UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SISTEMAS CATALÍTICOS HETEROGÊNEOS PARA REAÇÕES DE ACOPLAMENTO STILLE-MIGITA.

Pedro Henrique Machado Godoy
Engenheiro Químico, UFG, 2016
Orientador: Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso
Co-orientador: Prof. Dr. Guilherme Roberto de Oliveira

Dissertação de Mestrado

Goiânia – GO – Brasil
2019

sistema de bibliotecas ufg

PRPG
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO

UFG

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

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

1. Identificação do material bibliográfico: **[X] Dissertação** **[ ] Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Nome completo do autor: Pedro Henrique Machado Godoy

Título do trabalho: SISTEMAS CATALÍTICOS HETEROGÊNEOS PARA REAÇÕES DE ACOPLAMENTO STILLE-MIGITA.

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento [X] SIM [ ] NÃO[1]

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

Pedro Henrique M. Godoy
Assinatura do(a) autor(a)[2]

Ciente e de acordo:

Assinatura do(a) orientador(a)[2] Data: 19 / 09 / 2019

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.
Casos de embargo:
- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

[2] A assinatura deve ser escaneada.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SISTEMAS CATALÍTICOS HETEROGÊNEOS PARA REAÇÕES DE ACOPLAMENTO STILLE-MIGITA.

Pedro Henrique Machado Godoy

Orientador: Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso
Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Roberto de Oliveira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Goiás, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Goiânia – GO – Brasil
2019

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

Machado Godoy, Pedro Henrique
SISTEMAS CATALÍTICOS HETEROGÊNEOS PARA REAÇÕES DE ACOPLAMENTO STILLE-MIGITA. [manuscrito] / Pedro Henrique Machado Godoy. - 2019.
CXVIII, 118 f.

Orientador: Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso; co-orientador Dr. Guilherme Roberto de Oliveira.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Quimica , Goiânia, 2019.
Bibliografia. Anexos. Apêndice.

1. Reações de acoplamento orgânico. 2. Reação de Stille. 3. Catálise heterogênea. 4. Impregnação por excesso de solvente. I. Gonçalves Alonso, Christian , orient. II. Título.

CDU 66.0

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº **32** da sessão da Defesa de Dissertação de **Pedro Henrique Machado Godoy**, que confere o título de **Mestre em Engenharia Química**, na área de concentração em **Desenvolvimento de Processos**.

Aos **vinte e sete de agosto de dois mil e dezenove**, a partir da(s) **14h**, **no Auditório I do IQ II**, realizou-se a sessão pública da Defesa de Dissertação intitulada **"Sistemas Catalíticos Heterogêneos para Reações de Acoplamento Stille-Migita"**. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, **Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso (IQ/UFG)**, com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Profª. Drª. Indianara Conceição Ostroski (IQ/UFG), membro titular interno e Prof. Dr. Rafael Pavão das Chagas (IQ/UFG), membro titular externo. Durante a arguição os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido o candidato **aprovado** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso (IQ/UFG), Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, ao(s) vinte e sete de agosto de dois mil e dezenove.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA

Documento assinado eletronicamente por **Christian Gonçalves Alonso**, **Professor do Magistério Superior**, em 27/08/2019, às 16:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

Documento assinado eletronicamente por **Rafael Pavão Das Chagas**, **Professor do Magistério Superior**, em 27/08/2019, às 16:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

Documento assinado eletronicamente por **Indianara Conceição Ostroski**, **Professora do Magistério Superior**, em 27/08/2019, às 17:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0854525** e o código CRC **56B6D627**.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso que me permitiu fazer parte do mais seleto grupo de engenharia química no laboratório de catálise da UFG, e que mais de uma vez utilizou recurso financeiro próprio para comprar reagentes e realizar análises pertinentes ao meu projeto.

Ao Prof. Dr. Guilherme Roberto de Oliveira, cuja amizade se intensificou durante o programa de pós-graduação e cujo acompanhamento foi essencial para o bom andamento dos experimentos laboratoriais.

Ao Prof. Mestre Guilherme Botelho Meirelles de Souza que me apoiou durante todos os momentos difíceis e que foi essencial para os estudos da área de catálise.

Ao Prof. Mestre Lucas Clementino Mourão que de forma excepcional esclareceu todas as minhas dúvidas referentes às análises dos catalisadores e que sempre se mostrou disponível.

À Prof. Mestre Isabela Dancini Pontes que de forma exemplar sempre manteve a boa conduta no laboratório, mostrando-se disponível para esclarecer dúvidas e ajudar nos procedimentos realizados.

Aos professores Dr. José Linhares e Dr. Júlio Lemos do Instituto de Química da Universidade de Brasília (UNB) que realizaram as análises de Fluorescência de Raio X.

À Capes, pelo suporte financeiro.

À minha companheira Letícia, cujo apoio foi imprescindível para que eu finalizasse o programa de mestrado.

Aos meus pais, Carlos Rafael e Virgínia Célia, que financiaram e apoiaram minha educação desde criança.

Ama-se mais o que se conquista com esforço

(Benjamin Israeli)

Resumo

As reações de acoplamento carbono-carbono — ou reações de acoplamento cruzado — são de fundamental importância na síntese de compostos orgânicos. A reação de Stille-Migita é uma reação de acoplamento cruzado e ocorre quando um composto de organoestanho e um haleto orgânico hibridizado em sp_3 reagem sob a presença de um catalisador a base de metal, geralmente o paládio. A reação possui a vantagem de ser compatível com praticamente qualquer grupo funcional e por formar produtos com cadeias complexas, como produtos farmacêuticos e agroquímicos. Entretanto, a síntese de Stille é geralmente realizada mediante catálise homogênea, que intensifica a necessidade de processos de purificação dispendiosos necessários para remover restos de metais dos produtos da reação. Sendo assim, este trabalho teve como propósito sintetizar e verificar o uso de catalisadores heterogêneos para reações de acoplamento Stille, utilizando o método eficaz e econômico de impregnação por excesso de solvente em sua preparação e tendo como principal enfoque a produção de catalisadores monometálicos com diferentes óxidos como suporte. Os catalisadores foram caracterizados antes e após a calcinação por termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/ATD), difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), análise textural por isotermas de adsorção/dessorção de N2 e fluorescência de raios X (FRX). Os parâmetros reacionais foram verificados: tempo, temperatura, tipo de solvente e carga catalítica. Os materiais La_2O_3/Pd e TiO_2/Pd não apresentaram atividade catalítica, enquanto que os catalisadores de Nb_2O_5/Pd e SiO_2/Pd apresentaram boas conversões, acima de 80%. Os testes de reciclagem demonstraram considerável perda de atividade, possivelmente associadas a filtração e lixiviação da fase ativa entre ciclos. Nb_2O_5/Pd mostrou eficiência superior quando na presença de solventes não-tóxicos (água/etanol), incomum em reações de Stille. Por fim, espera-se que este trabalho contribua no desenvolvimento da catálise heterogênea, em particular nas reações de acoplamento, visto que métodos econômicos de síntese produziram materiais cataliticamente ativos.

Palavras-chave: reações de acoplamento orgânico; reação de Stille; catálise heterogênea; impregnação por excesso de solvente

Abstract

Carbon-carbon coupling reactions are of fundamental importance in the synthesis of organic compounds. The Stille-Migita reaction is a cross-coupling reaction and occurs when an organotin compound and an organic halide hybridized to sp3 react under the presence of a metal-based catalyst, generally palladium. The reaction has the advantage of being compatible with virtually any functional group and for forming products with complex chains, such as pharmaceuticals and agrochemicals. However, Stille synthesis is usually performed by homogeneous catalysis, which enhances the need for costly purification processes necessary to remove metal debris from the reaction products. Thus, this work synthesized and verified the use of heterogeneous catalysts for Stille coupling reactions, using the efficient and economical method of wet impregnation in its preparation by producing monometallic catalysts with different oxides as support. The catalysts were characterized before and after calcination by thermogravimetry and differential thermal analysis (TG / DTA), X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), textural analysis by adsorption/desorption isotherms of N2 and X-ray fluorescence (XRF). The reaction parameters were optimized: time, temperature, type of solvent and catalyst composition. The materials La_2O_3/Pd and TiO_2/Pd showed no catalytic activity, whereas the catalysts Nb_2O_5/Pd and SiO_2/Pd showed good conversions, above 80%. The recycling tests showed considerable loss of activity, which could be associated with filtration and leaching of the active phase between cycles. Nb_2O_5/Pd showed higher efficiency in the presence of non-toxic solvents (water/ethanol), unusual in Stille reactions. It is expected that this work will contribute to the development of heterogeneous catalysis, particularly in the coupling reactions, since economical methods of synthesis have produced catalytically active materials.

Keywords: organic coupling reactions; Stille reaction; catalysis heterogeneous.; excess solvent impregnation

Sumário

Resumo iii

Abstract iv

Sumário v

Lista de Tabelas vii

Lista de Figuras viii

1-Introdução 1

2- Revisão 2

2.1 – As reações de acoplamento carbono-carbono na química orgânica 2

2.2 – Particularidades da reação de Stille-Migita 5

2.2.1- Uso industrial da reação de Stille-Migita 9

2.2.2 – Catalisadores comumente usados na reação de Stille 10

2.3- Catálise heterogênea 11

2.3.1 – Catálise heterogênea e as reações de Stille-Migita 13

2.3.2 – Síntese de catalisadores heterogêneos 15

2.3.3 – Catalisadores via método impregnação por solvente 16

2.3.3.1- Parâmetros da Calcinação 18

2.3.4- Influência dos suportes utilizados na produção do catalisador 19

2.4- Métodos de Caracterização dos catalisadores e produtos reacionais 22

2.4.1- Termogravimetria/ Termogravimetria Derivada (TG/DTG) 23

2.4.2 - Análise Térmica Diferencial (ATD) 26

2.4.3 – Análise textural por isotermas de adsorção/dessorção de N_2 27

2.4.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 30

2.4.5 – Difração de raios-X (DRX) 32

2.4.6 – Fluorescência de raios-X (FRX) 34

3- Objetivos 37

4- Materiais e Métodos 38

4.1- Síntese dos catalisadores 39
4.2- Caracterização dos catalisadores 40
4.3- Testes reacionais 42
4.3.1- Parâmetros reacionais avaliados 43
4.3.1.1- Tipo de catalisador 44
4.3.1.2- Influência da temperatura 45
4.3.1.3- Quantidade de catalisador utilizado 45
4.3.1.4- Tipo de solvente 46
4.3.1.5- Reciclo 47
4.3.1.6- Influência da calcinação 47
5.1- Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/ATD) 49
5.2- Difração de raios-X (DRX) 55
5.3- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 57
5.4- Análise textural por isotermas de adsorção/dessorção de N_2 61
5.5- Fluorescência de raios-X (FRX) 71
5.6- Identificação do produto de reação 72
6.1- Efeito do suporte do catalisador 75
6.2- Efeito da Temperatura 76
6.3- Efeito da massa de catalisador 77
6.4- Solvente 79
6.5- Reciclo 80
6.6- Influência da calcinação 81
6.7 Resultados obtidos em outros trabalhos 82
7. Conclusões 86
8- Referências Bibliográficas 88
Apêndice A 102
Apêndice B 107

Apêndice C 114

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Crescimento do número total de publicações e patentes por tipo de reações de acoplamento**.** 13
Tabela 2 – Rendimento Sonogashira sob diferentes suportes. 27
Tabela 3 - Concentrações atômicas de cada elemento obtidas por análise de FRX 43
Tabela 4 - Materiais utilizados na síntese dos catalisadores heterogêneos para reação de acoplamento do tipo Stille. 45
Tabela 5 - Materiais utilizados para reação de acoplamento do tipo Stile. 46
Tabela 6 - Reação de Stille com o uso de diferentes catalisadores. 51
Tabela 7 - Reação de Stille sob diferentes temperaturas. 51
Tabela 8 - Reação de Stille sob diferentes quantidades de catalisador. 52
Tabela 9 - Reação de Stille sob diferentes solventes. 52
Tabela 10 - Reação de Stille sob testes de reciclagem 53
Tabela 11 - Reação de Stille com uso de catalisadores não calcinados 53
Tabela 12 - Propriedades texturais dos suportes catalíticos e seus respectivos catalisadores calcinados. 66
Tabela 13 - Composição real por fluorescência de raios-X dos catalisadores. 70
Tabela 14 - Rendimento da reação de Stille por tipo de catalisador. 74
Tabela 15 - Rendimento da reação de Stille com diferentes temperaturas. 75
Tabela 16 - Rendimento da reação de Stille com diferentes cargas catalíticas. 76
Tabela 17 - Rendimento da reação de Stille com uso de 20% H_2O/EtOH. 77
Tabela 18 - Rendimento da reação de Stille com testes de reciclagem. 78
Tabela 19 - Rendimento da reação de Stille com uso de 20% H_2O/EtOH. 80
Tabela 20 - Rendimentos obtidos em outros trabalhos para reação de Stille. 8

Tabela B. 1 - Difratograma do suporte La_2O_3 antes de depois da calcinação. 100
Tabela B. 2 - Dados de DRX do suporte Al_2O_3 antes e depois da calcinação. 101
Tabela B. 3 - Dados de DRX do suporte TiO_2 antes e depois da calcinação. 102
Tabela B. 4 - Dados de DRX do suporte La_2O_3 antes e depois da calcinação. 103

Lista de Figuras

Figura 1 - Curvas TG e DTG para degradação do polivinilpirrolidona aquecidos a uma taxa de 7°/min. 32
Figura 2 - Tipos de isotermas (I a IV). 35
Figura 3 - Imagem MEV dos catalisadores Ti_{1-x}/ Nb_xO_2 onde x é a) 0,001, b) 0,01, c) 0,1 e d) 0,2. 39
Figura 4 - Padrões de difração de raios-X de 20% em peso de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$-Al_2O_3 calcinados a diferentes temperaturas durante 3 h. 41
Figura 5 - Gráfico da programação de rampas e patamares de temperaturas para calcinação dos precursores catalíticos. 47
Figura 6 - Perfis de TG/ATD para Nb_2O_5. 55
Figura 7 - Perfis TG/ATD SiO_2. 56
Figura 8 - Perfis de TG/ATD para suporte catalítico Al_2O_3. 57
Figura 9 - Perfis de TG/ATD La_2O_3. 58
Figura 10 - Perfil de TG/ATD do precursor catalítico Pd/SiO_2. 59
Figura 11 - Catalisador Pd/Nb_2O_5 após calcinação. 60
Figura 12 - Difratograma do ácido nióbico antes de depois da calcinação (Nb_2O_5). 61
Figura 13 - Difratograma do suporte SiO_2 antes de depois da calcinação. 62
Figura 14 - MEV do Nb_2O_5 (não calcinado)- ampliação: x 15000, x 10000 e x 5000. 63
Figura 15 - MEV do Nb_2O_5/Pd (calcinado)- ampliação: x 15000, x 10000 e x 5000. 63
Figura 16 -MEV do SiO_2/Pd (não calcinado)- ampliação: x 5000, x 1000, x 500 e x100. 64
Figura 17 - MEV do SiO_2/Pd (calcinado) ampliação: x 5000, x 1000, x 500 e x100. 65
Figura 18 - Isotermas de adsorção e dessorção para ácido nióbico (não calcinado) e Pd/Nb_2O_5 calcinado. 66
Figura 19 - Isotermas de adsorção e dessorção para o suporte catalítico SiO_2 e catalisador Pd/SiO_2. 67
Figura 20 - Isotermas de adsorção e dessorção para o suporte catalítico Al_2O_3 e catalisador Pd/Al_2O_3. 68

Figura 21 - Isotermas de adsorção e dessorção para o suporte catalítico TiO_2 e catalisador Pd/TiO_2. 69
Figura 22 - Isotermas de adsorção e dessorção para o suporte catalítico La_2O_3 e catalisador Pd/La_2O_3. 69
Figura 23 - Espectro de RMN de ^1H para o produto de reação. 72
Figura 24 - Espectro de RMN de ^{13}C para o produto de reação. 73

Figura A. 1 - Perfil de TG/ATD TiO_2. 94
Figura A. 2 - Perfil de TG/ATD do precursor catalítico Pd/Nb_2O_5. 94
Figura A. 3 - Perfil de TG/ATD do precursor catalítico Pd/Al_2O_3. 95
Figura A. 4 - Perfil de TG/ATD do precursor catalítico Pd/La_2O_3. 95
Figura A. 5 - Perfil de TG/ATD do precursor catalítico Pd/TiO_2. 96
Figura A. 6 - Perfil de TG/ATD do catalisador Al_2O_3 após calcinação. 96
Figura A. 7 - Perfil de TG/ATD do catalisador La_2O_3 após calcinação. 97
Figura A. 8 - Perfil de TG/ATD do catalisador SiO_2 após calcinação. 97
Figura A. 9 - Perfil de TG/ATD do catalisador TiO_2 após calcinação. 98

Figura B. 1 - Difratograma do suporte Al_2O_3 antes de depois da calcinação. 99
Figura B. 2 - Difratograma do suporte TiO_2 antes de depois da calcinação. 100
Figura B. 3 - Difratograma do suporte La_2O_3 antes de depois da calcinação. 101

Figura C. 1 - MEV do La_2O_3/Pd (não calcinado)- ampliação: x 15000, x 10000, x 5000. 105
Figura C. 2 - MEV do La_2O_3/Pd (calcinado)- ampliação: x 15000, x 10000, x 5000. 106
Figura C. 3 - MEV do Al_2O_3/Pd (não calcinado)- ampliação: x 5000, x 1000. 107
Figura C. 4 - MEV do Al_2O_3/Pd (não calcinado)- ampliação: x 5000, x 1000. 107
Figura C. 5 - MEV do TiO_2/Pd (não calcinado)- ampliação: x 15000, x 10000 e x 5000. 108
Figura C. 6 - MEV do TiO_2/Pd (calcinado)- ampliação: x 15000, x 10000 e x 5000. 108

1- INTRODUÇÃO

A formação de novas ligações é de muita importância na síntese de compostos orgânicos. Reações de acoplamento carbono-carbono — ou reações de acoplamento cruzado — são aquelas nas quais dois materiais de partida diferentes, cada um dos quais contendo um grupo de ativação, reagem com o auxílio de um catalisador à base de metal, geralmente o paládio. O resultado é a perda dos dois grupos de ativação e a formação de uma nova ligação covalente entre os fragmentos remanescentes (STANG; DIEDERICH, 2008).

Existem vários tipos de reações de acoplamento carbono-carbono, elas se diferem basicamente pelo grupo funcional utilizado. Por exemplo, a reação de Suzuki ocorre entre um ácido borônico com um haleto de arila ou vinila; enquanto a reação de Heck se caracteriza pelo acoplamento entre um haleto orgânico insaturado com um alceno e a reação de Stille entre um composto organoestanho e um haleto orgânico sp3-hibridizado (NOBRE, 2008).

O acoplamento carbono-carbono catalisado em haletos orgânicos com organostananos, definida como reação de Stille, apresenta algumas vantagens consideráveis em relação às outras reações de acoplamento. Isto se deve aos seguintes fatores: crescente disponibilidade dos organostananos, sua estabilidade ao ar e umidade, e ao fato da síntese de Stille ser compatível com praticamente qualquer grupo funcional, eliminando assim a necessidade de estratégias de proteção ou desproteção que são inerentes a maioria das reações organometálicas (FARINA; KRISHNAN, 1991). Além do mais, as reações de Stille e Suzuki estão hoje entre as transformações mais abrangentes na síntese orgânica. Para a síntese de moléculas complexas, o acoplamento de Stille é usualmente superior, exibindo alta seletividade e ampla variedade de reagentes (NICOLAOU; KYRIACOS; CHEN, 2011).

Uma grande variedade de reações de acoplamento carbono-carbono catalisadas por metais de transição tem sido usadas para a síntese industrial de produtos farmacêuticos, agroquímicos e materiais poliméricos. Nessas reações de acoplamento cruzado, paládio, cobre, níquel, platina, ferro e cobalto têm sido empregados como catalisadores de metais de transição (RUDOLPH; LAUTENS, 2009).

Considerando as variadas formas de produção de catalisadores heterogêneos, a impregnação com excesso de solvente se destaca por ser um método simples, barato e que demonstra resultados satisfatórios, podendo ser usados diferentes suportes e proporções distintas das fases ativas (SILVA, 2011).

A influência do suporte também deve ser considerada, visto que suas propriedades (estabilidade térmica, área superficial, sítios ácidos, basicidade) podem alterar tanto a atividade quanto a seletividade catalítica (CORDEIRO, 2016).

Dentre os suportes mais utilizados, destacam-se o emprego dos óxidos metálicos. Para reação de acoplamento cruzado diferentes óxidos podem ser utilizados: La_2O_3 (óxido de lantânio), Al_2O_3 (óxido de aluminio), Nb_2O_5 (óxido de niobio), SiO_2 (dióxido de silício), ZrO_2 (dióxido de Zircônio), TiO_2 (dióxido de titânio), Fe_3O_4 (óxido de ferro) são possíveis candidatos por serem considerados inertes na reação (VEDRINE, 2018).

A composição química do óxido é um parâmetro primordial na catálise; em alguns casos as propriedades catalíticas dependem do polimorfismo — diferentes modos possíveis de empacotamento da estrutura cristalina. Sintetizar o catalisador mais adequado também implica em sintetizar a fase cristalina correta dentre as possíveis. Por exemplo, em relação a decomposição de álcoois por sítios ácidos, a atividade das aluminas pode variar entre muito alta — como a gama-alumina (γ-Al_2O_3) — ou baixa (θ-Al_2O_3) (VEDRINE, 2018).

Tendo em vista o exposto, o trabalho visa avaliar sistemas catalíticos heterogêneos para reações de acoplamento Stille, utilizando o método de impregnação por excesso de solvente na preparação dos catalisadores monometálicos à base de paládio suportado em diferentes óxidos metálicos.

2- REVISÃO

2.1 – As reações de acoplamento carbono-carbono na química orgânica

O progresso das reações de acoplamento carbono-carbono catalisadas por metais inicia com uma das mais antigas transformações conhecidas na química orgânica: reações estequiométricas promovidas por metal. Desta maneira, os primeiros exemplos de acoplamento — o uso de metais de transição para reunir

ligações carbono-carbono entre centros sp^3, sp^2 e sp adequadamente funcionalizados — são encontrados na literatura há mais de 50 anos, como a reação alfa- carbonil e de Heck (SEECHURN et al., 2012).

Com o prêmio Nobel de Química do ano de 2010 de Ei-Ichi Negishi, Richard Heck e Akira Suzuki, as pesquisas nesta área aumentaram significativamente. Suas descobertas lançaram as bases do campo das reações de acoplamento cruzado catalisadas por paládio. Suas observações revolucionaram a forma como os químicos caracterizavam e construíam moléculas, ao mesmo tempo que ofereciam métodos para processos de formação de ligações carbono-carbono previamente impossíveis (SEECHURN et al., 2012).

Com o crescente número de patentes e pesquisas que se intensificaram desde 2010, verifica-se a importância desta área na química orgânica. Estes dados podem ser observados na **Tabela 1**

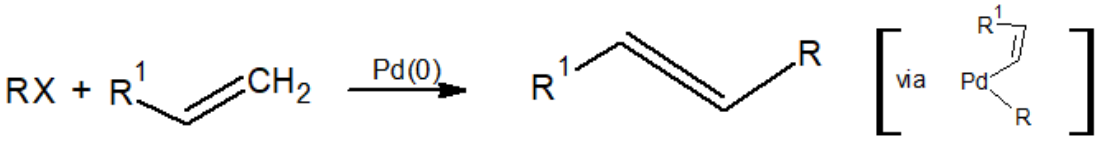
Tabela 1 - Crescimento do número total de publicações e patentes por tipo de reações de acoplamento**.**

	Antes de 1990	**Até o ano 2000**	**Até o ano de 2010**	**Até o ano de 2014**
Suzuki	20	824	10175	15883
Heck	56	768	4029	5816
Sonogashira	0	156	3623	5689
Stille	3	470	2380	3537
Negishi	0	13	429	737
Buchwald	0	7	253	498
Kumada	1	8	136	298
Hiyama	0	1	91	172

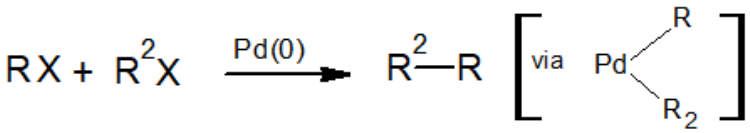
Alfa-Carbonil	13	33	113	193

Fonte: SEECHURN et al. (2014)

Por definição, a reação de acoplamento é aquela na qual dois reagentes de partida diferentes, cada um dos quais possui um grupo de ativação, reagem com o auxílio de um catalisador de metal, geralmente o paládio, resultando na perda dos dois grupos de ativação e a formação de uma nova ligação covalente entre os fragmentos remanescentes. Existem dois tipos de reações de acoplamento cruzado de acordo com este princípio que se tornaram importantes na síntese orgânica (SEECHURN et al., 2012). Essas reações são mostradas no **Esquema 1** e **Esquema 2** abaixo.



Esquema 1. Reação de acoplamento cruzado tipo 1 (SEECHURN et al., 2012). ACD/ChemSketch (Software gratuito).



Esquema 2. Reação de acoplamento cruzado tipo 2 (SEECHURN et al., 2012). ACD/ChemSketch (Software gratuito).

As duas reações são catalisadas por paládio zerovalente (ou algum outro metal de transição) e ambos os modelos empregam um haleto orgânico RX (ou composto análogo) como o reagente de acoplamento eletrofílico. Contudo, os reagentes de acoplamento nucleofílico são diferentes nas duas reações. No primeiro esquema, o reagente nucleofílico é uma olefina, enquanto no segundo esquema, é um composto organometálico R^2M. Deste modo, as reações de acoplamento cruzado catalisadas por paládio nas equações 1 e 2 complementam-se mutuamente em relação ao parceiro de acoplamento nucleofílico. Uma

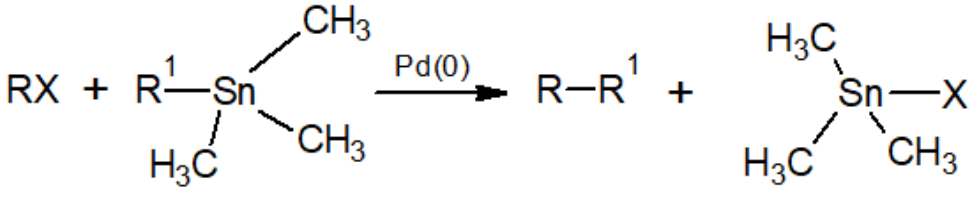
característica comum dos dois tipos de acoplamentos cruzados é que os grupos orgânicos dos reagentes são montados em um metal de transição — sendo o paládio o mais eficiente deles (CHEN et al., 2011a).

Basicamente, as variadas formas de reação se diferem pelo fragmento R^1 ou R^2 ligados ao reagente de acoplamento nucleofílico. Por exemplo, na reação de Heck (acoplamento entre um haleto orgânico e olefina) este grupo funcional é um alceno, na reação de Suzuki um grupo contendo organoboro (reação entre organoboro e haleto de arila), na reação de sonogashira um alcino e na reação de Stille um composto organoestanho (reação entre um composto organoestanho com um haleto orgânico) (SUZUKI, 2010).

Essas reações são importantes pois proporcionam etapas fundamentais na construção de moléculas complexas e bioativas, como medicamentos e agroquímicos; também podem ser consideradas vitais para geração de novos materiais orgânicos com propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas distintas (SUZUKI, 2010).

