



Gisele Silva da Cruz

**Suporte lignocelulósico de bambu impregnado
com paládio e sua aplicação para reação de
Suzuki**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito
parcial para obtenção do grau de Mestre pelo
Programa de Pós-graduação em Química do
Departamento de Química da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Omar Ginoble Pandoli

Rio de Janeiro
Setembro de 2020



Gisele Silva da Cruz

**Suporte lignocelulósico de bambu impregnado
com paládio e sua aplicação para reação de
Suzuki**

Dissertação apresentada como requisito
parcial para obtenção do grau de Mestre pelo
Programa de Pós-graduação em Química da
PUC-Rio. Aprovada pela Comissão
Examinadora abaixo.

Prof. Omar Ginoble Pandoli

Orientador

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Anderson Gabriel Marques da Silva

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Prof. Jones Limberger

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof.^a Camila Djenne Buarque Muller

Departamento de Química - PUC- Rio

Rio de Janeiro, 24 de setembro de 2020

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, do autor e do orientador.

Gisele Silva da Cruz

Mestranda no Programa de Pós-Graduação em Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). Graduou-se em Química pela PUC-Rio em 2017. Possui experiência em cromatografia gasosa, óleos essenciais e catálise heterogênea.

Ficha Catalográfica

Cruz, Gisele Silva da

Suporte lignocelulósico de bambu impregnado com paládio e sua aplicação para reação de Suzuki / Gisele Silva da Cruz; orientador: Omar Ginoble Pandoli. – 2020.

93 f. f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2020.

Inclui bibliografia

1. Química - Teses. 2. Bambu. 3. Catálise heterogênea. 4. Nanopartículas de paládio. 5. Reação de Suzuki. I. Pandoli, Omar. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Dedico esta tese à minha mãe, minha
melhor amiga.

Agradecimentos

À Santíssima Trindade Deus Pai, Filho e Espírito Santo por tudo o que fez por mim e por ter me ajudado a chegar até aqui. À Ele honra, glória e louvor agora e para sempre. À Virgem Maria, Santa Mãe de Deus, por ter me dado forças e ter me ajudado durante a minha vida acadêmica.

Ao Prof. Omar Ginoble Pandoli, meu orientador, pela orientação, apoio, disponibilidade e paciência.

Aos membros da banca Prof.^a Camilla Djenne Buarque Muller, Prof. Jones Limberger e Prof. Anderson Gabriel Marques da Silva pela disponibilidade e por terem aceitado o convite para participar da banca.

À Beatriz, Álvaro, Rodrigo, Douglas, Maurício, Rafael e Sulamita pela amizade e suporte técnico.

À minha mãe, Sidnéia Vieira da Silva, e meu namorado, João Pedro Coutinho dos Santos, por todo carinho e apoio durante esse período.

Ao Druval Santos de Sá, meu amigo, cuja ajuda foi fundamental para a concretização desse trabalho.

A todos FlowChem Lab: Elton, Alex, Christian, Bruna, Juan, Camila, Érika e Lethícia, pela amizade e companheirismo.

Ao CNPq, Instituto Serrapilheira e à PUC-Rio, pelos auxílios e estrutura física concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Da Cruz, Gisele Silva; Pandoli, Omar Ginoble. **Suporte lignocelulósico de bambu impregnado com paládio e sua aplicação para reação de Suzuki.** Rio de Janeiro, 2020. 93p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A reação de acoplamento C-C de Suzuki, desde a sua descoberta, sempre atraiu o interesse de diversos pesquisadores e encontrou aplicação em diversos campos tanto na academia como na indústria. Movidos pelos problemas ambientais que tanto preocupam nossa sociedade e pelos princípios da química verde, criados para guiar os químicos na direção de uma ciência sustentável, pesquisadores tem buscado criar catalisadores eficientes para essa reação, que consigam uma alta seletividade em condições reacionais brandas. O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos é motivado pela sua fácil remoção do meio reacional e seu possível reuso para um elevado número de reações. Uma abordagem para criação desses catalisadores é a ancoragem de íons metálicos ou de nanopartículas (Nps) metálicas em suportes que facilitem seu manuseio, remoção e reuso. Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas de paládio (Nps Pd) estabilizadas por carboximetilcelulose (CMC), em cuja síntese foi utilizado o ácido L-ascórbico (AA) como agente redutor. Essas Nps foram caracterizadas por UV-VIS, FT-IR-ATR, DLS, potencial zeta, MEV e EDS. A reação de redução do 4-nitrofenol foi utilizada como teste preliminar para verificar a atividade catalítica dessas Nps e, em diferentes condições, a reação ocorreu com tempos que variaram de 3 a 10 minutos. Depois, foram empregadas três diferentes metodologias para a síntese de Nps Pd que utilizaram a CMC como agente redutor e estabilizador a fim de eliminar o uso do AA. As três Nps sintetizadas foram usadas para catalisar uma reação de acoplamento entre o ácido fenilborônico e o 4-iodofenol com rendimentos de 68-76% em duas horas. As Nps que obtiveram maior rendimento foram escolhidas para dar prosseguimento ao projeto. Foram caracterizadas por UV-VIS, FT-IR-ATR, DLS, potencial zeta, MEV e EDS e

foram utilizadas para catalisar mais três acoplamentos de Suzuki com rendimentos de 74% a 86%. Um suporte lignocelulósico, mecanicamente e termicamente resistente, feito a partir da biomassa de bambu foi funcionalizado com 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) e caracterizado por FT-IR-ATR. Foi, então, impregnado para a imobilização de Na_2PdCl_4 (T_PdCl_2) e das Nps Pd reduzidas e estabilizadas com CMC escolhidas (T_PdCMC_R). Os catalisadores desenvolvidos foram caracterizados por FT-IR-ATR, MEV e EDS. O catalisador T_PdCl_2 foi utilizado em 4 reações seguidas com perdas de rendimento a cada reação (de 92,2% até 18,4%). Por ICP OES foi determinado que a quantidade de paládio lixiviada foi de 0,20 ppm na primeira reação e de 0,10 ppm nas reações seguintes. O catalisador T_PdCMC_R foi usado para a reação acoplamento entre ácido fenilborônico e 4-iodofenol e, em diferentes condições, obteve rendimentos de 35% e 43%.

Palavras-chave

Bambu; catálise heterogênea; nanopartículas de paládio; reação de Suzuki.

Abstract

Da Cruz, Gisele Silva; Pandoli, Omar Ginoble (advisor). **Bamboo lignocellulosic support impregnated with palladium and its application for Suzuki reaction.** Rio de Janeiro, 2020. 93p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Suzuki C-C coupling reaction, since its discovery, has always attracted the interest of researchers and has found application in several fields both in academia and industry. Driven by environmental problems that concern our society so much and by the principles of green chemistry, created to guide chemists towards a sustainable science, researchers have sought to create efficient catalysts for this reaction, which achieve high selectivity in mild reaction conditions. The development of heterogeneous catalysts is motivated by its easy removal from the reaction medium and its possible reuse for a high number of reactions. One approach for creating these catalysts is to anchor metallic ions or metallic nanoparticles (Nps) in supports that facilitate their handling, removal and reuse. In this work, palladium nanoparticles (Nps Pd) reduced by ascorbic acid (AA) and stabilized by carboxymethylcellulose (CMC) were synthesized. These Nps were characterized by UV-VIS, FT-IR-ATR, DLS, zeta potential, SEM and EDS. The 4-nitrophenol reduction reaction was used as a preliminary test to verify the catalytic activity of these Nps and, under different conditions, the reaction occurred with times ranging from 3 to 10 minutes. Then, three different methodologies for the synthesis of Nps Pd using CMC as reducing and stabilizing agent were proposed in order to eliminate the use of AA. The three synthesized Nps were used to catalyze the coupling reaction between phenylboronic acid and 4-iodophenol with yields of 68-76% in two hours. The Nps that obtained the highest yield were chosen to be used in the next steps of the project. These Nps were characterized by UV-VIS, FT-IR-ATR, DLS, zeta potential, SEM and EDS and were used to catalyze three more Suzuki couplings with yields of 74-86%. A mechanically and thermally resistant lignocellulosic support, made of bamboo biomass, was

functionalized with 1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TEMPO) and characterized by FT-IR-ATR. It was then impregnated for the immobilization of Na_2PdCl_4 (T_PdCl₂) and the chosen Nps Pd reduced and stabilized by CMC (T_PdCMC_R). The developed catalysts were characterized by FT-IR-ATR, MEV and EDS. The catalyst T_PdCl₂ was used in 4 reactions in a row with yield losses for each reaction (from 92.2% to 18.4%). By ICP OES it was determined that the amount of palladium leached was 0.20 ppm in the first reaction and 0.10 ppm in the following reactions. The catalyst T_PdCMC_R was used for the coupling reaction between phenylboronic acid and 4-iodophenol and, under different conditions, obtained yields of 35% and 43%.

Keywords

Bamboo; heterogeneous catalysis; palladium nanoparticles; Suzuki reaction.

Sumário

1 Introdução	17
2 Objetivos	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos específicos	19
3 Revisão bibliográfica	21
3.1 Síntese sustentável de nanopartículas de paládio	21
3.2 A reação de Suzuki-Miyaura	24
3.3 Suportes celulósicos e lignocelulósicos para catalisadores	27
3.4 Bambu como fonte de biomassa lignocelulósica	30
3.5 Dispositivos feitos de bambu	31
4 Materiais e procedimentos experimentais	34
4.1. Materiais	34
4.1.1 Reagentes	34
4.1.2 Equipamentos	34
4.2 Procedimentos experimentais	35
4.2.1 Preparo de soluções	35
4.2.2 Síntese das nanopartículas de paládio	36
4.2.2.1 Nanopartículas de paládio reduzidas com ácido L-ascórbico e capeadas com CMC (PdCMC_AA)	36
4.2.2.2 Nanopartículas de paládio reduzidas e capeadas com CMC (PdCMC)	36
4.2.2.2.1 Metodologia 1 (PdCMC_R)	36
4.2.2.2.2 Metodologia 2 (PdCMC_P)	37
4.2.2.2.3 Metodologia 3 (PdCMC_C)	37
4.2.3 Reações em batelada catalisadas por nanopartículas de paládio	38
4.2.3.1 Redução do 4-nitrofenol	38

4.2.3.2 Reação de Suzuki	39
4.2.4 Confeção das taliscas de bambu com paládio suportado	39
4.2.4.1 Tratamento das taliscas de bambu com TEMPO	40
4.2.4.2 Impregnação das taliscas tratadas com TEMPO com paládio	41
4.2.5 Determinação da quantidade de paládio fixada no suporte de bambu	41
4.2.6 Reação de Suzuki em batelada catalisadas pelas taliscas de bambu impregnadas com paládio	42
4.2.7 Estudo da lixiviação de paládio do suporte	42
4.2.8 Caracterizações	43
4.2.8.1 UV-Vis	43
4.2.8.2 DLS e potencial zeta	43
4.2.8.3 FT-IR-ATR	43
4.2.8.4 CG-EM	43
4.2.8.5 RMN	44
4.2.8.6 MEV-EDS	44
5 Resultados e discussões	45
5.1 Nanopartículas de paládio capeadas com CMC	45
5.1.1 Nanopartículas PdCMC_AA	45
5.1.2 Nanopartículas PdCMC	55
5.2 Tratamento das taliscas de bambu com o reagente TEMPO	61
5.3 Taliscas de bambu impregnadas com nanopartículas PdCMC_R	62
5.4 Taliscas de bambu impregnadas com PdCl ₂	65
6 Conclusões	69
7 Próximas etapas	71
8 Referências bibliográficas	72

Lista de figuras

Figura 1. Mecanismo da reação de Suzuki.	24
Figura 2. Estrutura da celulose (a) e as formas triclínica (b) e monoclínica (c). ¹⁰⁵	28
Figura 3. Espectro de absorção no UV-Vis das nanopartículas PdCMC_AA.	46
Figura 4. Estrutura da CMC.	46
Figura 5. Espectro FT-IR-ATR da CMC (a), do complexo CMC-Pd (II) (b) e das nanopartículas PdCMC_AA (c).	48
Figura 6. Distribuição populacional da solução de nanopartículas PdCMC_AA liofilizadas.	49
Figura 7. Imagem MEV do complexo CMC-Pd(II) (a) e das nanopartículas PdCMC_AA (b) com seus respectivos espectros de EDS inseridos em (a) e (b), e mapeamento da distribuição elementar carbono (c), oxigênio (d) e paládio (e) das nanopartículas PdCMC_AA por EDS.	51
Figura 8. Espectros UV-Vis da evolução da reação de redução do 4-nitrofenol sem (A) e com nanopartículas PdCMC_AA (B) ao longo do tempo.	53
Figura 9. Gráfico $\ln [A_t/A_0]$ em função de t (min) para a reação de redução do 4-nitrofenol nas diferentes condições estudadas: A) 0,04 mol L ⁻¹ ; B) 0,1 mol L ⁻¹ e C) 0,02 mol L ⁻¹	55
Figura 10. Espectro UV-Vis das nanopartículas PdCMC_R	57
Figura 11. Distribuição populacional da solução de nanopartículas PdCMC_R	58
Figura 12. Espectro FT-IR-ATR da CMC, do complexo CMC-Pd (II) e das nanopartículas PdCMC_R.	59
Figura 13. Imagem MEV (a) e análise EDS (b) das nanopartículas PdCMC_R.	60
Figura 14. Oxidação do carbono 6 da celulose	61

Figura 15. Espectro FT-IR-ATR do bambu natural e do bambu tratado com TEMPO	62
Figura 16. Espectro FT-IR-ATR do bambu modificado com TEMPO e do suporte catalítico T_PdCMC_R	63
Figura 17. Imagem MEV (a) e análise EDS (b) do catalisador T_PdCMC_R	64
Figura 18. Espectro FT-IR-ATR do bambu tratado com TEMPO e do catalisador T_PdCl ₂	66
Figura 19. Imagem MEV e análise EDS (a) e mapeamento EDS de carbono (b), oxigênio (c) e paládio (d) e do catalisador T_PdCl ₂	67
Figura 20. Espectro de UV-Vis da CMC	85
Figura 21. Espectro de UV-Vis do PdCl ₂	86
Figura 22. Espectro de RMN ¹ H do 4-fenilfenol em CDCl ₃ . Este é produto da reação de acoplamento entre o 4-iodofenol ou 4-bromofenol e o ácido fenilborônico	87
Figura 23. Espectro de RMN de ¹³ C do 4 fenilfenol em CDCl ₃	88
Figura 24. Espectro de massas do 4-fenilfenol.	89
Figura 25. Espectro de RMN ¹ H do 4-acetilbifenil em CDCl ₃ . Este é produto da reação de acoplamento entre a 4-bromoacetofenona e o ácido fenilborônico	90
Figura 26. Espectro de RMN ¹³ C do 4-acetilbifenil em CDCl ₃	91
Figura 27. Espectro de massas do 4-acetilbifenil	92

Lista de esquemas

Esquema 1. Reação de redução do 4-nitrofenol catalisada pelas nanopartículas PdCMC_AA	38
Esquema 2. Reação catalisada pelas nanopartículas PdCMC_R	39
Esquema 3. Etapas da confecção dos catalisadores heterogêneos de paládio suportado em taliscas de bambu	40
Esquema 4. Reações de Suzuki catalisadas pelas taliscas de bambu impregnadas com paládio (Na_2PdCl_4 e nanopartículas PdCMC_R)	42
Esquema 5. Reação redox entre o ácido L-ascórbico e Na_2PdCl_4	45

Lista de tabelas

Tabela 1. Quantidades em mol e mol% dos reagentes e catalisador utilizados na redução do 4-nitrofenol	39
Tabela 2. Resumo das bandas de infravermelho (em cm^{-1}) da CMC, CMC-Pd (II) e nanopartículas PdCMC_AA	48
Tabela 3. Variação do raio hidrodinâmico das nanopartículas PdCMC_AA ao longo de quatro semana.	50
Tabela 4. Tempo (em minutos) para a redução do 4-nitrofenol nas condições estudadas	52
Tabela 5. Constantes cinéticas da reação de redução do 4-nitrofenol nas diferentes condições estudadas	55
Tabela 6. Rendimentos das reações catalisadas pelas nanopartículas PdCMC	56
Tabela 7. Rendimento das reações catalisadas pelas nanopartículas PdCMC_R	60
Tabela 8. Reações catalisadas por T_PdCMC_R	64
Tabela 9. Resultados do estudo de reciclabilidade do catalisador T_PdCl ₂ para a reação de Suzuki	68
Tabela 10. Resultados do estudo de lixiviação de paládio do catalisador T_PdCl ₂	68
Tabela 11. Sinais de RMN ¹ H do 4-fenilfenol	87
Tabela 12. Sinais de RMN ¹³ C do 4-fenilfenol	88
Tabela 13. Sinais de RMN ¹ H do 4-acetilbifenil	90
Tabela 14. Sinais de RMN ¹³ C do 4-acetilbifenil	91

Lista de abreviações, siglas e acrônimos

CMC	Carboximetilcelulose
CMC-Pd (II)	Complexo de CMC e Pd (II)
DLS	Dynamic Light Scattering
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
FT-IR-ATR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total Reflectance
ICP OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Nps	Nanopartículas
Nps Pd	Nanopartículas de Paládio
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono
TEMPO	1-oxil-2,2,6,6-Tetramethylpiperidina
T_PdCl ₂	Taliscas de bambu impregnadas com Na ₂ PdCl ₄
T_PdCMC_R	Taliscas de bambu impregnadas com nanopartículas de Pd
UV-Vis	Espectroscopia no ultravioleta-visível

1

Introdução

O uso de catalisadores heterogêneos tem sido largamente explorado em diversos processos industriais devido, principalmente, as vantagens associadas à facilidade no processo de separação e recuperação do catalisador quando comparado ao uso de catalisadores homogêneos.¹ O processo de heterogeneização de um catalisador homogêneo caro e tóxico, como metais (por exemplo Pd) e nanopartículas metálicas, em um suporte sólido como sílica,² alumina,³ zeólitas,⁴ polímeros,⁵ e zircônia,⁶ pode correr por formação de ligação covalente, adsorção, encapsulamento, emparelhamento de íons e oclusão.⁷⁻¹⁰

Dentre os polímeros mais estudados como suporte catalítico é possível destacar a celulose, um polímero natural, abundante e biodegradável,^{11,12} que já foi objeto de vários estudos.¹³⁻¹⁷ Diversas fontes desse material já foram exploradas, como nanocristais de celulose,^{18,19} algodão,²⁰ e papel.²¹ Porém, até o momento, poucos materiais lignocelulósicos (compósito natural de celulose, lignina e hemicelulose), foram utilizados como suporte catalítico e, na literatura, existem poucas referências sobre o assunto.²²

Nesse cenário, o bambu, por apresentar biomassa lignocelulósica vegetal abundante, se configura como uma nova possibilidade de suporte sólido para catalisadores.²³ Diversos estudos já mostraram a versatilidade desse material que já foi empregado em construções,²⁴ encanamentos,²⁵ tecidos,²⁶ dispositivos químicos²⁷ e elétricos.²⁸ É um material facilmente modificável, barato e de rápido crescimento. Além disso, devido à sua constituição, é um material extremamente leve, flexível e muito resistente, sendo chamado até de aço vegetal.^{23,29} Em comparação com a madeira apresenta uma alta produtividade, rápido amadurecimento e capacidade de produzir novos brotos sem necessidade de replantio.^{30,31}

Existem diversos tratamentos de modificação da celulose,³² o que abre uma gama de possibilidades para a utilização de materiais lignocelulósicos para os mais diversos fins. Além disso, os canais vasculares do bambu, da ordem de dezenas a centenas de micrometros, retos e paralelos entre si, também encontram aplicações em outras áreas, como na microfluídica,^{28,33} por exemplo.

Nosso grupo de pesquisa investigou, anteriormente o uso do bambu para suportar lipases para reações biocatalíticas,³⁴ nanopartículas de prata com ação antifúngica,³⁵ sais de cobre e a sua aplicação para reações Click³³ e obteve bons resultados. No presente trabalho foi investigado o uso de um suporte de bambu modificado com 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO), na forma de talisca, sua impregnação com paládio, na forma de sal e de nanopartícula, e sua aplicação para reação de Suzuki. Nossa motivação foi o sucesso obtido no estudo realizado com cobre, que gerou um catalisador eficiente, de fácil separação do meio e que pode ser reutilizado até 5 vezes sem perdas significativas de rendimento.

Neste trabalho, um método de síntese de nanopartículas de paládio simples e “verde” foi desenvolvido e a reação de Suzuki foi escolhida por ser tratar de uma poderosa ferramenta da síntese orgânica, utilizada tanto no meio acadêmico quanto na indústria, na produção e desenvolvimento de diversos materiais de interesse.³⁶⁻³⁸

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um catalisador heterogêneo utilizando um suporte lignocelulósico feito de biomassa bambu funcionalizada com TEMPO e impregnado com paládio (Na_2PdCl_4 e Nps Pd) e aplicá-lo para a reação de Suzuki – Miyaura.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de paládio estabilizadas com carboximetilcelulose (CMC);
- Caracterizar as nanopartículas sintetizadas por espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia de infravermelho com transformada Fourier com reflexão total atenuada (FT-IR-ATR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total Reflectance*), espalhamento de luz dinâmico (DLS, do inglês *Dynamic Light Scattering*), potencial zeta, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS, do inglês *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*);
- Testar a atividade catalítica das Nps Pd para a reação de redução do 4-nitrofenol e reação de Suzuki em batelada;

- Modificar quimicamente taliscas de bambu com 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) e funcionalizá-las com Na_2PdCl_4 e Nps Pd.
- Determinar a quantidade de paládio retida nas taliscas de bambu por espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*);
- Caracterizar as taliscas impregnadas com paládio por FT-IR-ATR, MEV e EDS;
- Testar a atividade catalítica das taliscas impregnadas com paládio, a reciclabilidade e a lixiviação de paládio no meio reacional para a reação de Suzuki em batelada.

3

Revisão bibliográfica

3.1

Síntese sustentável de nanopartículas de paládio

O paládio é um metal nobre pertencente ao grupo 10 da tabela periódica. É um metal de grande importância, tanto no âmbito acadêmico quanto no industrial, porque é capaz de catalisar diversas reações, dentre elas: reações de acoplamento cruzado (como as reações de Suzuki – Miyaura, Heck, Sonogashira, Stille, que são de grande importância na pesquisa e fabricação de fármacos),³⁹ hidrogenação,⁴⁰ carbonilação,⁴¹ ativação C-H.⁴²

Nanopartículas de paládio têm sido exaustivamente estudadas. As propriedades já conhecidas do paládio associada à escala nano que possui características próprias e muito vantajosas criam materiais muito interessantes e com um grande potencial de aplicação em diversas áreas.^{43,44} . Geralmente, recebem o nome de nanopartículas materiais que possuem dimensões entre 1-100 nm. Porém, não existe uma definição universalmente aceita do termo e diferentes organizações internacionais apresentam diferentes definições.⁴⁵ Esses materiais possuem uma grande energia superficial que faz com que seus átomos sejam muito reativos.⁴⁶ Além disso, possuem uma grande área superficial, que faz com que muitos de seus átomos estejam disponíveis para reagir e catalisar reações.⁴⁷

Um dos métodos empregados para a síntese de nanopartículas metálicas é a redução de íons metálicos em solução, que formam átomos metálicos que, depois, se associam e formam as nanopartículas.⁴⁸ Para minimizar sua energia superficial as Nps, tendem a continuar se agregando, e formar partículas maiores que podem precipitar.⁴⁹ Para evitar esse fenômeno são empregados na síntese agentes estabilizantes que adsorvem na superfície das Nps e as estabilizam através de efeitos

eletrostáticos ou estéricos.^{47,50} Diversos estudos foram conduzidos com diferentes precursores, estabilizadores e agentes redutores. Todos esses estudos mostram que a variação desses parâmetros torna possível sintetizar nanopartículas com tamanhos e formas desejadas e assim modular suas propriedades para a aplicação desejada.^{51,52}

Porém, observando os métodos de síntese mais antigos, tanto para nanopartículas de paládio quanto para outros metais, é possível observar que os métodos muitas vezes utilizavam solventes nocivos, temperaturas elevadas e outras condições complicadas. Com o surgimento de química verde e a sua popularização tanto no meio acadêmico quanto no meio industrial, a busca por métodos “verdes” para síntese de nanopartículas começaram a ser investigados.⁵³

Nos últimos anos, metodologias mais alternativas e seguras para a síntese de Nps Pd têm sido desenvolvidas, dentre elas, o uso materiais naturais para reduzir e estabilizar as nanopartículas em solução, como o uso de extratos de plantas,^{54,55} mel,⁵⁶ biopolímeros.^{57,58} Extratos de chá e de café foram usados para formar e estabilizar nanopartículas de paládio e prata à temperatura ambiente. A redução e estabilização das nanopartículas são atribuídas aos polifenóis dos extratos. Foram obtidas nanopartículas esféricas de 5-100 nm.⁵⁹ Em 2017, Shaik *et al.*, relataram a síntese de Nps Pd em extrato aquoso de orégano. Foram obtidas nanopartículas esféricas de 2-20 nm. Sua atividade catalítica foi avaliada na reação de oxidação do álcool benzílico, na qual obteve bons resultados, e do citronelol.⁶⁰

Nps Pd esféricas, de aproximadamente 12,5 nm, sintetizadas com extrato de *Pimpinella tirupatiensis*, mostraram eficiência catalítica na degradação do corante vermelho-congo.⁶¹ Nps Pd sintetizadas com extrato de chá preto, com tamanho médio de 7 nm, foram eficientes na redução do 4-nitrofenol e reação de Suzuki e puderam ser reutilizadas até 7 vezes sem perdas significativas no rendimento.⁶² E extrato de pimenta negra foi usado para formar nanopartículas monodispersas de 2-7 nm que mostraram boa atividade catalítica para reações de Hiyama e de cianação de haletos de arila.⁶³

O uso de extratos de plantas, porém, apresentam suas desvantagens. Sua composição é variável, pois depende de parâmetros como estágio de crescimento da planta e condições de cultivo, e isso impacta no tamanho e forma das nanopartículas obtidas. Por isso, muitos estudos usam enzimas e biopolímeros. Esses não possuem a composição variável dos extratos vegetais, oferecendo métodos de síntese mais controlados.^{64,65}

Algumas enzimas como a glucose oxidase, acetilcolinesterase e glutathione redutase já foram estudadas para formar e estabilizar nanopartículas metálicas e mostraram bons resultados. Polímeros biodegradáveis como quitosana e dextran, também já foram estudados. Vale destacar o uso da carboximetilcelulose (CMC), polímero derivado da celulose, utilizado neste trabalho como estabilizador de nanopartículas metálicas.⁶⁵

Um método de síntese verde em uma etapa usou o ácido ascórbico como agente redutor e a CMC como estabilizador. Foram obtidas nanopartículas de paládio monodispersas com excelente atividade catalítica para a hidrodesscloração de tricloroeteno na presença de H₂.⁶⁶ Um grupo de pesquisa demonstrou a formação *in situ* de nanopartículas de paládio estabilizadas com CMC durante o ciclo catalítico. Essas nanopartículas se mostraram eficientes para catalisar reações de acoplamento cruzado, podendo ser reutilizadas de 6 a 10 vezes.^{67,68} Um estudo mais recente apresentou nanopartículas reduzidas e capeadas pela CMC, monodispersas e eficientes na degradação de azocorantes.⁶⁹ As nanopartículas de paládio estabilizadas com CMC se mostraram catalisadores eficientes, estáveis em solução por longos períodos de tempo e reutilizáveis.

