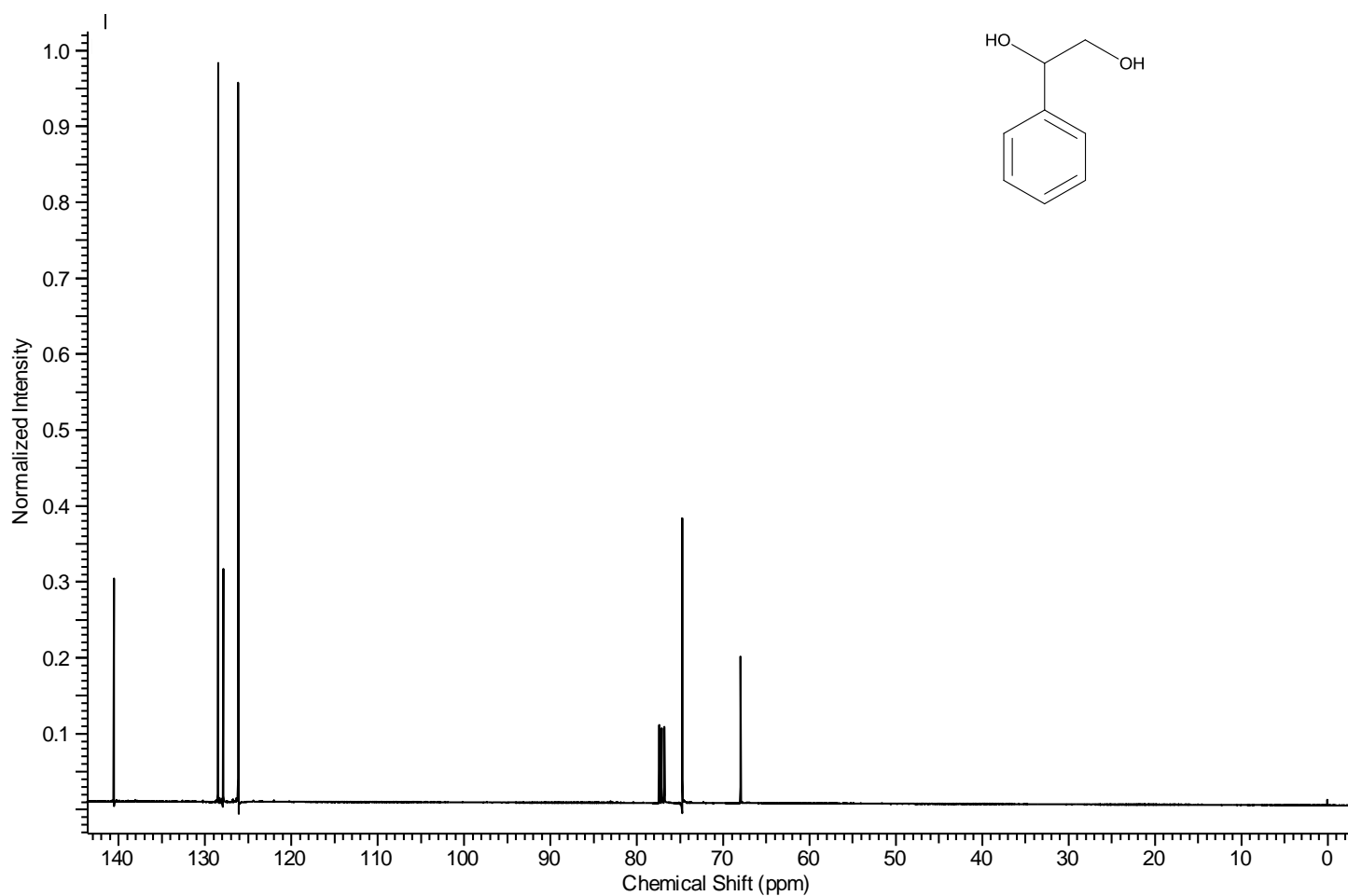
## Fluxograma da síntese de 1,2-diols



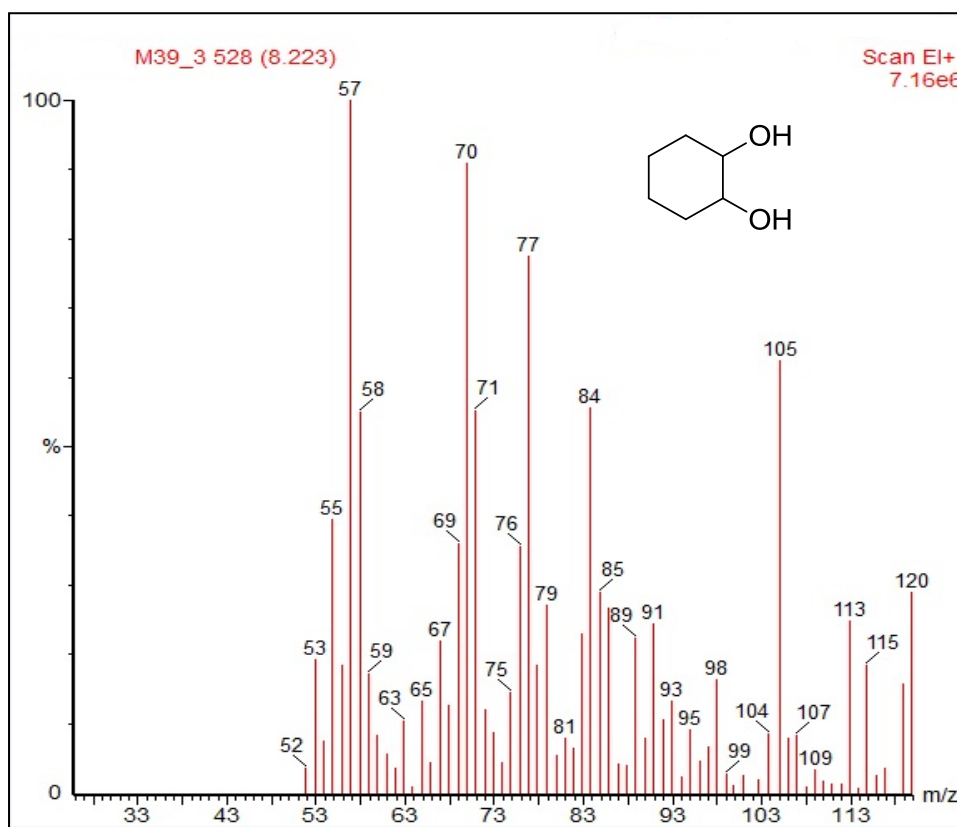
## Espectro RMN $^1\text{H}$ 1-feniletano-1,2-diol - (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ )





Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  1-feniletano-1,2-diol - (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

## Espectro de Massa do ciclohexano-1,2-diol



## Espectro de massa do 1,2-epoxiciclohexano