2.2 – Particularidades da reação de Stille-Migita

A reação de Stille é uma reação do tipo acoplamento carbono-carbono que acopla um haleto orgânico hibridizado em sp3 com um composto organoestanho — tal reação é comumente catalisada por paládio. Como mostra o **Esquema 3** abaixo em que X é um halogênio (Cloro, Bromo, Iodo mais comumente usados) (SCOTT; CRISP; STILLE, 1993).



Esquema 3. Reação de acoplamento de Stille-Migita (SCOTT; CRISP; STILLE, 1993). ACD/ChemSketch (Software gratuito).

A reação de Stille é um acoplamento carbono-carbono versátil entre estananas e haletos ou pseudo-halogenetos, possui poucas limitações nos grupos

R, permitindo a esses métodos a síntese de vários produtos complexos com várias combinações de haletos e estananas (HERAVI; HASHEMI; AZIMIAN, 2014).

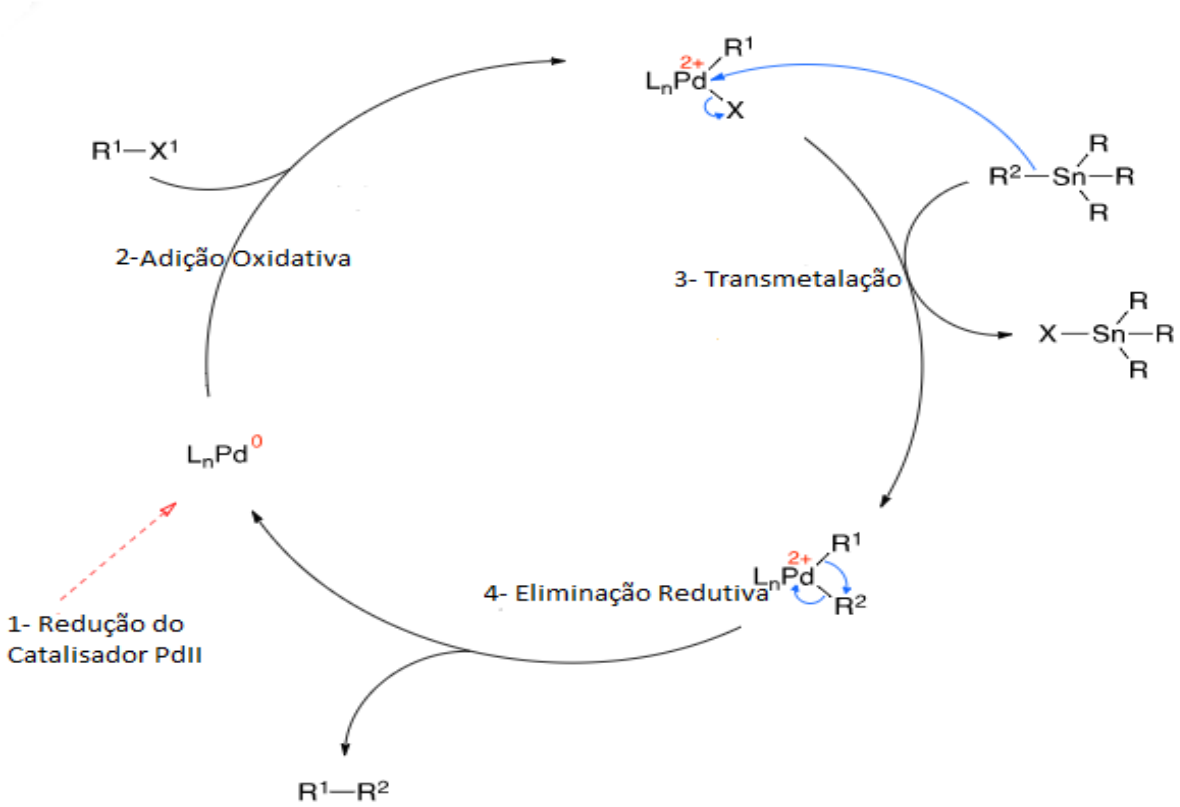
O ciclo catalítico da reação de acoplamento de Stille é exemplificado no **Esquema 4**. Após a redução de pládio de Pd(II) à Pd(0), pode-se dividir o ciclo basicamente em 4 etapas principais (MILSTEIN; STILLE, 1978):

Redução do paládio Pd(II) à Pd (0), que desta maneira se torna ativo.

2) Adição oxidativa do haleto orgânico, que origina um intermediário cis e que de maneira rápida isomeriza-se ao intermediário trans.

3) Transmetalação com organoestanato, produzindo um intermediário com Pd(II)

4) Eliminação redutiva do paládio que originará o produto desejado e a Pd (0) ativo.



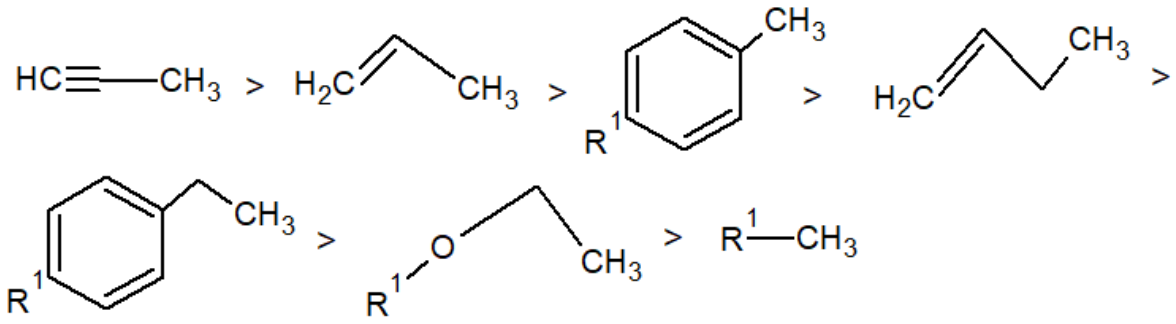
Esquema 4. Ciclo Catalítico da reação de acoplamento Stille. Fonte: Milstein; Stille (1978) (Adaptado)

Geralmente, os compostos de estanho são pouco solúveis em água e etanol,e solúveis em solventes orgânicos, por isso é preferível o uso de DMF (Dimetilformamida) e dioxano. Também, para elevar o rendimento da reação,

normalmente é adicionado cloreto de lítio aos reagentes uma vez que o sal estabiliza o complexo intermediário produzido pela adição oxidativa no catalisador e, consequentemente, aumenta a velocidade da reação (HERAVI; HASHEMI; AZIMIAN, 2014). É possível aumentar a taxa de reação e sua seletividade pelo acréscimo estequiométrico de sais de Cu(I) ou Mn(II). Embora o mecanismo exato desse aumento da taxa seja desconhecido, segundo MEE (2005), o cobre pode facilitar a remoção do ligante do complexo de Pd(II), ativando o centro Pd . Finalmente, a reação de acoplamento pode ser impedida por ligantes com alta basicidade de Lewis (SANTOS et al., 2007).

Há que se destacar ainda que parece existir uma relação entre o halogênio usado e a reatividade do reagente eletrofílico (haleto orgânico RX). Semler et al. (2013) analisaram a reatividade de diversos haletos com diferentes compostos de organoestanho a 80 °C e 6 horas de duração da reação empregando DMF (Dimetilformamida) como solvente. Segundo os pesquisadores, os compostos contendo iodo eram mais reativos que os compostos contendo bromo, que eram muito mais reativos que os halogênios com cloro (<1%). Por ordem de reatividade: RI > RBr > RCl (SEMLER et al., 2013). Por sua vez, Saha et al. (2013, p.3140) chegaram ao mesmo resultado ao estudar reações de acoplamento de Stille em catálise heterogênea. Neste caso, porém, com o uso de etanol como solvente, tributilfenilstanana como reagente nucleofílico e diferentes haletos de arila (Cl, Br e I) à 80°C. O aumento da eletronegatividade e a consequente diminuição do raio atômico de RCl e RBr torna a molécula menos reativa e explica a ordem de reatividade observada por SEMLER et al. (2013, p.353) e Saha et al (2013, p3140).

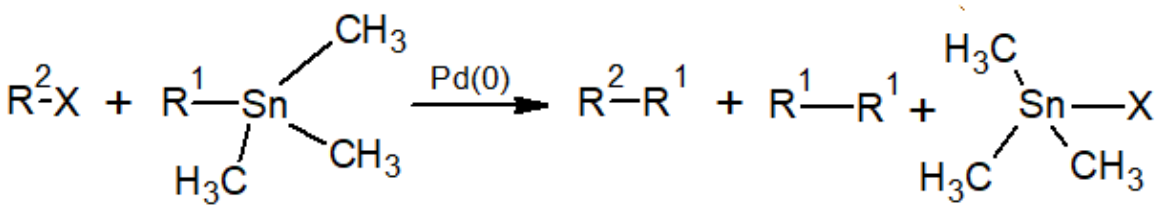
A taxa à qual os organostananos passam pelo processo de transmetalação com catalisadores de paládio é mostrada no **Esquema 5** abaixo, da maior à menor taxa de reação.



Esquema 5- Taxa de reação dos organostananos por grupo ligação (ABEL et al.,1995). ACD/ChemSketch (Software gratuito)

Os grupos carbonos com hibridação sp^2 ligados ao estanho são os parceiros de acoplamento mais largamente utilizados, e os carbonos com hibridação sp^3 requerem condições mais severas e os alcinos terminais podem ser acoplados através de uma ligação C-H através da reação de Sonogashira. Embora os compostos de trimetilestanil apresentem maior reatividade em comparação com os compostos de tributilestanil e possuam espectros de RMN de 1H muito mais simples, a toxicidade do primeiro é muito maior (ABEL et al.,1995).

Outro fator que deve ser considerado na reação de Stille são as possíveis reações paralelas. A reação lateral mais frequente associada à reação de Stille é a



reação entre os próprios reagentes de estanho para formar um dímero de R_1-R_1 (**Esquema 6**).

Esquema 6- Reação paralela e formação do dímero R^1-R^1.

Acredita-se que tal reação pode acontecer através de dois mecanismos. Primeiro, a reação de dois equivalentes do organoestanho com o pré-catalisador de Pd (II) produzirá o dímero R_1-R_1 após eliminação redutiva. Em segundo lugar, o catalisador Pd (0) pode sofrer um processo entre seus ligantes para produzir o dímero. O organometálico normalmente utilizado é um estanho tetravalente, consistindo normalmente no grupo hibridizado com sp^2 a ser transferido e em três grupos alquila que são dificilmente transferíveis, pois como visto acima, os grupos alquila são normalmente os mais lentos na migração para o catalisador de paládio. Em temperaturas abaixo de 60°C, os grupos arilas tanto no paládio como numa fosfina coordenada podem ser trocados. Embora normalmente não sejam detectados, eles podem ser um produto secundário em potencial em muitos casos (FARINA; KRISHNAMURTHY; SCOTT, 1998)

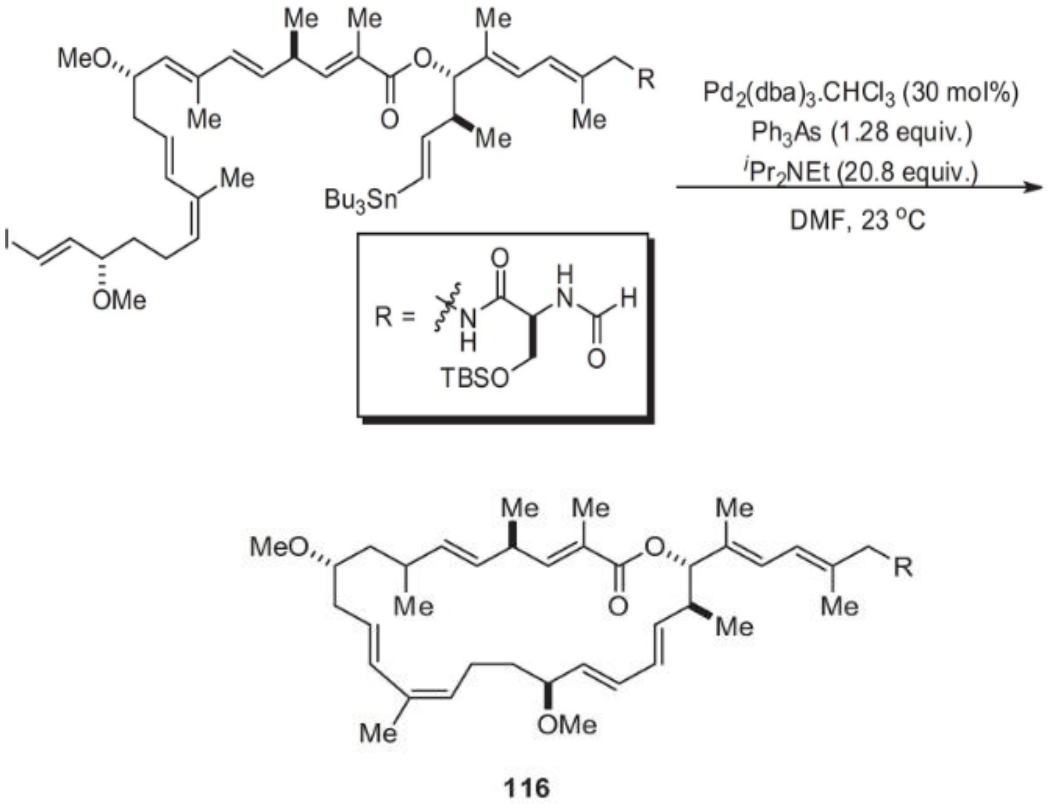
Em conjunto com a reação de Suzuki, a reação de Stille se caracteriza como uma das reações de acoplamento cruzado mais seletivas na química orgânica. Desde 1978, com o químico John K. Stille e colaboradores a mesma foi estabelecida como um pilar das reações de acoplamento carbono-carbono na síntese orgânica de moléculas complexas (FARINA; KRISHNAMURTHY; SCOTT; 1998).

2.2.1- Uso industrial da reação de Stille-Migita

Apesar dos compostos de estanho apresentarem toxicidade média para alguns reagentes e também baixa polaridade em água — o que pode revelar problemas em escala industrial — sua tolerância à maioria dos grupos funcionais torna o acoplamento de Stille particularmente efetivo para transformações de moléculas altamente funcionalizadas, sendo, os produtos formados, ainda mais estáveis do que em outras reações de acoplamento (ESPINET; ECHAVARREN, 2004).

Além disso, organoestânicos são relativamente instáveis à umidade e oxigênio, permitindo condições de reação mais severas e sendo acessíveis por inúmeros métodos (ESPINET; ECHAVARREN, 2004). Da mesma forma, a comparação dos métodos de Negishi, Suzuki e Stille para a síntese de 2-clorotiazol halogenados mostrou que a reação de Stille foi o melhor método de acoplamento cruzado, demonstrando para além de outras pesquisas, que este método é o mais viável para formação de sistemas heterocíclicos (STANETTY; SCHNURCH; MIHOVILOVIC, 2006).

Diversas aplicações industriais do uso da reação de Stille são reportadas na literatura, principalmente na indústria farmacêutica. Por exemplo, uma reação de acoplamento carbono-carbono de Stille catalisada por Pd é utilizado para síntese completa de iejimalide B (**Esquema 7**), um produto anticancerígeno isolado da espécie Eudistoma cf., nativa dos recifes de corais em uma região do Japão. O acoplamento de Stille foi o adequado para a situação devido a sua alta eficiência de ciclização, em vez de uma reação de Suzuki. Este resultado foi atribuído à alta tolerância do grupo funcional da hidroestanilação em comparação com a hidroboração (CHEN et al., 2011b).



116

Esquema 7- Reação de Stille intramolecular para obtenção de iejimalide B (CHEN et al., 2011b).

2.2.2 – Catalisadores comumente usados na reação de Stille

Usualmente, utiliza-se o paládio como principal catalisador na reação de acoplamento de Stille. Pode-se usar um complexo Pd (II) de 18 ou 16 elétrons como fonte do catalisador, como por exemplo $Pd(PPh_3)_4$ e $Pd(dba)_2$. Então, por meio da dissociação de 1 ou 2 moléculas de ligante, forma-se Pd(0) de 14 elétrons , o que finalmente torna o catalisador ativo (CHEN et al.,2011a).

Para as reações de Stille, assim como as de Suzuki, complexos de paládio solúveis, como $Pd(PPh_3)_4$ e $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, são geralmente usados como catalisadores. Ainda que catalisadores de paládio homogêneos tenham se

mostrado relativamente eficientes, é difícil recuperá-los dos produtos e ainda é muito caro usá-los para preparação em escala industrial. Do ponto de vista da síntese orgânica ambientalmente favorável, o desenvolvimento de catalisadores de paládio imobilizados isentos de ligantes é um desafio importante (JANA; HALDAR; KONER, 2009).

Os materiais mesoporosos à base de sílica conhecidos como M41S têm atraído muita atenção no estudo de catálise. A heterogeneização de catalisadores homogêneos ancorando complexos metálicos na superfície modificada do MCM-41 via ligação covalente mostra impressionantes propriedades catalíticas, mas ainda muito dispendiosa devido a necessidade de grande quantidade de catalisador (JANA; HALDAR; KONER, 2009)

2.3- Catálise heterogênea

Diversos grupos de pesquisas no Brasil e no mundo esforçam-se no aprimoramento de catalisadores e suportes catalíticos com intuito de auxiliar diferentes reações químicas, sendo assim é crescente a demanda de profissionais e pesquisadores qualificados esta área (FECHETE, et al., 2012).

Pode-se dividir a catálise em três diferentes grupos: catálise homogênea ou molecular; catálise heterogênea, em que os catalisadores e reagentes estão em fases diferentes (líquido/sólido, gás/sólido e gás/líquido) e a reação ocorre na interface; e finalmente a catálise enzimática ou catálise biológica em que os catalisadores são enzimas e a reação acontece por meio de um complexo mecanismo, reunindo características comuns a catálise homogênea e heterogênea (VEDRINE, 2018).

Aproximadamente 93% dos processos de inovação estão relacionados com a utilização de catalisadores, dentre estas inovações, grande parte está relacionado a processos de catálise homogênea que é quando o catalisador está na mesma fase que os reagentes. Apresentam como vantagem alta atividade catalítica, porém baixa estabilidade térmica e dificuldade de separação, surgindo assim problemas relacionados a reutilização, reciclo e tempo de vida (COLE-HAMILTON, 2003).

A catálise heterogênea, na qual o catalisador suportado está numa fase diferente de pelo menos um dos reagentes, têm muitos benefícios em relação à catálise homogênea. A vantagem mais significativa do catalisador heterogêneo é a

sua fácil separação dos reagentes e produtos, reduzindo desse modo o risco de os catalisadores contaminarem os produtos da reação, além de proporcionar maior facilidade na reutilização dos mesmos. Os catalisadores suportados geralmente mostram estabilidade, durabilidade e facilidade de manuseio melhoradas, em comparação com solução e catalisadores em pó, e facilitam processos contínuos, em oposição ao de batelada (FECHETE et al., 2012).

Ainda que sejam normalmente requeridas partículas de metal extremamente pequenas, a produção de compostos que são pouco redutíveis, tais como silicatos, aluminatos e titanatos de metais de transição, impede a redução integral do precursor da fase ativa, assim o metal, que muitas vezes é caro, não é totalmente utilizado. Alternativamente, as partículas podem estar próximas umas das outras, resultando em crescimento significativo de partículas durante a operação (MONDLOCH; BAYRAM; FINKE, 2012).

São necessárias altas atividades e seletividades dos catalisadores produzidos para os produtos desejados. Ainda, a estabilidade do catalisador é de extrema importância, evitando assim que partículas cresçam irreversivelmente ou que ocorra o envenenamento dos sítios ativos — compostos que se ligam quimicamente aos locais da superfície ativa de um catalisador de maneira irreversível, reduzindo a atividade catalítica (BARTHOLOMEW, 2001).

O desempenho de um catalisador é determinado principalmente pelos seguintes fatores: densidade, natureza e acessibilidade dos locais ativos (MUNNIK; JONGH; JONG, 2015) Além disso, ao analisar a eficiência de um catalisador heterogêneo deve-se levar em conta três fatores principais:

i) Seletividade: habilidade de acelerar somente reações específicas e desejadas, que está diretamente relacionada com a redução de resíduos uma vez que determina a quantidade de coprodutos que serão gerados (VEDRINE, 2018).

ii) Atividade: impacto sobre a taxa de reação, que está relacionado ao uso de energia e tempo de processamento, podendo ajudar a reduzir a energia total para formar os produtos desejados (VEDRINE, 2018).

iii) Estabilidade: habilidade de manter a seletividade e atividade por um grande período (vários ciclos catalíticos) e evitar a desativação catalítica por sinterização, envenenamento ou formação de coque (VEDRINE, 2018).

A densidade dos locais ativos é trivial para a atividade catalítica e é detectada pelo número de partículas no suporte ligadas ao precursor metálico. A densidade

de partículas locais e, portanto, a proximidade entre as partículas, também pode afetar a estabilidade dos catalisadores (MUNNIK; JONGH; JONG, 2015).

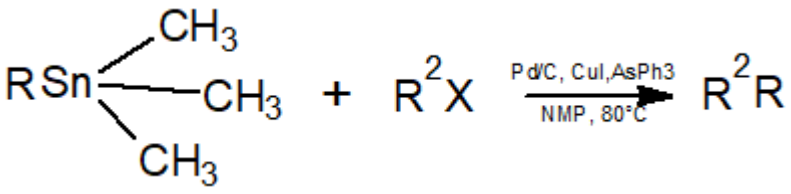
A natureza dos sítios ativos tem um impacto direto na atividade específica da superfície, frequentemente referida como a frequência de turnover (TOF), e da seletividade do catalisador. Esta natureza é determinada pela composição (isto é, tipo e proporção dos metais usados), tamanho e forma das partículas. Por exemplo, a diminuição do tamanho das nanopartículas aumenta a quantidade de locais de superfície por unidade de peso de metal e geralmente resulta em catalisadores mais ativos. A natureza do suporte e do metal também podem influenciar a estabilidade do catalisador. Citando caso análogo, partículas pequenas de Ag exibiam uma energia de adesão muito maior quando apoiadas em CeO_2 reduzido em comparação com MgO (FARMER; CAMPBELL, 2010), e partículas bimetálicas de 4 nm PtRh exibiam maior estabilidade térmica em comparação com partículas monometálicas de Pt (CAO; VESER, 2010).

A acessibilidade de sítios ativos está diretamente relacionada à porosidade do suporte. A porosidade é essencial para a taxa de transferência de massa de reagentes e produtos dos locais ativos, e afeta a atividade por taxas de difusão, seletividade pela extensão das reações secundárias e estabilidade via processos químicos como a formação de coque e envenenamento (MUNNIK; JONGH; JONG, 2015). Na literatura grãos finos de pó são comumente usados para garantir a boa acessibilidade dos locais ativos e evitar limitações de transferência de massa. Entretanto, grãos muito reduzidos causam uma queda de pressão acentuada através de um leito de catalisador. Portanto, corpos de suporte de catalisador ou pellets de poucos milímetros de tamanho são frequentemente usados na indústria (MUNNIK; JONGH; JONG, 2015).

2.3.1 – Catálise heterogênea e as reações de Stille-Migita

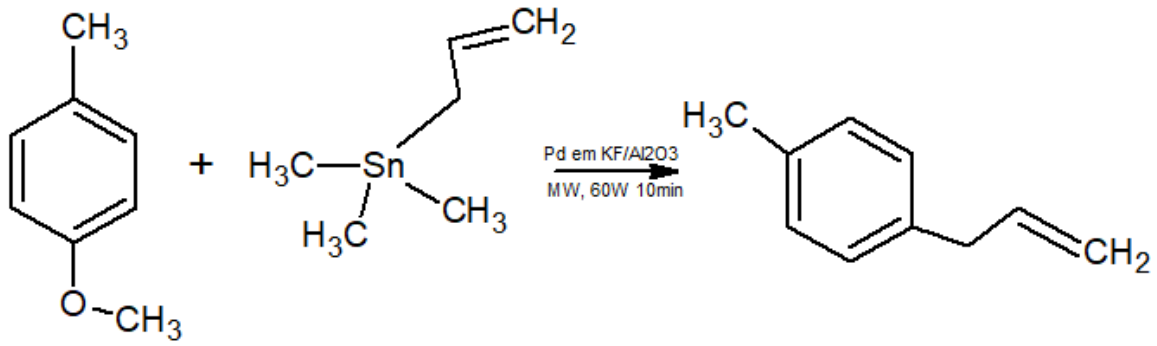
Atualmente pesquisas têm demonstrado resultados satisfatórios no uso da catálise heterogênea para promover reações de acoplamento; maior parte das pesquisas se concentram em:

I) Pd em carbono: Yin e Liebscher (2007, p.145) relataram reações de acoplamento cruzado de Stille catalisadas por Pd/C. O processo foi otimizado pela adição de CuI como cocatalisador e o ligante $AsPh_3$-Pd/C (0,5 mol%), CuI (10 mol%), $AsPh_3$(20 mol%)] para permitir que a reação ocorresse em uma taxa razoável com uma variedade de substratos, **Esquema 8** abaixo.



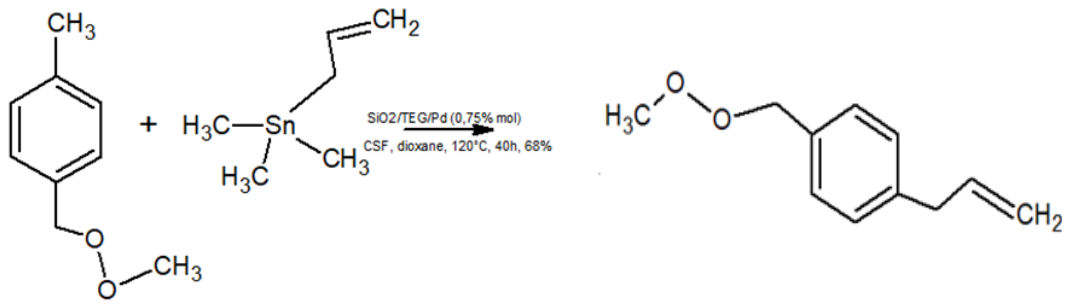
Esquema 8- Reação de Stille Catalisada por Pd/C (YIN; LIEBSCHER, 2007). ACD/ChemSketch (Software gratuito).

II) Pd em óxidos metálicos como suportes e nanoparticulados: Reações de Stille sem solvente em KF/Al_2O_3 dopado com paládio foram investigadas sob irradiação de micro-ondas (**Esquema 9**). Demonstrando possíveis potenciais para o uso de outros óxidos (ZHOU; WANG; WANG, 2009).



Esquema 9- Reação de Stille com Pd em KF/Al_2O_3 sem solvente. (ZHOU; WANG; WANG, 2009). ACD/ChemSketch (Software gratuito).

III) Pd em sílica modificada (SiO_2/TEG/Pd): O catalisador SiO_2/TEG/Pd consistindo de nanopartículas de paládio encapsuladas em uma matriz de sílica apresenta alta atividade catalítica no acoplamento de iodetos de arila com aliltributilestanana, **Esquema 10** (BHUNIA; KONER, 2011).



Esquema 10- Reação de Stille com Pd em sílica (BHUNIA; KONER, 2011). ACD/ChemSketch (Software gratuito).

2.3.2 – Síntese de catalisadores heterogêneos

A atividade catalítica para os materiais produzidos geralmente encontra-se na superfície dos metais (sulfeto, óxido); O campo da produção de catalisador, também conhecido como síntese de catalisador, visa assegurar que a composição e estrutura destes materiais forneçam o melhor material possível (MUNNIK; JONGH; JONG, 2015).