Além das aplicações descritas acima, as nanopartículas sintetizadas com metodologias verdes se mostraram adequadas para aplicações biológicas, ambientais e medicinais. A ausência de agente redutores, estabilizadores e solventes tóxicos, tornaram essas aplicações viáveis.^{64,65,70}

3.2

A reação de Suzuki-Miyaura

A reação de acoplamento carbono-carbono entre organoboranos e haletos ou triflatos orgânicos catalisada por paládio na presença de uma base é conhecida como reação de Suzuki-Miyaura.⁷¹ Essa reação apresenta diversas vantagens como a disponibilidade de reagentes, condições brandas, estabilidade na presença de água, tolerância a vários grupos funcionais, uso em condições homogêneas e heterogêneas, necessidade de pouca quantidade de catalisador, dentre outras.⁷²

O mecanismo da reação de Suzuki envolve três etapas principais: adição oxidativa, transmetalção e eliminação redutiva (Figura 1). A presença da base é necessária porque ela reage com o organoborano aumentando sua nucleofilicidade e também substitui o haleto no complexo que se forma após a adição oxidativa deste ao Pd^0 .^{71,73}

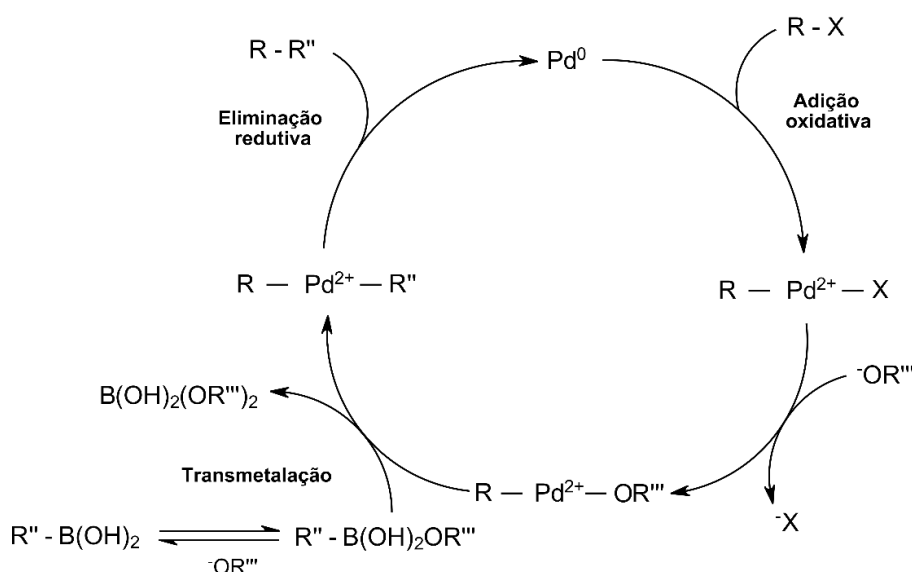


Figura 1. Mecanismo da reação de Suzuki.

A reação de Suzuki encontrou ampla aplicação na academia, em laboratórios de síntese, sendo empregada na síntese de produtos naturais e compostos bioativos, por exemplo.^{38,39} Também é empregada em processos industriais, para a produção de produtos farmacêuticos,

agroquímicos e produtos de química fina.³⁷ Em 2010, ela teve sua importância reconhecida pela comunidade científica, quando Akira Suzuki, ao lado de outros dois grandes cientistas que se dedicaram a pesquisa de reações de acoplamento C-C catalisadas por paládio, recebeu o prêmio Nobel de química.⁷⁴

Desde a descoberta da reação de Suzuki diversos estudos foram realizados para descobrir novos protocolos e tornar o procedimento mais eficiente, seletivo e ambientalmente correto. Nesses estudos diferentes catalisadores e condições reacionais foram desenvolvidos e testados.^{75,76}

A imobilização de complexos de paládio em suportes é uma abordagem muito utilizada na criação de catalisadores heterogêneos para essa reação e diversos artigos sobre esse tema podem ser encontrados. Para citar alguns exemplos, a imobilização de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ em quitosana modificada produziu um catalisador para a reação de Suzuki que pode ser reutilizado até 5 vezes e com bons rendimentos para a maioria dos substratos estudados.⁷⁷ Um catalisador de pectina funcionalizada com base de Schiff e com Na_2PdCl_4 suportado apresentou rendimentos de 41 a 99% para diversos substratos e pode ser reutilizada até 12 vezes.⁷⁸ Amido funcionalizado com uma base de Schiff e com Na_2PdCl_4 suportado também se mostrou um eficiente catalisador para a reação, com rendimentos de 42 a 100% para diversos substratos e foi reutilizado 10 vezes sem perdas significativas de rendimento.⁷⁹ Além desses, muitos outros estudos produziram catalisadores eficientes para essa reação.⁷³

A aplicação da nanocatálise à reação de Suzuki também é uma área de intensa pesquisa. Propriedades como uma grande razão superfície/volume, átomos superficiais altamente reativos e a possibilidade de seu reuso em várias reações fazem com que nanopartículas de paládio sejam catalisadores extremamente vantajosos. Sabe-se que as propriedades catalíticas das nanopartículas de paládio dependem de seu tamanho e de sua forma.⁴⁹ Do tamanho porque, quanto menor ele for, maior será a razão superfície/volume e, consequentemente, maior será o contato dos reagentes com as nanopartículas. E da forma porque diferentes formas apresentam diferentes faces expostas, o que influencia no número de átomos expostos. Além disso, formas que apresentam quinas e arestas

podem apresentar uma atividade catalítica superior porque os átomos localizados nelas possuem energias superficiais maiores.⁴⁶ Para estabilizar as nanopartículas em solução diversas substâncias como polímeros, macromoléculas, surfactantes, sais inorgânicos, dentre outros, foram estudadas.⁴⁹

O desenvolvimento de suportes para as nanopartículas, assim como no caso dos complexos, facilita o manuseio, separação e reusabilidade e por isso atrai tanta atenção. Sílica, nanotubos de carbono, polímeros, dendrímeros, dentre outros materiais, são exaustivamente estudados para esse fim.⁴⁶ Diversos exemplos são encontrados na literatura. Nanopartículas de paládio suportadas em um compósito de quitosana e celulose se mostraram eficientes para catalisar o acoplamento do ácido fenilborônico com diversos substratos, obtendo bons rendimentos e sendo reutilizadas até 8 vezes.⁸⁰ Nanopartículas de paládio suportadas em amido também foram eficientes na catálise da reação de acoplamento de Suzuki com vários reagentes, com rendimentos variando de 49 a 97%. Estas puderam ser reutilizadas 3 vezes sem grandes perdas de rendimento.⁸¹

Metodologias para realizar a reação de Suzuki em microrreatores também foram desenvolvidas. Esses sistemas apresentam vantagens como segurança, otimização no uso da energia, redução do volume de solvente necessário e da geração de resíduos, fácil ampliação da escala de produção, pouco espaço para instalação, manuseio e manutenção e a possibilidade de implementação de técnicas analíticas para controle de processos, que os tornam vantajosos tanto para aplicações em laboratórios de pesquisa quanto em processos industriais.⁸²

A união da microfluídica com a catálise heterogênea tem produzido muitos dispositivos eficientes. A formação de uma membrana polimérica com paládio suportado no meio do canal de um microreator de vidro gerou um dispositivo capaz de catalisar a reação de Suzuki com diversos substratos em segundos com rendimento mínimo de 92%.⁸³ A imobilização de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ nas paredes dos canais de um microrreator feito de copolímero de olefina cíclica produziu um dispositivo capaz de catalisar a reação de Suzuki para diversos substratos com rendimento de, no mínimo, 87%.⁸⁴

Num exemplo de como a microfluídica pode ser útil para a síntese de produtos mais complexos, a síntese de biarilas contendo um grupo piperidil metil foi realizada em uma série de reações em microrreatores. Foram realizadas reações de litiação, borilação e de Suzuki.⁸⁵ Esses e outros exemplos mostram como a aplicação da microfluídica é capaz de gerar processos otimizados.

É importante ressaltar que, quando se fala sobre catalisadores heterogêneos de paládio, ainda existe muita discussão sobre a natureza do processo catalítico envolvido: se o processo ocorre na superfície do catalisador (heterogêneo) ou se ocorre por causa de átomos de paládio que foram lixiviados do suporte (homogêneo). Muitos catalisadores heterogêneos existentes são heterogêneos de fato, mas outros foram descobertos como sendo na verdade reservatórios de átomos de paládio que são lixiviados e realizam um processo homogêneo de catálise. Esses átomos lixiviados muitas vezes são redepositados na superfície do catalisador, que pode ser utilizado muitas vezes. Mas existem casos em que, após a utilização, esse processo de lixiviação e redeposição modifica o catalisador, que perde sua atividade catalítica.⁸⁶

Apesar de toda a pesquisa realizada nesse campo, ainda existem desafios a serem superados quanto a reação de Suzuki. A utilização de cloretos orgânicos, mais baratos, porém menos reativos,^{87,88} e de outros reagentes pouco reativos ou pouco convencionais⁸⁹⁻⁹³, o desenvolvimento de metodologias sem ligantes, que barateiam o processo,⁹⁴⁻⁹⁶ a remoção eficaz do catalisador para evitar a contaminação dos produtos,⁹⁷⁻⁹⁹ recuperação e reutilização do catalisador,^{100,101} são alguns exemplos. Por isso, o desenvolvimento de metodologias para a reação de Suzuki ainda é um campo a ser explorado.

3.3

Suportes celulósicos e lignocelulósicos para catalisadores

A celulose (Figura 2 (a)) é o polímero natural mais abundante do planeta, que desempenha uma função estrutural na parede celular de vegetais e algas e pode ser produzida também por alguns tipos de bactérias

e fungos. É formado por centenas a milhares de unidade de D-glicose, unidas através de ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4).¹⁰² Além dessas ligações, interações de Van der Waals e ligações de hidrogênio intra- e inter-cadeia estabilizam a estrutura e formam fibras.¹⁰³ Se trata de um material polimorfo, que pode ser encontrado em até seis formas diferentes (I, II, III I, III II IV I e IV II), interconvertíveis entre si.¹⁰⁴ A celulose I é a forma encontrada na natureza e possui duas formas polimorfas: I $_{\alpha}$ (Figura 2 (b)), uma estrutura triclínica e produzida por algas, e I $_{\beta}$ (Figura 2 (c)), estrutura monoclínica e encontrada nas paredes celulares de plantas e em alguns animais marinhos. As fibras de celulose possuem regiões cristalinas, nas quais as cadeias poliméricas são altamente organizadas, e amorfas, nas quais elas estão desorganizadas.¹⁰³

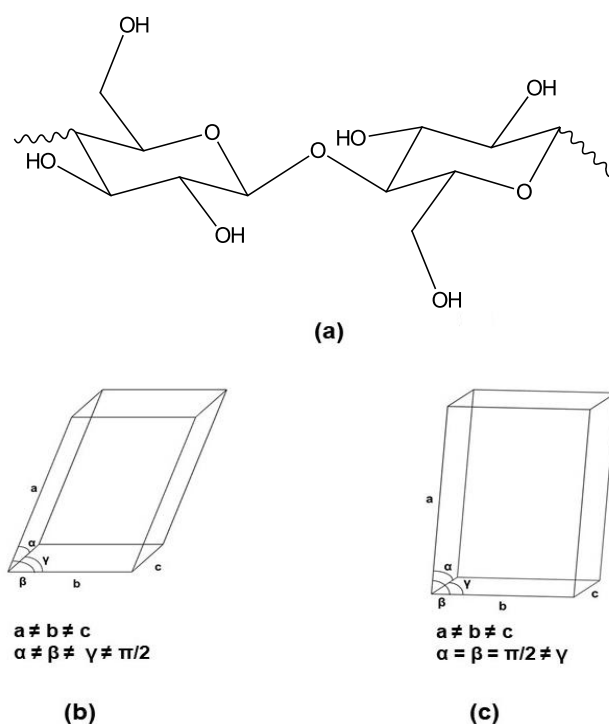


Figura 2. Estrutura da celulose (a) e as formas triclínica (b) e monoclínica (c).¹⁰⁵

Por se tratar de um biopolímero facilmente modificável, que possui uma grande estabilidade térmica, além de ser um material sustentável, a celulose já foi empregada em inúmeros estudos como suporte catalítico. Na

literatura é possível encontrar diversos artigos que utilizam esse polímero como suporte, com diferentes abordagens e com resultados promissores.

Por exemplo, celulose funcionalizada com N-metilimidazol e impregnada com Pd(OAc)₂ demonstrou uma excelente atividade catalítica para a reação de Suzuki.¹⁰⁶ Cobalto (II) suportado em nanocristais de celulose funcionalizados com etilenodiamina foi eficiente na catálise da oxidação aeróbica de álcoois benzílicos primários e secundários a temperatura ambiente.¹⁰⁷ A funcionalização da celulose com compostos fluorados modificou a hidrofiliabilidade do suporte e influenciou na seletividade da redução do nitrobenzeno a N-fenilhidroxilamina catalisada por nanopartículas de paládio.¹⁰⁸ Nanocristais de celulose impregnados com nanopartículas de ouro e de prata, sintetizadas em uma metodologia sem solvente, em condições suaves, apresentaram excelente atividade catalítica para a redução do 4-nitrofenol.¹⁰⁹

O algodão, composto principalmente por celulose, também tem sido estudado como suporte. Num estudo recente, nanopartículas de prata impregnadas em algodão foram usadas para degradação do corante azul de metileno em fluxo *flow-through*, com excelentes resultados e sem grandes perdas de rendimento por até 20 ciclos.¹¹⁰ Uma coluna empacotada com algodão impregnado com nanopartículas de paládio foi eficiente na redução do 4-nitrofenol e na reação de Suzuki, e foi utilizada em 9 ciclos sucessivos sem perdas significativas de rendimento.¹¹¹ Tiras de tecido de algodão impregnadas com nanopartículas de ferro, prata, níquel, cobalto e cobre geradas *in situ* foram eficientes na catálise de diversas reações.¹¹² Num outro estudo, algodão e papel de filtro foram impregnados com nanopartículas de paládio. O catalisador de nanopartículas suportadas em algodão pôde ser reutilizado na reação de Mizoroki-Heck de 10 a 16 vezes sem perdas significativas de rendimento. Já o catalisador de nanopartículas suportadas em papel de filtro pôde ser reutilizado até 5 vezes.¹¹³

Papel de filtro, também composto majoritariamente por celulose, foi explorado em outros trabalhos como suporte para catalisadores com bons resultados. Papel de filtro impregnado com nanopartículas de paládio estabilizadas por oleilamina foi estudado como catalisador heterogêneo

para diferentes reações com bons resultados. O catalisador foi eficiente na redução do 4-nitrofenol e no homoacoplamento do ácido carboxifenilborônico, podendo ser reutilizado, respectivamente, por onze e dez vezes. Também se mostrou eficiente para catalisar a reação de Suzuki com excelente rendimento e podendo ser reutilizado até 5 vezes.¹¹⁴

Numa outra abordagem, o papel de filtro foi impregnado com polietilenoimina, depois com K_2PdCl_4 e por fim foi tratada com $NaBH_4$ para a formação das nanopartículas de paládio no suporte. Esse catalisador foi avaliado para a redução do 4-nitrofenol e redução do Cr^{6+} a Cr^{3+} , obteve bons resultados, nenhuma lixiviação de paládio foi detectada e os catalisadores puderam ser reutilizados para as reações escolhidas, respectivamente, 4 e 3 vezes.¹¹⁵

Além de Nps Pd, outras nanopartículas metálicas já foram imobilizadas em papel de filtro e testadas para diferentes reações com excelentes resultados: nanopartículas de níquel para degradação de poluentes¹¹⁶ e imobilização de proteínas,¹¹⁷ de ferro com propriedades redox e catalíticas para tratamento de água,¹¹⁸ de cobre para a degradação de azocorantes,¹¹⁹ de ouro para redução do 4-nitrofenol.^{120,121}

O uso de biomassa lignocelulósica, porém, ainda é pouco explorado. Poucos artigos que estudaram esse material podem ser encontrados. Mas, nesses poucos exemplos, a sua utilização foi bem sucedida. O uso de madeira e de fibras bambu e linho para suportar nanopartículas de paládio e nanopartículas bimetálicas de paládio e cobre, respectivamente, geraram dois sistemas de tratamento de água eficientes^{22,122}.

3.4

Bambu como fonte de biomassa lignocelulósica

Materiais lignocelulósicos são compostos por celulose (30-50%), hemicelulose (15-35%) e lignina (10-20%), além de outros componentes fenólicos, que podem estar presentes em menor escala. Essas unidades são unidas por ligações de hidrogênio e ligações covalentes, e formam uma estrutura tridimensional não uniforme na qual a proporção de cada uma vai depender da espécie vegetal e das condições de cultivo. Essa composição,

rica nesses três polímeros, confere a biomassa lignocelulósica uma grande resistência a degradação enzimática ou biológica, um fenômeno chamado recalcitrância.¹²³

A biomassa lignocelulósica é um material abundante e muito importante, que possui diversas aplicações. É sustentável, barato e sua utilização é ecologicamente correta pois oferece uma aplicação para resíduos de diversas áreas, além de não competir com suprimentos alimentares. É empregada na produção de papel, biocombustíveis, polímeros, enzimas, compósitos e produtos químicos finos, além de servir para alimentação de animais.^{124,125} Essa biomassa vegetal pode ser obtida de diferentes fontes: resíduos florestais, resíduos de plantações ou as próprias plantações, microalgas, resíduos industriais e resíduos sólidos urbanos.¹²³

O bambu é uma importante fonte de lignocelulose. Possui cerca de 55% de celulose e 25% lignina e essa composição lhe confere resistência e flexibilidade. Existem cerca de 1250 espécies de bambu que são encontradas em todos os continentes, com a exceção da Europa. São plantas perenes, de crescimento rápido, e podem produzir novos brotos sem precisar de replantio.^{24,31} No bambu, as fibras de celulose estão imersas numa matriz de lignina e hemicelulose. Por causa dessa estrutura o bambu tem uma elevada razão força-peso, maior que a do aço e a do concreto.¹²⁶ Esse material lignocelulósico está organizado em células parenquimatosas e feixes fibrovasculares.¹²⁷

Todas essas características fazem dele uma boa fonte de biomassa a ser explorada para diversas aplicações, dentre elas a de pesquisa e desenvolvimento de dispositivos químicos baratos e sustentáveis.²⁸

3.5

Dispositivos feitos de bambu

O bambu possui características únicas e tem se mostrado um material versátil, aplicável em vários campos da ciência. Por ser um material abundante, barato e sustentável, que apresenta força, flexibilidade e uma

composição química rica em celulose e lignina, ele tem sido empregado na criação de diversos dispositivos.

Diversas aplicações do bambu são relatadas na literatura. O revestimento de bambu com nanopartículas de Fe_2O_3 resultou em um compósito magnético, superhidrofóbico e capaz de absorver microondas.¹²⁸ O revestimento do bambu com TiO_2 gerou um material superhidrofóbico, à prova d'água, resistente à chuva ácida e retardador de chamas.¹²⁹ O bambu revestido com filme de TiO_2 /fluoroalquilsilano gerou um material auto-limpante e resistente à água, corrosão e chuva ácida.¹³⁰ A deposição de nanopartículas de prata na superfície de um pedaço de bambu gerou um compósito superhidrofóbico e condutor.¹³¹ Nanopartículas de ZnO , sintetizadas na superfície de um pequeno pedaço de bambu, conferiram a este resistência contra alguns tipos de fungo.¹³²

Uma característica especial do bambu tem atraído a atenção de pesquisadores: seus canais vasculares, que possuem de 50 a 200 μm . E já se encontra na literatura estudos que exploram essa característica do bambu.

Um dispositivo analítico de bambu e um dispositivo híbrido de madeira e bambu, impregnados com indicadores colorimétricos, foram desenvolvidos e se mostraram capazes de executar análises de qualidade de água, alimentos, urina e fazer múltiplas detecções, mostrando ser possível fabricar dispositivos para exames e testes fáceis, rápidos e baratos. Esses dispositivos se aproveitaram dos microcanais do bambu para conduzir por capilaridade os fluidos em exame até uma zona de reação, onde se encontravam os reagentes responsáveis pela detecção colorimétrica a olho nu.²⁷

O bambu plasmônico teve sua eficiência avaliada como gerador de vapor solar, um dispositivo capaz de dessalinizar a água do mar. Sua hidrofiliabilidade, seus canais vasculares capazes de transportar água por capilaridade e sua baixa condutividade térmica o tornaram uma boa opção para essa aplicação e os resultados alcançados foram promissores. A ressonância plasmônica das nanopartículas (de prata e de paládio), sintetizadas nas paredes internas dos canais vasculares do bambu, provoca uma conversão fototérmica da energia solar que, por sua vez,

provoca a evaporação da água presente nos canais vasculares. O dispositivo se mostrou estável, resistente em diferentes ambientes e teve uma taxa de conversão de energia de 87% sob 10 sóis.¹³³

Um outro exemplo é o uso do bambu na fabricação de dispositivos microfluídicos, elétricos e eletroquímicos. Os canais internos do bambu *Dendrocalamus giganteus* foram revestidos com tinta condutiva de prata. Com esse bambu condutivo foram construídos 3 circuitos elétricos capazes de ligar e desligar um LED. Também foram fabricadas células eletroquímicas que mostraram uma excelente atividade eletrocatalítica e um microaquecedor em fluxo que capaz de aquecer água até 55°C, com possibilidade de ser aplicado para diversas reações orgânicas.²⁸

Os microcanais também fizeram do bambu um bom material para a construção de dispositivos microfluídicos catalisadores. Para isso, a celulose dos microcanais do bambu foi oxidada com TEMPO e depois impregnadas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Esse dispositivo teve sua atividade catalítica avaliada para reações de cicloadição alcino-azida catalisadas por cobre, denominadas reações Click. As reações testadas tiveram rendimentos entre 60-96% e o dispositivo mostrou que pode ser utilizado até 5 vezes sem grandes perdas de rendimento e com uma lixiviação de cobre de 6 ppm ao longo dos ciclos catalíticos.³³

Esses dois últimos trabalhos foram feitos pelo nosso grupo, que tem se dedicado ao estudo e aplicações do bambu *Dendrocalamus giganteus*, em parceria com outros grupos de pesquisa.

4

Materiais e procedimentos experimentais

4.1.

Materiais

4.1.1

Reagentes

A água ultrapura (resistividade inferior a $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) utilizada na preparação de solução e reações foi obtida de um purificador de água Milli-Q (Millipore, EUA). Todos os reagentes químicos foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação adicional. Cloreto de Paládio (II) puríssimo (60%) foi adquirido da VETEC. Cloreto de Paládio (II) (99,9%), Carboximetilcelulose sal sódico (CMC, 90.000 daltons) e ácido L-ascórbico cristalino ($\geq 99\%$) foram fornecidos pela Sigma Aldrich. N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina TEMPO (98%), NaBr (99%), solução de hipoclorito de sódio (11,90%), utilizados na oxidação da celulose do bambu, foram fornecidos pela Sigma Aldrich. 4-nitrofenol cristalino ($\geq 99\%$), fornecido pela Sigma Aldrich e borohidreto de sódio ($\geq 99\%$) fornecido pela Fluka, foram utilizados na reação de redução do 4-nitrofenol. 4-iodofenol (99%), 4-bromofenol (99%), 4-bromoacetofenona (98%), carbonato de potássio (99%) e ácido fenilborônico ($\geq 97\%$), fornecidos pela Sigma Aldrich, foram utilizados nas reações de Suzuki – Miyaura. Os solventes utilizados ao longo do projeto foram: acetato de etila (99,5%), álcool etílico (99,5%), éter etílico (98%), diclorometano (98%), hexano-mistura de isômeros (98,5%), clorofórmio (99,7%) foram obtidos da Isofar (Brasil). Sulfato de sódio (99,0%) fornecido pela Isofar (Brasil), foi usado no processo de separação dos produtos da reação de Suzuki-Miyaura. Dimetilsulfóxido-d6 99% e clorofórmio-d (99,9%) foram fornecidos pela Sigma Aldrich.

4.1.2

Equipamentos

Os equipamentos usados nas análises de espectroscopia de UV-Vis foram um espectrofotômetro Cary 100 Cone Series II UV-Visível e um espectrômetro

UV-Visível Ocean Optics. As análises foram feitas em cubetas de quartzo com caminho ótico de 1cm.

Um equipamento Horiba Nanoparticle Analyser SZ-100 equipado com laser de diodo com comprimento de onda de 532 nm foi utilizado para análises de DLS e potencial zeta. Para análises de DLS foram usadas cubetas descartáveis e para as análises de potencial zeta foi usada uma cubeta com eletrodo de carbono.

As análises de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C e ^1H foram realizadas em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear Brüker Ascend 400 MHz.

As caracterizações FT-IR-ATR e MEV/EDS do suporte sólido e das Nps Pd foram realizadas em um espectrômetro Perkin Elmer modelo Spectrum Two FTIR e em um microscópio eletrônico de varredura (MEV, Hitachi TM-3000) acoplado com EDX com tensão de aceleração de 15kV, respectivamente.