Existem basicamente dois tipos de catalisadores heterogêneos: mássicos e suportados. Nos catalisadores mássicos toda sua massa é constituída pelo precursor da fase ativa, por exemplo, os catalisadores metálicos fundidos; e nos catalisadores suportados o precursor da fase ativa é espalhado em um suporte inerte que normalmente possui resistência mecânica e térmica elevada, além de possuir um elevado teor de porosidade (BERROCAL et al., 2005). O segundo método geralmente é escolhido em detrimento do primeiro devido à grande quantidade da fase ativa requerida na síntese do catalisador mássico e, geralmente, a fase ativa será mais dispendiosa que o suporte.

Os dois métodos principais de preparação de catalisadores suportados usados na indústria são: precipitação e impregnação (MUNNIK; JONGH; JONG, 2015). Nos dois métodos de síntese, um precursor de metal, que geralmente é um sal, é o início para deposição do metal ativo no suporte inerte. Através da precipitação, o crescimento de partículas metálicas é induzido pela supersaturação da solução precursora, o que resulta na nucleação e crescimento dessas partículas. Isso pode acontecer juntamente com a formação do suporte (coprecipitação) ou com um suporte existente (precipitação e deposição) (MUNNIK; JONGH; JONG, 2015). Por meio da impregnação, o suporte é colocado em contato com uma

solução precursora. Cargas baixas, muitas vezes para metais preciosos, são atingidas por adsorção das moléculas precursoras em grupos da superfície do suporte (adsorção iónica) ou através da troca iônica, como acontece nas zeólitas (MUNNIK; JONGH; JONG, 2015).

2.3.3 – Catalisadores via método impregnação por solvente

A impregnação por solvente é um método de preparação bastante empregado por causa da sua simples execução e pouca ou nenhuma quantidade de resíduos. A primeira etapa é fazer com que a solução precursora de metal entre em contato com o suporte inerte e poroso. Os solventes mais comumente usados para sais inorgânicos é a água ou o etanol (dependente tanto da fase ativa como do suporte) (HERAVI; HASHEMI; AZIMIAN, 2014), enquanto os solventes orgânicos são usados principalmente para precursores organometálicos. As concentrações devem se manter abaixo do nível de saturação para evitar deposição/precipitação do metal (MUNNIK; JONGH; JONG, 2015).

Existem dois métodos de impregnação por solvente: O primeiro é a impregnação úmida (*wet impregnation*) ou impregnação por excesso de solvente, em que uma quantidade em excesso de solvente da solução é usada. A segunda é a impregnação por volume de poros, ou impregnação seca (dry impregnation) na qual a solução é usada apenas para preencher o volume de poros do suporte (MUNNIK; JONGH; JONG, 2015).

Os catalisadores heterogêneos no projeto foram sintetizados utilizando o método de impregnação com excesso de solvente pelos seguintes motivos: custos inferiores aos de precipitação e simplicidade. Ainda, encontra-se na literatura o uso deste método em reações de acoplamento carbono-carbono por Joucla et al., (2010), que produziram catalisadores heterogêneos à base de sílica (Pd/SiO_2) fornecendo rendimentos satisfatórios para as reações de Suzuki e Heck.

Durante a utilização dessas metodologias, fatores como temperatura de calcinação, tempo de mistura (suporte mais precursor da fase ativa) e concentração da fase ativa foram variados produzindo materiais de mesma composição, porém, com propriedades físico químicas distintas. O método de impregnação envolve basicamente três etapas:

i. Contato do suporte com a solução precursora da fase ativa por tempo determinado;

Quando baixa quantidade de metal (fase ativa precursora) é aplicada, a adsorção de íons metálicos da solução aquosa sobre um suporte desempenha um papel importante (PARK; JAEHYEON; REGALBUTO, 1995). Outro fator a ser considerado é o ponto de carga zero (PCZ) que por definição é o valor do pH em que a carga superficial de um sistema de duas camadas (fase ativa mais o catalisador é zero). A adsorção eletrostática exige que o pH da solução seja diferente do PCZ do suporte para criar locais de adsorção na superfície carregada na forma de grupos hidroxila (KOMULSKI, 2009).

O fenômeno da adsorção também é dependente do tempo. Sabe-se que a ocupação dos poros do suporte começa a ocorrer em segundos ou até mesmo em minutos uma vez que são usados líquidos com substratos grandes, entretanto, na medida em que ocorre a penetração do precursor a adsorção diminui exponencialmente. Caso o procedimento ocorra em pouco tempo de adsorção, é possível que os complexos precursores metálicos sejam adsorvidos principalmente na camada externa do corpo de suporte, resultando em uma distribuição da casca do ovo. Um tempo de equilíbrio mais longo leva à difusão do complexo de metal em direção ao centro do corpo do catalisador, gerando um catalisador mais uniformemente distribuído (LEE; ARIS, 1985).

ii. Secagem do suporte para remoção do líquido em excesso;

A etapa de secagem é imprescindível para síntese do catalisador. Secagem pode ser separada em três etapas principais: a taxa crescente, taxa constante e taxa decrescente; estas devem ocorrer de maneira gradual e lenta. Por exemplo, quando altas temperaturas e pouco tempo de secagem é usado a taxa crescente de secagem termina de maneira abrupta. Se o precursor tiver uma interação fraca com o suporte, ele pode ser transportado em direção à superfície externa juntamente com o solvente, resultando em um acúmulo de concentração na borda externa do suporte. A temperatura também não pode ser menor que a temperatura de evaporação do solvente (LEKHAL; GLASSER; KHINAST, 2001).

iii. Calcinação para decomposição dos sais precursores e formação de óxidos metálicos;

Na etapa de ativação, o precursor de metal depositado é convertido na fase ativa. Geralmente, isso é feito por uma etapa de calcinação, resultando em óxidos

metálicos, seguidos por uma redução de partículas metálicas se assim for necessário. Esta etapa tem grande influência no tamanho da partícula (MUNNIK; JONGH; JONG, 2015). Tanto a taxa de aquecimento quanto o fluxo de ar durante a calcinação mostraram-se altamente importantes para a preparação de catalisadores Co/γ-Al_2O_3 a 23% em peso para a síntese de FischerTropsch (VAN DE LOOSDRECHT et al., 2003).

A calcinação é uma operação exclusivamente endotérmica. Isso pode ser observado pela aplicação da equação de Van't Hoff (**Eq.1**) que relaciona a variação de temperatura (T1 e T2) com a variação da constante de equilíbrio (K), dado pela diferença de entalpia (ΔH), assumindo-se que o calor de reação não varia com a temperatura (ATKINS et al., 2006).

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad \textbf{Eq.1}$$

K1- Constante de equilíbrio de T1

T1- temperatura 1

K2- Constante de equilíbrio de T2

T2- temperatura 2

R- Constante Universal dos gases perfeitos

ΔH°- Variação de entalpia

A temperatura ideal de calcinação dos catalisadores é influenciada predominantemente pelo suporte utilizado. Os suportes óxidos, por exemplo, são calcinados em uma faixa de temperatura muito grande, entre 450 - 1200°C. Os mesmos devem ser realizados sob rampas de temperatura previamente programadas (CHANG et al., 2004).

2.3.3.1- Parâmetros da Calcinação

Deve-se destacar que no decorrer do tratamento térmico aplicado à alguns óxidos, a temperatura pode estar diretamente relacionada às mudanças de fases, que por sua vez podem ser alteradas pela atmosfera e velocidade de aquecimento. Sendo assim, as características dos materiais, como a estrutura cristalina, porosidade e área superficial também podem ser alteradas.

Silva, Lima, Rodrigues (2016) avaliaram a influência da calcinação nas mudanças de fases cristalina da alumina. Utilizou-se análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial. A gibsita, ou alfa-alumina (α-Al_2O_3), foi aquecida em mufla a temperaturas de 300, 400, 500, 600, 700 e 800 °C a 5°C/min como taxa de aquecimento. Com o aumento da temperatura, a desidratação da gibsita deu origem a formação da boemita ($Al_2O_3\,H_2O$) e em seguida as aluminas de transição. A partir de temperaturas mais elevadas (500°C), a boemita foi convertida a óxido de alumínio Al_2O_3, os pesquisadores observaram claramente a fase gama/alumina (SILVA; LIMA; RODRIGUES, 2016).

Estrada et al (2012) realizaram análises termogravimétricas para verificar mudanças estruturais devido a calcinação do Nb_2O_5 impregnado com paládio até 1000 °C. Observou-se dois picos diferentes em 95 °C e 556 °C: o primeiro devido ao processo de desidratação (perda de 20% em massa) e o segundo devido a mudança de estrutura do óxido de nióbio que passou da fase amorfa à cristalina hexagonal.

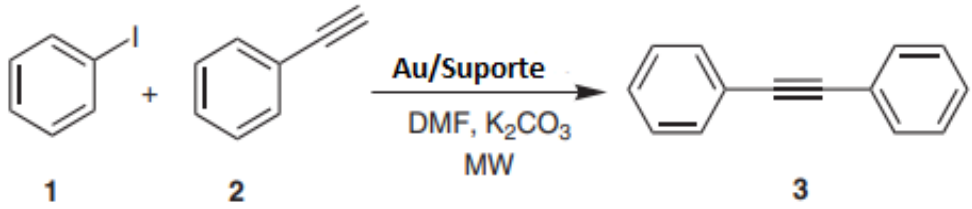
2.3.4- Influência dos suportes utilizados na produção do catalisador

Por definição, sabe-se que o suporte catalítico é um material — na maioria das vezes sólido — poroso que apresenta uma área superficial grande no qual o metal ou fase ativa (precursor) é fixado. Como a atividade e seletividade de um catalisador são fenômenos relacionados a área superficial, a eficiência de uma catálise heterogênea está diretamente relacionada a este material. Assim, existe um empenho muito grande para que a área superficial de um catalisador seja maximizada, aumentando o número de sítios ativos do mesmo e fazendo com que a fase ativa seja distribuída de maneira mais uniforme e eficaz. Cabe ressaltar que na maioria das vezes, o suporte é inerte, ou seja, não participa da reação (MA; ZHEN; ZAERA, 2014).

Para reação de acoplamento cruzado diferentes óxidos vem sendo utilizado como suportes na tentativa de aumentar a sua eficiência: Ce_2O_3 (óxido de cério) , Al_2O_3 (óxido de aluminio), Nb_2O_5 (óxido de nióbio), SiO_2 (dióxido de silício), ZrO_2 (dióxido de Zircônio) , TiO_2 (dióxido de titânio), Fe_3O_4 (óxido de ferro) são possíveis candidatos devido sua alta área superficial (grande porosidade) e por serem considerados inertes na reação.

CORMA et al (2008) estudaram a eficiência de uma reação do tipo Sonogashira (Haleto de arila e fenilacetileno) utilizando Au como precursor catalítico em diferentes suportes- Ce_2O_5, Nb_2O_5 e SiO_2. Sob radiações microondas, o catalisador a base SiO_2 demonstrou maior atividade e consequentemente obteve-se o maior rendimento. Como pode ser Observado na Tabela 2 abaixo:

Tabela 2 – Rendimento Sonogashira sob diferentes suportes.



Entrada	Catalisador	Tempo	Rendimento	TON
1	Au/SiO_2	1h	87%	29
2	Au/Nb_2O_5	1h	66%	22
3	Au/Ce_2O_5	1h	52%	17

Fonte: CORMA et al. (2008) (Modificado)

Deve-se destacar a importância da sílica como suporte para catalisadores nas reações orgânicas. Grande quantidade de catalisadores são feitos à base de SiO_2 justamente pelas características importantes deste material: alta estabilidade química (não reage irreversivelmente com os reagentes e produtos da reação) e térmica (pode ser usada em diferentes condições de temperatura e pressão); também apresenta boa acessibilidade e grande área superficial com elevada porosidade fornecendo centros catalíticos ativos (POLSHETTIWAR et al., 2009).

O nióbio também é considerado um elemento base importante para síntese de catalisadores heterogêneos. Ele é encontrado na tabela periódica no grupo 5, apresentando uma ligação metálica forte com um ponto de fusão elevado. Tal propriedade lhe confere uma ligação estável com a fase precursora ativa (LOPES et al., 2015). É necessário evidenciar também a importância do nióbio não só na catálise heterogênea como também em setores da indústria nacional e internacional, sendo apontado como material de partida indispensável em indústrias

metalúrgicas e energéticas. O Brasil se destaca neste cenário como dono de mais de 90% das reservas desse minério e por isso pesquisas sobre possíveis usos industriais do nióbio são cada vez mais estimuladas. Ainda, o nióbio, dentre as opções de óxidos como suporte é o mais barato devido a sua grande disponibilidade (LOPES et al.,2015).

Catalisadores a base de óxido de alumínio são utilizados também nas reações de acoplamento. Em 2001, Villemin e Caillot (2001) prepararam e analisaram flluoreto de potássio em alumina (KF- Al_2O_3) que foi usado como base para reações de acoplamento até então tradicionalmente catalisadas homogeneamente via paládio. Um microondas com controle de emissão preciso foi usado (equipamento: mono-mode Prolabo Synthewave 402 cavity) reproduzindo resultados satisfatórios para reação de Stille, Heck e Trost–Tsuji, com rendimentos que variaram entre 70 a 98%. Uma vantagem abordada no uso de alumínio como suporte, para a reação de Stille, é que o resíduo produzido pelo organoestanho permaneceu nos poros do suporte. Sendo assim, não houve necessidade de purificação do produto (VILLEMIN; CAILOT, 2001).

Gao et al. (2013) prepararam catalisadores a base de cobre via método de impregnação com excesso de solvente. Os seguintes suportes foram usados: ZnO, ZrO_2 e Al_2O_3. Após a calcinação, CuO foi reduzido a Cu(0), fornecendo um sítio ativo para reação de acoplamento entre a desidrogenação de etanol e anidrido maleico. Cu/Al_2O_3 apresentou a maior basicidade dentre os catalisadores sintetizados e as temperaturas de reação foram da ordem de 300 °C. Os catalisadores a base de Al_2O_3 apresentaram os menores cristalitos de CuO e consequentemente foram os que mais favoreceram a reação levando a uma conversão de até 98% (GAO et al., 2013).

Atualmente, nanopartículas de paládio suportadas em Fe_3O_4 tem sido também usada em diversas reações orgânicas. Em 2012, Prasad e Satyanarayana investigaram o paládio suportado em Fe_3O_4 no acoplamento carbono-carbono de Stille com diferentes haletos de arila e tributilalilestananas. Obteve-se rendimentos satisfatórios para os mais diversos reagentes, que variaram entre 70 e 90%. Constatou-se também que o catalisador pode ser recuperado magneticamente devido a propriedade supermagnética de Fe_3O_4, a eficiência permaneceu quase inalterada até 5 ciclos depois (81%, 75%, 76%, 75%, 73% respectivamente) para

reação de 4-bromoanisol (1 mmol) e tributilfenilestanano (1.2 mmol) com Pd/Fe_3O_4 (1.5% molar de Pd) a 100 °C (PRASAD; SATYANARAYANA, 2012).

Amoroso et al. (2013) avaliaram a força de adesão do paládio em diferentes suportes. Os valores de PCZ (ponto de carga zero) de cada suporte foram avaliados para identificar a função que desempenha na adesão da nanopartícula de paládio sobre a superfície do suporte. Os seguintes materiais foram preparados: Pd/La_2O_3, Pd/Pr_6O_{11}, Pd/ Gd_2O_3e Pd/Sm_2O_3 e catalisadores de Pd/CeO_2. As propriedades físico-químicas desses materiais também foram avaliados. O estudo demonstrou que, sob condições básicas de reação (pH ~ 10.5), as superfícies de óxidos metálicos que possuem valores altos de PCZ (ponto de carga zero) são menos carregados negativamente do que as superfícies de óxidos metálicos com valores baixos de PCZ. Assim, o catalisador com La_2O_3 possui a menor densidade de locais carregados negativamente na superfície, e consequentemente o maior valor de PZC. Assim, a maior reatividade de Pd/La_2O_3 está correlacionada a um grau acentuado de Pd_{2+} lixiviado da superfície de La_2O_3.

Finalmente o TiO_2 é um óxido metálico redutível e reage fortemente com metais nobres em comparação com outros óxidos metálicos, além de possuir uma estabilidade química em condições extremas (altas temperaturas e variações extremas de pH). Por esta razão, o óxido de titânio tem atraído muita atenção para a aplicação como suporte de catalisador heterogêneo em muitas reações. Os catalisadores suportados por TiO_2 apresentam um alto potencial em aplicações relacionadas a fotocatalisadores, eletrodos para sistemas células fotovoltaicas e por fim na síntese orgânica de produtos químicos finos (BAGHERI; MUHD; HAMID, 2014).

2.4- Métodos de Caracterização dos catalisadores e produtos reacionais

A caracterização é uma ferramenta extremamente importante para o desenvolvimento e entendimento de um catalisador heterogêneo considerando o imenso número de variáveis estruturais que afetam sua atividade e seletividade (SANTOS, 2007). O esclarecimento acerca de sua estrutura, assim como as propriedades químicas dos sólidos e intermediários que se localizam na superfície é fundamental para elucidação de suas propriedades e desempenho catalítico, que

como resultado podem fornecer catalisadores mais seletivos, ativos e duráveis (SANTOS, 2007).

2.4.1- Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

A análise térmica é definida como um método experimental que caracteriza um sistema (elemento, composto ou sistema), medindo as variações nas propriedades físico-químicas em altas temperaturas. Os principais métodos são: análise térmica diferencial, em que as variações na “quantidade de calor” são analisadas em relação a variação de temperatura e a análise termogravimétrica, em que as mudanças no peso são medidas em função da variação de temperatura. As duas técnicas fornecem informações referentes à aspectos físicos e químicos de amostras, por exemplo: transição cristalina, fusão, vaporização, absorção, adsorção, quimissorção, decomposição, degradação oxidativa, reações no estado sólido, reações entre gás-sólido (COATS; REDFERN, 1963)

A análise termogravimétrica é um procedimento no qual a massa de uma substância é monitorada em função da temperatura ou do tempo, sendo a amostra submetida a um programa de temperatura e atmosfera controlados. A termogravimetria derivada (*derivative thermogravimetric - DTG*) é um modelo matemático no qual a derivada da massa em relação ao tempo é registrada em relação a temperatura ou tempo, ou seja: a DTG é derivada primeira da TG (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

Nota-se que a TG é uma técnica quantitativa precisa, porém, fornece informações qualitativas muito limitadas. Pode-se detectar, por exemplo, alterações da massa de um determinado produto somente quando já se tem uma informação sobre a sua composição, ou até mesmo a presença de um solvente residual ou umidade no material com uma perda de massa acentuada próximo ao ponto de ebulição. Para dados qualitativos mais precisos a técnica geralmente é combinada com cromatografia gasosa (CG) ou espectrometria de massas (VYAZOVKIN, 2002).

Segundo Coats e Redfern (1963), para o bom desempenho de uma análise termogravimétrica, alguns cuidados devem ser considerados:

i) a balança termostática deve ser capaz de registrar continuamente a mudança de peso da amostra em função da temperatura e do tempo;

ii) o forno deve ser capaz de atingir a temperatura máxima desejada, podendo ser de até 3000°C dependendo da amostra a ser analisada;

iii) a taxa de aquecimento deve ser linear;

iv) a zona quente do forno deve ser uniforme e o cadinho deve estar localizado nesta mesma zona;

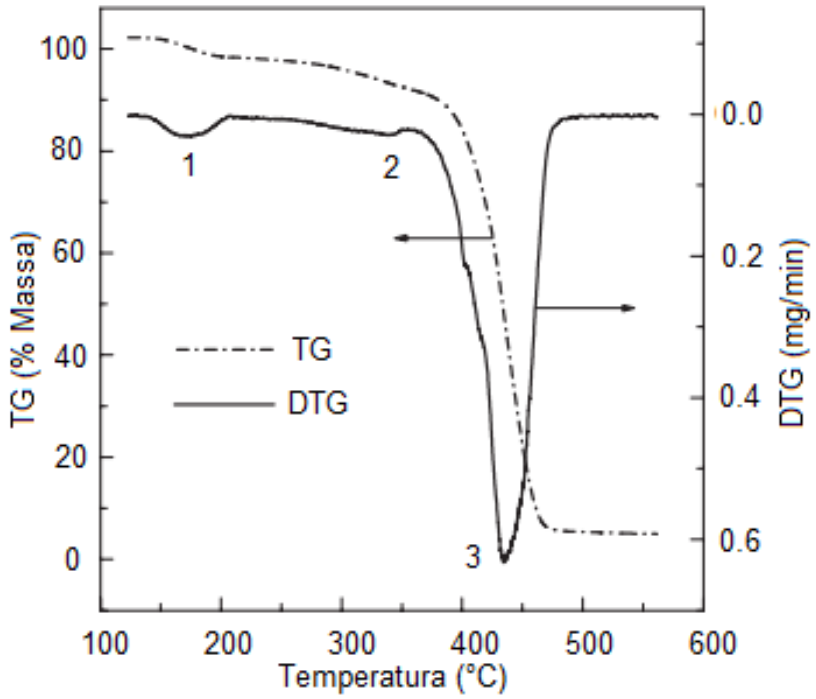
v) aquecimento deve ter um fluxo dinâmico em atmosfera controlada;

vi) nenhuma interação pode ocorrer entre o condutor e uma eventual amostra magnética sendo analisada;

vii) A sensibilidade do mecanismo de balanceamento permite o estudo de pequenas amostras.

O resultado da medida termogravimétrica é uma curva que deve ser apresentada na forma de uma integral ou diferencial. Na forma integral (curva TG), a massa relativa é traçada em relação ao tempo ou temperatura, a DTS é a derivada da curva TG em relação ao tempo que é plotado no mesmo gráfico em função do tempo ou temperatura. Em uma curva DTG, picos para baixo e para cima representam respectivamente etapas de perda de massa e ganho de massa. As curvas DTG permitem identificar melhor a massa individual como observado na **Figura 1** que apresenta os dados da TG e DTG da degradação térmica da polivinilpirrolidona. Os três picos da DTG indicam que o processo inclui três perdas de massa.

Figura 1 - Curvas TG e DTG para degradação do polivinilpirrolidona aquecidos a uma taxa de 7°/min.



Fonte: Vyazovkin (2002) (Modificado)

As mudanças que ocorrem nos catalisadores durante a sua síntese, que envolvem: diluição com excesso de solvente ou coprecipitação, secagem e calcinação térmica, com oxidação e redução, também pode ser seguida pelo registro das variações associadas no peso da amostra, como na termogravimetria normal ou termogravimetria diferencial (SANTOS, 2007).

A análise térmica fornece as temperaturas de calcinação durante a preparação do catalisador e é usada para determinar a composição dos catalisadores com base nas mudanças de peso e comportamento térmico durante sua decomposição térmica e redução; entretanto, estas análises não fornecem de maneira eficiente a estrutura química do material (SANTOS, 2007).

Ngamcharussrivichai et al. (2008, p.77) investigaram a transesterificação do óleo do palmito com metanol sobre óxidos mistos de Ca e Zn a 60 °C e 1 atm. Foi usada a técnica TGA para análise térmica do óxido misto antes e depois da lavagem com metanol. A comparação mostrou que o óxido misto (CaO e ZnO) continha depósitos orgânicos equivalentes a 12% do peso, que incluíam ésteres metílicos,

glicerol e monoglicerídeos correspondendo as perdas de peso de 204, 316 e 389 °C respectivamente. A perda de peso a 664°C foi originada da desidroxilação do próprio catalisador. Depois da regeneração com metanol, partes orgânicas ainda permaneceram sugerindo que a perda de atividade dos óxidos mistos em relação aos óxidos puros é devido à maior deposição de materiais orgânicos nas superfícies.

Nikoorazm e Norouzi (2016) investigaram a aplicação de Pd/MCM-41 (zeólita) nas reações de acoplamento de Suzuki, Heck e Stille. A análise de TG conseguiu determinar a presença de grupos funcionais orgânicos na estrutura mesoporosa da MCM-41, ajudando a esclarecer o grande rendimento nas reações de acoplamento carbono-carbono, em especial nas reações de Stille, que forneceram rendimentos de até 94%. Análises foram feitas com o aluminosilicato isolado (MCM-41) e com o Pd adicionado ao suporte (Pd/MCM-41).

2.4.2 - Análise Térmica Diferencial (ATD)

A análise térmica é a avaliação de uma propriedade física da matéria em função da temperatura, geralmente sob uma temperatura controlada. Na termogravimetria, como dito anteriormente, esta propriedade é a massa. Já na análise térmica diferencial, a diferença de temperatura que se detecta entre uma amostra e um material de referência inerte, geralmente o óxido de magnésio ou óxido de alumina, é medida, sendo as duas amostras sujeitas a processos térmicos iguais. Neste caso, as amostras podem ser aquecidas ou resfriadas em uma atmosfera idêntica e a diferença de temperatura pode ser registrada em relação ao tempo ou a própria temperatura (DENARI; CAVALHEIRO,2012).

Quando as respostas ao processo térmico aplicado não são iguais (diferentes taxas de absorção ou transferência de calor) as mudanças são registradas e o DTA é usado para interpretar as propriedades térmicas da matéria assim como uma eventual mudança de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, inversões da estrutura cristalina) acompanhados ou não de uma mudança de entalpia. A linha de base da curva DTA deve então exibir descontinuidades nas temperaturas de transição e a inclinação da curva em qualquer ponto dependerá da constituição microestrutural a essa temperatura (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

Os pesquisadores Ma; Zhen e Zaera (2014) prepararam um catalisador de $MgFe_2O_4$, utilizado para a oxidação seletiva de estireno, empregando a coprecipitação a partir de uma solução contendo $Fe(NO)_3$ e $Mg(NO_3)_2$, seguida de calcinação térmica. O precursor amorfo inicial sofre várias transformações após a calcinação, incluindo 3 estágios principais: a perda de água por desidratação à 110°C; a decomposição e consequente desidroxilação do precursor em um óxido misto à 385°C e finalmente a formação do complexo catalítico $MgFe_2O_4$ a 640 °C. Análises como essas fornecem informações triviais na produção do catalisador heterogêneo, por exemplo, o fato que existe a formação do complexo catalítico ativo $MgFe_2O_4$ em temperaturas superiores a 640° C (MA; ZHEN; ZAERA, 2014).

Estrada et al. (2012) utilizaram da mesma técnica para identificar a presença de mudanças estruturais em um catalisador de paládio suportado em pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e seu precursor catalítico que foram submetidos a uma calcinação em uma faixa de temperatura que variava entre 25°C e 1000°. As seguintes observações foram constatadas: o precursor catalítico (ácido de nióbio) exibiu uma perda de massa de 20% quando alcançou a temperatura de 300°C; dois picos diferentes foram observados nos resultados das análises térmicas diferenciais: o primeiro a 97°C correspondente a perda de massa por desidratação e o segundo a 550°C relacionado a mudança na estrutura de Nb_2O_5 da fase amorfa original à cristalina hexagonal.

2.4.3 – Análise textural por isotermas de adsorção/dessorção de N_2

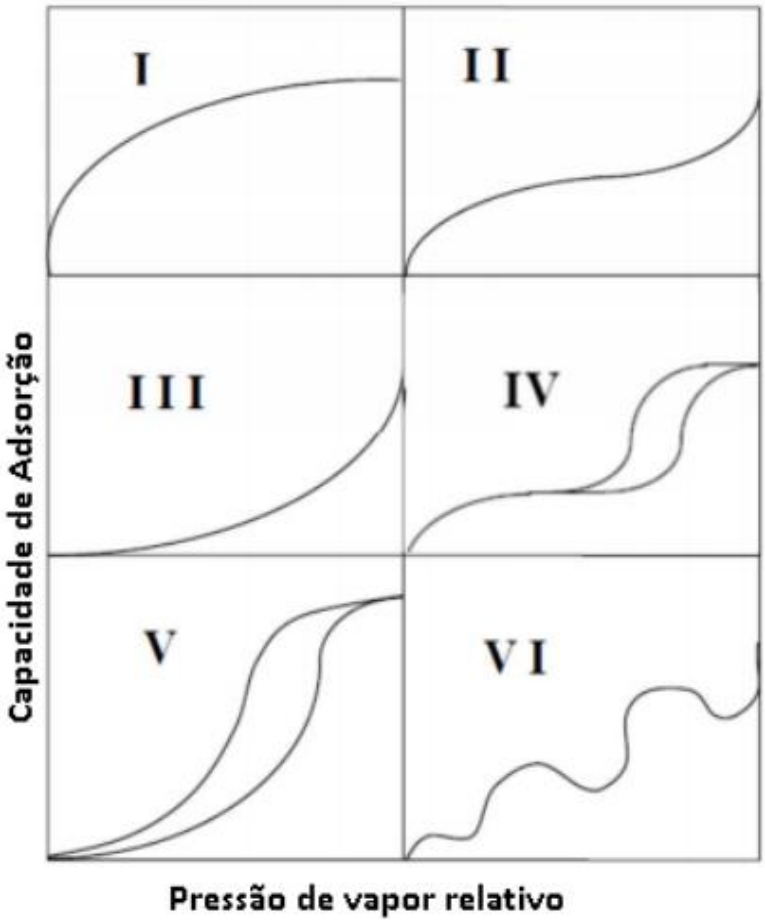
O método de análise por isotermas de adsorção/dessorção de N_2 serve para elucidar como uma superfície sólida adsorve fisicamente moléculas de gás e se destaca como uma das principais técnicas para medição da área superficial específica dos materiais e sua porosidade (BRUNAUER; EMMET; TELLER,1938). Este método é muito sensível, confiável e pode ser aplicado a praticamente todos os tipos de superfícies sólidas, porque, na maioria das vezes, não é influenciado pela química da superfície do material (ROUQUEROL et al.; 2013).

Um catalisador possui um ou mais grupos de de poros com tamanhos, formatos e volumes diferentes. Os poros podem ser classificados de acordo com o seu tamanho: Microporos (tamanho < 2 nm) ou ultra microporos (tamanho < 0,7 nm); 2. Mesoporos (poros de larguras entre 2 nm e 50 nm); 3. Macroporos (poros

com larguras superiores a 50 nm). As formas geométricas dos poros podem se apresentar como: cilindros (em alguns óxidos como alumina e magnésia), fendas (em carbonos e argilas) e vazios entre sólidos conectados por esferas (em sílica e muitos sólidos obtidos de géis) (THOMMES et al., 2015).

O ponto inicial é a determinação da isoterma de adsorção, que é o volume adsorvido de nitrogênio em relação a sua pressão relativa. A forma da isoterma fornece uma idéia da textura porosa sólida. De acordo com a classificação IUPAC, seis tipos de isotermas podem ser analisadas, conforme figura 2:

Figura 2 - Tipos de isotermas (I a IV)



Fonte: Thommes (2015).

As seis isotermas apresentadas são:

I) Isoterma do tipo I: são relativas a sólidos microporosos com superfície externa pequena (por exemplo, carbono ativados e alguns óxidos ativados), os processos são considerados reversíveis e percorrem o mesmo caminho;

II) Isoterma do tipo II: são característicos de superfícies não porosas ou macroporosas, os processos de adsorção/dessorção são reversíveis e existem barreiras físicas à adsorção;

III) Isotermas do tipo III: as interações adsorvente-adsorbato são agora relativamente fracas e as moléculas adsorvidas são agrupadas em torno dos locais mais favoráveis a superfície de um sólido não poroso ou macroporoso;

IV) Isoterma do tipo IV são características de materiais mesoporosos (géis de óxidos ou peneiras moleculares), os processos de adsorção/dessorção são irreversíveis e percorrem caminhos distintos.

V) Isoterma do tipo V: é muito semelhante à do tipo III e pode ser atribuído a interações adsorvente-adsorvente relativamente fracas (adsorventes microporosos ou mesoporosos hidrofóbicos);

VI) Isoterma reversível do Tipo VI: é representativa da adsorção camada por camada em uma superfície não porosa altamente uniforme (THOMMES et al., 2015).

Um exemplo prático da utilização desta metodologia pode ser encontrado em alguns trabalhos que utilizam catalisadores heterogêneos. PHAM et al. (2011, p.153) utilizaram tal metodologia para o cálculo da área superficial de amostras calcinadas de catalisadores de paládio suportado em nióbia. O catalisador exibiu uma isoterma de adsorção do tipo IV com poros no intervalo de 2 a 50nm. Ainda a área superficial específica calculada por BET (Brunauer-Emmet-Teller) foi de 150m²/g.

O método BET, método atualmente usado no cálculo da área superficial, define adsorção de multicamadas segundo algumas hipóteses (BRUNAUER; EMMET; TELLER, 1938):

1) adsorção de uma molécula de adsorbato ocorre independentemente da adsorção em sítios vizinhos.

2) Atividade do adsorbato é diretamente proporcional a sua concentração.

3) Na condição em que $P=P_0$, a espessura da multicamada é infinita

4) As camadas de adsorção não podem interagir entre si.

5) A teoria deve ser aplicada a todas as camadas de adsorção, ou seja, as condições de adsorção de multicamadas são idênticas.

6) A energia de adsorção é igual a energia de condensação nas multicamadas.

Seguindo essas hipóteses, tem-se (Eq. 1):

$$\frac{p}{v(p_O - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c}\frac{p}{p_O} \quad \text{(Eq. 1)}$$

Normalmente aplicado para p/p_0 =0,95, em que p é a pressão parcial do gás, p_0 é a pressão de vapor de saturação do adsorbato, v_m é a quantidade de gás nas multicamadas (expresso em $mol.m^{-2}$), c é a energia de interação entre adsorbato e adsorvente (constante BET) e v é o volume total de gás adsorvido. Uma vez que o valor de vm é encontrado determina-se a área superficial específica S (Eq. 2).

$$S = \frac{v_m L_{av} A_{ad}}{M_v} \quad \text{(Eq. 2)}$$

Em que Lav é o número de Avogadro (6×10^{23}), A_{ad} é a área de seção transversal de uma molécula de adsorbato e M_v é o volume ocupado por 1 mol da molécula de adsorbato.

As condições de desgasificação devem ser definidas para produzir parcelas BET reprodutíveis, o peso do material deve ser constante e nenhuma alteração química deve ser detectada. A degaseificação de muitas substâncias se procede por meio da aplicação de vácuo, purgando a amostra numa corrente de fluxo de um gás seco não reativo, ou aplicando um método de ciclo de dessorção-adsorção. Em ambos os casos, temperaturas elevadas às vezes são aplicadas para aumentar a taxa na qual os contaminantes deixam a superfície. Deve-se ter cuidado ao se extrair amostras de pó usando temperaturas elevadas para evitar afetar a natureza da superfície e a integridade da amostra (BRUNAUER; EMMET; TELLER, 1938)

2.4.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza um raio concentrado de elétrons com alta energia para produzir sinais na superfície de substâncias sólidas. Os sinais que se originam da interação elétron/superfície sólida fornecem informações da amostra: composição química, estrutura cristalina e a orientação dos materiais que constituem a superfície. Uma imagem bidimensional é formada a partir de uma área selecionada específica da amostra (BEANE, 2004).

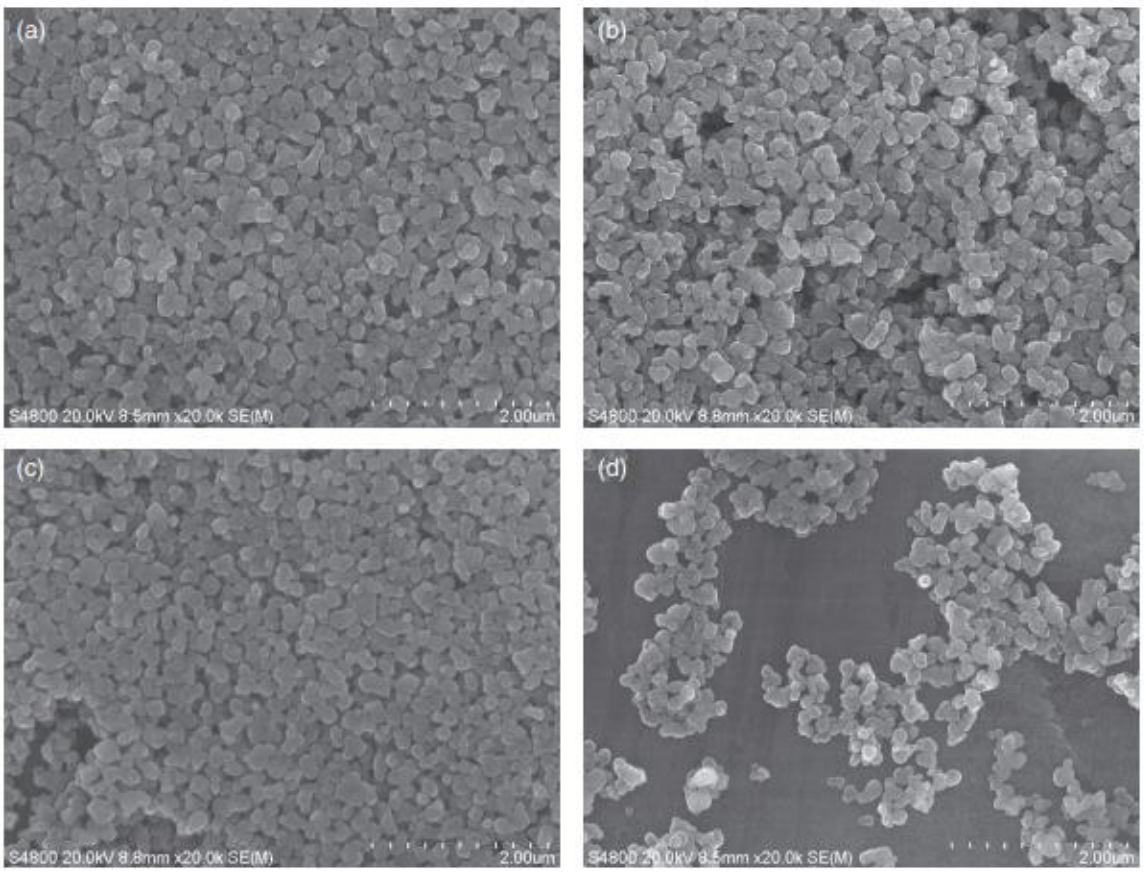
O microscópio eletrônico funciona a partir do seguinte princípio: os elétrons são acelerados em um dispositivo que transfere grande quantidade de energia cinética, e essa energia é dissipada no momento que chega na superfície sólida, produzindo vários sinais. Estes sinais podem ser: elétrons secundários (que produzem imagens MEV), elétrons retroespalhados, elétrons retroespalhados difratados, fótons, luz visível e calor. Os elétrons secundários são mais valiosos para mostrar morfologia e topografia em amostras e os elétrons retroespalhados são mais valiosos para ilustrar contrastes na composição em amostras multifásicas. A análise MEV é considerada não destrutiva, isto significa que os raios X gerados por interações eletrônicas não levam à perda de volume da amostra, portanto, é possível analisar os mesmos materiais repetidamente (BEANE, 2004).

Especificamente para catálise heterogênea, a análise de imagens digitais (MEV) é uma técnica importante para determinação das dimensões (diâmetro, área superficial e perímetro) como também da forma do catalisador (cilíndrico, esférico). No entanto, uma análise adequada é fortemente dependente da nitidez da digitalização da imagem (HAGÈGE; BAILLY, 1993). Dependendo da forma e tamanho da partícula uma digitalização em uma base de 256×256 pixels é considerada satisfatória, quando partículas mais complexas são detectadas uma digitalização 512×512 pixels é mais eficiente. Desta maneira, MEV pode ser uma importante ferramenta na caracterização de catalisadores sólidos.

DUAN et al. (2017, p.5103) utilizou o mesmo método para avaliar a estrutura de catalisadores heterogêneos (Pd/Nb_2O_5). Inicialmente, na síntese do catalisador, utilizou-se o Nb_2O_5 solubilizado em uma solução de ácido fluorídrico que em seguida foi calcinado à 400°C. Em outra metodologia, utilizou-se o ciclohexano como agente redutor resultando em uma reação de redução lenta e uma alta dispersão da fase ativa sob o suporte, consequentemente não se observou a formação de nanopartículas de paládio no catalisador.

Arbuj et al. (2013, p.79) prepararam novos óxidos semicondutores acoplados a Nb_2O_5/TiO_2 com diferentes relações Nb: Ti pelo método de impregnação simples; a atividade catalítica dos compostos Nb_2O_5/TiO_2 em relação ao azul de metileno foi verificada. Imagem MEV mostrou uma distribuição uniforme de Nb_2O_5 em Matriz de TiO_2 com morfologia esférica e 70-120 nm de diâmetro da partícula. Devido ao aquecimento de 600°C, as partículas menores se fundem para formarem tamanhos maiores, a forma geral das partículas permanece esférica para todas as composições preparadas, mas os diâmetros tendem aumentar para proporções maiores de Nb em relação à Ti conforme **Figura 3**.

Figura 3 - Imagem MEV dos catalisadores Ti_{1-x}/ Nb_xO_2 onde x é a) 0,001, b) 0,01, c) 0,1 e d) 0,2.



Fonte: Arbuj et al. (2013)

2.4.5 – Difração de raios-X (DRX)

A matéria sólida pode ser dividida em 2 categorias: 1- matéria sólida amorfa: os átomos estão arranjados de maneira aleatória, parecidos com a estrutura de um

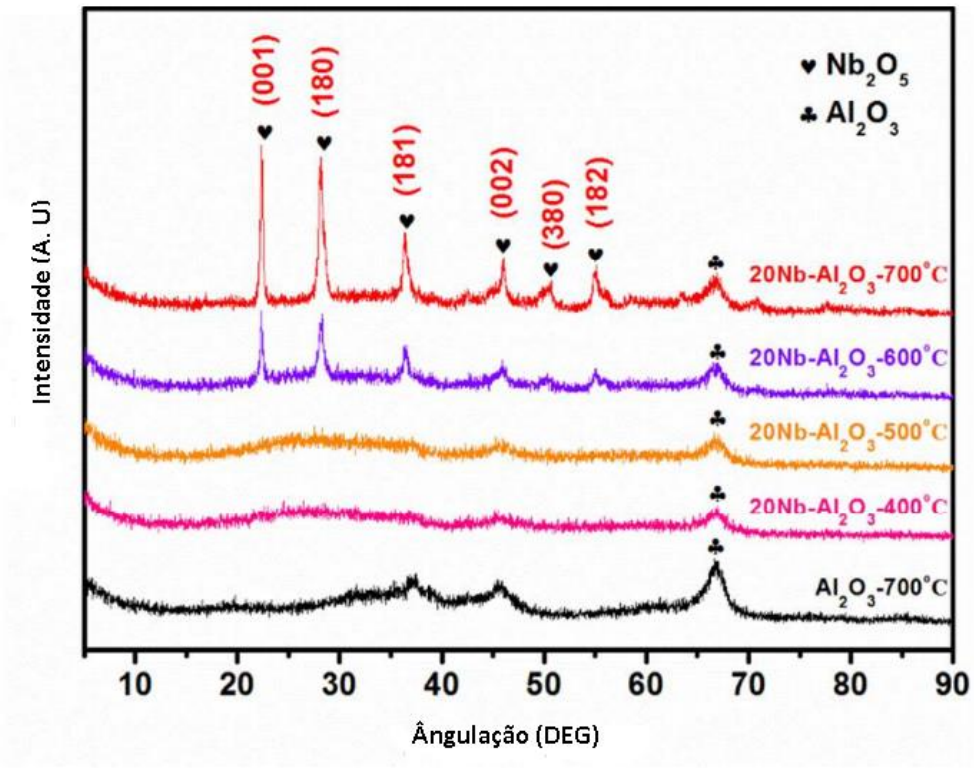
líquido, tendo como principal exemplo o vidro; 2- Sólido cristalino: os átomos estão organizados de uma maneira regular em um padrão que se repete por toda estrutura do material, este padrão também é conhecido como células unitárias que é a menor porção de volume descrita em três dimensões (STANJEK; HÄUSLERIN, 2004).

Na difração de raios-x um elétron em um campo eletromagnético irá variar com a mesma frequência que o campo ao seu redor. Em outras palavras, quando um feixe de raios X atinge um átomo, os elétrons que circundam o mesmo começam a oscilar com a mesma frequência que os elétrons que formam o feixe de entrada. Teremos, na maioria das direções interferência destrutiva, isso quer dizer que não há energia resultante deixando a amostra sólida, entretanto em algumas poucas direções teremos interferência construtiva. As ondas estarão em fase e haverá raios X bem definidos deixando a amostra em algumas direções. Assim, um feixe difratado pode ser descrito como um feixe composto por muitos raios dispersos que se reforçam em conjunto. O comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza que as dimensões das distâncias interatômicas, neste caso o cristal se comporta como uma rede de difração tridimensional e sua estrutura cristalina pode ser facilmente identificada (STANJEK; HÄUSLERIN, 2004). Obtêm-se os seguintes parâmetros com essa técnica: arranjo cristalino, tamanho da partícula e distribuição cristalinas do grão.

GUAN et al. (2017, p.14034) produziram nanopartículas de 0,5% em massa de Pt suportadas em catalisadores de TiO_2, SiO_2, Al_2O_3 e Nb-Al_2O_3 para hidrodesoxigenação de éter difenílico. Os catalisadores foram preparados pelo método de precipitação de ureia. Os padrões de DRX das amostras em pó foram registrados à temperatura ambiente num difratômetro D/MAX-2400 utilizando uma radiação Cu Kα (λ = 1,5418 Å), operada a 40 KV e 100 mA. A fase TT do Nb_2O_5 é claramente identificada com os picos em 2θ = 22,6 °, 28,3 °, 36,8 °, 46,3 °, 50,7 ° e 55,2 °, correspondendo ao plano de treliça (001), (180), (200), (181), (002), (380) e (182) do Nb_2O_5 cristalino hexagonal. Enquanto isso, o pico 66,8 ° podem ser atribuídos ao Al_2O_3. Quando a temperatura de calcinação é superior a 500 °C, os picos devido ao Nb_2O_5 tornam-se mais nítidos, indicando que o ácido nióbico hidratado transformou Nb_2O_5 amorfo em cristalino. Além disso, é relatado que os sítios ácidos de ácido nióbico são enfraquecidos quando a temperatura de calcinação é superior a 500 °C. Portanto, a temperatura de calcinação para

amostras de Pt/Nb-Al_2O_3 foi escolhida a 400 °C para garantir que o Nb_2O_5 nH_2O permaneça amorfo e ácido (**Figura 4**).

Figura 4 - Padrões de difração de raios-X de 20% em peso de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$-Al_2O_3 calcinados a diferentes temperaturas durante 3 h.



Fonte: (GUAN et al., 2017)

Este exemplo recente destaca a importância das técnicas de difração de raios-x para análise de catalisadores heterogêneos, observa-se que o uso de tal técnica auxilia também na definição da temperatura de calcinação pois a mesma pode modificar a estrutura cristalina do catalisador e a presença de sítios ácidos que podem ser características específicas desejadas a cada reação.

2.4.6 – Fluorescência de raios-X (FRX)

A fluorescência de raios-X (FRX) é um método capaz de detectar e quantificar a composição elementar da maioria dos materiais sólidos com o uso de raios-X, possibilitando uma caracterização química do material observado e também uma correlação com outras 31 propriedades da matéria que compõem a estrutura deste material. As análises são alcançadas por raios X de alta energia,

proporcionando um deslocamento de elétrons de sua órbita original. Quando os elétrons regressam à sua órbita original, eles emitem energia na forma de fluorescência que é uma característica de cada elemento químico. Desta maneira, os elementos presentes nos materiais analisados podem ser identificados. Os avanços tecnológicos possibilitaram o surgimento de equipamentos de fluorescência de raios X que que demonstram ser um método preciso, exato, de baixo custo, rápido, não destrutivo e ambientalmente correto para determinar a composição elementar catalisadores sólidos e outros materiais (RIBEIRO et al., 2017).

Um espectro típico de FRX é um gráfico do número de elétrons detectados (Eixo Y, coordenada) sob a energia de ligação dos elétrons identificados (Eixo X, abscissa). Como cada elemento produz um conjunto específico de picos de FRX, identifica-se o elemento. Esses picos espectrais específicos correspondem à configuração eletrônica dos elétrons dentro dos átomos, por exemplo, nos níveis e subníveis 1s, 2s, 2p, 3s. Para gerar valores percentuais atômicos corretos, cada sinal FRX deve ser calculado dividindo-se a intensidade do sinal (número de elétrons detectados) por um "fator de sensibilidade relativo" (RSF) do inglês *relative sensitivity factor,* e normalizado sobre todos os elementos detectados. Como o hidrogênio não é detectado, essas porcentagens atômicas excluem o hidrogênio (KIM et al., 2016).

Os detectores FRX devem ser operados sob condições de vácuo ultra-alto (UHV) porque os detectores de contagem de elétrons em instrumentos FRX estão tipicamente a um metro de distância do material irradiado com raios X. Este longo caminho para detecção requer baixas pressões (KIM et al., 2016).

Por meio desta técnica pode-se determinar o teor de metal na fase ativa dos catalisadores sintetizados, permitindo verificar se a fase ativa dos catalisadores desenvolvidos por um determinado método - impregnação com excesso de solvente por exemplo – coincide com o valor calculado com a síntese dos mesmos (ALONSO, 2008).

Tanaka (2015) sintetizou catalisadores bimetálicos de paládio e cobre em diferentes suportes: SiO_2CeO_2, SiO_2TiO_2 e SiO_2. Os catalisadores foram utilizados para reação de deslocamento água-gás e a preparação se deu através da precipitação para os suportes e impregnação para os metais. Através da técnica FRX foi possível verificar a redução parcial de alguns elementos, verificou-se

também que a concentração da fase ativa na superfície foi abaixo do nominal, o que explica o motivo do baixo rendimento encontrado. Os dados foram verificados no software Casa XPS onde se encontrou o teor atômico nas superfícies da amostra, tanto no estado oxidado como reduzido.

3- OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho se dá no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para reação de acoplamento orgânico do tipo Stille.

A completa execução da proposta foi alcançada com a divisão e o desenvolvimento do trabalho em etapas, aqui apresentadas na forma de objetivos específicos conforme segue:

I) A partir de referências já estabelecidas, identificar possíveis candidatos para o suporte dos catalisadores heterogêneos e definir as condições reacionais para testes iniciais exploratórios: temperatura, tempo, solvente, base, proporção reagentes/catalisador;

II) Sintetizar, a partir do método de impregnação com excesso de solvente, catalisadores a base de Pd suportado nos seguintes óxidos metálicos: Nb_2O_5, SiO_2, SiO_2, TiO_2 e La_2O_3;

III) Avaliar o desempenho dos sistemas catalíticos quanto à atividade e conversão a produto em reações orgânicas de acoplamento tipo Stille-Migita sob pressão atmosférica;

IV) Realizar a caracterização físico-química dos catalisadores por termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA), difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), análise textural por isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e fluorescência de raios X (FRX);

V) Quantificar e caracterizar os produtos das reações de acoplamento por ressonância magnética nuclear (RMN - ^{1}H e ^{13}C);

VI) Otimizar os parâmetros reacionais: tempo, temperatura, tipo de solvente utilizado e carga catalítica;

VII) Verificar a estabilidade catalítica (resistência e desativação).

4- Materiais e Métodos

Os seguintes materiais foram utilizados para a síntese dos catalisadores heterogêneos, conforme **Tabela 4.**

Tabela 4 - Materiais utilizados na síntese dos catalisadores heterogêneos para reação de acoplamento do tipo Stille.

Material	**Grau de pureza (%)**	**Fornecedor**	**Fórmula química**
Óxido de titânio	> 99	Sigma-Aldrich	TiO_2
Óxido de alumínio	> 99	Sigma-Aldrich	Al_2O_3
Óxido de silício	> 99	Vetec	SiO_2
Óxido de lantânio	> 99	Sigma-Aldrich	La_2O_3
Ácido nióbico	> 99	CBMM[1]	Hy-340
Cloreto de Paládio	> 99	Vetec	$PdCl_2$
Álcool etílico	99,8	Neon	CH_3CH_2OH

[1]CBMM: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

Os seguintes materiais foram utilizados para reação de acoplamento do tipo Stille, conforme **Tabela 5**

Tabela 5 - Materiais utilizados para reação de acoplamento do tipo Stille.

Material	Grau de pureza (%)	Marca	Fórmula química
Álcool etílico	99,8	Neon	CH_3CH_2OH
Cloreto de Lítio	> 99	Sigma-Aldrich	LiCl
DMF	> 99,9	Sigma-Aldrich	C_3H_7NO
4-Bromoanisol	> 99,8	Sigma-Aldrich	C_7H_7BrO
Tributilfenilstana	97	Sigma-Aldrich	$C_{18}H_{32}Sn$
Éter Etílico	>99,5	Vetec	$C_4H_{10}O$

4.1- Síntese dos catalisadores

Os catalisadores heterogêneos foram preparados via método impregnação por excesso de solvente. O método envolve as seguintes etapas:

i) Pesou-se os óxidos metálicos que foram utilizados como suporte (TiO_2; Al_2O_3; SiO_2; La_2O_3 e Nb_2O_5) e posteriormente transferiu-se para um balão de fundo redondo que será conectado a um rotaevaporador. O suporte foi umedecido com água deionizada, respeitando a proporção 2,0 mL/g do óxido e manter, sob temperatura ambiente, agitação a 40 rpm por 1 hora. Cabe ressaltar que o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) foi obtido através da calcinação do ácido nióbico (Hy-340) à 350 °C em mufla durante 5 horas. Por sua vez, os outros materiais foram utilizados conforme fornecidos pelo fabricante, ou seja, sem tratamentos de qualquer natureza.