A quantificação de Pd nas taliscas de bambu, feita por ICP OES, foi realizada em um equipamento Perkin Elmer Optima 7300 DV.

As análises de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) foram realizadas por um cromatógrafo de gás da Thermo Scientific modelo Trace 1300, equipado com uma coluna DB-5MS e acoplado a um espectrômetro de massas Thermo Scientific modelo ISQ Single Quadrupole MS.

4.2

Procedimentos experimentais

4.2.1

Preparo de soluções

Foram preparadas para o projeto soluções de carboximetilcelulose (CMC) 1,0% e 0,85% (p/v) e de ácido L-ascórbico 0,0175 mol L⁻¹. Foi preparada uma solução estoque de 4-nitrofenol 0,2 mol L⁻¹, a partir da qual foram preparadas as soluções de 0,2 mmol L⁻¹ usadas nos testes catalíticos. Foram preparadas também soluções de NaBH₄ nas concentrações de 0,04 mol L⁻¹, 0,1 mol L⁻¹ e 0,2 mol L⁻¹. Todas essas soluções foram preparadas em água.

Para solubilizar o PdCl₂ em água foi necessária a adição de algumas gotas de NaCl 1,0 mol L⁻¹ (resultando na formação de Na₂PdCl₄). A concentração da solução preparada foi 0,01 mol L⁻¹.

A solução de TEMPO usada para a funcionalização das taliscas foi preparada com a seguinte proporção: para cada 0,5 g de celulose a ser funcionalizada foram utilizados: 0,0167 g de TEMPO, 1,32 g de NaBr, 7,92 mL de solução de hipoclorito 10-15% e 52,1 mL de água. As soluções tiveram seu pH ajustado para 10 com solução de NaOH.

4.2.2

Síntese das nanopartículas de paládio

4.2.2.1

Nanopartículas de paládio reduzidas com ácido L-ascórbico e capeadas com CMC (PdCMC_AA)

Em um frasco foram adicionados 4 mL de Na_2PdCl_4 0,01 mol L⁻¹. O frasco foi colocado em um banho de glicerina pré-aquecido à 95°C. Posteriormente, adicionou-se 4 mL de CMC 1,0% (p/V), 24 mL de água ultrapura e 8 mL de ácido L-ascórbico 0,0175 mol L⁻¹. Após 5 minutos sob agitação, a mistura reacional foi retirada do aquecimento e colocada para esfriar sob agitação constante por 24 horas. A concentração de paládio na solução coloidal obtida foi 1 mmol L⁻¹ (pois foi realizada uma diluição de 1:10 da solução de Na_2PdCl_4 0,01 mol L⁻¹ no preparo das nanopartículas), adotando que todo o paládio foi convertido em Pd⁰. Essas nanopartículas receberam o código PdCMC_AA.

4.2.2.2

Nanopartículas de paládio reduzidas e capeadas com CMC (PdCMC)

4.2.2.2.1

Metodologia 1 (PdCMC_R)

Em um frasco de foram adicionados 36 mL de CMC 0,85% (p/V) e mantidos sob agitação. Em seguida, 4 mL de Na_2PdCl_4 0,01 mol L⁻¹ foram adicionados com auxílio de uma bomba de seringa a uma vazão de 1 mL/min. Após a adição completa do precursor de paládio, a mistura resultante permaneceu sob agitação por mais 1 minuto e foi transferida para um banho de glicerina a temperatura ambiente. O aquecimento foi ligado e ajustado para 95 °C. A reação foi deixada sob aquecimento e agitação por 30 minutos e, depois, foi retirada do aquecimento e colocada para arrefecer sob agitação por 24 h. A concentração de paládio da

solução coloidal obtida foi $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (pois foi realizada uma diluição de 1:10 na solução de Na_2PdCl_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ no preparo das nanopartículas), adotando que todo o paládio foi reduzido à Pd^0 . Essas nanopartículas receberam o código PdCMC_R.

4.2.2.2.2

Metodologia 2 (PdCMC_P)

Em um frasco foram adicionados 36 mL de CMC 0,85% (p/V) e mantidos sob agitação. Em seguida, 4 mL de Na_2PdCl_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados com auxílio de uma bomba de seringa a uma vazão de 1 mL/minuto. Após a adição completa do precursor de paládio, a mistura resultante permaneceu sob agitação por mais 1 minuto, e logo, foi transferida para um banho de glicerina pré-aquecido à 95°C , sob agitação. Após 30 minutos a reação foi retirada do aquecimento e colocada para arrefecer sob agitação por 24 horas. A concentração de paládio na solução coloidal obtida foi $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (pois foi realizada uma diluição de 1:10 da solução de Na_2PdCl_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ no preparo das nanopartículas), adotando que todo o paládio foi convertido em Pd^0 . Essas nanopartículas receberam o código PdCMC_P.

4.2.2.2.3

Metodologia 3 (PdCMC_C)

Em um frasco foram adicionados 36 mL de CMC 0,85% (p/V). Esse frasco foi colocado em um banho de glicerina a 95°C até que a temperatura da solução de CMC estabilizasse. Em seguida, 4 mL de Na_2PdCl_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados com auxílio de uma bomba de seringa a uma vazão de 1 mL/min. Após a adição completa do precursor de paládio, a mistura resultante permaneceu sob aquecimento e agitação por mais 30 min, e logo, foi retirada do aquecimento e deixada para arrefecer sob agitação por 24 horas. A concentração de paládio na solução coloidal obtida foi $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (pois foi realizada uma diluição de 1:10 da solução de Na_2PdCl_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ no preparo das nanopartículas), adotando que todo o paládio foi convertido em Pd^0 . Essas nanopartículas receberam o código PdCMC_C.

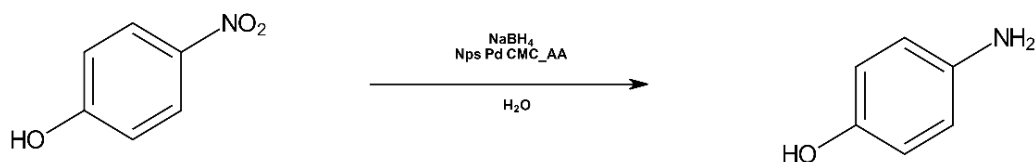
4.2.3

Reações em batelada catalisadas por nanopartículas de paládio

4.2.3.1

Redução do 4-nitrofenol

A redução do 4-nitrofenol em 4-aminofenol foi monitorada por UV-vis em tempo real. Inicialmente, 1 mL de 4-nitrofenol $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ foi transferido para uma cubeta de quartzo. A cubeta foi posta no espectrômetro de UV-Vis e a solução mantida sob agitação por 20 s. Em seguida, 1 mL de solução de NaBH_4 foi misturado com Nps PdCMC_AA e adicionados à cubeta (Esquema 1). Nesse experimento foram variadas as concentrações da solução NaBH_4 ($0,04$, $0,1$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$) e o volume da solução de nanopartículas utilizado (25 , 50 , $100 \text{ }\mu\text{L}$). As reações ocorreram com agitação magnética e foram acompanhadas *in situ* por um espectrofotômetro de UV-VIS, por meio do monitoramento do comprimento de onda de 400 nm . Foi realizada uma reação controle nas mesmas condições, com solução de NaBH_4 $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, sem as nanopartículas.



Esquema 1. Reação de redução do 4-nitrofenol catalisada pelas nanopartículas PdCMC_AA.

Os reagentes foram adicionados à cubeta para reagir na forma de soluções. A Tabela 1 apresenta as quantidades em mol de cada reagente e do catalisador utilizadas.

Tabela 1. Quantidades em mol e mol% dos reagentes e catalisador utilizados na redução do 4-nitrofenol.

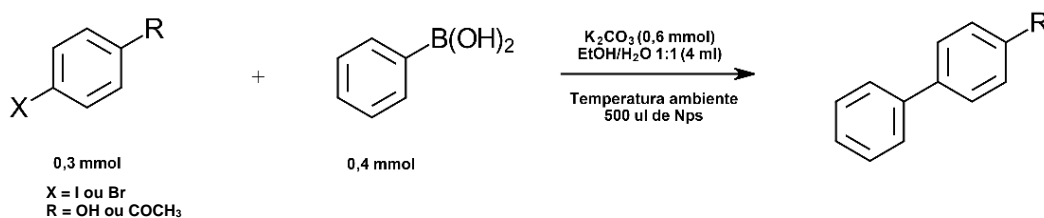
1 mL de 4-nitrofenol 0,2 mmol L ⁻¹		
2,0 x 10 ⁻⁷ mol		
1 mL de NaBH ₄		
0,04 mol L ⁻¹	0,1 mol L ⁻¹	0,2 mol L ⁻¹
4,0 x 10 ⁻⁵ mol	1,0 x 10 ⁻⁴ mol	2,0 x 10 ⁻⁴ mol
Nanopartículas PdCMC_AA 1,0 mmol L ⁻¹		
25 µL	50 µL	100 µL
2,5 x 10 ⁻⁸ mol	5,0 x 10 ⁻⁸ mol	1,0 x 10 ⁻⁷ mol
12,5 mol% ^(a)	25 mol% ^(a)	50 mol% ^(a)

(a) Em relação ao 4-nitrofenol, o reagente limitante.

4.2.3.2

Reação de Suzuki

Em um frasco foram adicionados 0,3 mmol do haleto de arila, 0,4 mmol do ácido fenilborônico, 0,6 mmol de K₂CO₃, 4 mL de um solvente preparado com água e etanol na proporção de 1:1 e 500 µL da solução de nanopartículas de paládio (PdCMC_R, PdCMC_P ou PdCMC_C) (Esquema 2). Os meios reacionais, obtidos por extração líquido – líquido (10 mL éter etílico x 4), e produtos da reação foram caracterizados por RMN ¹H e por CG-EM.



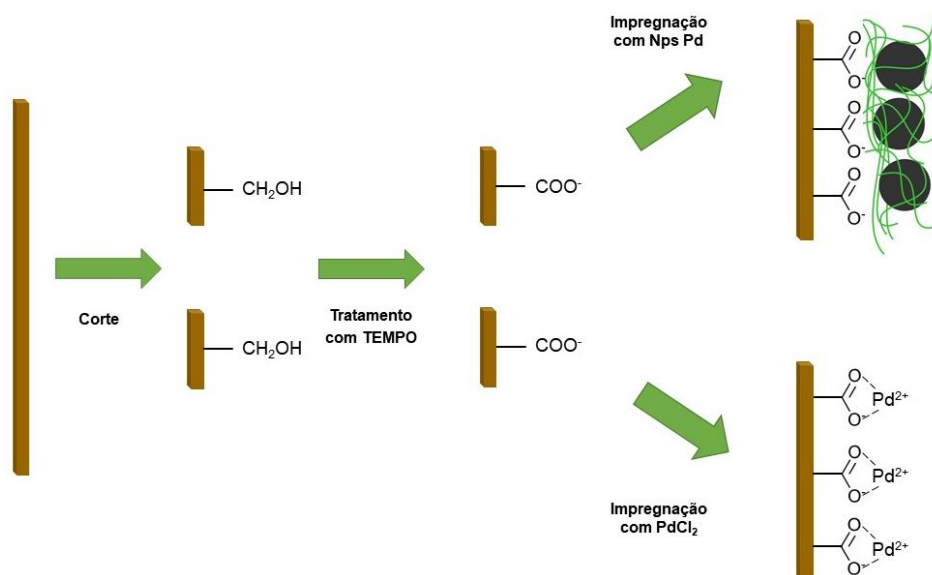
Esquema 2. Reação catalisada pelas nanopartículas PdCMC_R.

4.2.4

Confecção das taliscas de bambu com paládio suportado

A confecção dos catalisadores heterogêneos de paládio suportado em taliscas de bambu foi realizada em três etapas: o corte de pequenas ripas de

bambu em taliscas de dimensões aproximadas de 1,8 x 0,8 x 0,1 cm, a funcionalização dessas taliscas por meio da oxidação do carbono em posição 6 da celulose e impregnação com paládio (Na_2PdCl_4 0,01 mol L⁻¹ e nanopartículas PdCMC_R 1 mmol L⁻¹ de Pd) (Esquema 3).



Esquema 3. Etapas da confecção dos catalisadores heterogêneos de paládio suportado em taliscas de bambu.

4.2.4.1

Tratamento das taliscas de bambu com TEMPO

A massa total das taliscas de bambu a serem funcionalizadas foi pesada. Como a intenção era funcionalizar somente a celulose presente na superfície das taliscas considerou-se que somente 10% da massa total corresponderia a massa de celulose a ser funcionalizada.

Solubilizou-se 0,167 g de TEMPO e 13,4 g de NaBr em 521 mL de água ultrapura. Adicionou-se 79,2 mL de solução aquosa de NaClO 10-15% e o pH da solução foi ajustado para 10 com solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹. Por fim, as taliscas foram adicionadas à solução de TEMPO e a reação começou. A cada 30 minutos, o pH da solução foi corrigido para 10. Após 5,5 horas as taliscas foram retiradas da solução de TEMPO, lavadas com etanol, lavadas com água ultrapura e colocadas para secar na estufa.

4.2.4.2

Impregnação das taliscas tratadas com TEMPO com paládio

O procedimento adotado para impregnação das taliscas de bambu funcionalizadas com TEMPO foi o mesmo para a impregnação com Na_2PdCl_4 e com nanopartículas de paládio. As taliscas de bambu ficaram imersas nas soluções de paládio (Na_2PdCl_4 0,01 mol L⁻¹ e PdCMC_R 1,0 mmol L⁻¹ de paládio) por 8 horas, sem agitação e, depois, foram colocadas em um béquer com água e com agitação por 10 minutos para a lavagem. Depois, elas foram colocadas em uma estufa à 60°C até o dia seguinte.

4.2.5

Determinação da quantidade de paládio fixada no suporte de bambu

Tanto para as taliscas impregnadas com Na_2PdCl_4 quanto para as impregnadas com nanopartículas PdCMC_R a quantidade de paládio retida a matriz lignocelulósica foi determinada com a técnica de ICP OES. Para essa determinação, três taliscas de dimensões 1,8 x 0,7 x 0,2 cm e aproximadamente 0,1 g foram impregnadas e lavadas individualmente.

Em tubos *ependorf* foram adicionados 1,5 mL de solução de paládio (Na_2PdCl_4 0,01 mol L⁻¹ e nanopartículas PdCMC_R 1,0 mmol L⁻¹ de Pd). Nesses tubos, foram colocadas as taliscas de bambu tratadas com TEMPO e, após 8 horas, as taliscas foram retiradas da solução de paládio e cada uma foi lavada, separadamente, com 10 mL de água ultrapura.

Foram analisadas por ICP OES as soluções de Na_2PdCl_4 e nanopartículas PdCMC_R originais, as alíquotas nas quais as taliscas foram imersas e a água usada na lavagem das mesmas. A quantidade de paládio retida nas taliscas foi determinada por diferença.

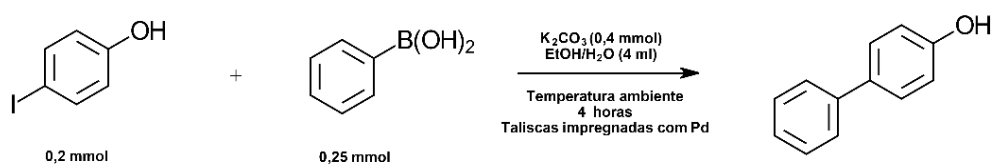
A partir da concentração encontrada para cada solução foi determinada a massa de paládio existente em cada tubo. Então subtraiu-se da massa (m) de paládio da solução original (O) a massa de paládio remanescente nas soluções de impregnação (I) e de lavagem (L).

$$m \text{ Paládio}_{\text{Talisco}} = m \text{ Paládio}_{(O)} - m \text{ Paládio}_{(I)} - m \text{ Paládio}_{(L)}$$

4.2.6

Reação de Suzuki em batelada catalisadas pelas taliscas de bambu impregnadas com paládio

Em um frasco foram adicionados 0,2 mmol de 4-iodofenol, 0,25 mmol de ácido fenilborônico, 0,4 mmol de K_2CO_3 , 4 mL de uma mistura de água/etanol 1:1, e a talisca de bambu impregnada com paládio (Na_2PdCl_4 ou nanopartículas PdCMC_R). As reações ocorreram em temperatura ambiente com agitação por 4 horas (Esquema 4).



Esquema 4. Reações de Suzuki catalisadas pelas taliscas de bambu impregnadas com paládio (Na_2PdCl_4 e nanopartículas PdCMC_R).

4.2.7

Estudo da lixiviação de paládio do suporte

Uma mesma talisca de bambu impregnada com Na_2PdCl_4 foi utilizada em 4 reações sucessivas realizadas nas mesmas condições: 0,2 mmol de 4-iodofenol, 0,25 mmol de ácido fenilborônico, 0,4 mmol de K_2CO_3 , 4 mL de etanol/água 1:1. As reações foram realizadas em temperatura ambiente e com agitação por 4 horas. Uma alíquota do meio reacional foi removida após o fim de cada reação e analisada por ICP OES para determinar a quantidade de paládio presente no meio após o término da reação.

4.2.8 Caracterizações

4.2.8.1 UV-Vis

Para as análises por UV-vis foram realizadas diluições das amostras em água. As soluções de nanopartículas PdCMC_AA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e PdCMC_R $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ passaram por diluições de 1:5. As soluções de Na_2PdCl_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e CMC 1,0% (p/V) passaram por diluições de 1:40 e 1:20, respectivamente.

4.2.8.2 DLS e potencial zeta

A soluções coloidais de nanopartículas foram colocadas nas cubetas (de plástico para DLS e com eletrodo de carbono para potencial zeta) e analisadas sem nenhum tratamento prévio. As medidas de DLS foram feitas a um ângulo de 90° .

4.2.8.3 FT-IR-ATR

Para a análises de FT-IR-ATR as amostras de bambu, bambu tratado com TEMPO, as taliscas impregnadas com Na_2PdCl_4 e nanopartículas PdCMC_R foram usadas sem nenhum tratamento.

As soluções de nanopartículas PdCMC_AA, PdCMC_R, do complexo CMC-Pd (II) e de CMC 1,0 % (p/V) foram liofilizadas para a análise de FT-IR-ATR.

4.2.8.4 CG-EM

Uma pequena quantidade do meio reacional não purificado (1-2 mg) foi dissolvido em 1,0 mL de diclorometano e colocado em frascos de vidro para injeção no CG-EM.

4.2.8.5 RMN

Para as análises de RMN ^1H e ^{13}C 5-15 mg das amostras foram dissolvidas em 500-600 μL de solvente deuterado (DMSO-d_6 ou CDCl_3). Os meios reacionais analisados passaram por um processo de extração líquido-líquido e rotaevaporação.

4.2.8.6 MEV-EDS

Para análise das nanopartículas, as soluções coloidais foram liofilizadas. Os catalisadores heterogêneos foram analisados sem nenhum tratamento prévio.

5 Resultados e discussões

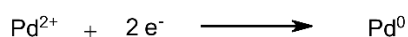
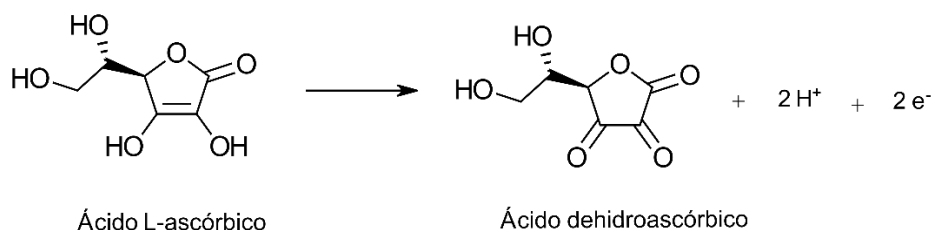
5.1 Nanopartículas de paládio capeadas com CMC

Duas metodologias de síntese de nanopartículas de paládio capeadas com CMC foram usadas. Uma envolveu o uso do ácido ascórbico como agente redutor e a CMC como agente estabilizador e a outra, mais simples, usou apenas a CMC para reduzir o paládio e estabilizar as nanopartículas formadas.

5.1.1 Nanopartículas PdCMC_AA

A primeira metodologia empregada para a síntese das nanopartículas estabilizadas com CMC utilizava o ácido L-ascórbico como agente redutor e foi realizada a partir da modificação da metodologia desenvolvida por He e colaboradores.⁶⁶

Nesse processo o ácido ascórbico se oxida a ácido dehidroascórbico^{134,135} e reduz o Pd^{2+} do complexo Na_2PdCl_4 para a formação das Nps Pd⁰ (Esquema 5).



Esquema 5. Reação redox entre o ácido L-ascórbico e Na_2PdCl_4 .

As nanopartículas PdCMC_AA foram caracterizadas por UV-Vis, FT-IR-ATR, DLS, potencial zeta, MEV e EDS. O espectro de UV-Vis obtido para essas

nanopartículas (Figura 3) apresenta o perfil característico das nanopartículas de paládio já descrito na literatura.^{51,55,69} Ele não apresenta um máximo, mas uma banda contínua de absorção.

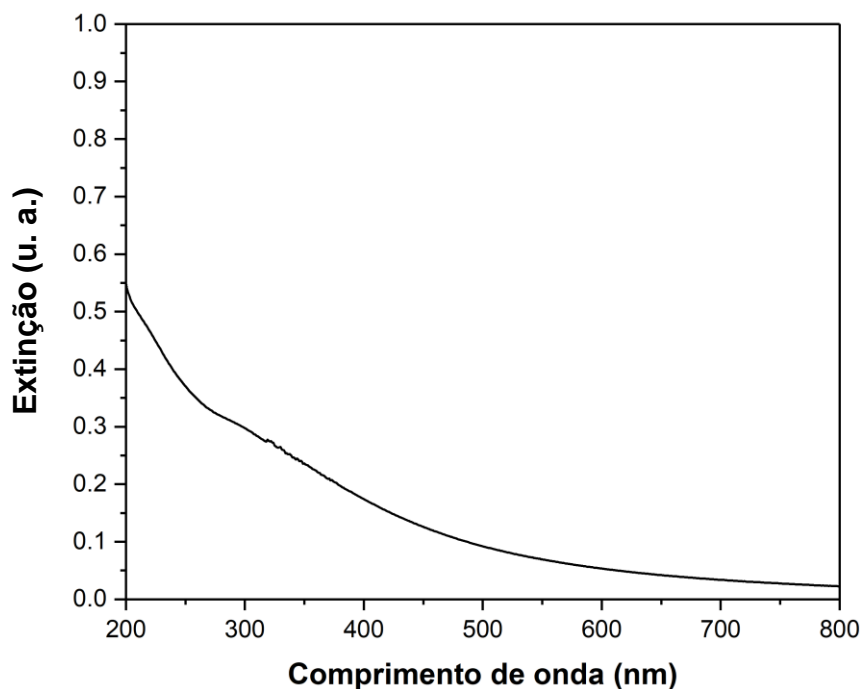


Figura 3. Espectro de absorção no UV-Vis das nanopartículas PdCMC_AA.

Para efeitos de comparação foram analisadas por FT-IR-ATR a solução de CMC 1,0% (p/V) usada para a síntese das nanopartículas, a solução de CMC-Pd (II), obtido pela mistura das soluções de CMC 1,0% (p/V) e de Na_2PdCl_4 0,01 mol L^{-1} sem aquecimento, e as nanopartículas PdCMC_AA 1,0 mmol L^{-1} , todas liofilizadas. A estrutura da CMC é apresentada abaixo (Figura 4).

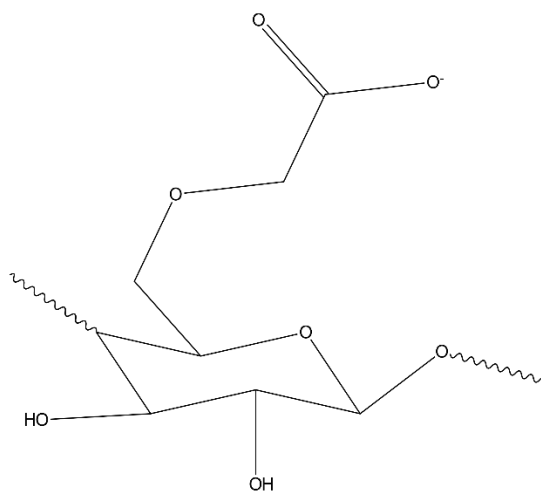


Figura 4. Estrutura da CMC.

No espectro da CMC (Figura 5 (a)), a banda alargada em 3310 cm^{-1} é gerada pelo estiramento O-H dos grupos hidroxila presentes no polímero. As bandas em 2916 cm^{-1} e 2873 cm^{-1} correspondem aos estiramentos assimétrico e simétrico das ligações C-H. As bandas em 1588 cm^{-1} e em 1416 cm^{-1} são causadas pelos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato, respectivamente. A banda de dobramento dos grupos CH_2 aparece em 1323 cm^{-1} . As bandas em 1050 e 1022 cm^{-1} são causadas pelos estiramentos C-O dos grupos álcool e glicosídico (acetal e hemiacetal), presentes na estrutura da CMC.

No espectro do complexo CMC-Pd (II) (Figura 5 (b)) as bandas características dos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato sofrem um deslocamento de 1588 cm^{-1} e em 1416 cm^{-1} para 1591 cm^{-1} e 1413 cm^{-1} , respectivamente. No espectro das nanopartículas PdCMC_AA (Figura 5 (c)) a banda de estiramento assimétrico se desloca ainda mais, para 1610 cm^{-1} e a banda de estiramento simétrico permanece em 1413 cm^{-1} , e a banda referente aos grupos hidroxila sofre um deslocamento para 3320 cm^{-1} . Nesse espectro nota-se o surgimento de uma banda 1719 cm^{-1} . Ela é causada pela presença do ácido L-ascórbico.^{136,137} Abaixo (Tabela 2) estão resumidas principais bandas de infravermelho das três amostras analisadas.