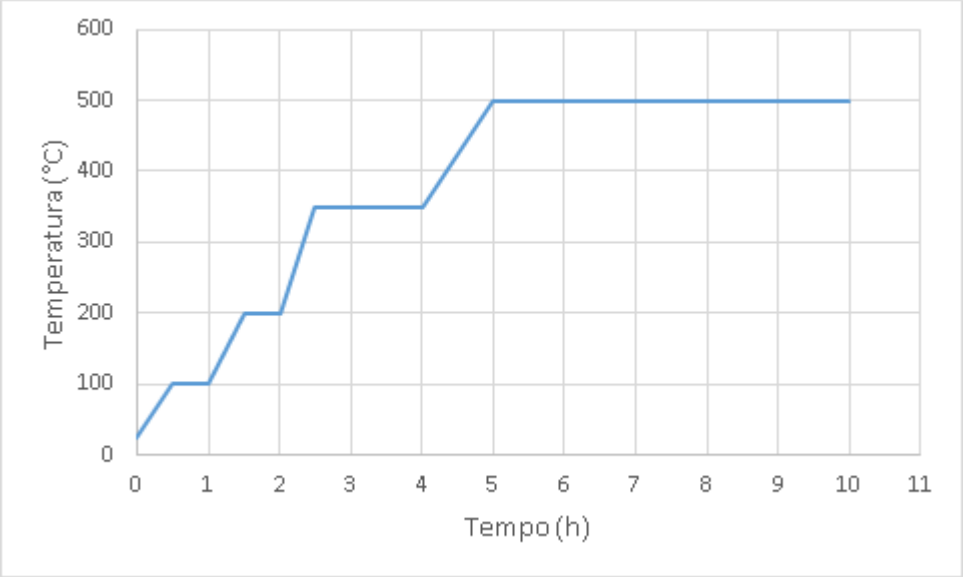
ii) Pesou-se o sal precursor da fase ativa ($PdCl_2$) com a finalidade de produzir catalisadores contendo 1% em massa de Pd e a seguir, solubilizar em água deionizada.

iii) Transferiu-se a solução de sal precursor da fase ativa para o balão de fundo redondo do evaporador rotativo de maneira gradativa e manteve-se sob agitação a 30 rpm a temperatura ambiente por 1 hora para favorecer o contato e a dispersão do paládio sobre a superfície do suporte.

iv) A velocidade de agitação do balão foi elevada para 60 rpm e retirou-se o excesso de solvente por destilação a pressão reduzida (60 °C por 8 horas), tempo suficiente para que o material apresenta-se uma aparência seca. Removeu-se o material do balão volumétrico e finalizou a secagem do precursor catalítico em estufa a 100 °C por 24 h.

v) O material foi transferido para cadinho de porcelana e em forno mufla calcinar de acordo com a programação de rampas e patamares de temperatura representada na **Figura 5**

Figura 5 - Programação de rampas e patamares de temperaturas para calcinação dos precursores catalíticos.



4.2- Caracterização dos catalisadores

A análise termogravimétricas (TG) e análise térmica diferencial (ATD) foi realizada em amostras dos precursores catalíticos e nos catalisadores calcinados.

O principal propósito da análise é na confirmação das temperaturas de calcinação utilizadas, de modo a assegurar que houve a remoção dos compostos residuais provenientes do processo de síntese. Esta análise foi realizada na Central de Análises Multiusuários do Instituto de Química da UFG (CAM-IQ) em equipamento *Shimadzu DTG-60H* com rampa de aquecimento até 1000 °C com início a temperatura ambiente, taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de ar sintético à vazão de 50 mL/min e utilizando cadinhos de platina.

A Difração de Raios X (DRX) foi utilizada para determinação da cristalinidade dos catalisadores, identificação das fases cristalinas presentes como também na determinação do diâmetro da partícula. As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro *Bruker D8 Discover*, utilizou-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador *Johansson* para $K\alpha_1$ operando em 40 kV e 40 mA, configuração Bragg-Brentano θ-2θ, detector unidimensional *Lynxeye*, intervalo de 2θ de 3 a 80°, com passo de 0,02°. As amostras foram mantidas sob rotação à velocidade de 15 rpm durante a medida.

A técnica da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para verificação da textura e determinação do tamanho de partículas de catalisador, permitindo ainda a visualização de aglomerados de partículas e mais detalhadamente, a superfície do catalisador. As análises foram efetuadas no laboratório multiusuário de microscopia de alta resolução (LabMic) do Instituto de Física (IF) da UFG microscópio eletrônico de varredura modelo *JEOL-6610* equipado com EDS *Thermo scientific NSS Spectral Imaging*.

A análise textural por isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a -196 °C permite a determinação do volume de poros, diâmetro de poros e área superficial específica. As análises foram realizadas na Central Analítica e Multiusuários do Instituto de Química (CAM-IQ) em equipamento da *Micromeritics ASAP-2020.*

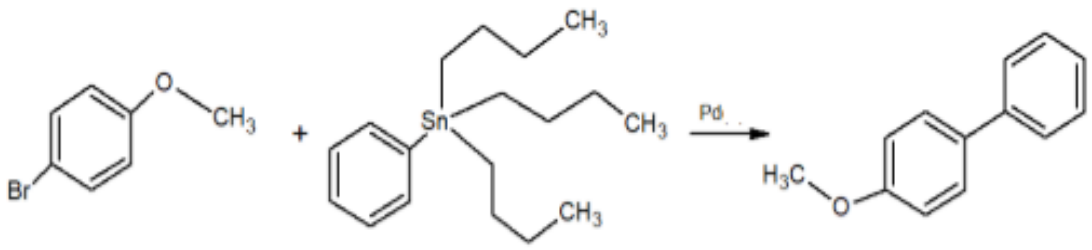
A análise de fluorescência de raios-X (FRX) foi realizada em amostras de catalisadores calcinados. Essa análise permite quantificar a composição dos elementos nos catalisadores. As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília (CAIQ/UnB) em um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (FRX/EDS) modelo *Shimadzu EDX-720HS* equipado com tubo de Ródio (Rh) para análise de elementos na faixa entre Sódio (Na) e Urânio (U).

4.3- Testes reacionais

As reações de Stille-Migita foram realizadas conforme o seguinte procedimento:

1) Adicionou-se 3 ml do solvente a ser avaliado em um balão de fundo redondo de 50 ml contendo 4-bromoanisol (1 mmol; 0,126 ml) e tributilfenilestanana (1 mmol; 0,368 ml), com excesso de 4-bromoanisol.
2) Em seguida, foram adicionados cloreto de lítio (3 mmol; 0,127 g) e a massa do catalisador (80,160 e 240 mg) a ser avaliada, respectivamente;
3) O sistema foi aquecido à temperatura de trabalho e sob agitação constante por 14 horas;
4) O sólido formado juntamente com o catalisador foi retirado da mistura por filtração simples;
5) Efetuou-se a extração do produto de reação com éter etílico (3 x 10 mL) em funil de separação;
6) Secou-se a solução resultante da extração em estufa à 70°C até o solvente (éter etílico) evaporar por completo;
7) O produto foi analisado por ressonância magnética nuclear (RMN - ^{1}H e ^{13}C).
8) O produto obtido foi um sólido branco com aspecto granular, 4-metóxi-bifenil.

No **Esquema 12** segue representada a reação modelo para o teste experimental.



Esquema 12- Reação modelo de Stille para os testes experimentais

A pureza do produto formado foi calculada a partir da análise de ressonância magnética nuclear (RMN - ^{1}H e ^{13}C), que foi realizada em um espectrômetro do tipo Bruker Avance III 500 (11,75 T) no laboratório de ressonância magnética nuclear (LabRMN) do Instituto de Química da UFG, conforme **Eq. 3**

$$Pr = 100 * \frac{Aa}{Ap} * \frac{Cp}{Ca} * P \qquad \textbf{Eq. 3}$$

Em que:

- **Aa** é a área do sinal do analito;
- **Ap** é a área do sinal do padrão;
- **Cp** é a concentração do padrão;
- **Ca** é a concentração do analito;
- **P** é a pureza do padrão
- **Pr** (%) é a pureza do produto, calculada por RMN.

Padrão utilizado foi o DMSO-d6.

O rendimento foi calculado a partir da reação modelo de Stille, de acordo com a formação do 4-metóxi-bifenil, conforme **Eq. 4**

$$R = 100 * (\frac{MP}{187,04}) * \frac{184,24}{ML} * Pr \qquad \textbf{Eq. 4}$$

Em que:

- **R** (%) é o rendimento da reação
- **MP** (mg) é a massa do produto formado, 4-metóxi-bifenil.
- **ML** (mg) é a massa do reagente limitante, 4-bromoanisol.
- **Pr** (%) é a pureza do produto, calculada por RMN.
- **187,04** (g/mol) corresponde a massa molar do 4-metoxi-bifenil.
- **184,24** (g/mol) corresponde a massa molar do 4-bromoanisol.

4.3.1- Parâmetros reacionais avaliados

Deve-se destacar que as condições reacionais foram estabelecidas com base em Bhunia e Koner (2011) que utilizaram os seguintes reagentes e condições: 1 mmol de haleto de arila, 1 mmol de tributilfenilstanana, 2,89 mmol de LiCl, 5ml DMF, uso de paládio em sílica modificada Pd(II) MCM-41 a 90°C; e também Saha et al (2013) que utilizaram os seguintes reagentes e condições: 3 mmol de haleto de arila, 3 mmol de tributilfenilstanana, 9 mmol de LiCl, 4ml DMF, uso de paládio em estrutura metálica sinteticamente modificada de metal IRMOF-3 a 80°C. Ambos revelaram semelhanças notáveis com os reagentes e materiais laboratoriais

disponíveis, tais como: uso de solvente DMF, uso dos mesmos reagentes (4-bromoanisol e tributilfenilestanana), mesma base (LiCl), reação de acoplamento orgânico do tipo Stille, catálise heterogênea, catalisador heterogêneo com paládio como material precursor da fase ativa. Sendo assim, os seguintes parâmetros reacionais iniciais foram estabelecidos: temperatura a 100°C; tempo de reação de 14 horas; solvente DMF e 160 mg de Pd/Nb_2O_5. Deve-se notar que a temperatura de 100°C foi inicialmente escolhida visto que testes anteriores foram realizados a 80°C sem detecção do produto.

Os demais parâmetros reacionais e procedimento experimental são descritos no tópico **4.3.** Os seguintes efeitos foram avaliados, na ordem que se seguem: tipo de catalisador, temperatura, quantidade de catalisador, tipo de solvente, reciclo e influência da calcinação, totalizando 29 reações. Cabe ressaltar que para melhor organização do trabalho as reações foram enumeradas.

4.3.1.1- Tipo de catalisador

Após a formação do produto 4-metóxi-bifenil (sólido branco) do teste preliminar com Pd/Nb_2O_5, repetiu-se os experimentos com os demais catalisadores: Pd/TiO_2; Pd/Al_2O_3; Pd/SiO_2; Pd/La_2O_3 sob as mesmas condições no intuito de verificar possível atividade catalítica. Conforme **tabela 6**.

Tabela 6 - Reação de Stille com o uso de diferentes catalisadores.

N° da reação	Tipo de catalisador	Houve a Formação do produto
1	Pd/Nb_2O_5	Sim
2	Pd/SiO_2	Sim
3	Pd/Al_2O_3	Sim
4	Pd/TiO_2	Não
5	Pd/La_2O_3	Não

Reagentes: 4-bromoanisol (0,126 ml), tributilfenilestanana (0,368 ml), LiCl (0,369 g), 160 mg do catalisador, solvente: DMF (3 ml). Temperatura:100 °C, tempo:14 horas.

A partir deste momento, os catalisadores Pd/La_2O_3 e Pd/TiO_2 foram dispensados dos demais testes reacionais uma vez que não houve a formação do produto.

4.3.1.2- Influência da temperatura

A influência da temperatura sob o desempenho dos catalisadores também foi avaliada conforme a **Tabela 7.**

Tabela 7 - Reação de Stille sob diferentes temperaturas.

N° da reação	Catalisador	Temperatura (°C)
6	Pd/Nb_2O_5	90
7	Pd/Nb_2O_5	110
8	Pd/SiO_2	90
9	Pd/ SiO_2	110
10	Pd/Al_2O_3	90
11	Pd/Al_2O_3	110

Reagentes: 4-bromoanisol (0,126 ml), tributilfenilestanana (0,368 ml), LiCl (0,369 g), 160 mg do catalisador, solvente: DMF (3 ml). Tempo:14 horas.

4.3.1.3- Quantidade de catalisador utilizado

A quantidade de catalisador foi alterada para medir a influência do mesmo sob a reação de Stille conforme **Tabela 8**.

Tabela 8 - Reação de Stille sob diferentes quantidades de catalisador.

N° da reação	Catalisador	Quantidade de catalisador (mg)
12	Pd/Nb_2O_5	80
13	Pd/Nb_2O_5	240
14	Pd/SiO_2	80
15	Pd/SiO_2	240
16	Pd/Al_2O_3	80
17	Pd/Al_2O_3	240

Reagentes: 4-bromoanisol (0,126 ml), tributilfenilestanana (0,368 ml), LiCl (0,369 g), solvente: DMF (3 ml). Temperatura:100 °C, tempo:14 horas.

4.3.1.4- Tipo de solvente

Além de dimetilformamida (DMF), foram realizadas reações com mistura água/etanol como solvente.

Tabela 9 - Reação de Stille sob diferentes solventes.

N° da reação	Catalisador	Tipo de Solvente
18	Pd/Nb_2O_5	20% H_2O/EtOH
19	Pd/SiO_2	20% H_2O/EtOH
20	Pd/Al_2O_3	20% H_2O/EtOH

Reagentes: 4-bromoanisol (0,126 ml), tributilfenilestanana (0,368 ml), LiCl (0,369 g), 160 mg do catalisador, solvente: Temperatura:100 °C, tempo:14 horas.

4.3.1.5- Reciclo

Para verificar a atividade catalítica perante reutilização foram aplicados 2 ciclos consecutivos. Os catalisadores heterogêneos foram recuperados por filtração simples entre os ciclos reacionais.

Tabela 10 - Reação de Stille sob testes de reciclagem

N° da reação	Catalisador	N° do reciclo
21	Pd/Nb_2O_5	1
22	Pd/Nb_2O_5	2
23	Pd/SiO_2	1
24	Pd/SiO_2	2
25	Pd/Al_2O_3	1

Reagentes: 4-bromoanisol (0,126 ml), tributilfenilestanana (0,368 ml), LiCl (0,369 g), 160 mg do catalisador, solvente: DMF (3 ml). Temperatura:100 °C, tempo:14 horas.

4.3.1.6- Influência da calcinação

Finalmente, verificou-se a influência da calcinação dos catalisadores para reação de Stille, de acordo com a **Tabela 11**.

Tabela 11 - Reação de Stille com uso de catalisadores não calcinados

N° da reação	Catalisador	Situação
26	Pd/Nb_2O_5	Não calcinado
27	Pd/SiO_2	Não calcinado
28	Pd/Al_2O_3	Não calcinado

Reagentes: 4-bromoanisol (0,126 ml), tributilfenilestanana (0,368 ml), LiCl (0,369 g), 160 mg do catalisador, solvente: DMF (3 ml). Temperatura:100 °C, tempo:14 horas.

5. Resultado da caracterização dos catalisadores sintetizados

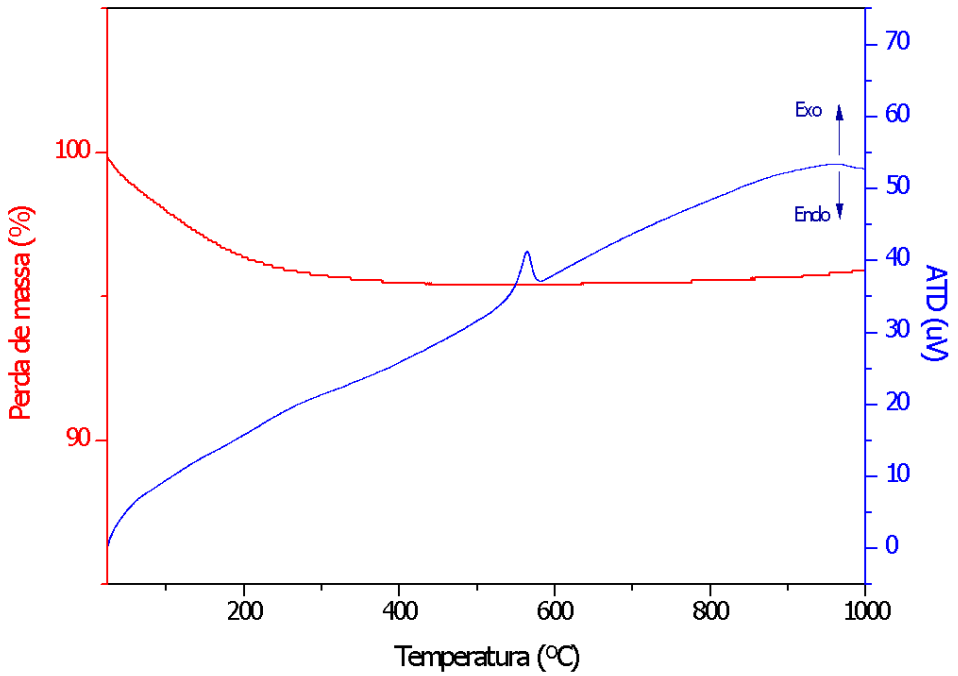
Neste tópico serão exibidos os gráficos e resultados provenientes da caracterização dos catalisadores por meio das técnicas de termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/ATD), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise textural por isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e fluorescência de raios X (FRX).

5.1- Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/ATD)

Foram realizadas análises de termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/ATD) dos suportes e precursores catalíticos com impregnação de paládio. O principal intuito das análises é verificar a estabilidade térmica dos materiais, as temperaturas em que acontecem alterações estruturais (transições entre fases cristalinas), decomposição dos sais precursores de fase ativa e se a adição de paládio interfere tanto na perda de massa como nas transições de fase observadas. Além disso, foram analisados os perfis TG/ATD dos catalisadores após a calcinação com objetivo de assegurar que as temperaturas de calcinação utilizadas promoveram a completa remoção de compostos residuais provenientes do processo de síntese.

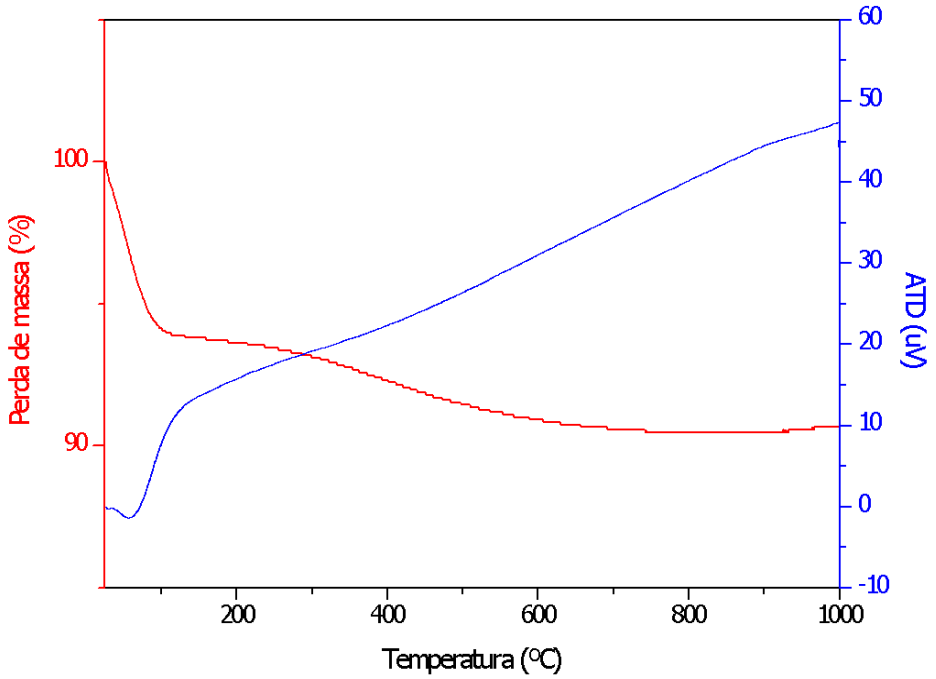
Os perfis do TG/ATD dos suportes catalíticos do Nb_2O_5, SiO_2, Al_2O_3 e La_2O são apresentados nas **Figuras 6 a 9** respectivamente.

Figura 6 - Perfis de TG/ATD para Nb_2O_5.



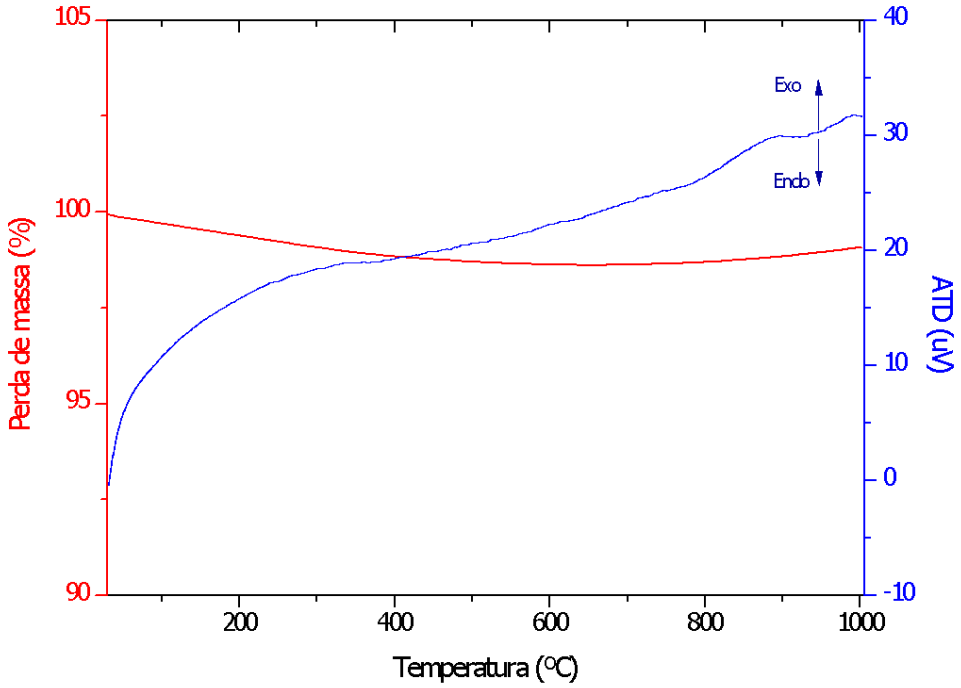
Observa-se na **Figura 6** que, entre 25 °C e 400 °C, houve uma perda de massa por volta de 5%, associada a desidratação do material. A curva ATD apresenta um pico exotérmico por volta de 565 °C referente a mudança de fase do ácido nióbico amorfo para a fase hexagonal do Nb_2O_5, confirmado posteriormente com a análise de difração de Raios-X.

Figura 7 - Perfis TG/ATD SiO_2.



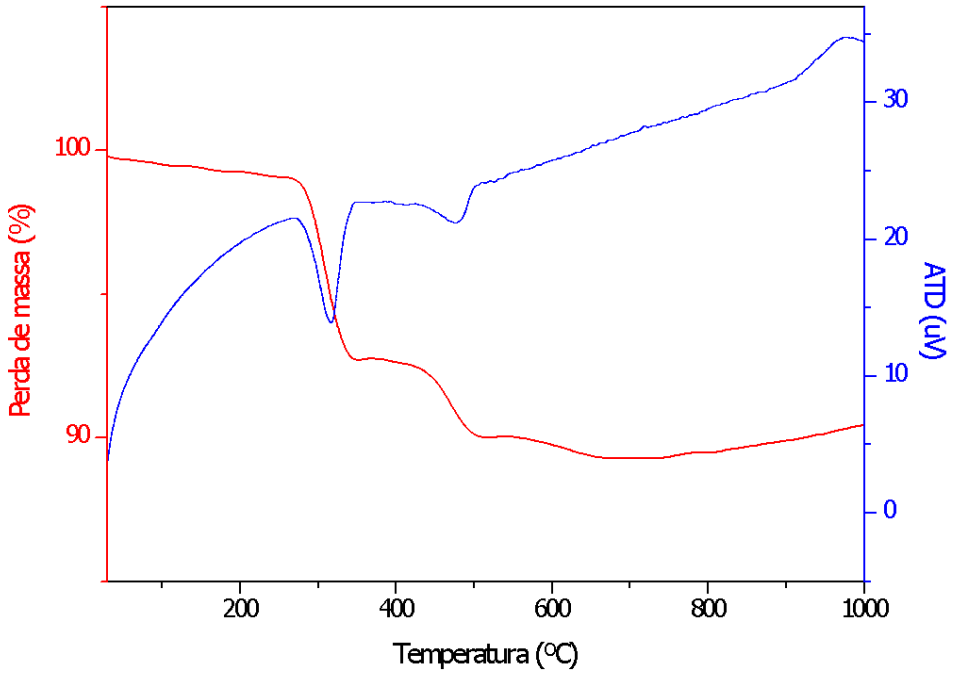
Na **Figura 7**, observa-se uma perda de massa de aproximadamente 8% entre 25 °C e 120 °C, perda relacionada a desidratação do material. O segundo pico de perda de massa acontece aproximadamente em 300 °C, e que, por não ser muito acentuado, pode estar relacionado a perda de água fortemente ligada.

Figura 8 - Perfis de TG/ATD para suporte catalítico Al_2O_3.



Na **Figura 8**, pode-se observar que não houve perda de massa significativa para Al_2O_3. Entretanto, identifica-se na curva ATD um evento em temperatura próxima a 880 °C evidenciado por um pequeno e largo pico, tal evento pode ser atribuído a mudança de fase cristalina para γ-alumina (BOUMAZA et al., 2009).

Figura 9 - Perfis de TG/ATD La_2O_3.

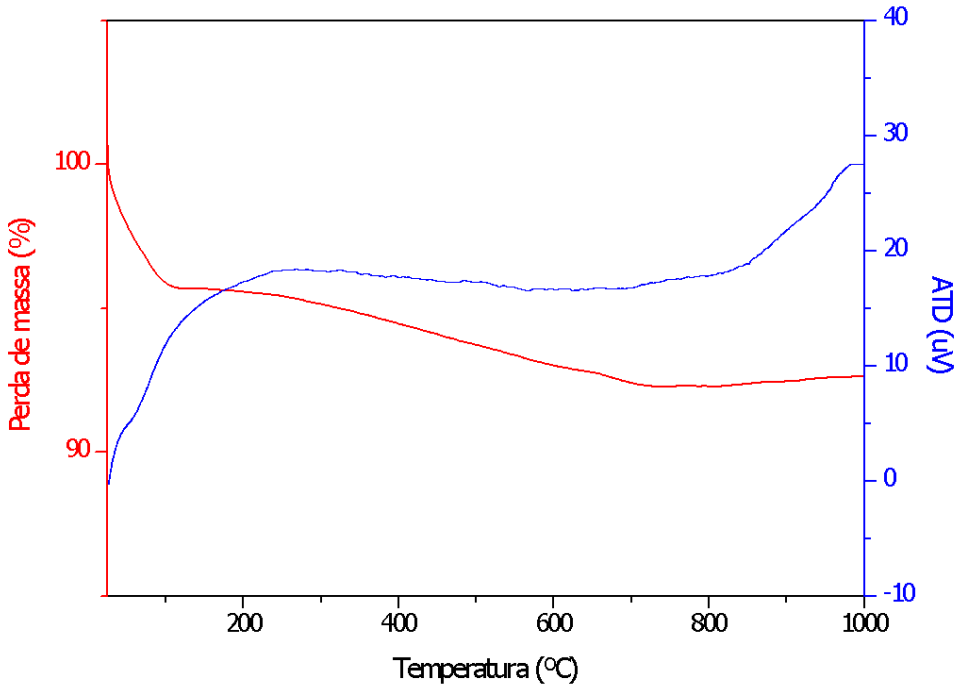


Na **Figura 9**, pode-se observar duas perdas de massa: a primeira entre 280 e 390 °C que possivelmente representa a eliminação de água fisicamente adsorvida. A segunda perda de massa se dá entre 450 °C e 550 °C, associada ao segundo pico exotérmico indicado pela curva ATD. Essa perda pode representar a dessorção de grupo hidroxílico ou de água fortemente adsorvida, evidenciado pela presença de picos de difração referente a $La(OH)_3$ no suporte catalítico mostrados posteriormente no tópico de DRX. (terceiro entre 430 °C e 540 °C de aproximadamente 3%, associados ao segundo pico exotérmico identificado na curva ATD).

O perfil de TG/ATD referente ao suporte catalítico TiO_2 não apresentou eventos de perda de massa significativa e possíveis mudanças de fase cristalina e é apresentado no **Apêndice A**.

O perfil de TG/ATD do precursor catalítico SiO_2 com impregnação de paládio é apresentado na **Figura 10**. Pode-se observar que a adição do metal não interfere significativamente na perda de massa e na curva de análise térmica diferencial.

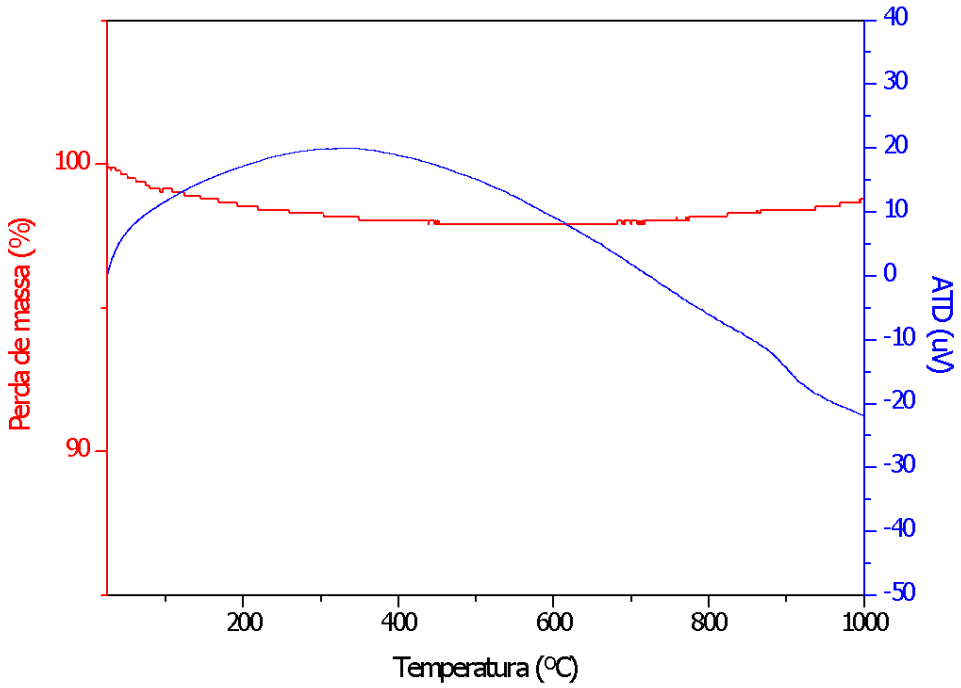
Figura 10 - Perfil de TG/ATD do precursor catalítico Pd/SiO_2.



Para os catalisadores Pd/Nb_2O_5, Pd/Al_2O_3, Pd/La_2O_3 e Pd/TiO_2 não foram observadas diferenças significativas entre os perfis de TG/ATD dos precursores catalíticos e dos suportes, e, por este motivo, tais termogramas são apresentados no **Apêndice A**.

Finalmente, a **Figura 11** apresenta o perfil TG/DTA do catalisador sintetizado Pd/Nb_2O_5 após a calcinação.

Figura 11 - Catalisador Pd/Nb_2O_5 após calcinação.



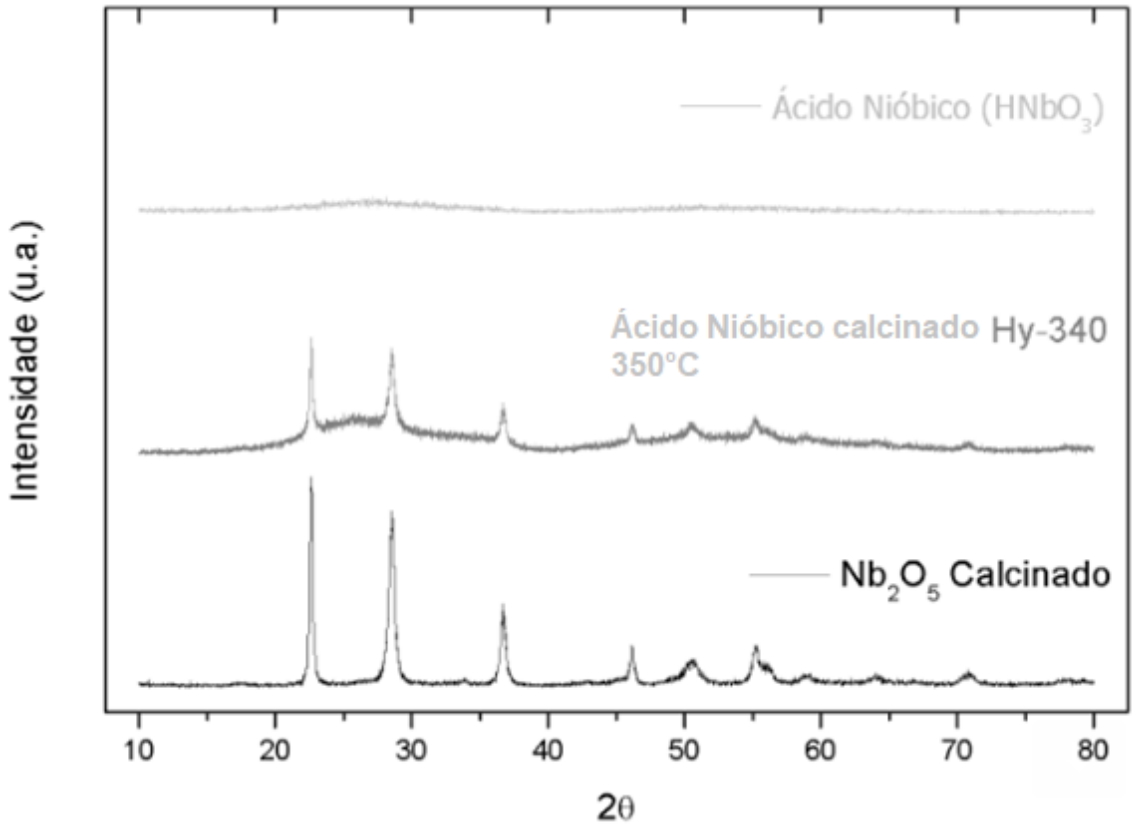
Deve-se observar que o fato de não haver um pico de ATD na região próxima de 565 °C sugere que, devido ao tratamento térmico, houve a transformação da estrutura amorfa do ácido nióbico (Hy-340) para estrutura hexagonal cristalina (Nb_2O_5) (TREVISANI et al. 2013). Além disso, o perfil de TG/ATD dos outros catalisadores sintetizados não apresentam diferenças significativas em comparação com os seus precursores catalíticos (Apêndice A), o que indica que não houve mudança de fase cristalina.

5.2- Difração de raios-X (DRX)

A avaliação da cristalinidade dos suportes catalíticos, antes e depois do processo de calcinação, se deu a partir das análises de difração de raios-X, de modo que é possível observar se o tratamento térmico teve influência na estrutura cristalina dos catalisadores.

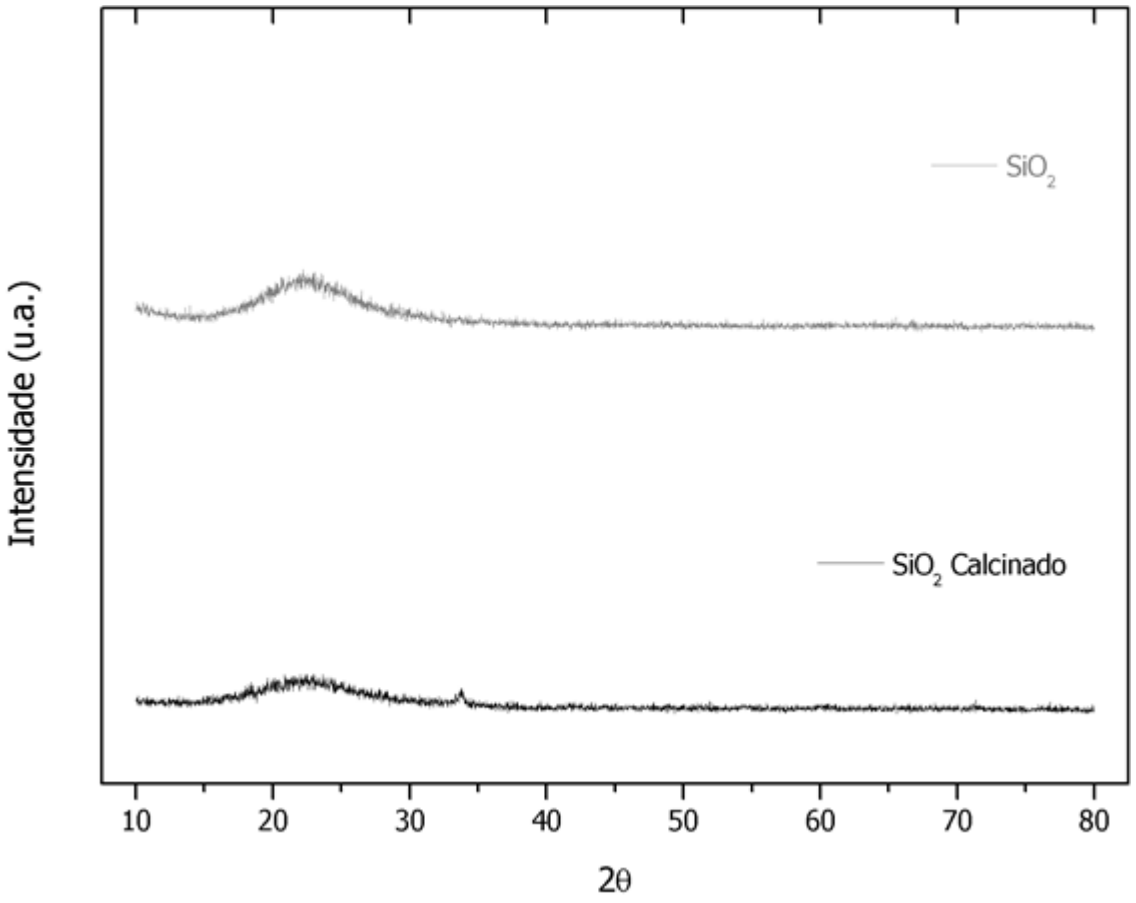
Na **Figura 12** são apresentados os difratogramas do ácido nióbico amorfo (Hy-340), do Hy-340 calcinado a 350°C e do Nb_2O_5. É possível observar que o precursor ácido nióbico não calcinado não apresenta picos de difração, o que o caracteriza como material amorfo. O ácido nióbico calcinado a 350°C apresenta pequenos picos de difração, onde já é possível identificar uma pequena transição de fase entre amorfo e cristalino. Finalmente, após o processo de calcinação completo é possível observar a presença de cristalinidade devido a presença de picos de difração característicos de estrutura cristalina hexagonal do Nb_2O_5 (JCPDS card # 07-0061).

Figura 12 - Difratograma do ácido nióbico antes de depois da calcinação (Nb_2O_5).



A **Figura 13** apresenta os difratogramas do suporte catalítico SiO_2 antes e depois da calcinação. É possível observar que o material não sofreu alteração em sua cristalinidade devido ao tratamento térmico, pois não é observado picos de difração em nenhum dos difratogramas. Sendo assim, o material mantém sua característica amorfa antes e depois do processo de calcinação.

Figura 13 - Difratograma do suporte SiO_2 antes de depois da calcinação.



O processo de calcinação não exerceu influência na estrutura cristalina dos suportes catalíticos Al_2O_3 (romboédrico, α-Al_2O_3, JCPDS card # 11-0661), TiO_2 (tetragonal, JCPDS card # 21-1272). Para o suporte La_2O_3 houve a presença considerável de picos de difração referente a $La(OH)_3$ (JCPDS card # 36-1481) antes e depois da calcinação. Os difratogramas deles, bem com os valores de distância interplanar e intensidade relativa dos picos de difração, se encontram no Apêndice B.

5.3- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada com o objetivo de determinar a textura e tamanho de partículas de catalisador e visualizar uma possível aglomeração de partículas e mais detalhadamente, as superfícies do catalisador.

As **figuras 14 e 15** mostram a micrografia da superfície externa do ácido nióbico antes da calcinação e depois da calcinação do Pd/Nb_2O_5.

Figura 14 - MEV do Nb_2O_5 (não calcinado) - ampliação: x 15000, x 10000 e x 5000.

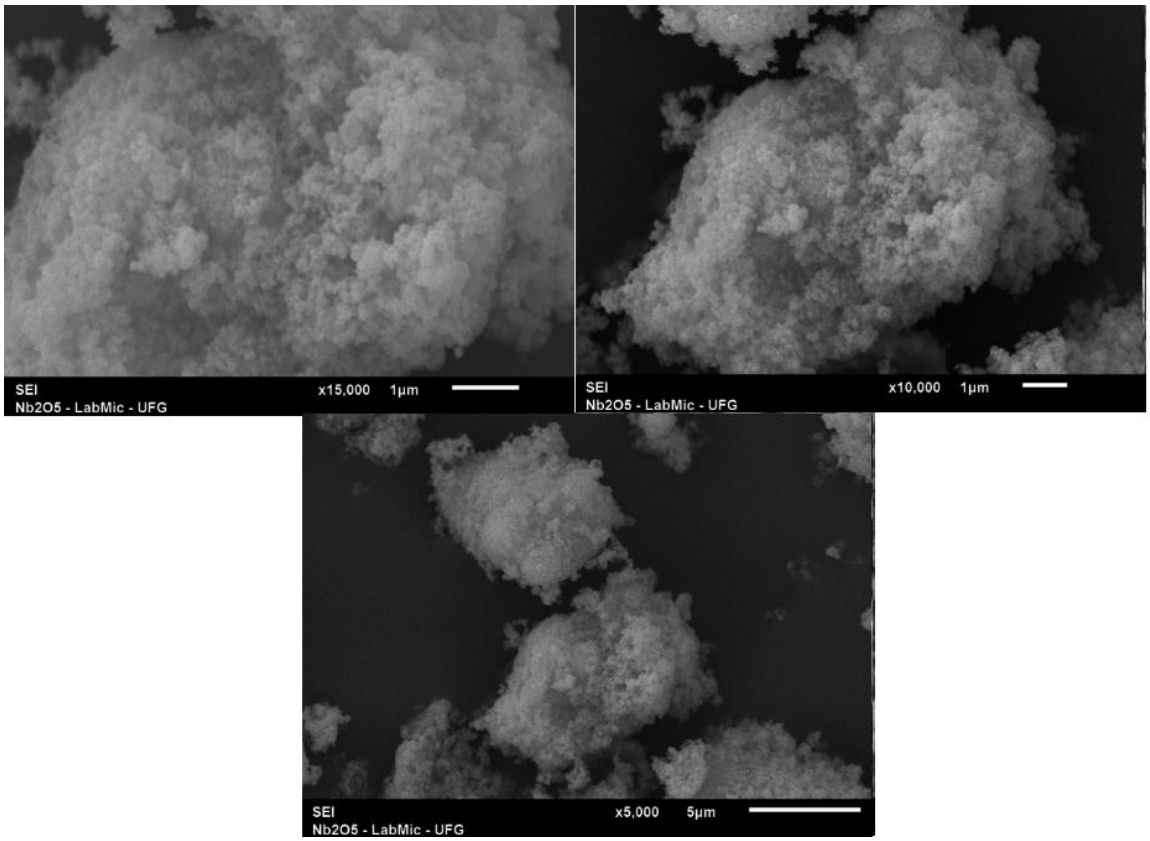
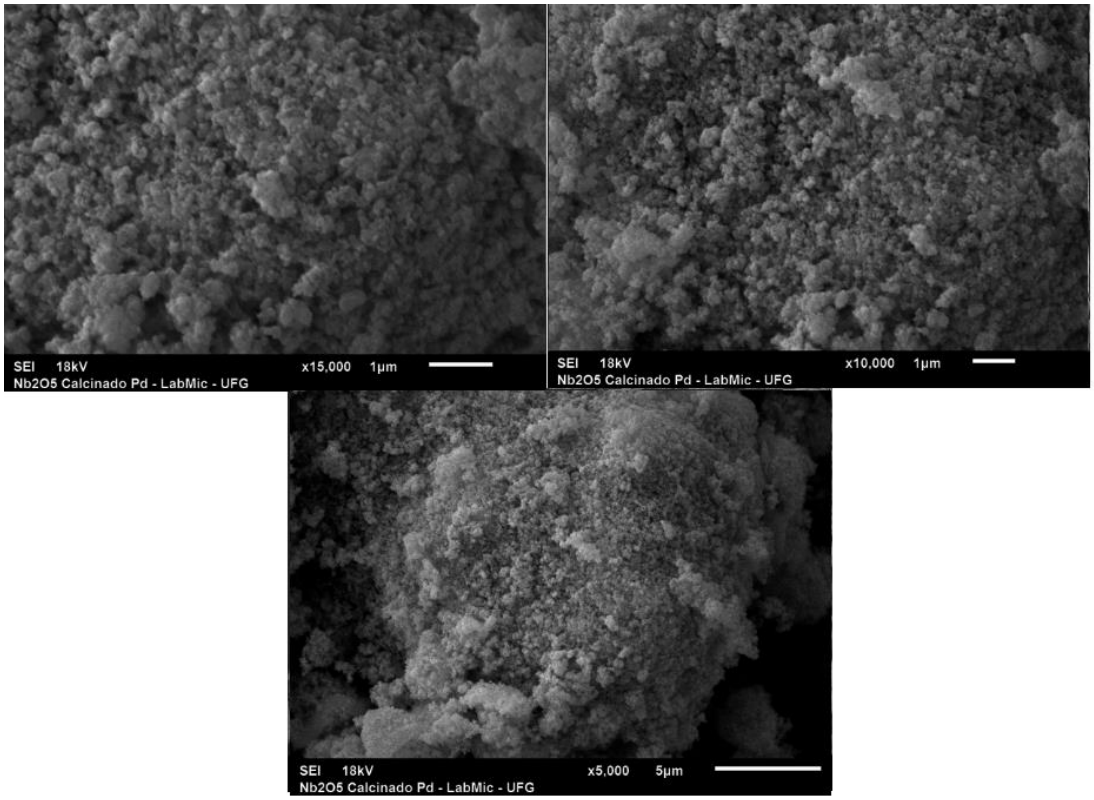


Figura 15 - MEV do Pd/Nb_2O_5 (calcinado)- ampliação: x 15000, x 10000 e x 5000.



As imagens sugerem que o nióbio calcinado apresentou partículas com dimensões maiores, de aproximadamente 20 µm de tamanho, sendo possível sua visualização apenas quando se reduziu a ampliação de 10000 vezes para 5000 vezes. Além disso, os aglomerados de partículas são mais visíveis, fornecendo ao catalisador uma área superficial menor comparativamente à do ácido nióbico. Tais resultados estão de acordo com os apresentados na análise textural por adsorção/dessorção de N_2 a -196 °C.

As **Figuras 16 e 17** mostram as micrografias da superfície externa do precursor Pd/SiO_2 e do catalisador Pd/SiO_2.

Figura 16 -MEV do precursor Pd/SiO_2 ampliação: x 5000, x 1000, x 500 e x100.

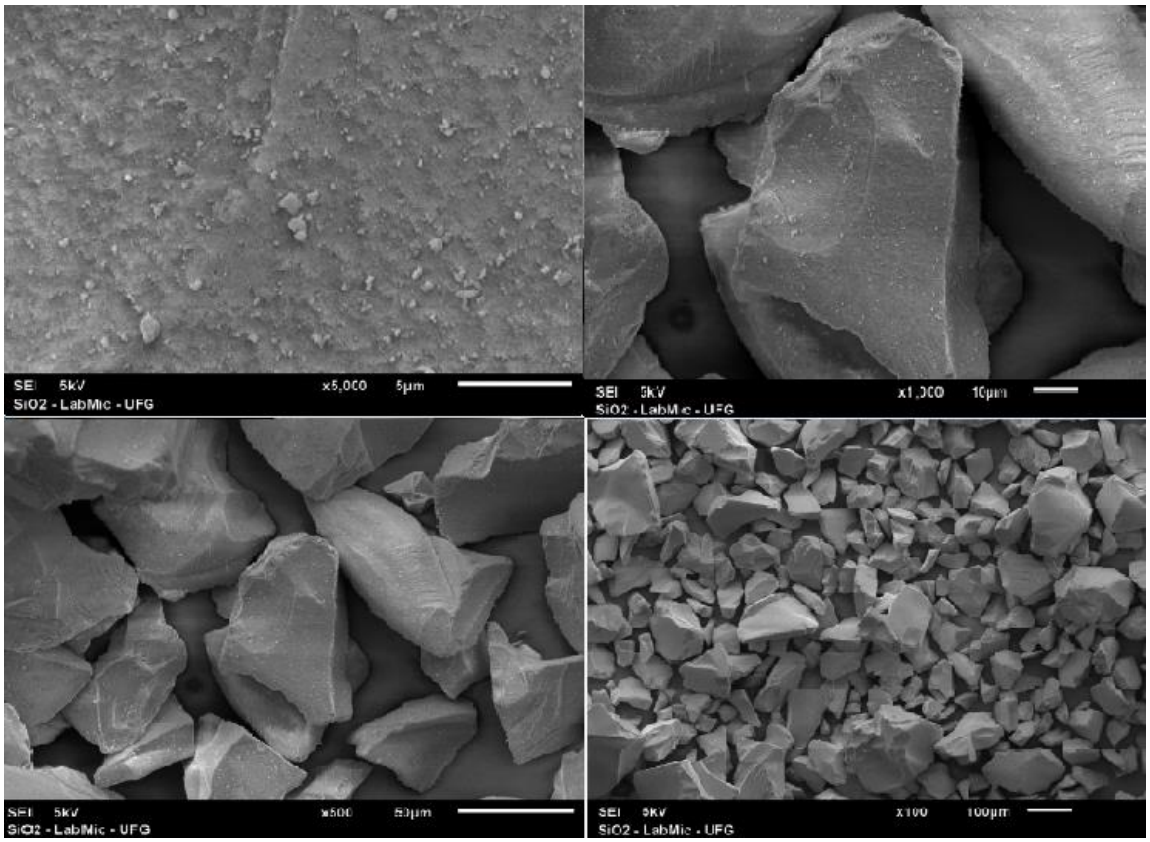
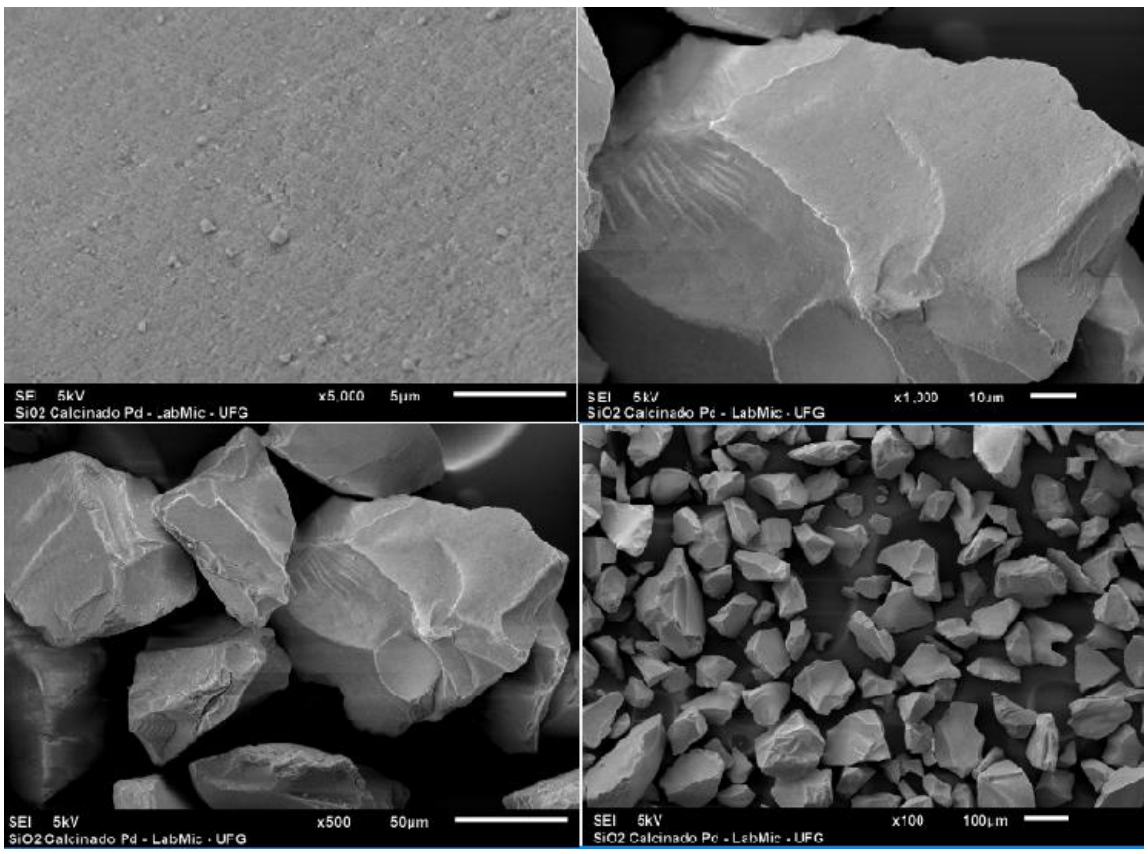


Figura 17 - MEV do catalisador Pd/SiO_2 ampliação: x 5000, x 1000, x 500 e x100.



Pode-se observar que a sílica mantém praticamente as características antes de depois de calcinada: partículas com diferentes tamanhos em torno de 100µm, dispersas e sem aglomerações visíveis.

Confirma-se, mais uma vez, que o material não sofreu alteração em sua cristalinidade devido ao tratamento térmico. As explicações das micrografias das superfícies externas dos precursores catalíticos e catalisadores apresentados neste tópico são referentes aos materiais com melhores resultados reacionais, enquanto os resultados dos demais catalisadores não foram abordados e os mesmos se encontram no apêndice C.

5.4- Análise textural por isotermas de adsorção/dessorção de N_2

A análise textural por isotermas de adsorção e dessorção de N_2 possibilita a avaliação de propriedades importantes do material, como área superficial, a presença de poros bem como a avaliação de seu volume e diâmetro. As isotermas para o ácido nióbico, precursor do Nb_2O_5, e o catalisador Pd/Nb_2O_5 são apresentadas na **Figura 18**. Na **Tabela 12** são apresentados os resultados da análise textural de todos os suportes catalíticos e seus respectivos catalisadores.

A isoterma referente ao catalisador Pd/Nb_2O_5 pode ser classificada como do tipo IV, indicando características de sólidos mesoporosos. Nas isotermas desse tipo os processos de adsorção e dessorção são irreversíveis e percorrem caminhos de condensação diferentes, com isso é observada a formação de histereses. Na isoterma em questão as histereses se assemelham com a do tipo H-3, podendo indicar presença de agregados semelhantes a placas ou macroporos não totalmente preenchidos (THOMMES et al., 2015).

Figura 18 - Isotermas de adsorção e dessorção para ácido nióbico (Hy-340) e Pd/Nb_2O_5 calcinado.