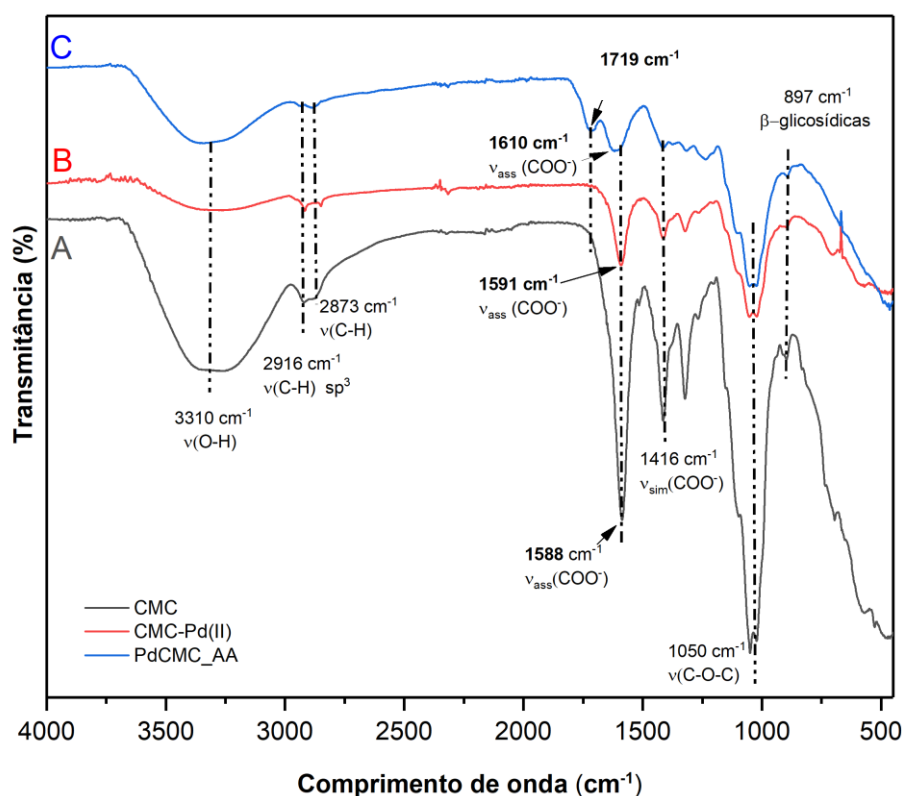


Figura 5. Espectro FT-IR-ATR da CMC (a), do complexo CMC-Pd (II) (b) e das nanopartículas PdCMC_AA (c).

Tabela 2. Resumo das bandas de infravermelho (em cm^{-1}) da CMC, CMC-Pd (II) e nanopartículas PdCMC_AA.

	CMC	CMC-Pd (II)	PdCMC_AA
Estiramento O-H	3310	3260	3320
Estiramento assimétrico C-H	2916	2917	2934
Estiramento simétrico C-H	2873	2882	2884
Estiramento assimétrico COO^-	1588	1591	1610
Estiramento simétrico COO^-	1416	1413	1413
Dobramento CH_2	1323	1322	1316
Estiramentos C-O	1050	1052	1052
	1022	1022	1023

A interação entre a estrutura polimérica da CMC e diferentes tipos de metais de transição já está bem estabelecida.^{138–140} Os grupos funcionais que se coordenam com o Pd^{2+} e com as nanopartículas são as hidroxilas e os

carboxilatos. O deslocamento das bandas características desses grupos indica a complexação da CMC com o íon metálico e nanopartículas.^{67,68}

A partir da diferença entre o número de onda dos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato ($\Delta\nu = \nu_{assim} - \nu_{sim}$) é possível identificar o tipo de interação entre o paládio e o grupo carboxilato em quelante monodentado ($\Delta\nu = 200-320\text{ cm}^{-1}$), quelante bidentado ($\Delta\nu < 110\text{ cm}^{-1}$) ou ponte bidentada ($\Delta\nu = 140-190\text{ cm}^{-1}$).^{138,141} O valor de $\Delta\nu$ encontrado para o complexo CMC-Pd (II) foi 178 cm^{-1} que corresponde à interações de ponte bidentada. As nanopartículas PdCMC_AA apresentaram $\Delta\nu$ de 197 cm^{-1} , que não corresponde à nenhum dos intervalos citados acima. Logo, não é possível afirmar qual o tipo de interação entre as nanopartículas e a CMC.

A análise por DLS (Figura 6) mostra que a solução coloidal PdCMC_AA possui duas populações. A menor possui um raio hidrodinâmico de $0,8 \pm 0,1\text{ nm}$ e a maior possui um raio hidrodinâmico de $31,6 \pm 13,5\text{ nm}$. O índice de polidispersão encontrado para a amostra foi de 0,3, indicando que a amostra é bem monodispersa. O potencial zeta encontrado para essa solução foi $-0,3\text{ mV}$, um valor muito pequeno em relação aos reportados para nanopartículas estabilizadas com CMC,⁶⁹ o que indica que as nanopartículas obtidas são instáveis eletrostaticamente.¹⁴²

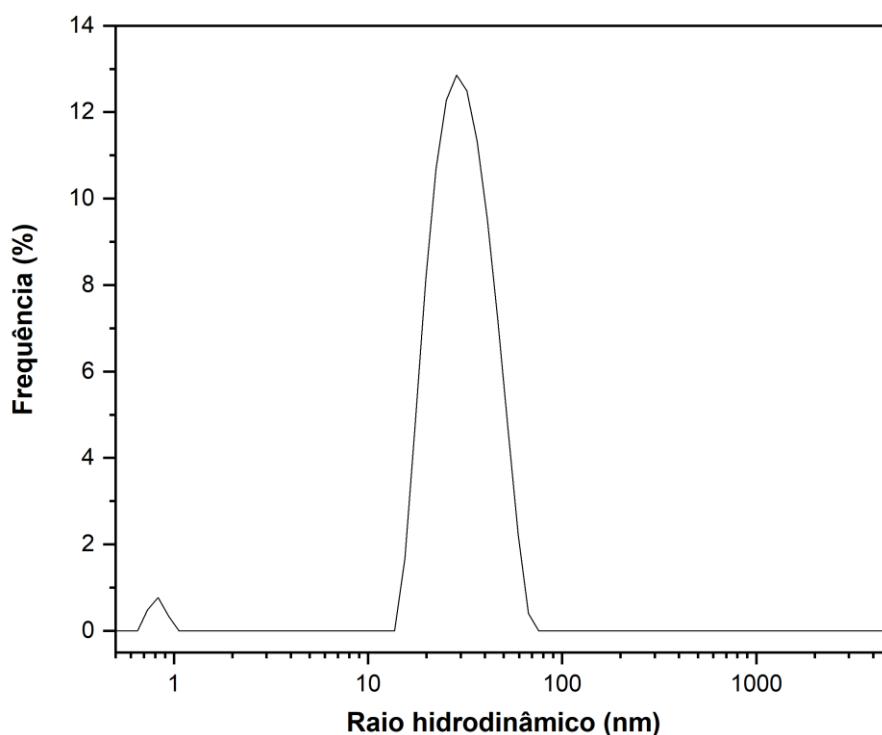


Figura 6. Distribuição populacional da solução de nanopartículas PdCMC_AA liofilizadas.

Para verificar a estabilidade das nanopartículas sintetizadas, a solução coloidal foi analisada semanalmente por DLS (tabela 3). Foi observado, ao longo de 4 semanas, que o raio hidrodinâmico da primeira população permaneceu constante nas três primeiras semanas e na quarta semana houve uma pequena diminuição. Para a segunda população houve um decréscimo no tamanho do raio hidrodinâmico a cada medição. Essas variações são um indicativo da instabilidade das nanopartículas PdCMC_AA. Esses valores estão em desacordo com os valores reportados por Li e colaboradores (2017).⁶⁹ Os autores desenvolveram uma metodologia rápida de síntese de Nps Pd utilizando também a CMC como agente redutor e estabilizante em meio levemente ácido. As Nps Pd apresentaram diâmetro entre 1,5 nm e 4,0 nm, potencial zeta de -52,6 mV e estabilidade por mais de um ano, atribuída principalmente, a função estabilizante do polímero.⁶⁹

Tabela 3. Variação do raio hidrodinâmico das nanopartículas PdCMC_AA ao longo de quatro semanas.

Medida	Raio hidrodinâmico (nm)	
1	0,8 ± 0,1	31,6 ± 13,5
2	0,7 ± 0,1	30,4 ± 13,4
3	0,8 ± 0,1	28,1 ± 10,4
4	0,6 ± 0,0	25,4 ± 7,3

A morfologia do complexo CMC-Pd (II) e das Nps PdCMC_AA, ambos liofilizados, e a distribuição de Pd²⁺ ao longo da superfície do polímero foram analisadas por MEV e EDS de bancada. As análises MEV e EDS do complexo CMC-Pd (II) mostram a uma superfície com poros maiores (semelhante a pétalas de rosas), característica de hidrogéis. A presença de Pd (II) na superfície da CMC foi confirmada pela análise EDS (Figura 7 (a)). A Figura 7 (b) apresenta a análise MEV das Nps PdCMC_AA, onde é possível observar a formação de poros menores e mais definidos após a formação das nanopartículas. A análise EDS confirmou a presença de Pd na superfície de PdCMC_AA, enquanto o mapeamento EDS mostrou a distribuição elementar de carbono (Figura 7 (c), em azul), oxigênio (Figura 7 (d), em verde) e paládio (Figura 7 (e), em laranja) ao longo de toda a superfície da matriz polimérica. Como esperado, os resultados obtidos estão de acordo com as análises FT-IR-ATR, o que indica que o metal apresentou boa interação com os grupos -OH e -COONa antes e após a síntese das nanopartículas.

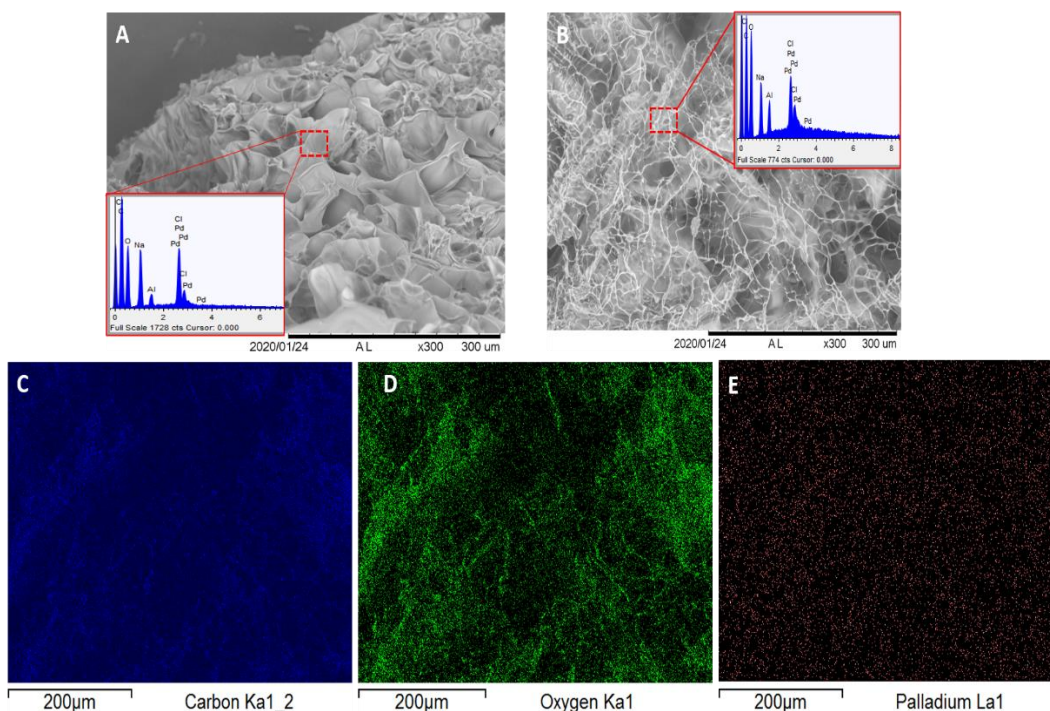


Figura 7. Imagem MEV do complexo CMC-Pd(II) (a) e das nanopartículas PdCMC_AA (b) com seus respectivos espectros de EDS inseridos em (a) e (b), e mapeamento da distribuição elementar carbono (c), oxigênio (d) e paládio (e) das nanopartículas PdCMC_AA por EDS.

5.1.1.1

Teste da atividade catalítica - Reação de redução do 4-nitrofenol na presença de PdCMC_AA

Para avaliar se as nanopartículas PdCMC_AA possuíam atividade catalítica, a reação de redução do 4-nitrofenol (4-NF) pelo borohidreto de sódio (NaBH_4) foi escolhida como reação-modelo. Os experimentos foram realizados variando-se a quantidade de NaBH_4 e o volume da solução de nanopartículas PdCMC_AA utilizados. A conversão de 4-NF foi registrada em tempo real (*in situ*), usando um espectrofotômetro UV-Vis com a faixa de varredura de 200-800 nm. A reação foi acompanhada pela observação da banda em 400 nm, característica do íon 4-nitrofenolato, um intermediário da reação formado logo após a adição do NaBH_4 .¹⁴³

Foi realizada uma reação controle (sem a adição de Nps PdCMC_AA). Na ausência de nanopartículas, a conversão de 4-NF alcançou 58% de conversão em 3h, entretanto, a conversão manteve-se na faixa de 60% mesmo após 23 h de

reação (Figura 8 (a)). Por outro lado, as conversões na presença das nanopartículas alcançaram sua totalidade com tempo de 3-10 min, indicando a contribuição catalítica das Nps PdCMC_AA (Tabela 4). É possível observar também que tanto o aumento do agente redutor quanto o aumento do catalisador ocasionaram a diminuição dos tempos de reação nas situações testadas. Essa tendência já foi reportada por Su e colaboradores (2016), que utilizaram Nps Pd ultrafinas decoradas em nanofolhas magnéticas de óxido de grafeno 2D na redução de 4-NF.¹⁴⁴ Essa tendência é justificada pela transferência de elétrons de BH_4^- para 4-NF através da adsorção de moléculas reagentes na superfície das nanopartículas metálicas. As Nps PdCMC_AA metálicas retransmitem elétrons para completar a reação redox. A adsorção de íons reagentes na superfície das Nps PdCMC_AA contribui para superar a barreira cinética, o que reduz o tempo de reação.^{145–147} Entretanto, de forma isolada, a utilização de 50 μL da solução de nanopartículas PdCMC_AA (25 mol%) com NaBH_4 0,04 mol L^{-1} aumentou o tempo de redução do 4-NF de 8,7 min para 10 min. Nas demais concentrações de NaBH_4 e cargas catalíticas, os tempos de reação reduziram com o aumento da concentração de Nps PdCMC_AA.

Tabela 4. Tempo (em minutos) para a redução do 4-nitrofenol nas condições estudadas.^(a)

Volume de Nps PdCMC_AA	Carga catalítica	Concentração de NaBH_4		
		0,04 mol L^{-1}	0,1 mol L^{-1}	0,2 mol L^{-1}
25 μL	12,5 mol%	8,7 \pm 0,6	7,3 \pm 0,6	7,0 \pm 0,0
50 μL	25 mol%	10,0 \pm 1,0	6,3 \pm 0,6	4,0 \pm 0,0
100 μL	50 mol%	6,3 \pm 0,6	4,0 \pm 0,0	3,0 \pm 0,0

(a) Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Das condições estudadas, a melhor encontrada foi o uso de 100 μL da solução de PdCMC_AA (50 mol%) e da solução de NaBH_4 0,2 mol L^{-1} , uma quantidade (em mol) 1000 vezes maior que a quantidade de 4-nitrofenol usada. Em 3 minutos a banda referente ao comprimento de onda de 400 nm desapareceu (Figura 8 (b)).

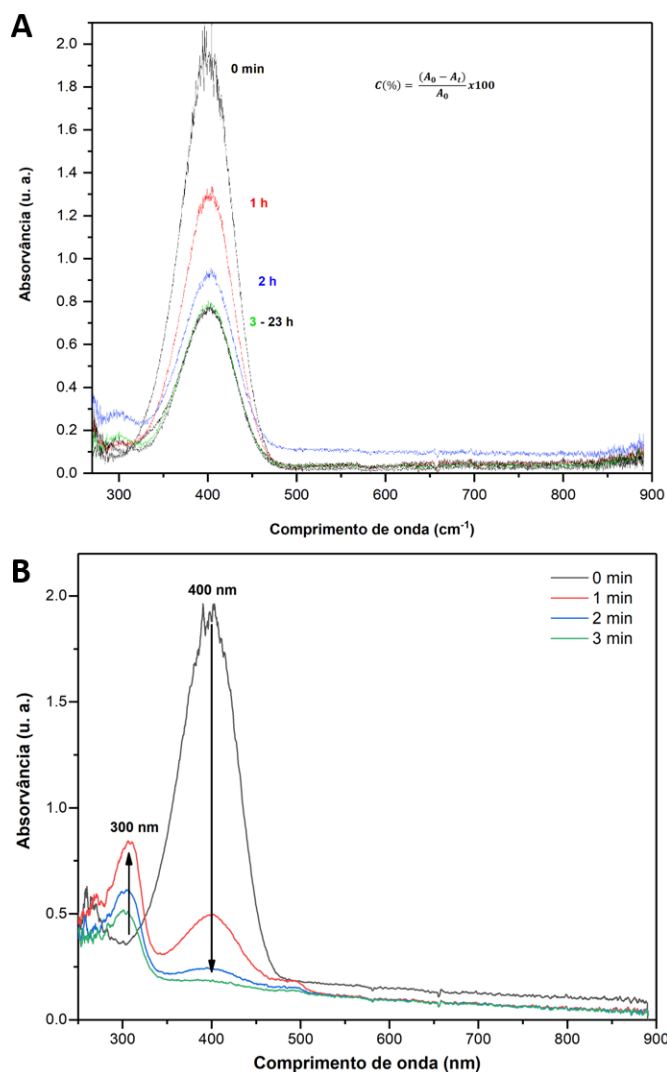


Figura 8. Espectros UV-Vis da evolução da reação de redução do 4-nitrofenol sem (A) e com nanopartículas PdCMC_AA (B) ao longo do tempo.

O uso de uma quantidade excessiva de NaBH_4 em relação ao 4-nitrofenol nesse estudo visava promover uma cinética de pseudo-primeira ordem, que pode ser descrita pela Equação 1.¹⁴⁸

$$k = \frac{\ln (C_t/C_0)}{t} \quad 1$$

onde: k é a constante de velocidade da reação, t é o tempo da reação, C_0 é a concentração inicial e C_t é a concentração no tempo t .

O gráfico de $\ln (C_t/C_0)$ em função do tempo para reações de primeira ordem e pseudo primeira ordem apresenta uma reta, cuja inclinação é $-k$ e a interseção

da reta com o eixo y é $\ln C_0$.¹⁴⁹ Segundo a lei de Lambert-Beer (Equação 2), a absorvância é diretamente proporcional à concentração. Logo, a Equação 1 pode ser rearranjada para obtenção da Equação 3. Esta equação possibilita utilizar os valores das absorvâncias dos íons 4-nitrofenolato em diferentes tempos diretamente na Equação 3.

$$A = \varepsilon l C \quad 2$$

$$k = \frac{\ln (A_t/A_0)}{t} \quad 3$$

onde: A é a absorvância, A_0 é a absorvância inicial do íon 4-nitrofenolato, A_t é a absorvância do mesmo íon no tempo t , ε é a absortividade, l é o caminho ótico e C é a concentração molar.¹⁵⁰

Abaixo (Figura 9) estão os gráficos de $\ln (A_t/A_0)$ em função do tempo para todas as condições estudadas. A tabela 5 dispõe os valores de k encontrados em cada situação. Eles seguem a tendência já descrita: aumentam com o aumento da quantidade de NaBH_4 e com o aumento da quantidade de catalisador. A única exceção é a combinação de 50 μL de Nps e 0,04 mol L^{-1} de NaBH_4 .

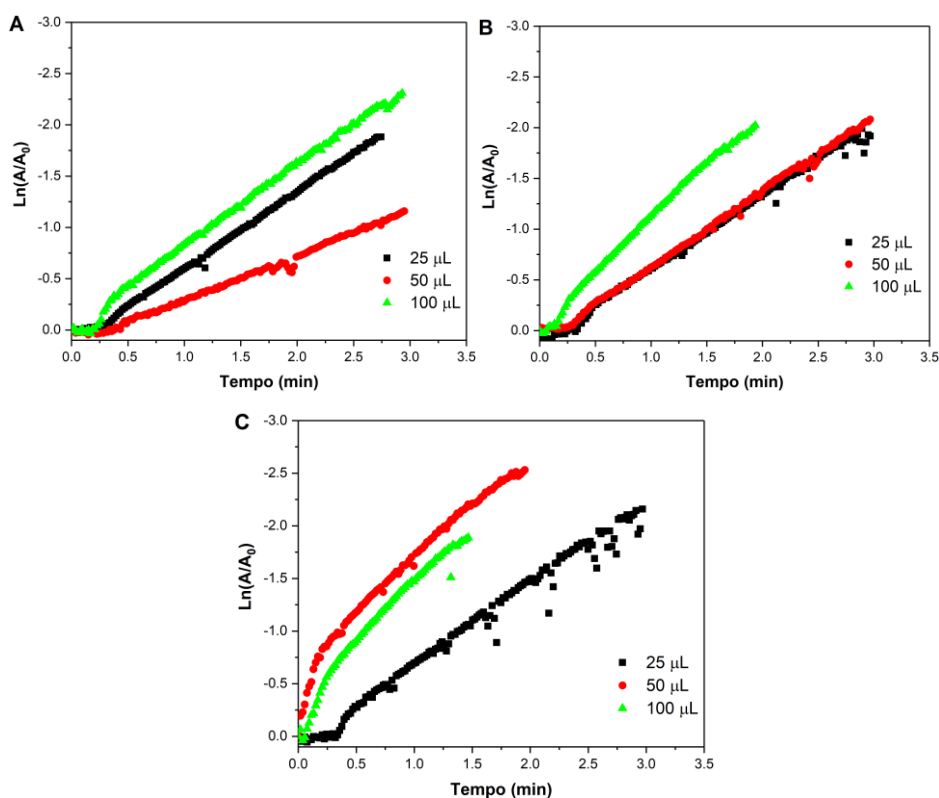


Figura 9. Gráfico $\ln [A/A_0]$ em função de t (min) para a reação de redução do 4-nitrofenol nas diferentes condições estudadas: A) $0,04 \text{ mol L}^{-1}$; B) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e C) $0,02 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 5. Constantes cinéticas da reação de redução do 4-nitrofenol nas diferentes condições estudadas. (*)

	Constante cinética k (min^{-1})		
	$0,04 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaBH}_4$	$0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaBH}_4$	$0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaBH}_4$
25 μL	$0,58 \pm 0,10$	$0,74 \pm 0,04$	$0,78 \pm 0,03$
50 μL	$0,39 \pm 0,09$	$0,71 \pm 0,04$	$1,10 \pm 0,03$
100 μL	$0,63 \pm 0,03$	$1,07 \pm 0,01$	$1,22 \pm 0,05$

(*) Estudo realizado em triplicata.

5.1.2 Nanopartículas PdCMC

Para evitar o uso de ácido L-ascórbico e simplificar nosso método de síntese foram propostas três metodologias para obtenção de nanopartículas paládio utilizando apenas a CMC como agente redutor e estabilizador. A capacidade da CMC de exercer essas duas funções já havia sido descrita na literatura.⁶⁹ A

celulose é um polissacarídeo redutor, que possui, no fim de sua cadeia polimérica, um grupo hemiacetal interconvertível em um grupo aldeído.¹⁵¹ Esse grupo é capaz de reduzir o Pd²⁺ e se oxida em ácido carboxílico.

As três metodologias propostas utilizaram as mesmas proporções de Na₂PdCl₄ e CMC, porém diferiram no modo de preparo. Na primeira metodologia, a solução de Na₂PdCl₄ foi adicionada a de CMC e a mistura foi colocada em um banho de glicerina à temperatura ambiente que foi aquecido até atingir 95°C. Essas nanopartículas foram chamadas de PdCMC_R. Na segunda metodologia, a mistura foi colocada em um banho de glicerina já aquecido à 95°C. Essas nanopartículas foram chamadas de PdCMC_P. E na terceira metodologia, a solução de Na₂PdCl₄ foi adicionada à solução de CMC aquecida à 95°C. Essas nanopartículas foram chamadas de PdCMC_C.

Para decidir qual metodologia seria usada no resto do projeto, as nanopartículas obtidas através delas foram usadas para catalisar a reação de Suzuki entre o ácido fenilborônico e o 4-iodofenol, baseada em um procedimento já descrito na literatura¹⁵². Foram utilizados 500 µL das soluções coloidais de nanopartículas. Cada solução possui 1,0 mmol L⁻¹ logo, a quantidade de catalisador utilizada equivale a 5,0 x 10⁻⁷ mol de paládio, 0,17 mol% em relação ao 4-iodofenol, o reagente limitante reação.

A tabela abaixo (Tabela 6) apresenta os rendimentos obtidos após 2 h de reação. As nanopartículas PdCMC_P e PdCMC_C tiveram rendimentos de 68% e 69%, respectivamente. Como as nanopartículas PdCMC_R apresentaram um rendimento ligeiramente maior, de 76%, foram escolhidas para as etapas posteriores.

Tabela 6. Rendimentos das reações catalisadas pelas nanopartículas PdCMC. ^(a)

Nanopartículas	Rendimento (%) ^(b)
Nps PdCMC_R	76
Nps PdCMC_P	68
Nps PdCMC_C	69

(a) 0,3 mmol de 4-iodofenol, 0,4 mmol de ácido fenilborônico, 0,6 mmol de K₂CO₃, 500 µL de Nps, EtOH/H₂O 1:1 (4 mL).

(b) Rendimentos estimados por RMN ¹H. Experimentos realizados em duplicata.

As nanopartículas PdCMC_R foram caracterizadas por UV-Vis, FT-IR-ATR, DLS, potencial zeta, MEV e EDS. O espectro obtido na análise por UV-vis (Figura 10) também corresponde ao já descrito na literatura para nanopartículas de

paládio.^{51,55,69} Na região entre 200-250 nm é possível observar um aumento brusco na absorvância. Esse efeito é provocado pela grande quantidade de CMC presente na solução.