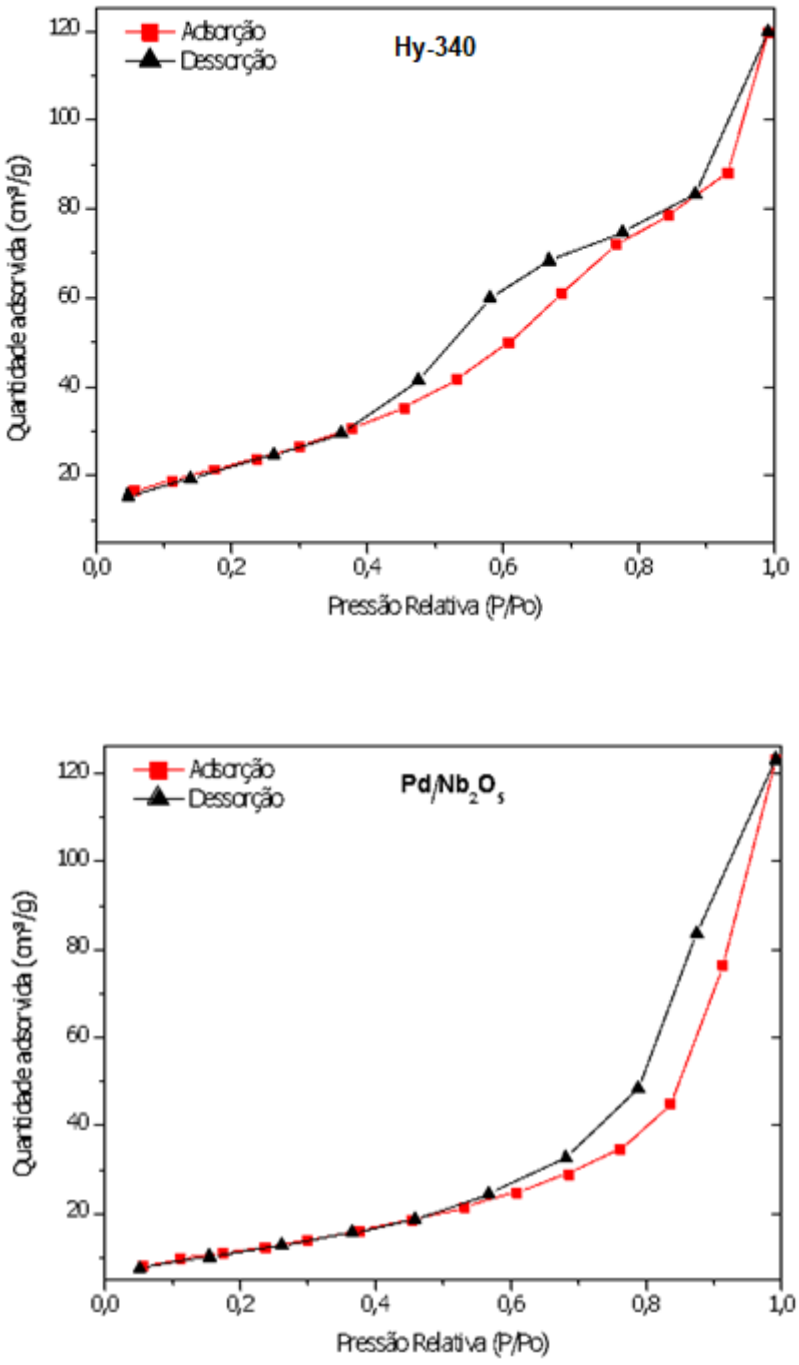


Tabela 12 - Propriedades texturais dos suportes catalíticos e seus respectivos catalisadores calcinados.

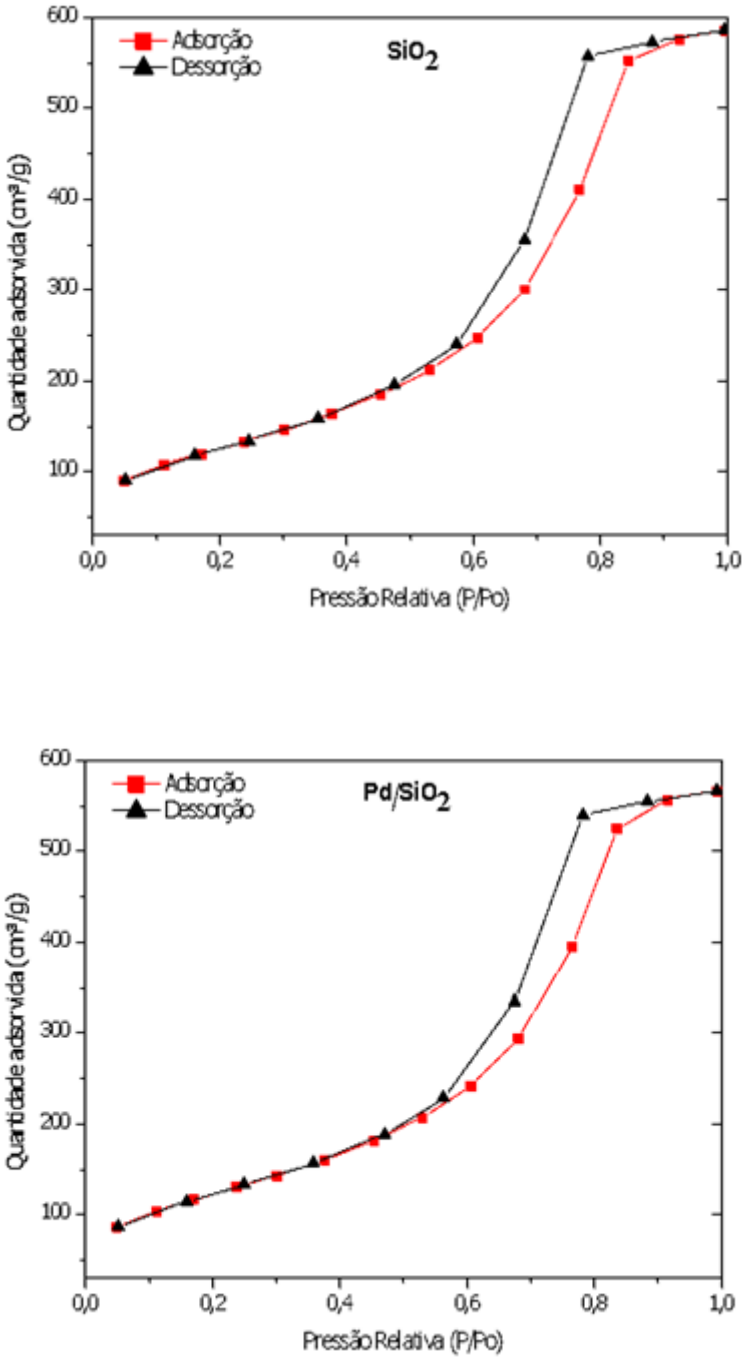
Suporte/ Catalisador	**Área superficial específica (m^2/g)**	**Volume de poros (cm^3/g)**	**Diâmetro médio de poros (Å)**
Hy-340	82,18	0,188	61,18
Pd/Nb_2O_5	43,28	0,191	105,79
SiO_2	458,64	0,902	60,30
Pd/SiO_2	453,46	0,890	61,11
Al_2O_3	270,50	0,521	59,36
Pd/Al_2O_3	27,12	0,044	58,98
TiO_2	17,01	0,090	93,10
Pd/TiO_2	15,76	0,087	98,03
La_2O_3	13,47	0,058	66,96
Pd/La_2O_3	19,93	0,061	52,13

Para o precursor Hy-340 e o catalisador Pd/Nb_2O_5 é possível observar, na **Tabela 12**, que houve algumas mudanças em suas propriedades texturais, como a diminuição em torno da metade da área superficial. Tal diminuição é acompanhada do aumento de quase o dobro no valor referente ao diâmetro médio de poros, indicando uma alteração na superfície porosa do material após todo o processo de síntese do catalisador.

Para o suporte SiO_2 e o catalisador Pd/SiO_2 não foram observadas mudanças significativas em sua área superficial, volume e diâmetro de poros com as etapas de síntese e calcinação do catalisador final. Além disso, o catalisador Pd/SiO_2 possui a maior área superficial específica, bem como volume de poros, dentre todos os outros catalisadores.

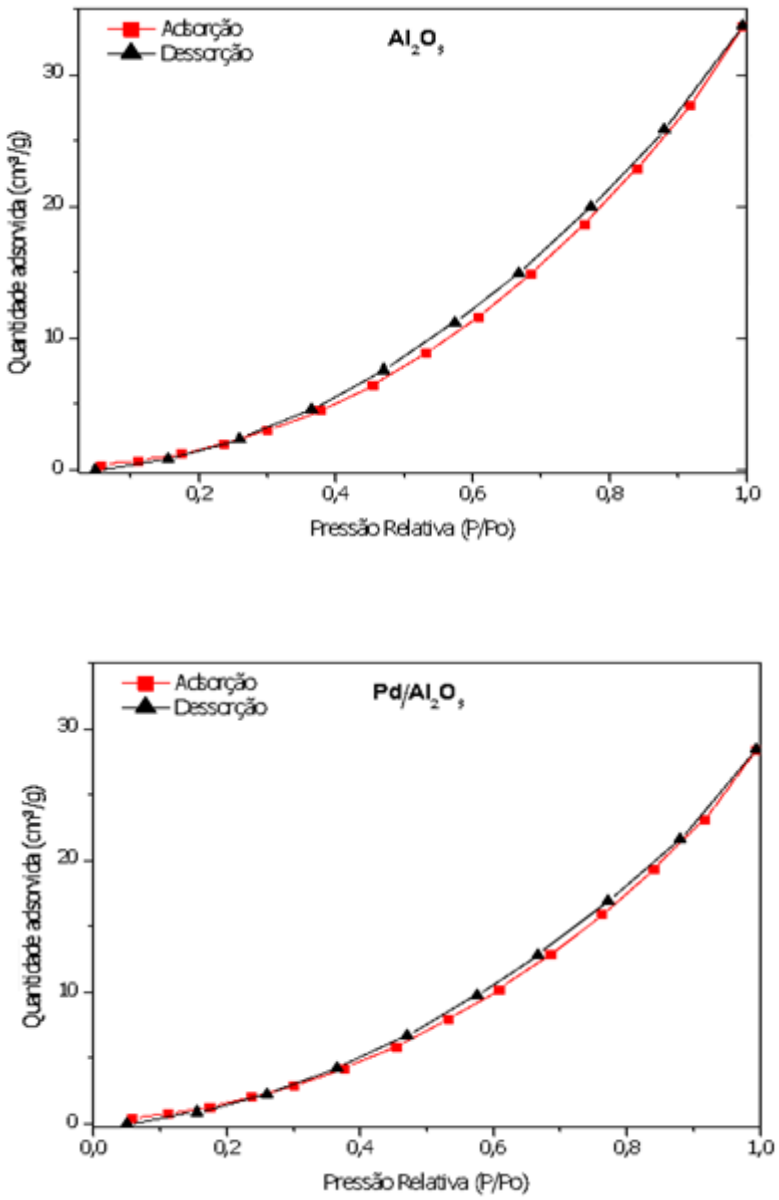
As isotermas de adsorção e dessorção para o suporte SiO_2 e o catalisador final Pd/SiO_2, **Figura 19**, são ambos semelhantes ao do tipo IV, porém com o tipo de histerese do tipo H-1, tipo esse que é encontrado em materiais que exibem uma faixa estreita de mesoporos uniformes comum em sílicas e outros materiais mesoporosos (THOMMES et al.2015).

Figura 19 - Isotermas de adsorção e dessorção para o suporte catalítico SiO_2 e catalisador Pd/SiO_2.



As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para o suporte catalítico Al_2O_3 e o catalisador Pd/Al_2O_3 são mostradas na **Figura 20**. É possível observar que ambas isotermas não possuem diferenças significativas, podendo ser classificadas como do tipo III, em que interações adsorvente-adsorbato são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas são agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso. Por outro lado, a área superficial específica do suporte diminui em torno de dez vezes com o processo de síntese e calcinação do catalisador (**Tabela 12**), e tal mudança pode ser explicada pela diminuição significativa do volume total de poros. A alfa-alumina, possui uma área superficial específica que varia entre 130 e 370 m²/g (TAVAKOLI et al., 2013), entretanto a diminuição da área específica em quase 10 vezes não corrobora com os dados da literatura uma vez que não houve nenhuma mudança estrutural detectada por DRX ou TG/ATD. Tal resultado pode ser justificado por erro operacional no processamento de dados da análise do suporte calcinado.

Figura 20 - Isotermas de adsorção e dessorção para o supo0rte catalítico Al_2O_3 e catalisador Pd/Al_2O_3.



Ainda é possível observar na **Tabela 12** que o processo de síntese de calcinação não ocasionou mudanças texturais significativas entre os suportes catalíticos e seus respectivos catalisadores para os materiais à base de TiO_2 e La_2O_3, assim como visto para os materiais à base de SiO_2.

Nas **Figuras 21 e 22** são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para o suporte catalítico e seu respectivo catalisador de TiO_2 e La_2O_3. Assim como observado para os materiais à base de Al_2O_3, as isotermas dos materiais à base de TiO_2 e La_2O_3 também se assemelham com isotermas do tipo III, observado em sólido não porosos ou macroporosos.

Figura 21 - Isotermas de adsorção e dessorção para o suporte catalítico TiO_2 e catalisador Pd/TiO_2.

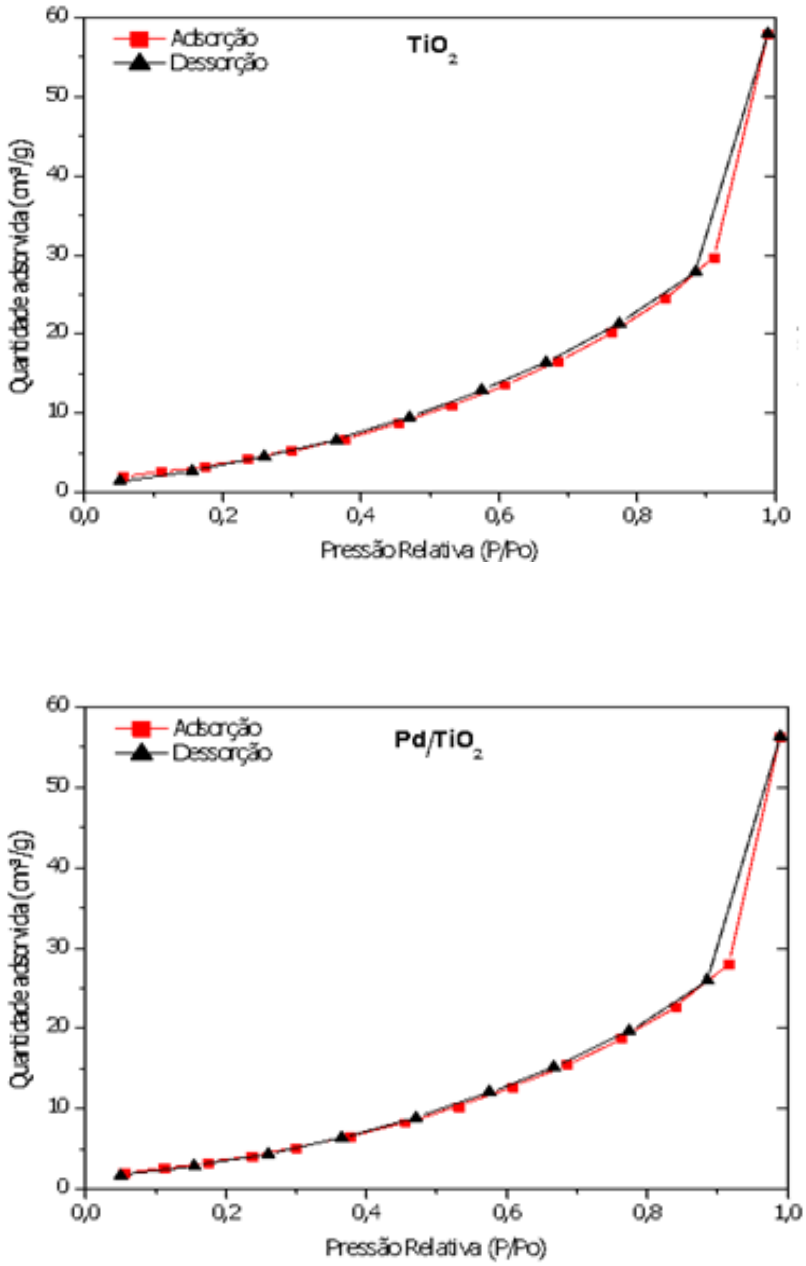
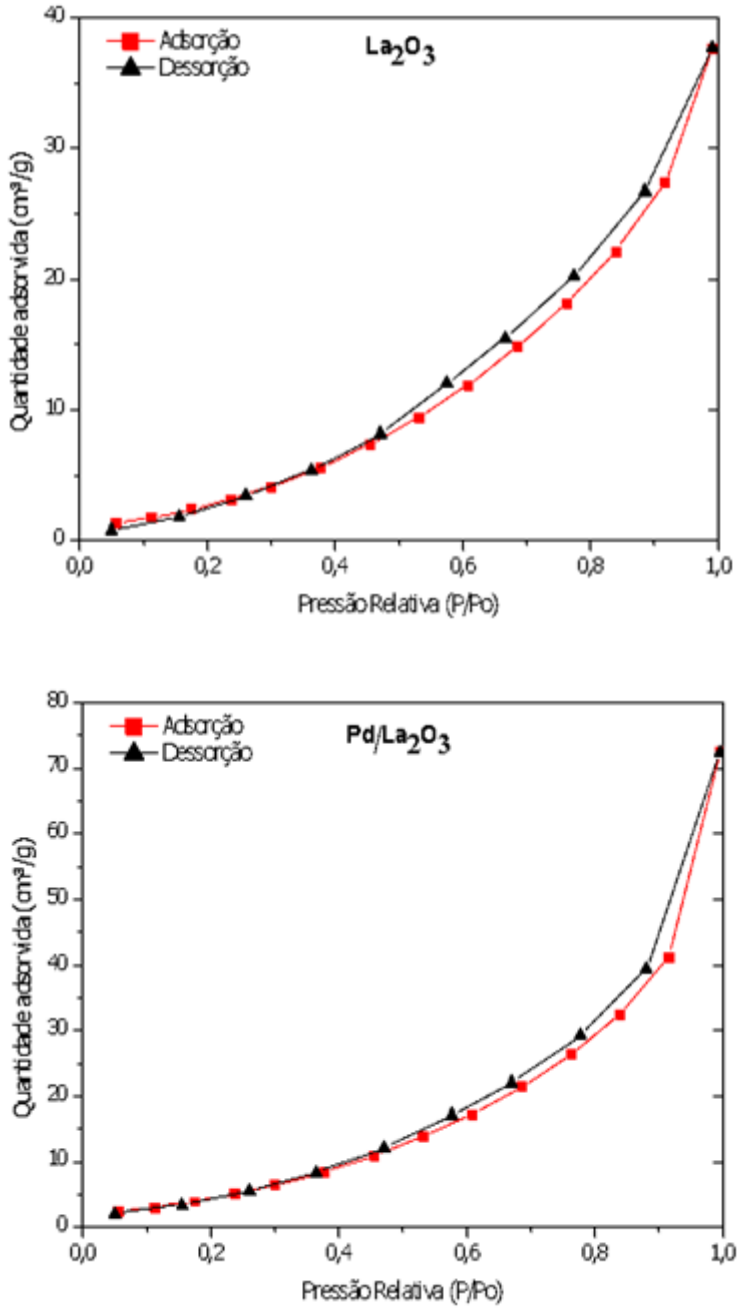


Figura 22 - Isotermas de adsorção e dessorção para o suporte catalítico La_2O_3 e catalisador Pd/La_2O_3.



Tais resultados corroboram com os resultados obtidos com as análises de difração de raios-X, em que com o tratamento térmico não foi observado alterações significativas no perfil cristalino para os materiais à base de SiO_2, Al_2O_3, TiO_2 e La_2O_3.

5.5- Fluorescência de raios-X (FRX)

Na **Tabela 13** são apresentados os resultados da análise por FRX dos catalisadores. É observado que, embora a concentração mássica de paládio nos catalisadores apresente divergência do valor nominal de 1%, a metodologia de síntese por impregnação do metal foi satisfatória para os catalisadores Pd/ Nb_2O_5, Pd/SiO_2, Pd/Al_2O_3 e Pd/TiO_2.

Tabela 13 - Composição real por fluorescência de raios-X dos catalisadores.

Catalisador	Composição total de Pd (% massa)
Pd/Nb_2O_5	1,26
Pd/SiO_2	1,12
Pd/Al_2O_3	0,95
Pd/TiO_2	1,63
Pd/La_2O_3	2,88

Entretanto, para o catalisador Pd/La_2O_3 é observado uma concentração mássica final de quase o triplo do valor nominal proposto inicialmente. Isso pode estar relacionado a uma previsão equivocada da massa do suporte durante a etapa de síntese, pois o suporte La_2O_3, após a abertura do frasco, pode absorver alto teor de umidade, como visto nos resultados de TG/DTA, o que implica diretamente na composição mássica final entre paládio e suporte catalítico La_2O_3. Além disso as análises de FRX não forneceram as composições dos óxidos das amostras e o consequente teor de oxigênio. Assim, considerou-se que toda amostra era constituída de La_2O_3 como base dos cálculos estequiométricos, entretanto é possível que exista quantidades significativas de La (OH) na amostra, o que diminuiria a quantidade de paládio na amostra.

5.6- Identificação do produto de reação

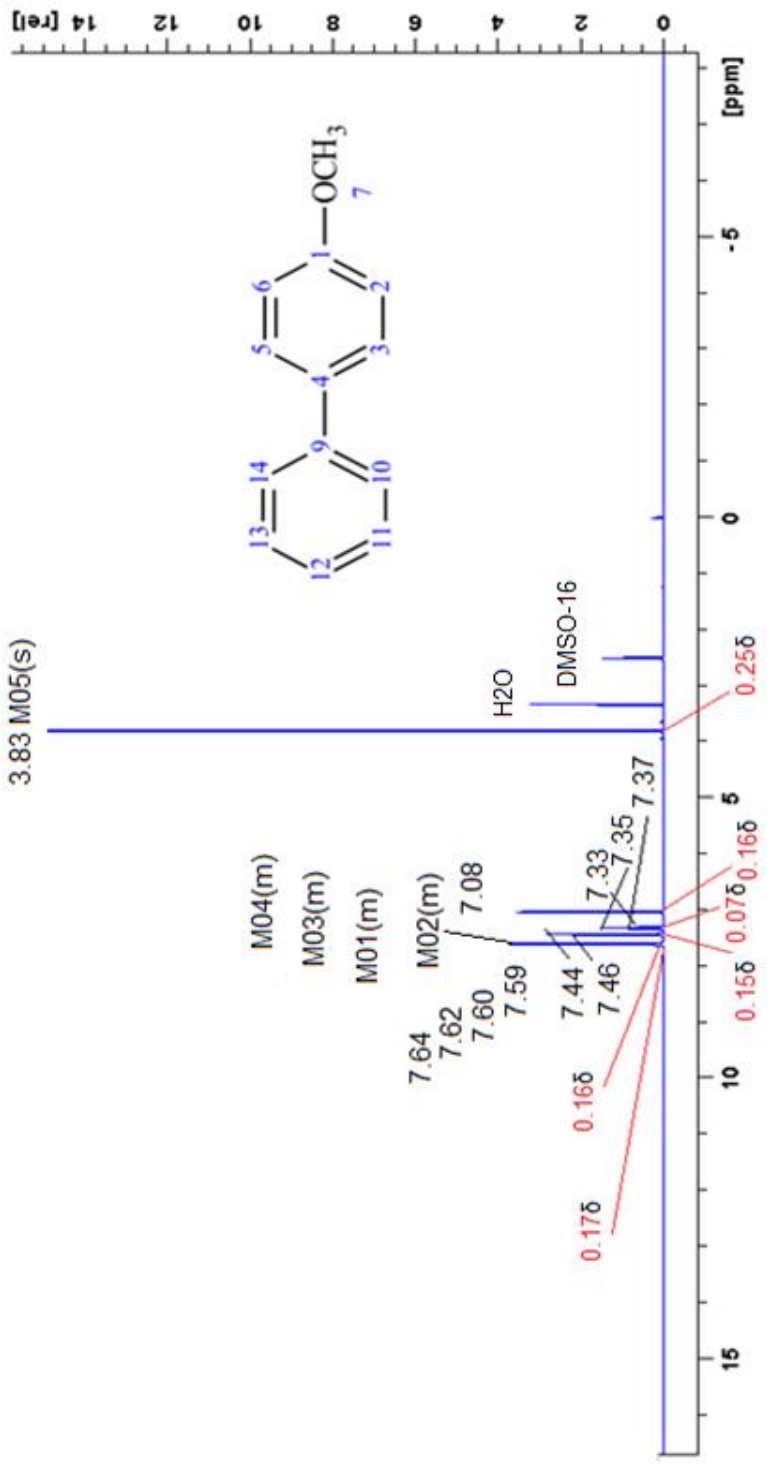
Com o propósito de identificar o produto de reação (4-metóxi-bifenil), duas análises foram feitas em conjunto.

Primeiramente os produtos foram submetidos à análise de ponto de fusão. Foi identificado que o produto formado possuía um PF de 90 °C com pequenas variações (0,5°C) entre as amostras, portanto, valor praticamente idêntico ao do 4-metóxi-bifenil (LIDE; 2003).

Em seguida, o produto foi caracterizado por ressonância magnética nuclear (RMN).

Aproximadamente 10,00 mg das amostras em pó ou do padrão de ácido maleico foram pesados separadamente em um frasco *Eppendorf*, e 500 µL de DMSO-d6 (no caso das amostras) ou D_2O (no caso do ácido maleico) foram adicionados. Após agitação até dissolução completa, as soluções foram transferidas para tubos de RMN de 5 mm. A sonda foi sintonizada antes de cada aquisição. A temperatura foi controlada por uma unidade de BCU, e todas as aquisições iniciaram após a estabilização da temperatura a 25 C. Os sinais de RMN de quatro hidrogênios aromáticos foram escolhidos para quantificação porque não estavam sobrepostos com impurezas, já que não havia correlações não devidas ao analito nos experimentos bidimensionais. Os espectros forneceram uma relação sinal/ruído > 200, apropriada à quantificação. Os resultados indicaram que os experimentos resultaram em sólidos com alto teor do produto 4-metóxi-bifenil. A proporção dos sinais ficou de acordo com a estequiometria dos hidrogênios na molécula. A **Figura 23** e a **Figura 24** mostram os espectros de ^{1}H e ^{13}C (500 MHz,DMSO-d6) com seus respectivos dados espectroscópicos. O programa utilizado foi o Bruker TopSpin 4.0.7. As abreviaturas para multiplicidade são s = singleto e m = multipleto. δ= deslocamento químico.