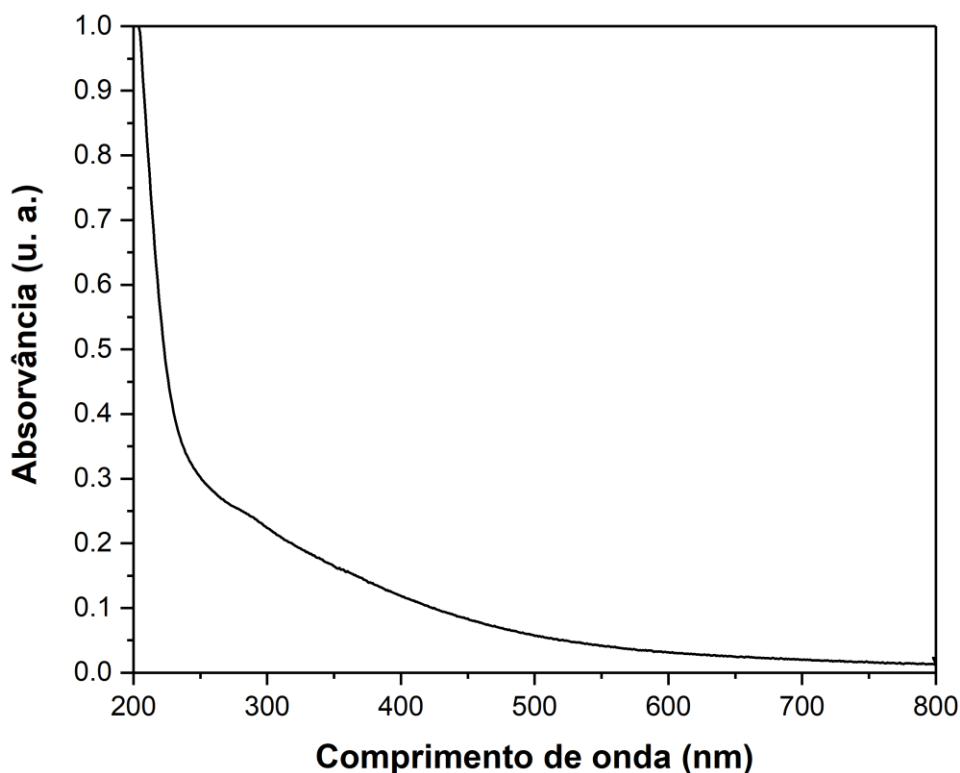


Figura 10. Espectro UV-Vis das nanopartículas PdCMC_R.

A análise por DLS (Figura 11) mostra que as nanopartículas PdCMC_R possuem raio hidrodinâmico de $339 \pm 25,3$ nm. O índice de polidispersão encontrado foi de 1,21. Esse valor indicaria uma grande polidispersão da amostra, algo que contradiz a informação apresentada no gráfico da distribuição populacional obtido. Esse valor alto do índice de polidispersão deve-se ao excesso de CMC, algo já observado no espectro de UV-Vis da solução. O potencial zeta encontrado para essa dispersão coloidal foi de -41,9 mV. Isso significa que as nanopartículas sintetizadas são bem estáveis e não tendem a se agregar¹⁴².

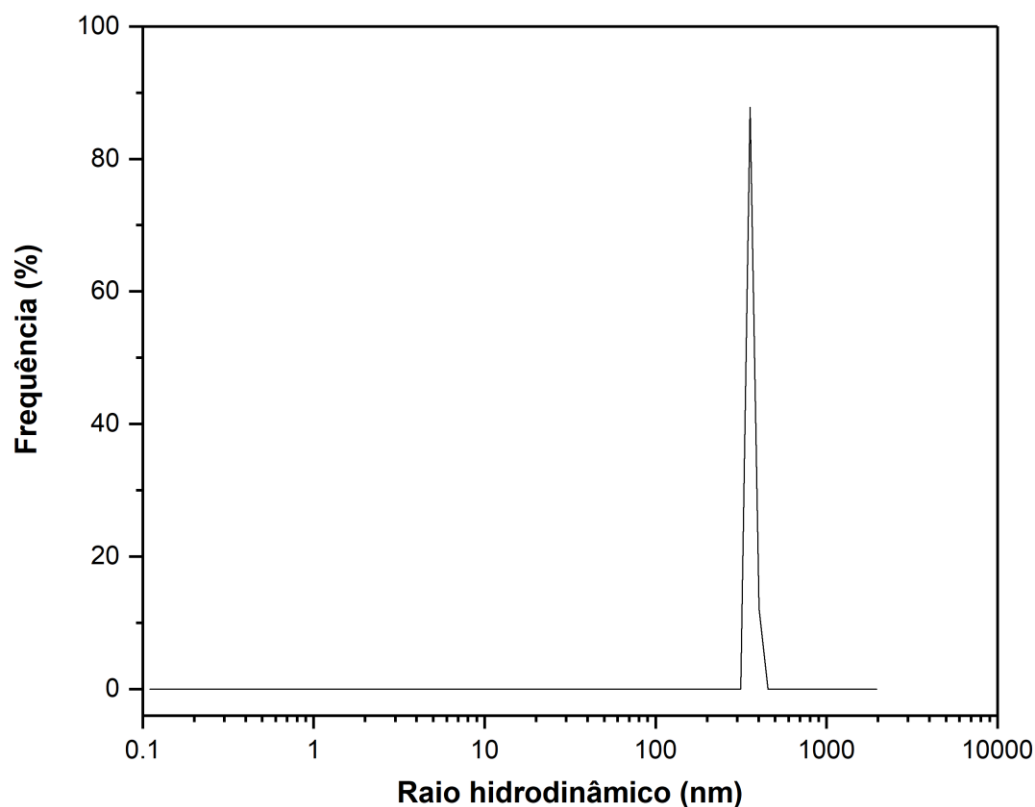


Figura 11. Distribuição populacional da solução de nanopartículas PdCMC_R.

A solução de nanopartículas PdCMC_R também foi liofilizada e analisada por FT-IR-ATR (Figura 12). É possível observar, pela comparação do espectro da amostra com o espectro da CMC que a banda de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato tem deslocamentos ínfimos, para 1587 cm^{-1} e 1414 cm^{-1} , respectivamente. Já a banda pertencente ao grupo hidroxila se desloca para 3345 cm^{-1} . As análises por UV-Vis e DLS já indicavam que existe um excesso de CMC na amostra. Esse excesso de CMC, que se encontra livre (sem interações), pode estar mascarando a porção de CMC que interage com as nanopartículas.

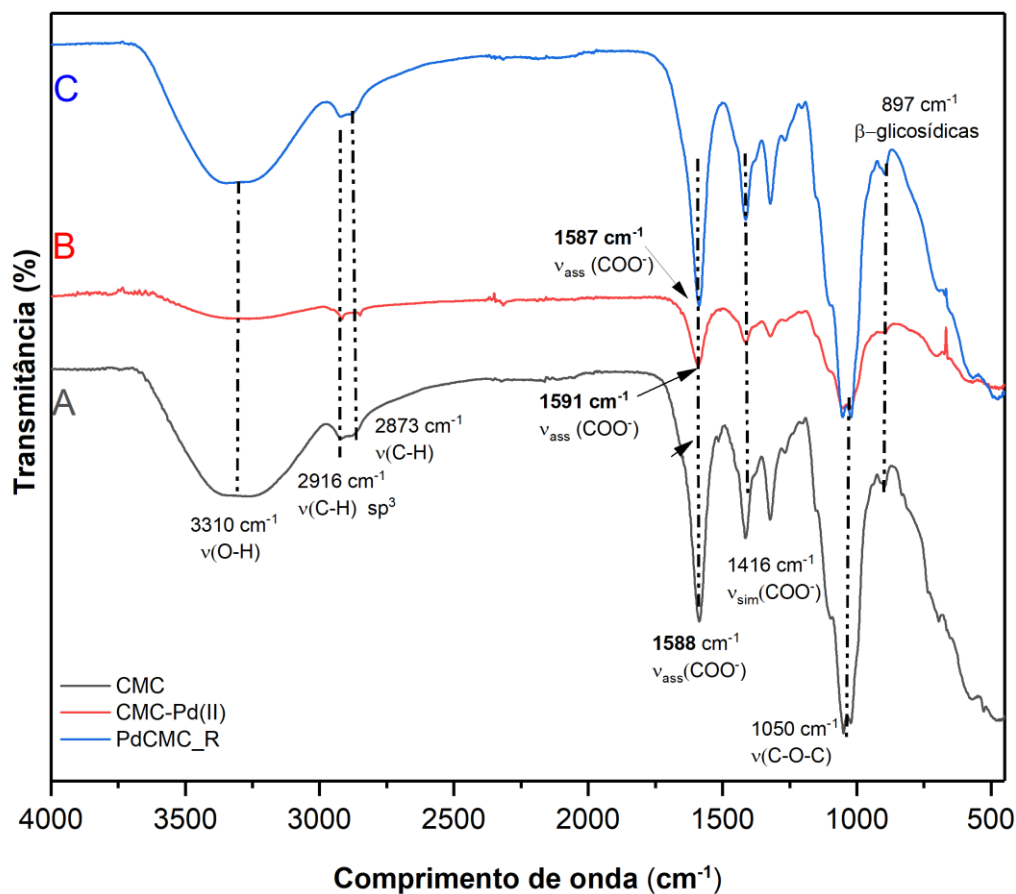


Figura 12. Espectro FT-IR-ATR da CMC, do complexo CMC-Pd (II) e das nanopartículas PdCMC_R.

As nanopartículas liofilizadas foram analisadas por MEV e por EDS (Figura 13) que confirmaram a presença de paládio na amostra, tanto na região mais clara quanto na região mais escura.

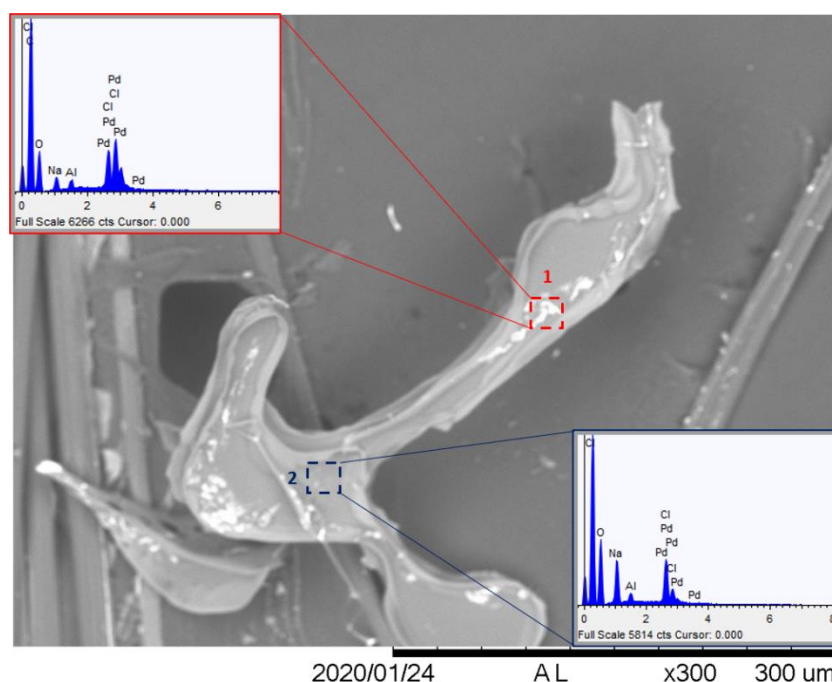


Figura 13. Imagem MEV (a) e análise EDS (b) das nanopartículas PdCMC_R.

Três novas reações de acoplamento de Suzuki foram realizadas com as nanopartículas PdCMC_R seguindo o mesmo procedimento das reações descritas em 5.1.2.1. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 7.

As diferenças nos tempos de reação são causadas pelos substituintes do haletos de arila. O iodo é um excelente grupo abandonador e por isso o 4-iodofenol reagiu mais rápido, em 3 horas, com um rendimento de 86%. O bromo é um grupo abandonador menos eficaz, o que justifica o maior tempo de reação dos brometos. Em 9 horas, o rendimento da reação de acoplamento entre o ácido fenilborônico e o 4-bromofenol foi de 74%. É importante ressaltar que era esperado que a 4-bromoacetofenona reagisse mais rapidamente que o 4-bromofenol por possuir um grupo retirador de elétrons.⁷¹ Esses grupos facilitam a etapa de adição oxidativa do ciclo catalítico. Em 20 horas, o rendimento da reação de acoplamento entre o ácido fenilborônico e a 4-bromoacetofenona foi de 75%.

Tabela 7. Rendimento das reações catalisadas pelas nanopartículas PdCMC_R.

(a)

Reação	X	R	Tempo (horas)	Rendimento (%)
1	I	OH	3	86 ^(b)
2	Br	OH	9	74 ^(b)
3	Br	COCH ₃	20	75 ^(c)

- (a) 0,3 mmol de haleto de arila, 0,4 mmol de ácido fenilborônico, 0,6 mmol de K_2CO_3 , 500 μ L de Nps, EtOH/ H_2O 1:1 (4 mL).
 (b) Estimados por RMN 1H . Realizados em duplicata.
 (c) Purificado. Realizados em duplicata.

5.2

Tratamento das taliscas de bambu com o reagente TEMPO

O tratamento com o reagente TEMPO visou converter o grupo hidroxila presente no carbono 6 da celulose do bambu em um grupo carboxilato (Figura 14), um dos grupos responsáveis por se coordenar com as nanopartículas de paládio, no caso em que a CMC é usada como estabilizador.⁶⁷ A metodologia utilizada na conversão do carbono C-6 da celulose em carboxilato foi baseada em uma já descrita na literatura.¹⁵³

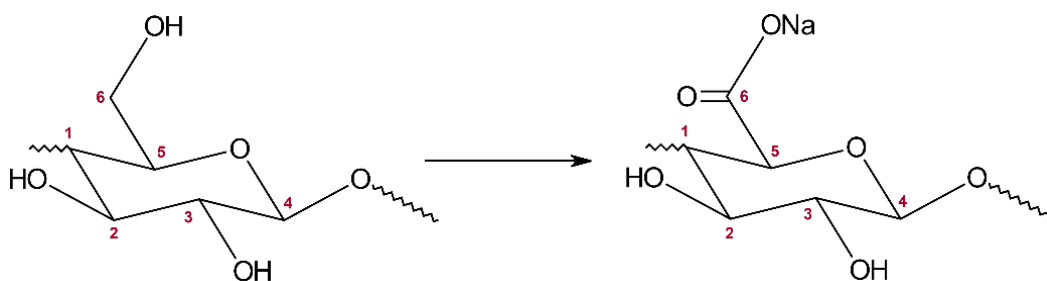


Figura 14. Oxidação do carbono 6 da celulose.

Na Figura 15, são apresentados os espectros FT-IR-ATR das taliscas de bambu natural e bambu modificado com o TEMPO. Como esperado, o espectro FT-IR-ATR da talisca de bambu natural apresentou bandas características de celulose, observadas a 3336 cm^{-1} (estiramento O–H), 2921 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} (alongamento C–H de $C\text{ sp}^3$), 1057 cm^{-1} (vibração do anel de piranose C – O–C) e 897 cm^{-1} (deformação C1–H ligações 1,4- β -glicosídicas).^{154,155} Em contraste, o espectro da talisca de bambu modificado com o TEMPO mostra novos picos de adsorção característicos, especificamente a 1598 cm^{-1} (estiramento assimétrico de $-\text{COONa}$) e 1730 cm^{-1} (estiramento assimétrico de $-\text{COOH}$), que indicam a formação bem-sucedida de grupos carboxilato a partir da oxidação do carbono 6 em carboxilato de sódio pelo processo de oxidação com o TEMPO em meio básico.^{153,156}

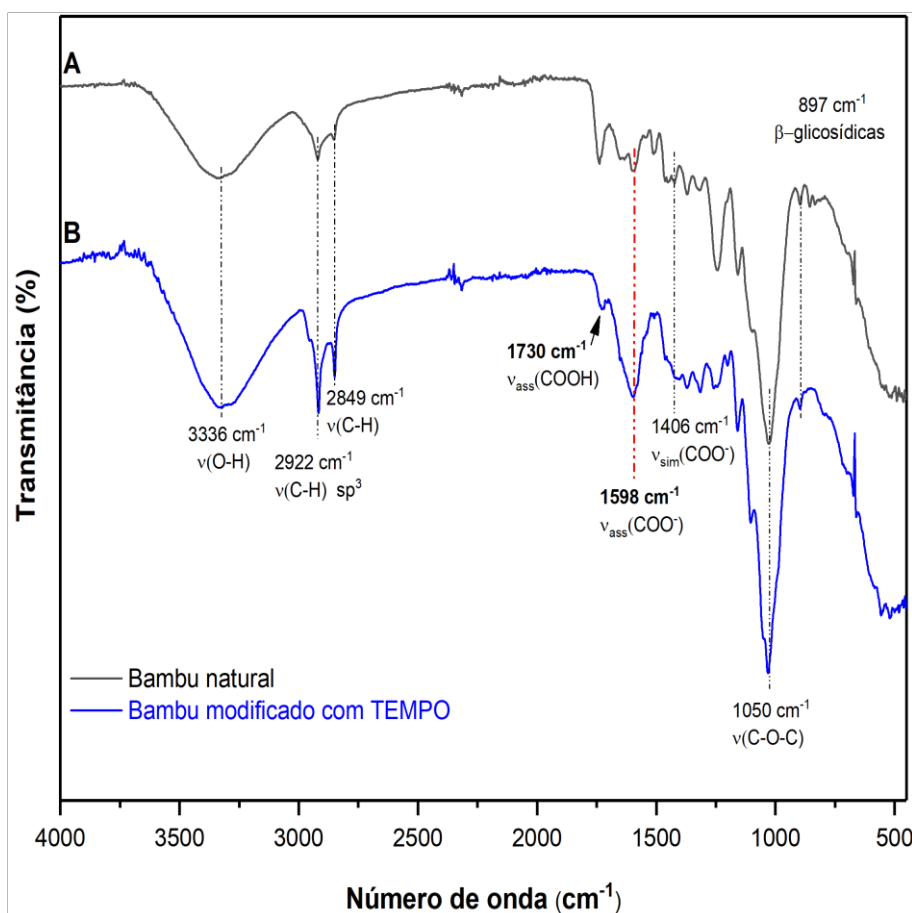


Figura 15. Espectro FT-IR-ATR do bambu natural e do bambu tratado com TEMPO.

5.3

Taliscas de bambu impregnadas com nanopartículas PdCMC_R

As taliscas de bambu modificadas pelo reagente TEMPO foram impregnadas com a solução de nanopartículas PdCMC_R. Essas taliscas foram rotuladas T_PdCMC_R e usadas como catalisador para a reação de Suzuki – Miyaura.

Para determinar a quantidade de paládio fixada na talisca foi utilizada a técnica de ICP OES. Foram analisadas: a solução de nanopartículas PdCMC_R original, as soluções de nanopartículas PdCMC_R nas quais as taliscas ficaram imersas por 8 horas e as soluções de lavagem das taliscas após a impregnação.

A quantidade de paládio fixada encontrada foi de $3,8 \times 10^{-8} \pm 1,9 \times 10^{-8}$ mol, o equivalente a $4,0 \times 10^{-6} \pm 2,0 \times 10^{-6}$ g de paládio para um suporte de 0,1 g. Assim, temos $3,05 \times 10^{-5}$ g de paládio/g de suporte. O experimento foi realizado em triplicata.

O catalisador T_PdCMC_R foi caracterizado por FT-IR-ATR. No espectro da Figura 16, é possível observar o deslocamento da banda de estiramento assimétrico do grupo carboxilato de 1598 cm^{-1} no bambu funcionalizado para 1597 cm^{-1} no bambu após a impregnação. O estiramento simétrico do carboxilato mudou de 1406 cm^{-1} para 1422 cm^{-1} . A banda referente ao grupo hidroxila sofreu um deslocamento de 3286 cm^{-1} para 3334 cm^{-1} . A ausência de um deslocamento efetivo da banda de estiramento assimétrico -COOPd(II) do suporte funcionalizado com as nanopartículas pode estar associada à baixa quantidade de paládio impregnada no suporte ($4,0\text{ }\mu\text{g}$) e ao limite de detecção do equipamento. Além disso, as nanopartículas estão estabilizadas pela CMC que também apresenta grupos -COO^- livres que podem mascarar a interação entre o Pd e o grupo carboxilato. O valor de $\Delta\nu$ encontrado para o catalisador foi 175 cm^{-1} , que corresponde a uma interação de ponte bidentada.⁶⁷

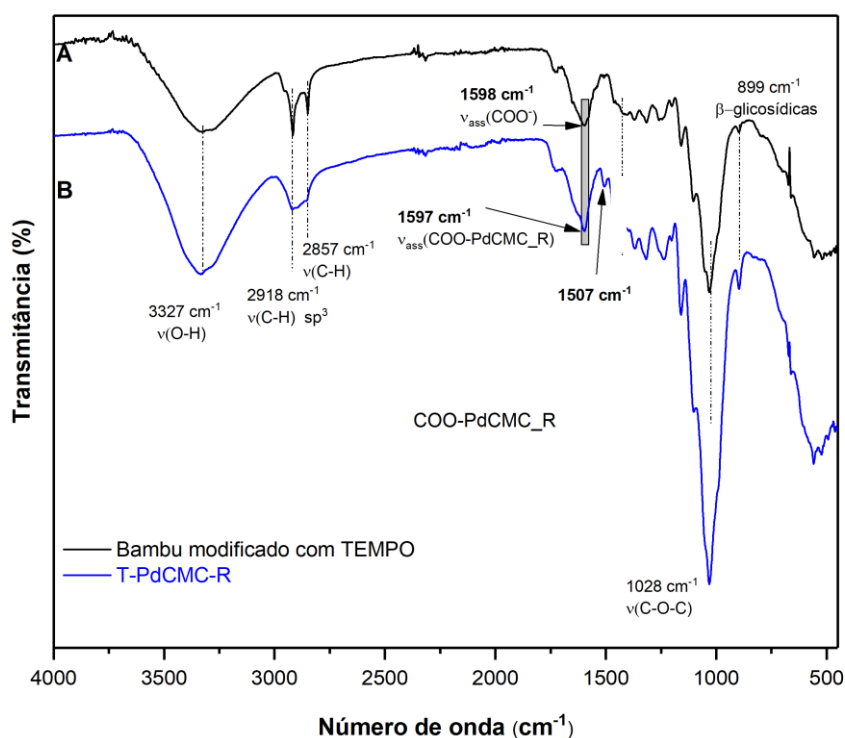


Figura 16. Espectro FT-IR-ATR do bambu modificado com TEMPO e do suporte catalítico T_PdCMC_R.

A caracterização de T_PdCMC_R também foi feita por um MEV/EDS de bancada. A impregnação do metal no suporte de bambu (Figura 17) foi confirmada pela análise de EDS (espectros inseridos na Figura 17). No espectro EDS os picos

referentes ao paládio são muito pequenos, um indicativo da pouca quantidade de paládio presente no suporte.

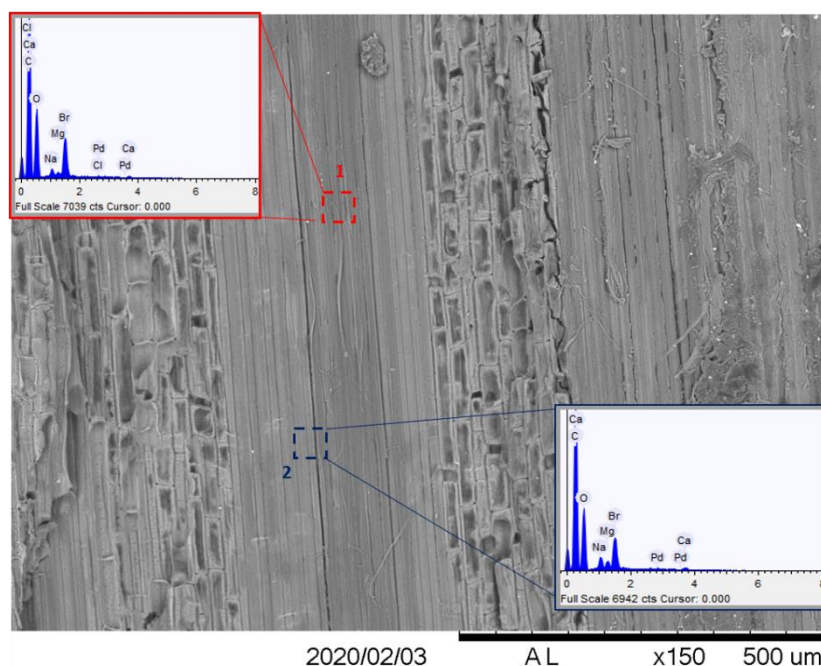


Figura 17. Imagem MEV (a) e análise EDS (b) do catalisador T_PdCMC_R.

O catalisador T_PdCMC_R foi utilizado na reação de acoplamento do ácido fenilborônico com o 4-iodofenol, cujas condições de reação foram baseadas em procedimentos relatados na literatura ¹⁵². Os resultados obtidos estão dispostos abaixo (Tabela 8). Inicialmente, a reação foi catalisada com apenas uma talisca e, em 3 horas de reação, o rendimento estimado foi de apenas 35%. Imaginando que o baixo rendimento se devia a pouca quantidade de paládio fixada no suporte, o número de taliscas foi triplicado para aumentar a quantidade de catalisador e o tempo de reação foi aumentado em 1 hora. Entretanto, o rendimento não aumentou significativamente, alcançando 43%.

Tabela 8. Reações catalisadas por T_PdCMC_R. ^(a)

Quantidade de taliscas	Tempo (h)	Rendimentos
1	3	35 ^(b)
3	4	43 ^(c)

(a) 0,2 mmol de 4-iodofenol, 0,25 mmol de ácido fenilborônico, 0,4 mmol de K₂CO₃, EtOH/H₂O 1:1 (4 mL).

(b) Rendimento estimado por RMN ¹H. Realizado em triplicata.

(c) Rendimento estimado por RMN ¹H. Realizado em duplicata.

5.4

Taliscas de bambu impregnadas com PdCl₂

As taliscas de bambu tratadas com o reagente TEMPO foram impregnadas com a solução de Na₂PdCl₄ 0,01 mol L⁻¹. Essas taliscas foram rotuladas T_PdCl₂, por conta do precursor metálico PdCl₂, usado na preparação da solução, e usadas para catalisar a reação de Suzuki-Miyaura.

A determinação da quantidade de paládio impregnada nas taliscas T_PdCl₂ foi feita da mesma forma descrita em 5.3.1. A quantidade de paládio retida no suporte, determinada pela análise de ICP OES, foi de $1,4 \times 10^{-5} \pm 7,2 \times 10^{-8}$ mol, o equivalente a $1,5 \times 10^{-3} \pm 1,2 \times 10^{-6}$ g de Pd para 0,1 g de suporte. Logo, temos $1,1 \times 10^{-2}$ g de paládio/g de suporte lignocelulósico. Esse experimento foi realizado em triplicata.

O catalisador T_PdCl₂ foi caracterizado por FT-IR-ATR, MEV e EDS. Na análise por FT-IR-ATR (Figura 18) é possível observar um alargamento e um pequeno deslocamento da banda de estiramento assimétrico do carboxilato de 1598 cm⁻¹ no bambu modificado para 1596 cm⁻¹ no bambu impregnado. Entretanto, esse deslocamento de 2 cm⁻¹ pode representar o erro do equipamento. Por outro lado, é possível observar o aparecimento de uma banda em 1579 cm⁻¹, que pode ser atribuída ao verdadeiro deslocamento (19 cm⁻¹) da banda de estiramento assimétrico do grupo -COO⁻ após a funcionalização com Pd. Além disso, a banda referente ao estiramento simétrico em 1406 cm⁻¹ também sofreu um deslocamento de 57 cm⁻¹ ao atingir 1463 cm⁻¹ em T_PdCl₂. Esses resultados indicam que o processo de impregnação das taliscas oxidadas com o TEMPO com Na₂PdCl₄ foi bem sucedido. O valor de $\Delta\nu$ encontrado para esse catalisador foi 116 cm⁻¹, que não pode ser atribuído a nenhum dos modos de complexação conhecidos entre a CMC e o Pd.⁶⁷

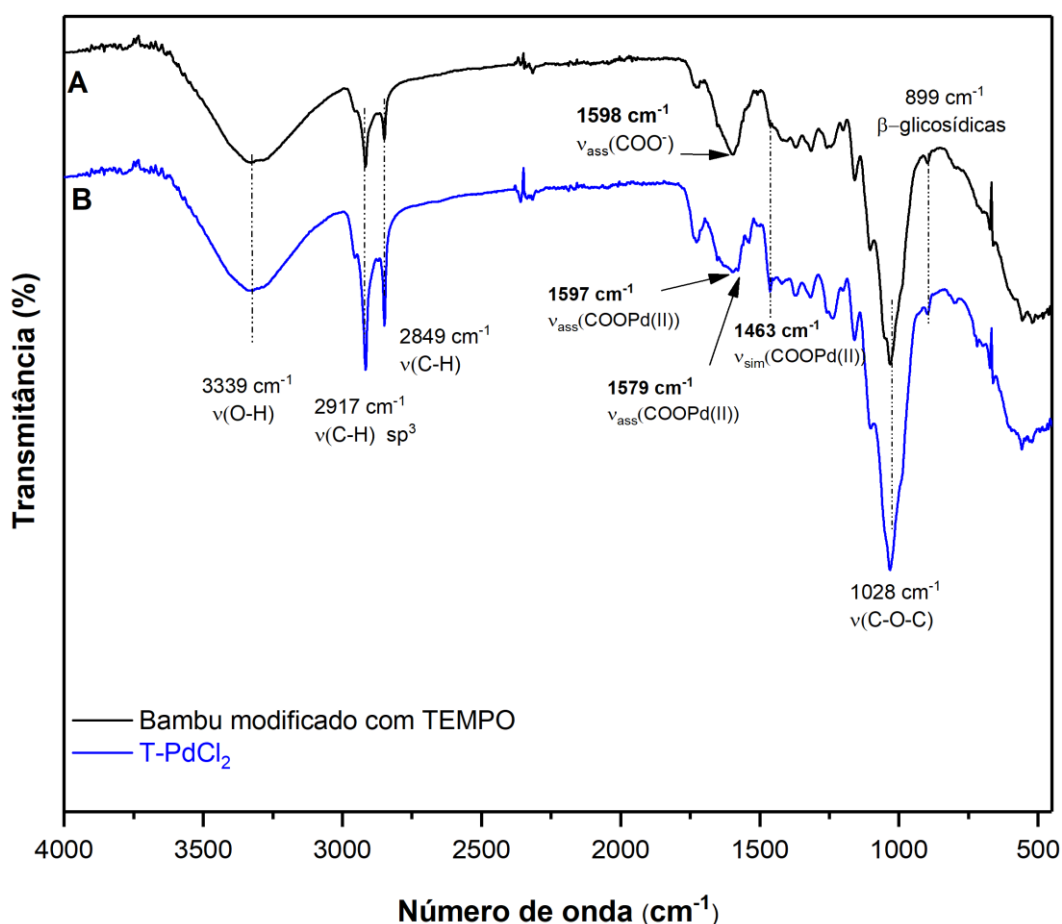


Figura 18. Espectro FT-IR-ATR do bambu tratado com TEMPO e do catalisador T-PdCl₂.

O catalisador também foi caracterizado por um MEV de bancada acoplado a um EDS, para avaliar a distribuição do paládio no suporte (Figura 19 (a)-(d)). A impregnação do metal no suporte de bambu foi confirmada pela análise de EDS (Figura 19 (a)). O mapeamento elementar por EDS da amostra evidencia abundância de carbono (Figura 19 (b)) e oxigênio (Figura 19 (c)), como esperado para o suporte lignocelulósico. Mostra também que o paládio está presente e bem distribuído na superfície do bambu (Figura 19 (d)). Estes resultados corroboram com as análises de FT-IR-ATR, indicando que tanto o processo de oxidação com o TEMPO quanto o processo de impregnação da matriz polimérica com Na₂PdCl₄ foi bem sucedido.

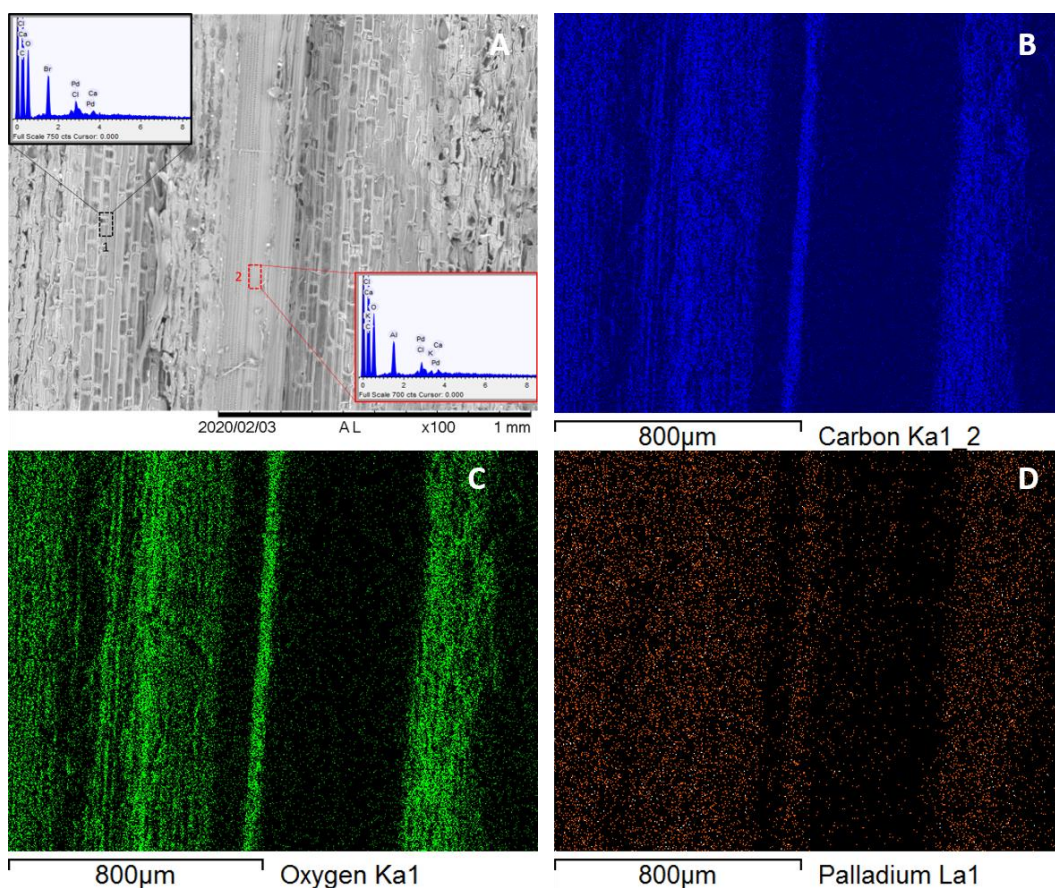


Figura 19. Imagem MEV e análise EDS (a) e mapeamento EDS de carbono (b), oxigênio (c) e paládio (d) e do catalisador T_PdCl₂.

Uma das características mais vantajosas de um catalisador heterogêneo é poder ser utilizado em diversas reações. Por isso a reciclabilidade do catalisador T_PdCl₂ foi estudada para reação de acoplamento entre o 4-iodofenol e o ácido fenilborônico, cujo procedimento foi baseado em um já encontrado na literatura¹⁵². Na Tabela 9 estão dispostos os resultados obtidos após sucessivas reações com as mesmas taliscas. A primeira reação teve um ótimo rendimento, de 92%. Entretanto, na segunda, terceira e quarta reação, o rendimento cai para 54%, 23% e 18%, respectivamente. É possível observar uma queda significativa no rendimento de cada reação. Essa tendência poder ter sido ocasionada por dois motivos: lixiviação de paládio do suporte ou a formação de paládio black no suporte, ocasionado talvez pela lixiviação e redeposição do paládio no suporte de bambu.^{157,158} Mais experimentos são necessários para chegar a uma conclusão sobre o assunto.

Tabela 9. Resultados do estudo de reciclabilidade do catalisador T_PdCl₂ para a reação de Suzuki. ^(a)

Reação	Rendimento (%) ^(b)
1	92
2	54
3	23
4	18

(a) 0,2 mmol de 4-iodofenol, 0,25 mmol de ácido fenilborônico, 0,4 mmol de K₂CO₃, EtOH/H₂O 1:1 (4 mL).

(b) Rendimentos estimados por RMN ¹H. Experimento realizado em duplicata.

Para o estudo da lixiviação de paládio foi usada mesma reação descrita em 5.4.3., nas mesmas condições. As mesmas taliscas foram usadas em sucessivas reações e a quantidade de paládio lixiviada a cada reação foi determinada por ICP OES. A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos em cada reação.

Tabela 10. Resultados do estudo de lixiviação de paládio do catalisador T_PdCl₂.

(a)

Reação	Quantidade de Pd lixiviado (ppm)	Quantidade de Pd lixiviado (g)
1	0,20 ± 0,11	9,8 x 10 ⁻⁸ ± 5,3 x 10 ⁻⁸
2	0,10 ± 0,05	5,1 x 10 ⁻⁸ ± 2,7 x 10 ⁻⁸
3	0,10 ± 0,01	4,8 x 10 ⁻⁸ ± 3,5 x 10 ⁻⁹
4	0,10 ± 0,02	5,3 x 10 ⁻⁸ ± 1,1 x 10 ⁻⁸

(a) Estudo realizado em duplicata.

Os resultados da tabela mostram que houve pouca lixiviação de paládio em cada uma das reações. Logo, a diminuição de paládio no suporte não é a causa das quedas de rendimento nas reações descritas em 5.4.3. Nesse sentido, a provável motivo da queda dos rendimentos é a formação de paládio black no suporte, que acaba desativando o catalisador.^{158,159}

6 Conclusões

As nanopartículas PdCMC_AA apresentaram atividade catalítica para reação de redução do 4-nitrofenol e, em diferentes condições, foram capazes de catalisar a reação entre 3-10 minutos. As nanopartículas PdCMC_R, PdCMC_P e PdCMC_R, obtidas sem a utilização do ácido L-ascórbico como agente redutor, apresentaram atividade catalítica para a reação de Suzuki. As nanopartículas PdCMC_R foram escolhidas para dar prosseguimento ao projeto porque apresentaram um rendimento ligeiramente superior. Com elas, mais três reações de Suzuki foram realizadas com rendimentos acima de 70%.

Taliscas de bambu tiveram suas superfícies modificadas com o reagente TEMPO com sucesso. Algumas dessas taliscas foram impregnadas com as nanopartículas PdCMC_R e técnicas de caracterização confirmaram a impregnação. A quantidade de paládio fixada no suporte foi determinada por ICP OES. Foi encontrado $3,05 \times 10^{-5}$ g de paládio/g de suporte. A utilização do catalisador T_PdCMC_R para a reação de Suzuki obteve resultados modestos, com rendimentos abaixo de 50%, mesmo com o aumento da quantidade de taliscas usadas, por causa da baixa quantidade paládio impregnada no suporte.

Taliscas de bambu tratadas com TEMPO foram impregnadas com Na_2PdCl_4 e técnicas de caracterização confirmaram a impregnação. A quantidade de paládio fixada no suporte encontrada foi de $1,1 \times 10^{-2}$ g de paládio/g de suporte. Para o catalisador T_PdCl₂ foi realizado um estudo de reciclabilidade que apresentou perdas de rendimento ao longo de 4 reações, e uma de lixiviação total de paládio do suporte de 0,5 ppm. A desativação do catalisador é possivelmente causada pela formação de Pd *black* no suporte.

Os resultados obtidos comprovaram a atividade catalítica das Nps Pd desenvolvidas neste trabalho para as reações de redução de 4-NF e Suzuki-Miyaura. No caso das taliscas impregnadas com Nps PdCMC_R é necessária a otimização do processo de impregnação. No caso da impregnação com Na_2PdCl_4 , a talisca de bambu apresentou promissora aplicação como suporte catalítico, visto que o processo de funcionalização da matriz polimérica com Pd foi eficiente e apresentou pouca lixiviação ao longo de 4 reusos. Além disso, é um catalisador

de fácil manuseio e remoção. No entanto, mais estudos catalíticos e a otimização das condições precisam ser realizados para corrigir a perda de atividade catalítica.

7

Próximas etapas

As próximas etapas do projeto serão:

- Confirmar a formação de paládio *black* no suporte, analisando o catalisador T_PdCl₂ após uma reação;
- Otimizar as condições de impregnação das taliscas de bambu pelas nanopartículas de paládio;
- Testar os catalisadores desenvolvidos para a reação de Suzuki-Miyaura com outros reagentes e para outras reações catalisadas por paládio;
- Desenvolver microrreatores de bambu, funcionalizar a parede interna de seus canais vasculares com TEMPO, impregná-los com paládio (Na₂PdCl₄ e nanopartículas de paládio) e caracterizá-los;
- Testar os microrreatores desenvolvidos para reação de Suzuki-Miyaura e outras reações catalisadas por paládio.

1. Ma, Z. & Zaera, F. Heterogeneous Catalysis by Metals. *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* 1–16 (2014). doi:10.1002/9781119951438.eibc0079.pub2
2. Polshettiwar, V., Len, C. & Fihri, A. Silica-supported palladium: Sustainable catalysts for cross-coupling reactions. *Coord. Chem. Rev.* **253**, 2599–2626 (2009).
3. Trueba, M. & Trasatti, S. P. γ -Alumina as a Support for Catalysts : A Review of Fundamental Aspects. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3393–3403 (2005).
4. Kusuma, R. I., Hadinoto, J. P., Ayucitra, A., Soetaredjo, F. E. & Ismadji, S. Natural zeolite from Pacitan Indonesia, as catalyst support for transesterification of palm oil. *Appl. Clay Sci.* **74**, 121–126 (2013).
5. Heurtefeu, B. *et al.* Polymer support of “single-site” catalysts for heterogeneous olefin polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **36**, 89–126 (2011).
6. Mercera, P. D. L., van Ommen, J. G., Doesburg, E. B. M., Burggraaf, A. J. & Roes, J. R. H. Stabilized tetragonal zirconium oxide as a support for catalysts Evolution of the texture and structure on calcination in static air. *Appl. Catal.* **78**, 79–96 (1991).
7. Yamaguchi, K. & Mizuno, N. Supported ruthenium catalyst for the heterogeneous oxidation of alcohols with molecular oxygen. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **41**, 4538–4542 (2002).
8. Zhao, Q. *et al.* Catalytic epoxidation of olefins with graphene oxide supported copper (salen) complex. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 4232–4238 (2014).
9. Elhage, A. *et al.* Glass wool: a novel support for heterogeneous catalysis. *Chem. Sci.* **9**, 6844–6852 (2018).
10. Liu, H., Liu, Y., Li, Y., Tang, Z. & Jiang, H. Metal-organic framework supported gold nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst for aerobic oxidation of alcohols. *J. Phys. Chem. C* **114**, 13362–13369 (2010).
11. Quignard, F. & Choplin, A. Cellulose: A new bio-support for aqueous phase catalysts. *Chem. Commun.* **1**, 21–22 (2001).

12. Jebali, Z. *et al.* Cationic cellulose nanofibrils as a green support of palladium nanoparticles: catalyst evaluation in Suzuki reactions. *Cellulose* **25**, 6963–6975 (2018).
13. Li, D. D., Zhang, J. W. & Cai, C. Pd Nanoparticles Supported on Cellulose as a Catalyst for Vanillin Conversion in Aqueous Media. *J. Org. Chem.* **83**, 7534–7538 (2018).
14. Kamal, T., Ahmad, I., Khan, S. B. & Asiri, A. M. Bacterial cellulose as support for biopolymer stabilized catalytic cobalt nanoparticles. *Int. J. Biol. Macromol.* **135**, 1162–1170 (2019).
15. Cai, J., Kimura, S., Wada, M. & Kuga, S. Nanoporous cellulose as metal nanoparticles support. *Biomacromolecules* **10**, 87–94 (2009).
16. Zhou, Z., Lu, C., Wu, X. & Zhang, X. Cellulose nanocrystals as a novel support for CuO nanoparticles catalysts: Facile synthesis and their application to 4-nitrophenol reduction. *RSC Adv.* **3**, 26066–26073 (2013).
17. Cirtiu, C. M., Dunlop-Brière, A. F. & Moores, A. Cellulose nanocrystallites as an efficient support for nanoparticles of palladium: Application for catalytic hydrogenation and Heck coupling under mild conditions. *Green Chem.* **13**, 288–291 (2011).
18. Wu, X. *et al.* A novel reagentless approach for synthesizing cellulose nanocrystal-supported palladium nanoparticles with enhanced catalytic performance. *J. Mater. Chem. A* **1**, 8645–8652 (2013).
19. Wu, X. *et al.* Green synthesis and formation mechanism of cellulose nanocrystal-supported gold nanoparticles with enhanced catalytic performance. *Environ. Sci. Nano* **1**, 71–79 (2014).
20. Yang, B. *et al.* Loading metal nanostructures on cotton fabrics as recyclable catalysts. *Small* **9**, 1003–1007 (2013).
21. Mourya, M., Choudhary, D., Basak, A. K., Tripathi, C. S. P. & Guin, D. Ag-Nanoparticles-Embedded Filter Paper: An Efficient Dip Catalyst for Aromatic Nitrophenol Reduction, Intramolecular Cascade Reaction, and Methyl Orange Degradation. *ChemistrySelect* **3**, 2882–2887 (2018).
22. Chen, F. *et al.* Mesoporous, Three-Dimensional Wood Membrane Decorated with Nanoparticles for Highly Efficient Water Treatment. *ACS Nano* **11**, 4275–4282 (2017).
23. Lakkad, S. C. & Patel, J. M. Mechanical properties of bamboo, a natural composite. *Fibre Sci. Technol.* **14**, 319–322 (1981).
24. Manandhar, R., Kim, J. & Kim, J. Environmental , social and economic sustainability of bamboo and bamboo-based construction materials in

- buildings. *J. Asian Archit. Build. Eng.* **18**, 49–59 (2019).
25. Mota, I. D. O. da, Pereira, M. D. A., Damacena, P. C. & Santos, L. C. B. dos. Estudo das propriedades físicas e mecânicas do bambu brasileiro (*Bambusa vulgaris vittata*) para aplicação na construção de sistemas hidráulicos alternativos de distribuição de água à baixa pressão. *Rev. Estud. Ambient.* **19**, 18 (2017).
 26. Nayak, L. & Mishra, S. P. Prospect of bamboo as a renewable textile fiber, historical overview, labeling, controversies and regulation. *Fash. Text.* **3**, 1–23 (2016).
 27. Kuan, C., York, R. L. & Cheng, C. Lignocellulose-based analytical devices : bamboo as an analytical platform for chemical detection. *Nat. Publ. Gr.* **5**, 1–11 (2015).
 28. Pandoli, O. G. *et al.* Ultra-highly conductive hollow channels guided by a bamboo bio-template for electric and electrochemical devices. *J. Mater. Chem. A* **8**, 4030–4039 (2020).
 29. Carbonari, G. *et al.* Bambu – O Aço Vegetal. *Mix Sustentável* **3**, 17 (2017).
 30. Chaowana, P. Bamboo : An Alternative Raw Material for Wood and Wood-Based Composites. *J. Mater. Sci. Res.* **2**, 90–102 (2013).
 31. Marinho, N. P., Nisgoski, S., Klock, U., Andrade, A. S. de & Muñiz, G. I. B. de. Análise química do bambu-gigante (*Dendrocalamus giganteus* Wall . ex Munro) em diferentes idades. *Ciência Florest.* **22**, 417–422 (2012).
 32. Eyley, S. & Thielemans, W. Surface modification of cellulose nanocrystals. *Nanoscale* **6**, 7764–7779 (2014).
 33. De Sá, D. S. *et al.* Fabrication of Lignocellulose-Based Microreactors: Copper-Functionalized Bamboo for Continuous-Flow CuAAC Click Reactions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 3267–3273 (2019).
 34. G. Palma, B., Raquel, R. A., Rodrigo, R. O. & G. Pandoli, O. Immobilization of lipases on lignocellulosic bamboo powder for biocatalytic transformations in batch and continuous flow. *Catal. Today* 1–9 (2020). doi:10.1016/j.cattod.2020.04.041
 35. Pandoli, O. *et al.* Colloidal silver nanoparticles: an effective nano-filler material to prevent fungal proliferation in bamboo. *RSC Adv.* **6**, 98325–98336 (2016).
 36. Taheri Kal Koshvandi, A., Heravi, M. M. & Momeni, T. Current Applications of Suzuki–Miyaura Coupling Reaction in The Total Synthesis of Natural Products: An update. *Appl. Organomet. Chem.* **32**, 1–59 (2018).
 37. Torborg, C. & Beller, M. Recent Applications of Palladium-Catalyzed

- Coupling Reactions in the Pharmaceutical , Agrochemical , and Fine Chemical Industries. *Adv. Synth. Catal.* **351**, 3027–3043 (2009).
38. Heravi, M. M. & Hashemi, E. Recent applications of the Suzuki reaction in total synthesis. *Tetrahedron* **68**, 9145–9178 (2012).
 39. Nicolaou, K. C., Bulger, P. G. & Sarlah, D. Synthetic Methods Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions in Total Synthesis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44**, 4442–4489 (2005).
 40. Tungler, B. A., Tarnai, T., Hegediis, L. & Fodor, K. Palladium-Mediated Heterogeneous Catalytic Hydrogenations. *Platin. Met. Rev.* **42**, 108–115 (1998).
 41. Barnard, C. F. J. Palladium-Catalyzed Carbonylation s A Reaction Come of Age. *Organometallics* **27**, 5402–5422 (2008).
 42. Yun, Y., Yang, J., Miao, Y. & Sun, J. Recent advances in Palladium (II) - catalyzed activation of aromatic ring C – H bonds. *J. Saudi Chem. Soc.* **24**, 151–185 (2020).
 43. Chen, A. & Ostrom, C. Palladium-Based Nanomaterials: Synthesis and Electrochemical Applications. *Chem. Rev.* **115**, 11999–12044 (2015).
 44. Shakil Hussain, S. M., Kamal, M. S. & Hossain, M. K. Recent Developments in Nanostructured Palladium and Other Metal Catalysts for Organic Transformation. *J. Nanomater.* **2019**, (2019).
 45. Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A. & Danquah, M. K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations. *Beilstein J. Nanotechnol.* **9**, 1050–1074 (2018).
 46. Fihri, A., Bouhrara, M., Nekoueishahraki, B., Basset, J.-M. & Polshettiwar, V. Nanocatalysts for Suzuki cross-coupling reactions. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 5181–5203 (2011).
 47. Balanta, A., Godard, C. & Claver, C. Pd nanoparticles for C-C coupling reactions. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 4973–4985 (2011).
 48. Goia, D. V. Preparation and formation mechanisms of uniform metallic particles in homogeneous solutions. *J. Mater. Chem.* 451–458 (2004). doi:10.1039/b311076a
 49. Pérez-Lorenzo, M. Palladium nanoparticles as efficient catalysts for Suzuki cross-coupling reactions. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 167–174 (2012).
 50. Jadhav, S. A., Brunella, V. & Scalarone, D. Polymerizable Ligands as Stabilizers for Nanoparticles. 417–428 (2015). doi:10.1002/ppsc.201400074
 51. Teranishi, T. & Miyake, M. Size Control of Palladium Nanoparticles and

- Their Crystal Structures. *Chem. Mater.* **4756**, 594–600 (1998).
52. Cookson, J. The preparation of palladium nanoparticles. *Platin. Met. Rev.* **56**, 83–98 (2012).
 53. Qazi, F., Hussain, Z. & Tahir, M. N. Advances in biogenic synthesis of palladium nanoparticles. *RSC Adv.* **6**, 60277–60286 (2016).
 54. Kumar Petla, R., Vivekanandhan, S., Misra, M., Kumar Mohanty, A. & Satyanarayana, N. Soybean (Glycine Max) Leaf Extract Based Green Synthesis of Palladium Nanoparticles. *J. Biomater. Nanobiotechnol.* **3**, 14–19 (2012).
 55. Yang, X. *et al.* Green synthesis of palladium nanoparticles using broth of Cinnamomum camphora leaf. *J. Nanoparticle Res.* **12**, 1589–1598 (2010).
 56. Reddy, S. M., Datta, K. K. R., Sreelakshmi, C., Eswaramoorthy, M. & Reddy, B. V. S. Honey mediated green synthesis of Pd nanoparticles for suzuki coupling and hydrogenation of conjugated olefins. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **4**, 420–425 (2012).
 57. Emam, H. E., Saad, N. M., Abdallah, A. E. M. & Ahmed, H. B. Acacia gum versus pectin in fabrication of catalytically active palladium nanoparticles for dye discoloration. *Int. J. Biol. Macromol.* **156**, 829–840 (2020).
 58. Kora, A. J. & Rastogi, L. Catalytic degradation of anthropogenic dye pollutants using palladium nanoparticles synthesized by gum olibanum, a glucuronoarabinogalactan biopolymer. *Ind. Crops Prod.* **81**, 1–10 (2016).
 59. Nadagouda, M. N. & Varma, R. S. Green synthesis of silver and palladium nanoparticles at room temperature using coffee and tea extract. *Green Chem.* **10**, 859–86 (2008).
 60. Rafi Shaik, M. *et al.* Green synthesis and characterization of palladium nanoparticles using organum vulgare L. extract and their catalytic activity. *Molecules* **22**, 165–177 (2017).
 61. Narasaiah, P., Kumar Mandal, B. & Sarada, N. C. Green synthesis of Pd NPs from Pimpinella tirupatiensis plant extract and their application in photocatalytic activity dye degradation. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **263**, 1–12 (2017).
 62. Lebaschi, S., Hekmati, M. & Veisi, H. Green synthesis of palladium nanoparticles mediated by black tea leaves (Camellia sinensis) extract: Catalytic activity in the reduction of 4-nitrophenol and Suzuki-Miyaura coupling reaction under ligand-free conditions. *J. Colloid Interface Sci.* **485**, 223–231 (2017).
 63. Kandathil, V., Dateer, R. B., Sasidhar, B. S., Patil, S. A. & Patil, S. A. Green

- Synthesis of Palladium Nanoparticles: Applications in Aryl Halide Cyanation and Hiyama Cross-Coupling Reaction Under Ligand Free Conditions. *Catal. Letters* **148**, 1562–1578 (2018).
64. Han, Z. *et al.* Green synthesis of palladium nanoparticles using lentinan for catalytic activity and biological applications. *RSC Adv.* **9**, 38265–38270 (2019).
 65. Virkutyte, J. & Varma, R. S. Green synthesis of metal nanoparticles : Biodegradable polymers and enzymes in stabilization and surface functionalization. *Chem. Rev.* **2**, 837–846 (2011).
 66. He, F., Liu, J., Roberts, C. B. & Zhao, D. One-step “green” synthesis of Pd nanoparticles of controlled size and their catalytic activity for trichloroethene hydrodechlorination. *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 6550–6557 (2009).
 67. Xiao, J., Lu, Z. & Li, Y. Carboxymethylcellulose-Supported Palladium Nanoparticles Generated in Situ from Palladium (II) Carboxymethylcellulose : An Efficient and Reusable Catalyst for Suzuki – Miyaura and Mizoroki – Heck Reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 790–797 (2015).
 68. Xiao, J., Lu, Z., Li, Z. & Li, Y. Carboxymethylcellulose-supported palladium nanoparticles generated in situ from palladium(II) carboxymethylcellulose as an efficient and reusable catalyst for ligand- and base-free Heck-Matsuda and Suzuki-Miyaura couplings. *Appl. Organomet. Chem.* **29**, 646–652 (2015).
 69. Li, G., Li, Y., Wang, Z. & Liu, H. Green synthesis of palladium nanoparticles with carboxymethyl cellulose for degradation of azo-dyes. *Mater. Chem. Phys.* **187**, 133–140 (2017).
 70. Mallikarjuna, K. *et al.* Green synthesis of palladium nanoparticles using fenugreek tea and their catalytic applications in organic reactions. *Mater. Lett.* **205**, 138–141 (2017).
 71. Miyaura, N. & Suzuki, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chem. Rev.* **95**, 2457–2483 (1995).
 72. Suzuki, A. Cross-Coupling Reactions Of Organoboranes : An Easy Way To Construct C - C Bonds (Nobel Lecture)**. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 6722–6737 (2011).
 73. Wolfson, A. & Levy-Ontman, O. Recent developments in the immobilization of palladium complexes on renewable polysaccharides for Suzuki–Miyaura cross-coupling of halobenzenes and phenylboronic acids. *Catalysts* **10**, 136–163 (2020).

74. Seechurn, C. C. C. J., Kitching, M. O., Colacot, T. J. & Snieckus, V. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling : A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 5062–5085 (2012).
75. Beletskaya, I. P., Alonso, F. & Tyurin, V. The Suzuki-Miyaura reaction after the Nobel prize. *Coord. Chem. Rev.* **385**, 137–173 (2019).
76. Maluenda, I. & Navarro, O. Recent Developments in the Suzuki-Miyaura Reaction: 2010–2014. *Molecules* **20**, 7528–7557 (2015).
77. Hardy, J. J. E., Hubert, S., Macquarrie, D. J. & Wilson, A. J. Chitosan-based heterogeneous catalysts for Suzuki and Heck reactions. *Green Chem.* **6**, 53–56 (2004).
78. Baran, T. Highly recoverable, reusable, cost-effective, and Schiff base functionalized pectin supported Pd(II) catalyst for microwave-accelerated Suzuki cross-coupling reactions. *Int. J. Biol. Macromol.* **127**, 232–239 (2019).
79. Baran, T. Practical, economical, and eco-friendly starch-supported palladium catalyst for Suzuki coupling reactions. *J. Colloid Interface Sci.* **496**, 446–455 (2017).
80. Yılmaz Baran, N., Baran, T. & Menteş, A. Production of novel palladium nanocatalyst stabilized with sustainable chitosan/cellulose composite and its catalytic performance in Suzuki-Miyaura coupling reactions. *Carbohydr. Polym.* **181**, 596–604 (2018).
81. Liu, S., Zhou, Q. & Jiang, H. Water soluble starch stabilized palladium nanoparticle: Efficient catalyst for Miyaura-Suzuki coupling reaction. *Chinese J. Chem.* **28**, 589–593 (2010).
82. Machado, A. H. L., Pandoli, O. G., Miranda, L. S. de M. & Souza, R. O. M. A. Micro Reatores : Novas Oportunidades em Síntese Química. *Rev. Virtual Química* **6**, 1076–1085 (2014).
83. Yamada, Y. M. A. Development of Batch and Flow Immobilized Catalytic Systems with High Catalytic Activity and Reusability. *Chem. Pharm. Bull.* **65**, 805–821 (2017).
84. Li, H., Gao, X. & Ding, H. Highly efficient Suzuki cross-coupling reaction within an open channel plastic microreactor immobilized with palladium complexes. *Microfluid Nanofluid* **12**, 981–989 (2012).
85. Takahashi, Y., Ashikari, Y., Takumi, M. & Shimizu, Y. Synthesis of Biaryls Having a Piperidylmethyl Group Based on Space Integration of Lithiation , Borylation , and Suzuki – Miyaura Coupling. *European J. Org. Chem.* **2020**, 618–622 (2020).

86. Pagliaro, M., Pandarus, V., Ciriminna, R. & Bøland, F. Heterogeneous versus Homogeneous Palladium Catalysts for Cross-Coupling Reactions. *ChemCatChem* **4**, 432–445 (2012).
87. Liu, G. *et al.* A Highly Active Catalyst System for Suzuki-Miyaura Coupling of Aryl Chlorides. *Organometallics* **38**, 1459–1467 (2019).
88. Xu, L. Y. *et al.* Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction of aryl chlorides with aryl boronic acids catalyzed by a palladium dichloride adduct of N-diphenylphosphanyl-2-aminopyridine. *Tetrahedron* **73**, 3125–3132 (2017).
89. Zhao, Q., Li, C., Senanayake, C. H. & Tang, W. An efficient method for sterically demanding Suzuki-Miyaura coupling reactions. *Chem. - A Eur. J.* **19**, 2261–2265 (2013).
90. Lundgren, R. J. & Stradiotto, M. Addressing challenges in palladium-catalyzed cross-coupling reactions through ligand design. *Chem. - A Eur. J.* **18**, 9758–9769 (2012).
91. Guo, L. *et al.* Nickel-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-couplings of aldehydes. *Nat. Commun.* **10**, 1–6 (2019).
92. Shi, S., Meng, G. & Szostak, M. Synthesis of Biaryls through Nickel-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling of Amides by Carbon-Nitrogen Bond Cleavage. *Angew. Chemie* **128**, 7073–7077 (2016).
93. Taher, A., Lee, D. J., Lee, I. M., Rahman, M. L. & Sarker, M. S. A novel graphene-supported palladium catalyst for suzuki-miyaura coupling of less reactive heteroaryl halides in water. *Bull. Korean Chem. Soc.* **37**, 1478–1485 (2016).
94. Bendre, A. D., Patil, V. P., Terdale, S. S., Kodam, K. M. & Waghmode, S. B. A simple, efficient and green approach for the synthesis of palladium nanoparticles using Oxytocin: Application for ligand free Suzuki reaction and total synthesis of aspongpyrazine A. *J. Organomet. Chem.* **909**, 121093 (2020).
95. Dasari, G. K., Sunkara, S. & Gadupudi, P. C. R. One-step synthesis of magnetically recyclable palladium loaded magnesium ferrite nanoparticles: application in synthesis of anticancer drug PCI-32765. *Inorg. Nano-Metal Chem.* **50**, 753–763 (2020).
96. Azizollahi, H., Eshghi, H. & García-López, J. A. Fe₃O₄-SAHPG-PdO nanoparticles: A ligand-free and low Pd loading quasiheterogeneous catalyst active for mild Suzuki-Miyaura coupling and C-H activation of pyrimidine cores. *Appl. Organomet. Chem.* 1–11 (2020). doi:10.1002/aoc.6020

97. Chen, T. *et al.* Immobilized palladium nanoparticles within polymers as active catalysts for Suzuki – Miyaura reaction †. *RSC Adv.* **6**, 16899–16903 (2016).
98. Slav, P., Kurka, D. W. & Smith, D. K. Palladium-scavenging self-assembled hybrid hydrogels – reusable highly-active green catalysts for Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions. *Chem. Sci.* **9**, 8673–8681 (2018).
99. Mpungose, P. O., Vundla, Z. P., Maguire, G. E. M. & Friedrich, H. B. The Current Status of Heterogeneous Palladium Catalysed Heck and Suzuki Cross-Coupling Reactions. *Molecules* **23**, 1676–1699 (2018).
100. Kozell, V. *et al.* Immobilized Palladium Nanoparticles on Zirconium Carboxy-Aminophosphonates Nanosheets as an Suzuki – Miyaura and Heck Coupling. *Catalysts* **7**, 186–195 (2017).
101. Wu, X., Yao, S., Wei, L., Li, L. & Ye, B. Construction of heterometallic M₂Pd₃ supramolecular cages via a metalloligand strategy as heterogeneous catalyst for Suzuki – Miyaura coupling reaction. *Inorganica Chim. Acta* **482**, 605–611 (2018).
102. Gupta, P. K. *et al.* An Update on Overview of Cellulose, Its Structure and Applications Praveen. in *Cellulose* 1–21 (2019).
103. Moon, R. J. *et al.* *Cellulose nanomaterials review : structure , properties and nanocomposites*. (2011). doi:10.1039/c0cs00108b
104. Sullivan, A. C. O. Cellulose : the structure slowly unravels. *Cellulose* **4**, 173–207 (1997).
105. Jesus, D. De, Luiza, M. & Almeida, O. D. Nanocristais de celulose. *O Pap.* **70**, 34–52 (2009).
106. Wang, X., Hu, P., Xue, F. & Wei, Y. Cellulose-supported N-heterocyclic carbene-palladium catalyst: Synthesis and its applications in the Suzuki cross-coupling reaction. *Carbohydr. Polym.* **114**, 476–483 (2014).
107. Shaabani, A., Keshipour, S., Hamidzad, M. & Seyyedhamzeh, M. An efficient catalyst for room temperature aerobic oxidation of alcohols. *J. Chem. Sci.* **126**, 111–115 (2014).
108. Li, D. dan, Lu, G. ping & Cai, C. Modified cellulose with tunable surface hydrophilicity/hydrophobicity as a novel catalyst support for selective reduction of nitrobenzene. *Catal. Commun.* **137**, 105949–105954 (2020).
109. Eisa, W. H., Abdelgawad, A. M. & Rojas, O. J. Solid-State Synthesis of Metal Nanoparticles Supported on Cellulose Nanocrystals and Their Catalytic Activity. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 3974–3983 (2018).
110. Qi, L., Zhang, K., Qin, W. & Hu, Y. Highly efficient flow-through catalytic

- reduction of methylene blue using silver nanoparticles functionalized cotton. *Chem. Eng. J.* **388**, 124252 (2020).
111. Xi, J. *et al.* Mussel-inspired Functionalization of Cotton for Nano-catalyst Support and Its Application in a Fixed-bed System with High Performance. *Sci. Rep.* **6**, 1–8 (2016).
 112. Ali, F. *et al.* Chitosan coated cotton cloth supported zero-valent nanoparticles: Simple but economically viable, efficient and easily retrievable catalysts. *Sci. Rep.* **7**, 1–16 (2017).
 113. Nishikata, T. *et al.* Adhesive Catalyst Immobilization of Palladium Nanoparticles on Cotton and Filter Paper: Applications to Reusable Catalysts for Sequential Catalytic Reactions. *Adv. Synth. Catal.* **356**, 951–960 (2014).
 114. Zheng, G. *et al.* Palladium Nanoparticle-Loaded Cellulose Paper: A Highly Efficient, Robust, and Recyclable Self-Assembled Composite Catalytic System. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 230–238 (2015).
 115. Zhao, Y., Liu, L., Shi, D., Shi, X. & Shen, M. Performing a catalysis reaction on filter paper: development of a metal palladium nanoparticle - based catalyst. *Nanoscale Adv.* **1**, 342–346 (2019).
 116. Kamal, T., Khan, S. B. & Asiri, A. M. Nickel nanoparticles-chitosan composite coated cellulose filter paper: An efficient and easily recoverable dip-catalyst for pollutants. *Environ. Pollut.* **218**, 625–633 (2016).
 117. Bodelo, G. & Liz-marza, L. M. Nickel Nanoparticle-Doped Paper as a Bioactive Scaffold for Targeted and Robust Immobilization of Functional Proteins. *ACS Nano* **8**, 6221–6231 (2014).
 118. Otyepka, M. & Zboril, R. NZVI Modified Magnetic Filter Paper with High Redox and Catalytic Activities for Advanced Water Treatment Technologies. *Chem. Commun.* **50**, 15673–15676 (2014).
 119. Kamal, T., Bahadar, S. & Asiri, A. M. Synthesis of zero-valent Cu nanoparticles in the chitosan coating layer on cellulose microfibers: evaluation of azo dyes catalytic reduction. *Cellulose* **23**, 1911–1923 (2016).
 120. Zheng, G., Polavarapu, L., Liz-Marzán, L. M., Pastoriza-Santos, I. & Juste-Pérez, J. Gold nanoparticle-loaded filter paper: a recyclable dip-catalyst for real-time reaction monitoring by surface enhanced Raman scattering. *Chem. Commun.* **51**, 4572–4575 (2015).
 121. Online, V. A., Niu, T., Xu, J., Xiao, W. & Huang, J. Cellulose-based catalytic membranes fabricated by deposition of gold nanoparticles on natural cellulose nano fibres †. *RSC Adv.* **4**, 4901–4904 (2014).

122. Durkin, D. P. *et al.* Lignocellulose Fiber- and Welded Fiber- Supports for Palladium-Based Catalytic Hydrogenation: A Natural Fiber Welding Application for Water Treatment. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 5511–5522 (2016).
123. Fatma, S. *et al.* Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Bioenergy Source for Future. *Protein Pept. Lett.* **25**, 1–16 (2018).
124. Arevalo-Gallegos, A., Ahmad, Z., Asgher, M., Parra-Saldivar, R. & Iqbal, H. M. N. Lignocellulose: A sustainable material to produce value-added products with a zero waste approach—A review. *Int. J. Biol. Macromol.* **99**, 308–318 (2017).
125. Isikgor, F. H. & Becer, C. R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polym. Chem.* **6**, 4497–4559 (2015).
126. Youssefian, S. & Rahbar, N. Molecular origin of strength and stiffness in bamboo fibrils. *Sci. Rep.* **5**, 1–13 (2015).
127. Rusch, F., Hillig, É. & Ceolin, G. B. Anatomia de hastes adultas de bambu : uma revisão. *Pesqui. Florest. Bras.* **38**, 1–10 (2018).
128. Jin, C., Yao, Q., Li, J., Fan, B. & Sun, Q. Fabrication, superhydrophobicity and microwave absorbing properties of the magnetic γ -Fe₂O₃ / bamboo composites. *Mater. Des.* **85**, 205–210 (2015).
129. Li, J. *et al.* Fabrication of superhydrophobic bamboo timber based on an anatase TiO₂ film for acid rain protection and flame retardancy. *RSC Adv.* **5**, 62265–62272 (2015).
130. Li, J. *et al.* Durable, self-cleaning and superhydrophobic bamboo timber surfaces based on TiO₂ films combined with fluoroalkylsilane. **42**, 9621–9629 (2016).
131. Jin, C. *et al.* Silver mirror reaction as an approach to construct a durable , robust superhydrophobic surface of bamboo timber with high conductivity. *J. Alloy. Coumpounds* **635**, 300–306 (2015).
132. Li, J. *et al.* Wet chemical synthesis of ZnO nanocoating on the surface of bamboo timber with improved. *J. Saudi Chem. Soc.* **21**, 920–928 (2017).
133. Sheng, C. *et al.* Bamboo decorated with plasmonic nanoparticles for efficient solar steam generation. *Appl. Therm. Eng.* **167**, 114712 (2020).
134. Fornaro, A. & Coichev, N. L-ascorbic acid: Complexation and redox reactions with some transition metal ions. *Quim. Nova* **21**, 642–650 (1998).
135. Xiong, J., Wang, Y., Xue, Q. & Wu, X. Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using L-ascorbic acid. *Green Chem.* **13**, 900–

- 904 (2011).
136. Umer, A., Naveed, S., Ramzan, N., Rafique, M. S. & Imran, M. A green method for the synthesis of copper nanoparticles using l-ascorbic acid. *Rev. Mater.* **19**, 197–203 (2014).
 137. LOHMANN, W., PAGEL, D. & PENKA, V. Structure of ascorbic acid and its biological function: Determination of the conformation of ascorbic acid and isoascorbic acid by infrared and ultraviolet investigations. *Eur. J. Biochem.* **138**, 479–480 (1984).
 138. He, F., Zhao, D., Liu, J. & Roberts, C. B. Stabilization of Fe - Pd Nanoparticles with Sodium Carboxymethyl Cellulose for Enhanced Transport and Dechlorination of Trichloroethylene in Soil and Groundwater. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 29–34 (2007).
 139. Dong, H. *et al.* Aging study on carboxymethyl cellulose-coated zero-valent iron nanoparticles in water: Chemical transformation and structural evolution. *J. Hazard. Mater.* **312**, 234–242 (2016).
 140. Martínez-Rodríguez, M. A. *et al.* Influence of Polysaccharides' Molecular Structure on the Antibacterial Activity and Cytotoxicity of Green Synthesized Composites Based on Silver Nanoparticles and Carboxymethyl-Cellulose. *Nanomaterials* **10**, 1164 (2020).
 141. Konradi, R. & Rühle, J. Interaction of poly(methacrylic acid) brushes with metal ions: Swelling properties. *Macromolecules* **38**, 4345–4354 (2005).
 142. Bhattacharjee, S. DLS and zeta potential - What they are and what they are not? *J. Control. Release* **235**, 337–351 (2016).
 143. Seok, C., Hee, P. Æ., Jang, J. & Kim, Æ. K. Facile Synthesis and Catalytic Application of Silver-Deposited Magnetic Nanoparticles. *Catal. Letters* **133**, 1–7 (2009).
 144. Su, C. *et al.* Synthesis and characterization of ultrafined palladium nanoparticles decorated on 2D magnetic graphene oxide nanosheets and their application for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *J. Environ. Chem. Eng.* **4**, 3433–3440 (2016).
 145. Jin, Z., Xiao, M., Bao, Z., Wang, P. & Wang, J. A general approach to mesoporous metal oxide microspheres loaded with noble metal nanoparticles. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 6406–6410 (2012).
 146. Sun, Y. & Lei, C. Synthesis of out-of-substrate au-ag nanoplates with enhanced stability for catalysis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48**, 6824–6827 (2009).
 147. Li, J., Liu, C. Y. & Liu, Y. Au/graphene hydrogel: Synthesis, characterization

- and its use for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *J. Mater. Chem.* **22**, 8426–8430 (2012).
148. Jayamohan, H. *et al.* Anodized titania nanotube array microfluidic device for photocatalytic application: Experiment and simulation. *Appl. Catal. B Environ.* **174–175**, 167–175 (2015).
 149. Ball, D. W. Cinética. in *Físico-Química Vol.2* 732–742 (PioneiraThomson Learning, 2006).
 150. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. & Crouch, S. R. Introdução aos Métodos Espectroquímicos. in *Fundamentos de Química Analítica* 680–682 (Cengage Learning, 2008).
 151. Tao, H., Lavoine, N., Jiang, F., Tang, J. & Lin, N. Reducing end modification on cellulose nanocrystals: strategy, characterization, applications and challenges. *Nanoscale Horizons* **5**, 607–627 (2020).
 152. Qiu, J., Wang, L., Liu, M., Shen, Q. & Tang, J. An efficient and simple protocol for a PdCl₂-ligandless and additive-free Suzuki coupling reaction of aryl bromides. *Tetrahedron Lett.* **52**, 6489–6491 (2011).
 153. Tang, Z. *et al.* TEMPO-Oxidized cellulose with high degree of oxidation. *Polymers (Basel)*. **9**, 1–10 (2017).
 154. Li, M. *et al.* Isolation and Characterization of Corn cob Cellulose Fibers using Microwave-Assisted Chemical Treatments. *Int. J. Food Eng.* **10**, 427–436 (2014).
 155. Li, R., Yang, G., Chen, J. & He, M. The characterization of hemicellulose extract from corn stalk with stepwise alkali extraction. *Palpu Chonggi Gisul/Journal Korea Tech. Assoc. Pulp Pap. Ind.* **49**, 29–40 (2017).
 156. Wang, Q., Xie, D., Chen, J., Liu, G. & Yu, M. Facile Fabrication of Superhydrophobic and Photoluminescent TEMPO-Oxidized Cellulose-Based Paper for Anticounterfeiting Application. *ACS Sustain. Chem. Eng.* (2020). doi:10.1021/acssuschemeng.0c01559
 157. Crabtree, R. H. Deactivation in homogeneous transition metal catalysis: Causes, avoidance, and cure. *Chem. Rev.* **115**, 127–150 (2015).
 158. Iwasawa, T., Tokunaga, M., Obora, Y. & Tsuji, Y. Homogeneous palladium catalyst suppressing Pd black formation in air oxidation of alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6554–6555 (2004).
 159. Tromp, M. *et al.* Deactivation processes of homogeneous Pd catalysts using in situ time resolved spectroscopic techniques. *Chem. Commun.* 128–129 (2003). doi:10.1039/b206758g

Apêndice

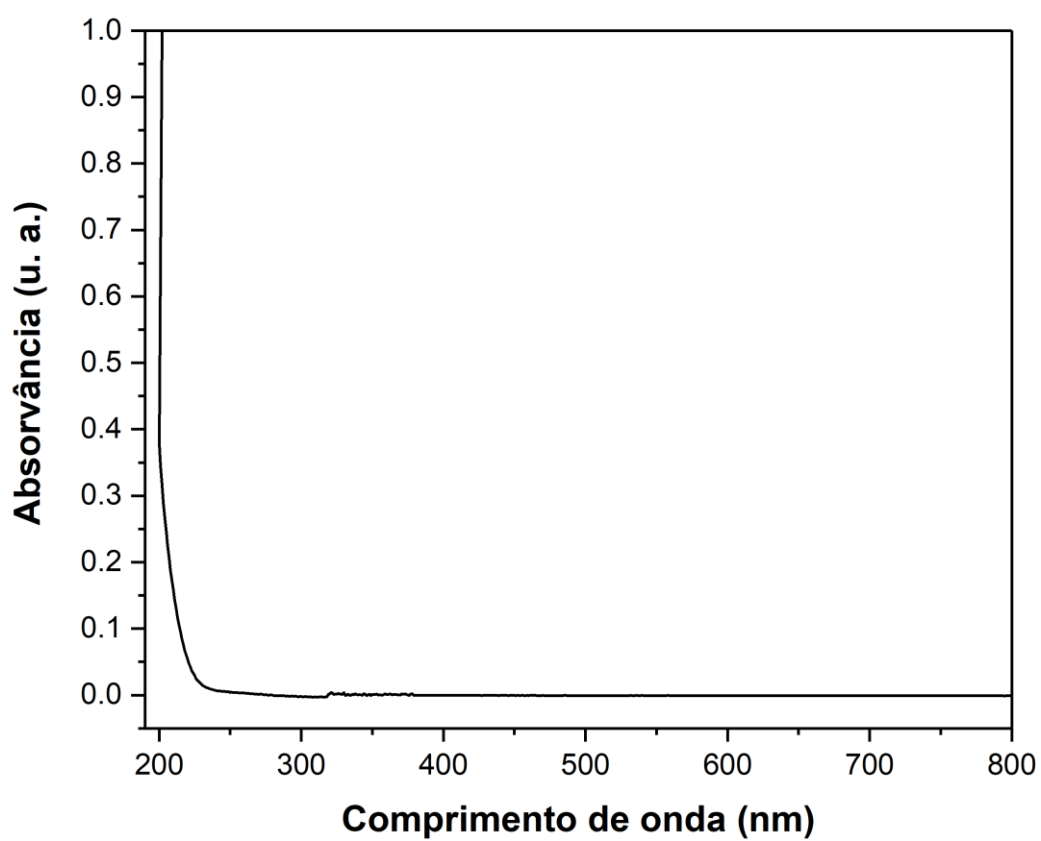


Figura 20. Espectro de UV-Vis da CMC.

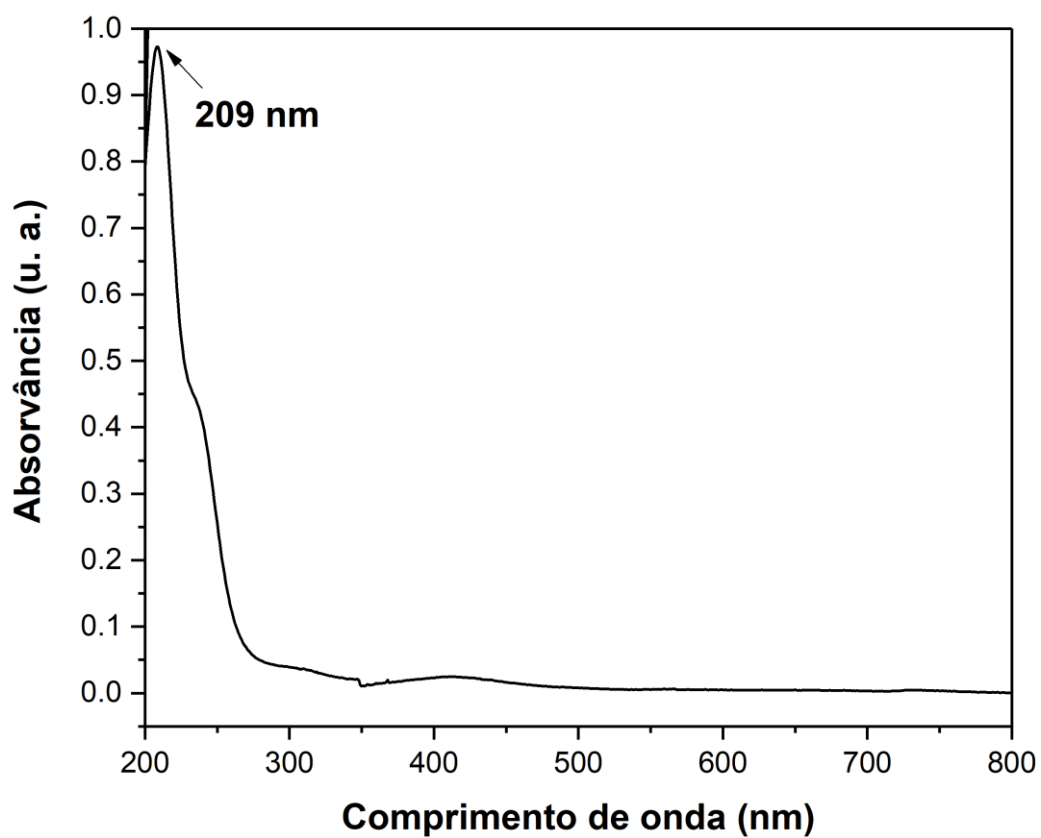


Figura 21. Espectro de UV-Vis do Na_2PdCl_4 .

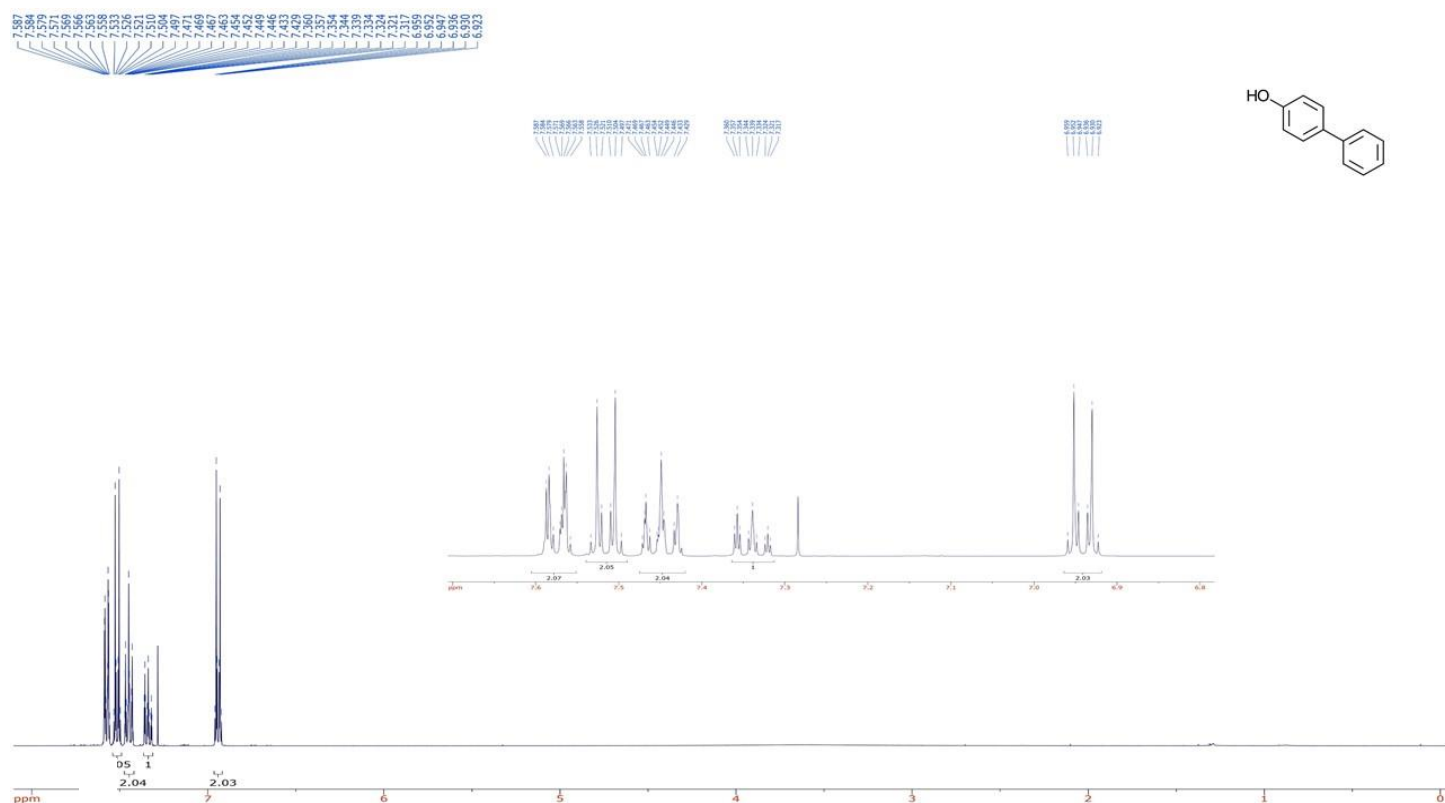
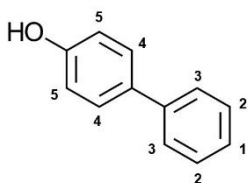


Figura 22. Espectro de RMN ^1H do 4-fenilfenol em CDCl_3 . Este é produto da reação de acoplamento entre o 4-iodofenol ou 4-bromofenol e o ácido fenilborônico.

Tabela 11. Sinais de RMN ^1H do 4-fenilfenol.

	δ (ppm)	Integral	Multiplicidade
1	7,34	1H	Tripleto
2	7,45	2H	Tripleto
3	7,57	2H	Dubleto
4	6,94	2H	Dubleto
5	7,52	2H	Dubleto



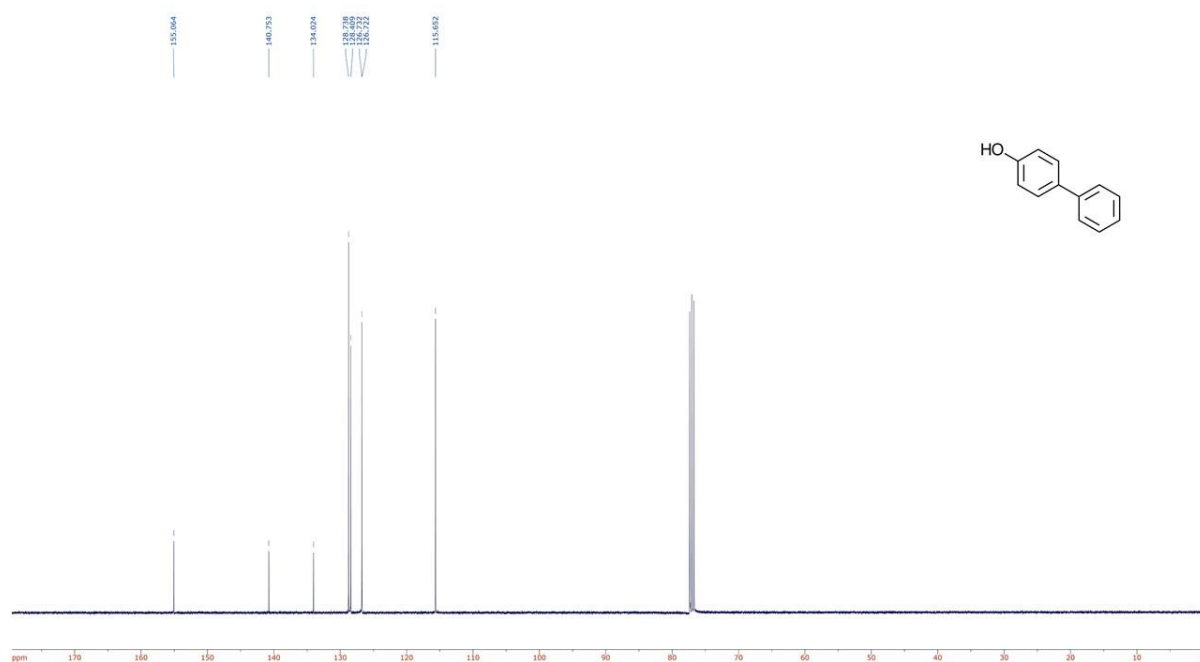
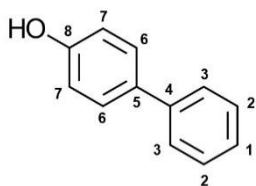


Figura 23. Espectro de RMN de ^{13}C do 4 fenilfenol em CDCl_3 .

Tabela 12. Sinais de RMN ^{13}C do 4-fenilfenol.

	δ (ppm)
1	126,722
2	128,738
3	126,732
4	140,753
5	134,024
6	128,409
7	115,652
8	155,064



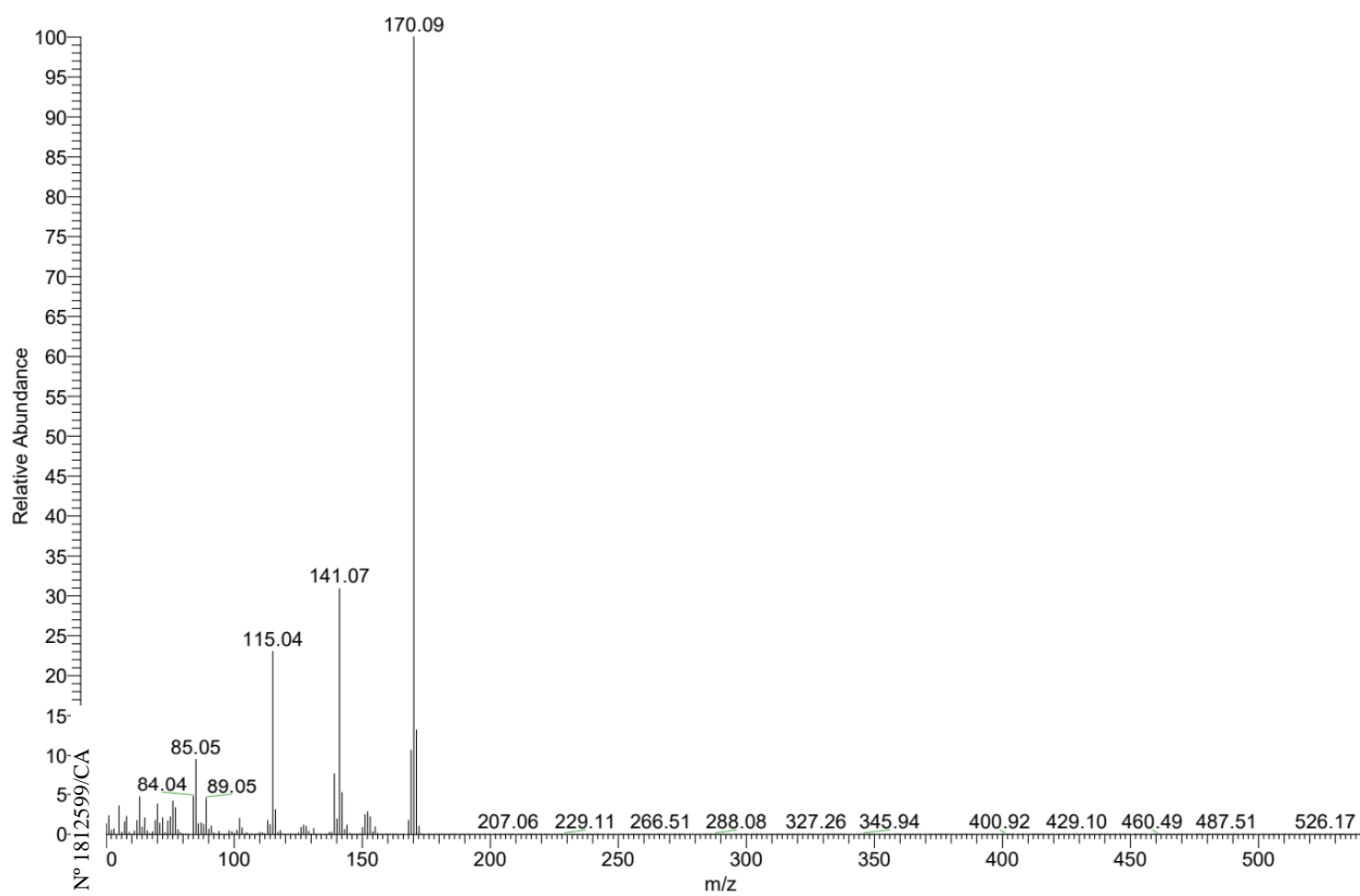


Figura 24. Espectro de massas do 4-fenilfenol.

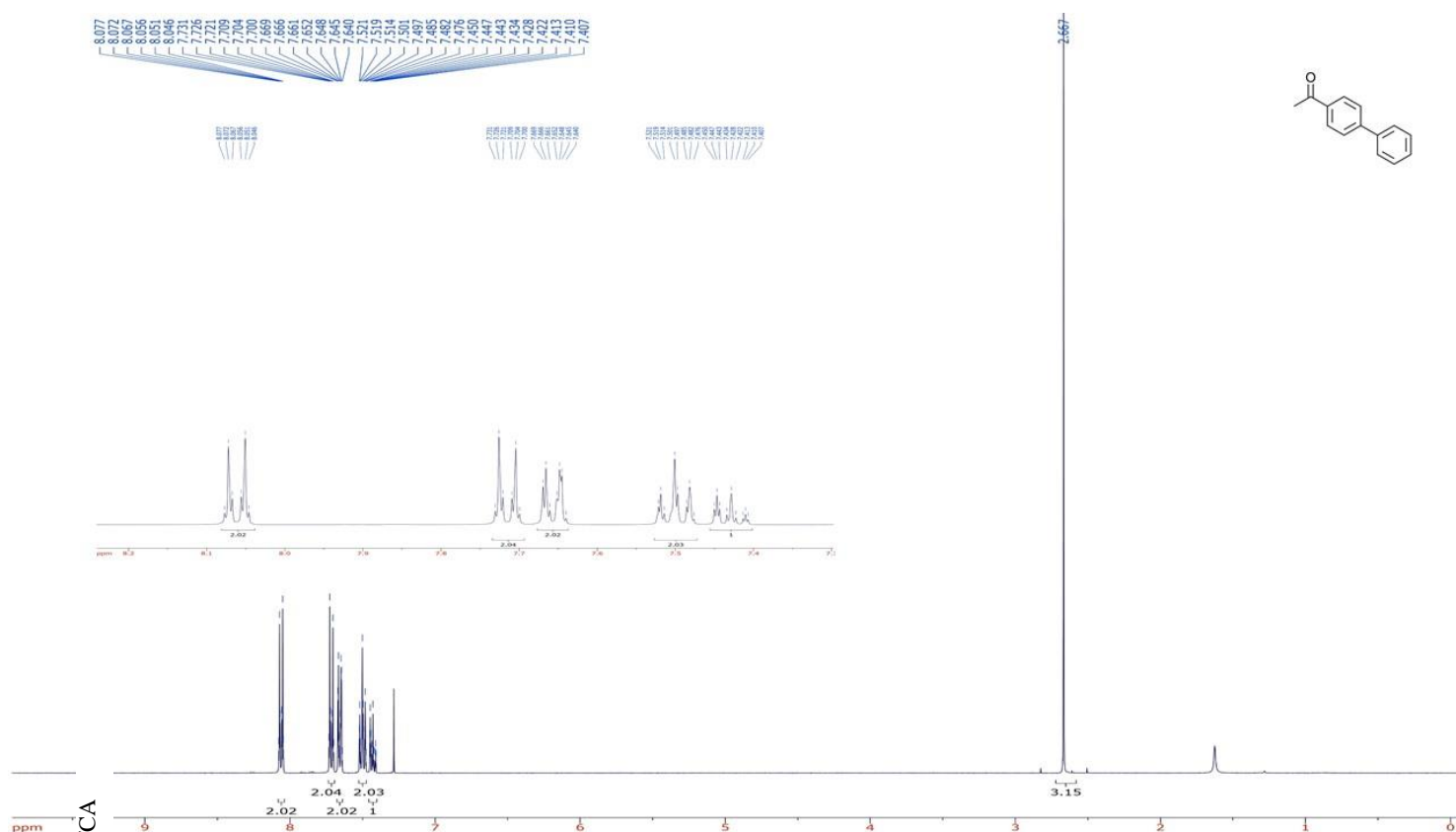
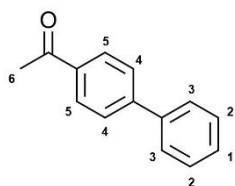


Figura 25. Espectro de RMN ^1H do 4-acetilbifenil em CDCl_3 . Este é produto da reação de acoplamento entre a 4-bromoacetofenona e o ácido fenilborônico.

Tabela 13. Sinais de RMN ^1H do 4-acetilbifenil.

	δ (ppm)	Integral	Multiplicidade
1	7,43	1H	Tripleto
2	7,50	2H	Tripleto
3	7,66	2H	Dubleto
4	7,72	2H	Dubleto
5	8,06	2H	Dubleto
6	2,67	3H	Singlete



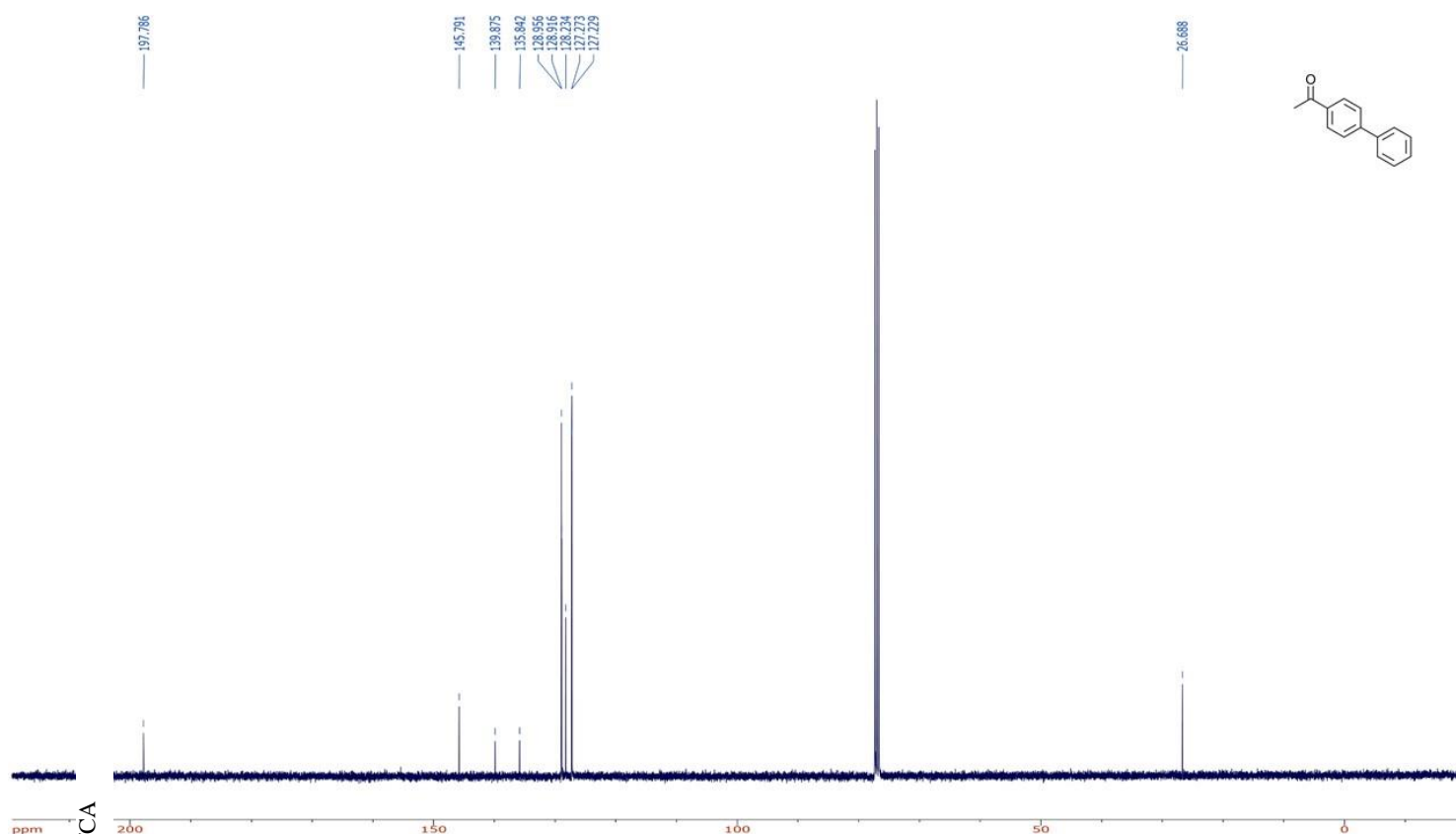
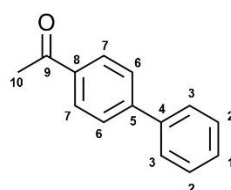


Figura 26. Espectro de RMN ^{13}C do 4-acetilbifenil em CDCl_3 .

Tabela 14. Sinais de RMN ^{13}C do 4-acetilbifenil.



Deslocamento químico (ppm)	
1	127,229
2	128,916
3	127,273
4	139,875
5	149,791
6	128,956
7	128,234
8	135,842
9	197,786
10	26,688

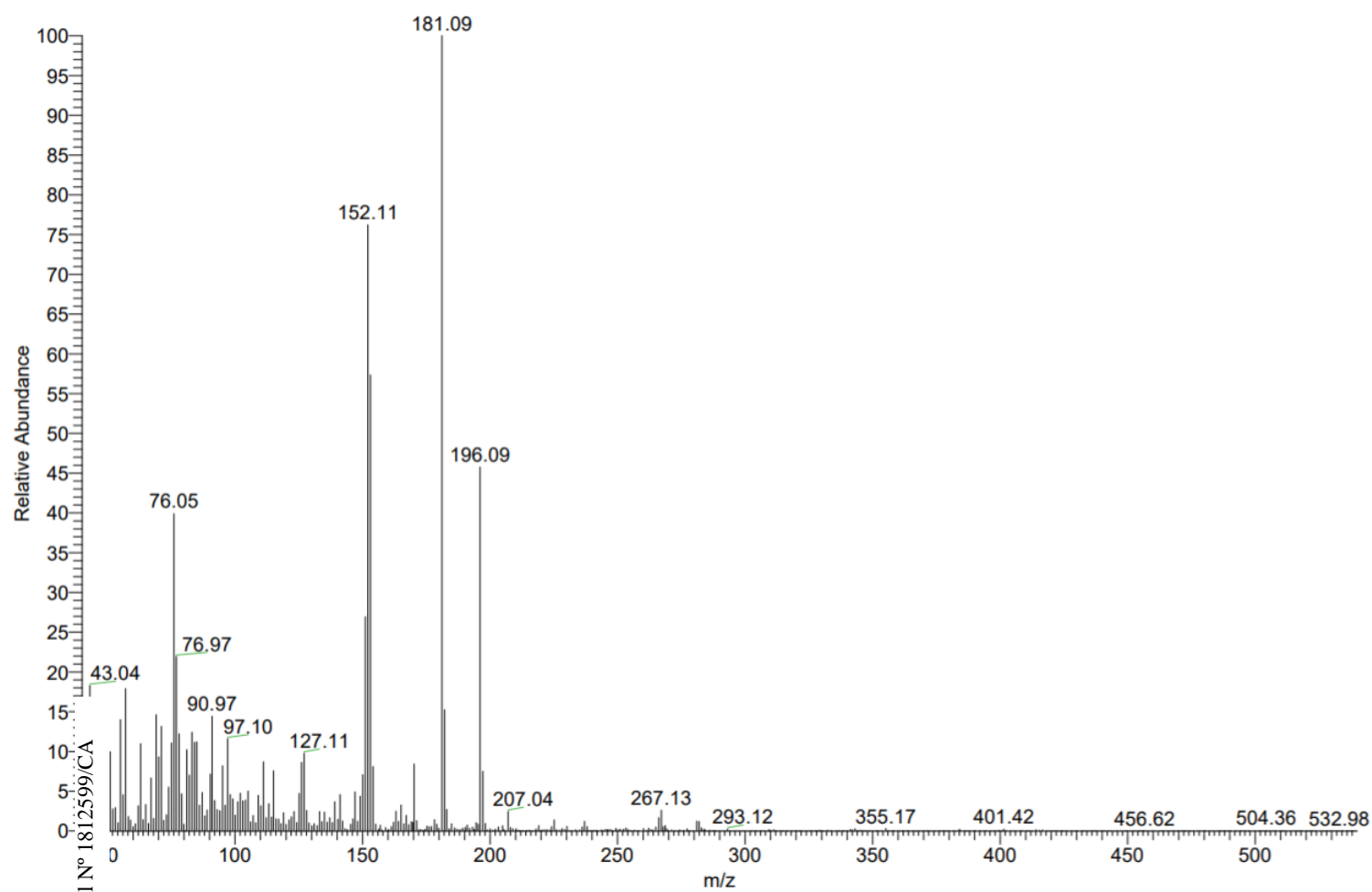


Figura 27. Espectro de massas do 4-acetilbifenil.