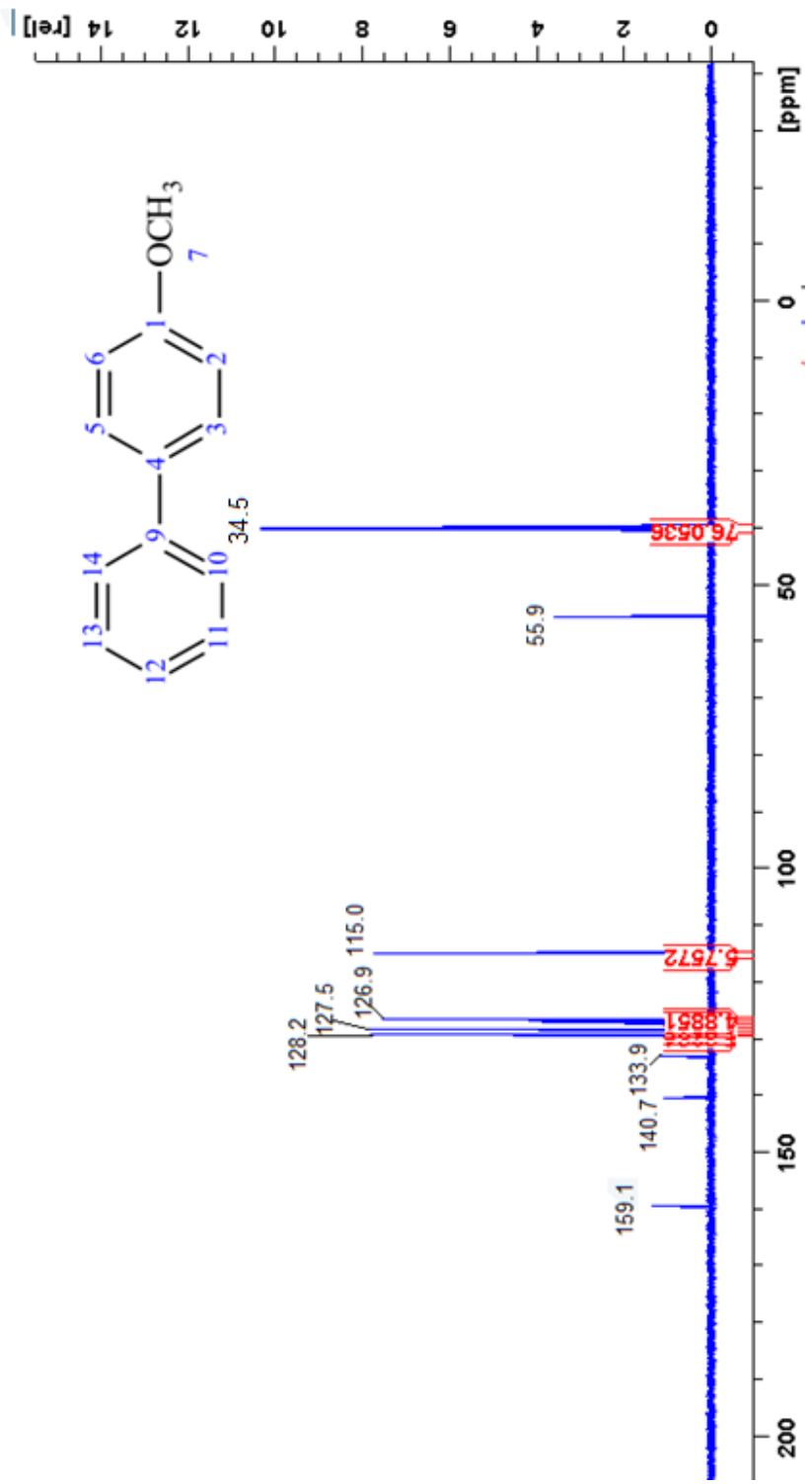
Figura 23 - Espectro de RMN de ^{1}H para o produto de reação.



Fórmula Molecular: $C_{13}H_{12}O$.

RMN ^{1}H (500,13 MHz, CDCl3, ppm): 7,64(m, 2H), 7,59 (m, 2H), 7,44 (m, 2H), 7,35 (m, 1H), 7,08 (m, 2H), 3,83 (s, 3H).

Figura 24 - Espectro de RMN de ^{13}C para o produto de reação.



Fórmula Molecular: $C_{13}H_{12}O$.

RMN 13C (500,13 MHz, DMSO-16, ppm): 159,1; 140,7; 133,9; 128,2; 127,5; 126,9; 115, 55.9 e 34.5.

6. Resultado das reações orgânicas de Stille

Neste tópico, são apresentados os resultados dos testes reacionais, destacando, dentre outras variáveis, as influências do tipo de catalisador usado, temperatura, quantidade de catalisador, solvente, reciclo e calcinação.

6.1- Efeito do suporte do catalisador

Inicialmente, verificou-se a possível a formação do produto em um teste em branco (sem a utilização dos catalisadores), em que não foi detectado a formação do produto. Também, testes exploratórios iniciais determinaram que a reação atingia sua máxima conversão a 14 horas. Posteriormente, foi verificado a atividade catalítica dos catalisadores produzidos perante a reação de Stille, todos os catalisadores foram sintetizados via método de impregnação por excesso de solvente conforme tabela 13. As condições reacionais também estão descritas no tópico **4.3** e **4.3.1**. A **Tabela 14** mostra os rendimentos obtidos na reação de Stille.

Tabela 14 - Rendimento da reação de Stille por tipo de catalisador.

N° da reação	Tipo de catalisador	Rendimento (%)
1	Pd/Nb_2O_5	81
2	Pd/SiO_2	83
3	Pd/Al_2O_3	45
4	Pd/TiO_2	0
5	Pd/La_2O_3	0

Reagentes: 4-bromoanisol (0,126 ml), tributilfenilestanana (0,368 ml), LiCl (0,369 g), 160 mg do catalisador, solvente: DMF (3 ml). Temperatura:100 °C, tempo:14 horas.

Diante os resultados obtidos, observamos a inatividade dos catalisadores suportados em titânia (Pd/TiO_2) e lantânia (Pd/La_2O_3). Rendimento intermediário foi

verificado para o catalisador Pd/Al_2O_3. Cabe ressaltar que na literatura há relato do uso de TiO_2, La_2O_3 e Al_2O_3 como possíveis suportes de catalisadores heterogêneos somente para as reações de Suzuki e Sonogashira como pode-se observar em Yamada et al. (2019) e Feng et al. (2013).

Destaca-se que o uso de Pd/Nb_2O_5 como catalisador heterogêneo para reações de acoplamento cruzado foi poucas vezes relatado na literatura, como em Estrada *et al* (2012) e Souza (2019) e nenhuma vez para reações de Stille. Portanto, a alta atividade deste catalisador perante reação de Stille já configura um avanço importante no uso de catalisadores heterogêneos para reações de acoplamento carbono-carbono.

Uma vez os catalisadores Pd/TiO_2 e Pd/La_2O_3 não levaram à formação do produto, os demais testes reacionais prosseguiram empregando apenas os catalisadores Pd/SiO_2, $Pd//Nb_2O_5$ e Pd/Al_2O_3 que apresentaram atividade para a reação modelo.

6.2- Efeito da Temperatura

Em seguida, com intuito de verificar o efeito da temperatura sobre o sistema reacional, foram realizados testes com os catalisadores Pd/Nb_2O_5, Pd/Al_2O_3 e Pd/SiO_2 nas temperaturas de 90 °C e 110 °C. Os resultados destes testes catalíticos são comparados com as reações 1, 2 e 3 realizadas à temperatura de 100 °C conforme apresentado na **Tabela 15**.

Tabela 15 - Rendimento da reação de Stille com diferentes temperaturas.

N° da reação	Catalisador	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
6	Pd/Nb_2O_5	90	55,0
1	Pd/Nb_2O_5	100	82
7	Pd/Nb_2O_5	110	82
8	Pd/SiO_2	90	60

2	Pd/SiO_2	100	84
9	Pd/SiO_2	110	84
10	Pd/Al_2O_3	90	Produto não detectado
3	Pd/Al_2O_3	100	45
11	Pd/Al_2O_3	110	46

Reagentes: 4-bromoanisol (0,126 ml), tributilfenilestanana (0,368 ml), LiCl (0,369 g), 160 mg do catalisador, solvente: DMF (3 ml), tempo:14 horas.

Observa-se que, ao diminuirmos a temperatura de 100 °C para 90 °C, houve uma diminuição significativa no rendimento da reação para todos os catalisadores. Por outro lado, ao elevarmos a temperatura para 110 °C o rendimento permanece praticamente inalterado em relação aos resultados obtidos a 100 °C.

Deve-se destacar que as reações Stille exigem temperaturas elevadas, acima de 80 °C, para serem realizadas (ESPINET; ECHAVARREN, 2004). Ao utilizar o tributilfenilestanana parece haver um consenso que as temperaturas reacionais estarão em torno de 100 °C (GHOLAMIAN, HAIJAMI; 2019). Por outro lado, encontra-se na literatura o uso de temperaturas mais elevadas (>130°C) ao se utilizar reagentes de estanho com moléculas de cadeias mais longas (SMALLHEER et al. 2006). Considerando os resultados obtidos nesta etapa, optou-se pela continuação dos testes experimentais à temperatura de 100 °C.

6.3- Efeito da massa de catalisador

Com o objetivo de verificar a quantidade ótima de catalisador, foram realizados testes utilizando 80 mg e 240 mg de catalisador. Os resultados dos testes foram comparados aos das reações 1, 2 e 3 em que foram utilizados 160 mg de catalisador. Tais resultados são apresentados na **Tabela 16.**

Tabela 16 - Rendimento da reação de Stille com diferentes cargas catalíticas.

N° da reação	Catalisador	Massa de catalisador (mg)	Rendimento (%)
13	Pd/Nb_2O_5	80	78
1	Pd/Nb_2O_5	160	81
12	Pd/Nb_2O_5	240	81
15	Pd/SiO_2	80	79
2	Pd/SiO_2	160	83
14	Pd/SiO_2	240	84
15	Pd/Al_2O_3	80	44
3	Pd/Al_2O_3	160	45
17	Pd/Al_2O_3	240	46

Reagentes: 4-bromoanisol (0,126 ml), tributilfenilestanana (0,368 ml), LiCl (0,369 g), solvente: DMF (3 ml), tempo:14 horas, temperatura:100 °C.

Ao elevar a quantidade de catalisador de 160 mg para 240 mg não houve aumento significativo de rendimento da reação, enquanto ao diminuirmos a quantidade de catalisador de 160 mg para 80 mg uma considerável diminuição na atividade foi observada.

Em função dos resultados obtidos, pode-se inferir a necessidade de realização de testes com quantidades intermediárias de catalisador entre 80 e 160 mg de modo a produzir um sistema otimizado. Considerando a amplitude de testes empregando 160 mg de catalisador, a massa de catalisador foi mantida neste valor para todos os demais testes catalíticos realizados.

6.4- Solvente

Foram verificados a possibilidade do uso de solventes não tóxicos utilizando uma solução 20% água/etanol como solvente para reação de Stille. Os resultados foram comparados aos das reações 6, 8 e 10 que usaram DMF como solvente e são apresentados na **Tabela 17**.

Tabela 17 - Rendimento da reação de Stille com uso de 20% H_2O/EtOH.

N° da reação	Catalisador	Solvente	Rendimento (%)
6	Pd/Nb_2O_5	DMF	55
18	Pd/Nb_2O_5	20% H_2O/EtOH	57
8	Pd/SiO_2	DMF	60
19	Pd/SiO_2	20% H_2O/EtOH	60
10	Pd/Al_2O_3	DMF	0
20	Pd/Al_2O_3	20% H_2O/EtOH	0

Reagentes: 4-bromoanisol (0,126 ml), tributilfenilestanana (0,368 ml), LiCl (0,369 g), solvente (3 ml), tempo:14 horas, temperatura:90 °C

Cabe ressaltar que apesar das condições experimentais serem as mesmas, optou-se por realizar e comparar as reações a 90 °C, mesmo que tenham apresentados rendimentos menores. Tal opção pode ser justificada pelo fato do sistema reacional, mesmo com uso de um condensador, demonstrar instabilidade com uso do solvente H_2O/EtOH a 100 °C.

Surpreendentemente, o uso de H_2O/EtOH como solvente demonstrou melhores rendimentos quando foi utilizado o catalisador Pd/Nb_2O_5. Não houve variação significativa para o catalisador Pd/SiO_2 e novamente não houve a formação do produto com Pd/Al_2O_3.

Sob condições mais brandas (H_2O/EtOH e 90 °C) e com o uso de Pd/Nb_2O_5, a reação de Stille apresentou melhores resultados, demonstrando que os solventes

não-tóxicos também podem ser utilizados nessas reações, contribuindo para uma tecnologia mais sustentável e o avanço da química verde.

6.5- Reciclo

Com o propósito de verificar a estabilidade dos catalisadores Nb_2O_5/Pd, SiO_2/Pd e Al_2O_3/Pd, foram realizados testes de reciclagem. Os catalisadores foram recuperados por filtração simples após os testes 1, 2 e 3 e posteriormente utilizados nas reações 21,22, 23,24 e 25. Os resultados são apresentados na **Tabela 18**.

Tabela 18 - Rendimento da reação de Stille com testes de reciclagem.

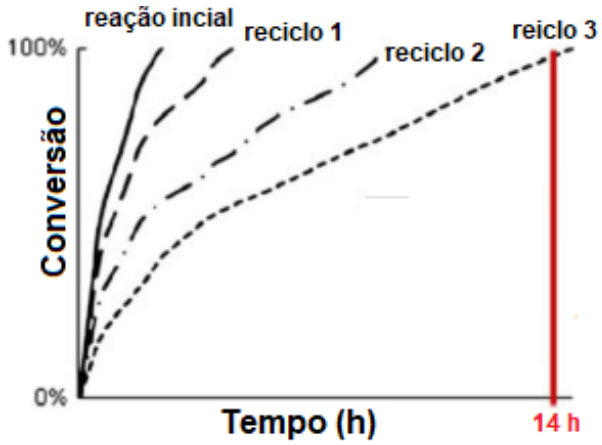
N° da reação	Catalisador	Reciclo	Rendimento (%)
1	Pd/Nb_2O_5	0	81
21	Pd/Nb_2O_5	1	25
22	Pd/Nb_2O_5	2	8
2	Pd/SiO_2	0	83
23	Pd/SiO_2	1	10
24	Pd/SiO_2	2	0
3	Pd/Al_2O_3	0	45
25	Pd/Al_2O_3	1	0

Reagentes: 4-bromoanisol (0,126 ml), tributilfenilestanana (0,368 ml), LiCl (0,369 g), solvente: DMF (3 ml), tempo:14 horas, temperatura:100 °C

Pode-se observar que houve uma redução considerável de rendimento para todos os catalisadores. A perda de atividade observada pode ser atribuída à perda de catalisador no processo de filtração.

Além disso, de acordo com Jones (2010), é comum que em reações que envolvem o uso de organometálicos, exista uma perda de atividade do catalisador. Para um estudo ainda mais aprofundado, o uso de estudos cinéticos detalhados durante a reação, juntamente com a caracterização dos catalisadores antes e depois da reação deve ser realizado. Ainda, Jones (2010) afirma categoricamente que tem havido um equívoco nos trabalhos atuais que afirmam ter um catalisador estável e reciclável. Muitos se baseiam em um único ponto de dados em cada execução, ignorando totalmente os estudos cinéticos. Sendo assim, uma melhor abordagem para avaliar a reciclabilidade e a desativação é através da medição das taxas iniciais obtidas a partir de gráficos cinéticos como demonstrado na **figura 25** abaixo

Figura 25 – Modelo hipotético para os testes de reciclagem



Deste modo, muitos trabalhos que supostamente possuem catalisadores recicláveis e estáveis na verdade não consideraram o tempo de reação ideal inicial para se atingir máxima conversão.

6.6- Influência da calcinação

Por fim, as atividades dos precursores catalíticos foram determinadas para averiguar a necessidade de calcinação. Os rendimentos obtidos foram comparados as reações 1, 2 e 3 que foram utilizados os catalisadores calcinados, segundo **Tabela 19**.

Tabela 19 - Rendimento da reação de Stille com uso de catalisadores não calcinados.

N° da reação	Catalisador	Rendimento (%)
1	Pd/Nb_2O_5 (calcinado)	81
26	Pd/Nb_2O_5 (não calcinado)	16
2	Pd/SiO_2 (calcinado)	84
27	Pd/SiO_2 (não calcinado)	5
3	Pd/Al_2O_3 (calcinado)	45
28	Pd/Al_2O_3 (não calcinado)	0

Reagentes: 4-bromoanisol (0,126 ml), tributilfenilestanana (0,368 ml), LiCl (0,369 g), solvente DMF (3ml), tempo:14 horas, temperatura:100 °C

Pode-se constatar que o rendimento quando usados os precursores catalíticos sem a calcinação é praticamente insignificante em relação aos resultados obtidos com os materiais calcinados, demonstrando que esta etapa pode ser primordial para decomposição dos sais precursores e a formação dos óxidos metálicos.

6.7 Resultados obtidos em outros trabalhos

Na **tabela 20** os rendimentos obtidos em outros trabalhos relatados na literatura são comparados aos deste trabalho.

Tabela 20 - Rendimentos obtidos em outros trabalhos para reação de Stille.

Referência	Catalisador	Solvente	Tempo (horas)	Temperatura (°C)	Rendimento máximo (%)
Este trabalho	Impregnação com excesso de solvente Pd/Nb_2O_5 Pd/SiO_2 Pd/Al_2O_3	DMF	14	100	84
Kumar et al. (2017)	Nanoesferas magnéticas de (Pd/Fe_3O_4)	DMF	24	120	82
Gholamian e Haijami (2019)	Paládio em Sílica hexagonal mesoporosa (HMS-CPTMS-Cy-Pd)	PEG-400	4	100	98
Ghorbani-Choghamarani e Norouzi (2015)	Nanopartículas magnéticas Fe_3O_4/SiO_2--PAP-Pd	PEG-400	3 (ultrassom)	100	91
Lian et al. (2018)	$(PPh3)_2Cl_2$- Homogêneo	DMA	1	140	97

Basu e Mandal (2011)	Al_2O_3-$Pd_2(DBA)_3$	DMF	0,17 (ultrasso m)	90	68
Saha et al. (2013)	Paládio em estrutura orgânica de metal pós-modificada sinteticament e (IRMOF-3)	Etanol	2,5	80	85

Considerando os dados da **Tabela 20**, percebe-se que atualmente existem trabalhos que utilizam catalisadores heterogêneos para síntese de Stille que obtiveram rendimentos maiores que os deste trabalho. Entretanto, é preciso levar em conta alguns fatores primordiais:

i) Os trabalhos que obtiveram rendimentos acima de 84% (GHOLAMIAN; HAIJAMI, 2019) e (GHORBANI-CHOGHAMARANI; NOROUZI; 2015) sintetizaram seus catalisadores por vias mais demoradas e dispendiosas. Por exemplo, o catalisador de paládio em Sílica hexagonal mesoporosa (HMS-CPTMS-Cy-Pd) (GHOLAMIAN; HAIJAMI, 2019) exigiu um total de 4 etapas, com 110 horas de duração e a utilização de materiais mais caros para sua produção (ortosilicato de tetraetilo, dodecilamina e 3-cloropropiltrimetoxisilano). Em Ghorbani-Chororamani e Norouzi (2015) optou-se pela utilização de nanoesferas magnéticas de paládio Fe_3O_4/SiO_2--PAP-Pd, processo que também se demonstrou mais dispendioso e complexo. Ou seja, nenhum trabalho utilizou vias tão rápidas e econômicos como o método de impregnação por excesso de solvente e com utilização de materiais mais baratos.

ii) A maioria dos trabalhos relatados na literatura que obtiveram rendimentos superiores a 84% para reação de Stille, como em Liam et al (2015), o fizeram através de catálise homogênea, o que dificulta separação dos reagentes e produtos,

elevando o risco de os catalisadores contaminarem os produtos da reação, além de dificultar a reutilização dos catalisadores.

iii) A utilização do pentóxido de nióbio como suporte catalítico demonstrou a possibilidade de se utilizar um material ainda não testado e custo relativamente baixo como catalisadores heterogêneos na reação de Stille. Além disso, Nb_2O_5 respondeu positivamente a utilização de solventes não-tóxicos, contribuindo para uma tecnologia mais sustentável e o avanço da química verde.

7. CONCLUSÕES

Em virtude dos resultados obtidos entende-se que um dos principais intuitos do trabalho foi alcançado, ou seja, catalisadores heterogêneos foram sintetizados e mostraram rendimentos satisfatórios frente a reação de acoplamento cruzado do tipo Stille.

Os principais parâmetros reacionais foram determinados, onde se constatou que com os catalisadores utilizados, a reação de Stille entre 4-bromoanisol (1 mmol) e tributilfenilestanano (1 mmol) apresentou desempenho ótimo em T=100 °C, carga catalítica: 160 mg (1% em massa de paládio), solvente: DMF.

Especificamente os catalisadores Pd/Nb_2O_5 e Pd/SiO_2 apresentaram os melhores resultados sob condições otimizadas, 81,6% e 84% respectivamente, demonstrando potencial para reações de acoplamento cruzado. O catalisador Pd/Al_2O_3 também se mostrou ativo, com rendimentos superiores a 40% sob condições otimizadas. Os materiais Pd/La_2O_3 e Pd/TiO_2 não apresentaram atividade catalítica perante a reação de Stille sob as condições avaliadas. O catalisador de Pd/Nb_2O_5 a 90 °C revelou um rendimento superior quando se utilizou um solvente de menor toxidade, mistura água/etanol em vez de DMF, podendo ele, ser um catalisador em potencial no uso de uma tecnologia mais sustentável.

Comparativamente aos resultados da literatura, pode-se concluir que os resultados foram razoáveis visto a simplicidade do método de impregnação por excesso de solvente efetuado para síntese dos catalisadores suportados. Além disso, a etapa de calcinação se mostrou imprescindível na medida em que o rendimento apresentado pelos precursores catalíticos (antes do tratamento térmico) foi excepcionalmente inferior. Os testes de reciclagem não foram satisfatórios sob o ponto de vista da catálise heterogênea em virtude da possível perda de catalisador no processo de filtração e/ou de uma possível perda de atividade por lixiviação do metal da fase ativa. A metodologia para realização destes testes pode não ter sido apropriada.

As análises de TG/DTA em conjunto com as de DRX foram fundamentais para caracterização dos catalisadores e especificamente para detecção da mudança de fase cristalina do ácido nióbico amorfo para a fase hexagonal cristalina do Nb_2O_5. A análise MEV em conjunto com a análise textural por adsorção/dessorção de N_2 a -196 °C foram essenciais para a noção do aspecto

visual das superfícies dos catalisadores assim como para determinação da área superficial específica, volume e diâmetro médio de poros. Por fim, a FRX foi fundamental para garantir que o teor de paládio nominal (1%) estivesse próximo ao real.

A partir dos resultados alcançados, é legítimo estabelecer algumas perspectivas futuras para que síntese de catalisadores heterogêneos aplicados às reações de acoplamento cruzado seja ainda mais aprimorado. Dentre essas perspectivas, pode-se destacar 4 pontos fundamentais:

1) Para maior conversão ao produto desejado, admite-se o teste com diferentes haletos orgânicos uma vez que eles podem interferir significativamente no rendimento da reação. Sendo assim, a mesma reação com tributilfenilestanano poderia ser efetuada com haletos a base de iodo (geralmente o mais reativo) e cloro para efeitos de comparação.
2) Realizar testes com os mesmos catalisadores ativos sob diferentes reações de acoplamento cruzado. Ainda que a reação de Stille seja fundamental na síntese orgânica, existem alguns entraves da reação como: temperaturas altas que inviabilizam testes com solvente água/etanol não tóxicos, tempo de reação elevado, uso de reagentes tóxicos, menores conversões comparativamente às outras reações de acoplamento carbono-carbono. Sendo assim, convém testar os catalisadores em reações de Sonogashira, Suzuki, Kumada, Heck etc.
3) Efetuar testes de calcinação sob temperaturas mais altas. O baixo rendimento atribuído a alumina (Al_2O_3/Pd) pode estar relacionado a sua fase cristalina, deste modo, seria interessante sintetizar o mesmo catalisador sob temperaturas mais altas com intuito de obter diferentes estruturas cristalinas (teta-alumina, gama-alumina) que poderiam ter rendimentos superiores.
4) Uma ênfase maior deve ser colocada na análise dos reciclos de catalisadores de complexos metálicos suportados, com medidas das taxas iniciais de reação em ciclos múltiplos, bem como na caracterização detalhada dos catalisadores usados (idealmente in-situ, durante a reação, ou pelo menos, ex-situ, após a reação entre cada ciclos).

8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEL, E. W.; LABINGER, J. A.; STONE, F. G. A.; LABRINGER, J. A.; WILKINSON, WINTER, M. J. **Comprehensive organometallic chemistry II: a review of the literature,** Elsevier,. 1995.

ALONSO, C. G.; **Catalisadores sol-gel aplicados na reação de reforma a vapor do etanol**. 2008. 185p. Programa de pós-graduação em Engenharia Química. (Tese de doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

AMOROSO, F.; COLUSSI, S.; DEL ZOTTO, A.; LLORCA, J.; TROVARELLI, A. Room-temperature Suzuki–Miyaura reaction catalyzed by Pd supported on rare earth oxides: Influence of the point of zero charge on the catalytic activity. **Catal. Lett,** v. 143, n. 6, p. 547-554, 2013.

ARBUJ, S. S.; HAWALDAR R. R.; MULIK, U. P.; ARBUJ, S. Preparation, characterisation and photocatalytic activity of Nb2O5/TiO2 coupled semiconductor oxides. **Journal of Nanoengineering and Nanomanufacturing**, v. 3, n. 1, p. 79-83, 2013.

ATKINS, **Physical Chemistry** (8th ed.). W. H. Freeman and Company. p. 212. 2016.

BAGHERI, S.; MUHD J. N.; HAMID S. B. A. Titanium dioxide as a catalyst support in heterogeneous catalysis. **The Scientific World Journal**, v. 20, n. 4, p-230-270, 2014.

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis** A: General, v. 212, n. 1-2, p. 17-60, 2001.

BASU, B.; MANDAL, B. KF/Alumina: A potential heterogeneous base for organic reactions. **Current Organic Chemistry**, v. 15, n. 22, p. 3870-3893, 2011.

BEANE, R. J. Using the scanning electron microscope for discovery based learning in undergraduate courses. **Journal of Geoscience Education**, v. 52, n. 3, p. 250-253, 2004.

BECKNELL, N.; KANG, Y.; CHEN, C.; RESASCO J.; KORNIENKO, N.; GUO, J.; YANG, P. Atomic structure of Pt3Ni nanoframe electrocatalysts by in situ X-ray absorption spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 50, p. 15817-15824, 2015.

BERROCAL, G. P.; SANTOS, M. S.; FIERRO, J. L. G.; RANGEL, M. C. Caracterização de Catalisadores de catalisadores à base de níquel suportado em óxido de lantânio para a WGSR,". In: **Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise/3º Mercocat**. p. 825-830, 2005.

BHUNIA, S.; KONER, S. Heterogeneous Stille and Sonogashira cross-coupling reactions over palladium anchored mesoporous silica catalyst. **NISCAIR-CSIR.** v. 80, p. 1380-1387, 2011.

BOUMAZA, A.; FAVARO, L.; LÉDION, J.; SATTONEY, G.; BRUBACH, J. B.; BERTHET, P.; TÉTOT, R. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: an X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. **Journal of solid state chemistry**, v. 182, n. 5, p. 1171-1176, 2009.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American chemical society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CAO, A.; VESER, G. Exceptional high-temperature stability through distillation-like self-stabilization in bimetallic nanoparticles. **Nature Materials**, v. 9, n. 1, p. 75, 2010.

CASSINELLI, W. H. **Catalisadores de Pd/Al2O3 modificados com La: preparação, caracterização e propriedades catalíticas nas reações de reforma a vapor e autotérmica do metano**. 2010. 179p. Programa de pós-graduação em Química. (Tese de doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

CHANG, F. W.; KUO, M. S.; TSAY, M. T.; HSIEH, M. C. Effect of calcination temperature on catalyst reducibility and hydrogenation reactivity in rice husk ash–alumina supported nickel systems. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 79, n. 7, p. 691-699, 2004.

CHEN, Q.; SCHEITZER, D.; KANE, J.; DAVISSON, V. J.; HELQUIEST B. Total Synthesis of Iejimalide B. **The Journal of organic chemistry**, v. 76, n. 13, p. 5157-5169, 2011a.

CHEN, Y.; LAI, W.; XIE, L.; HUANG, W. Palladium-catalyzed cross-couplings in organic synthesis: An introduction to the 2010 Nobel Prize in Chemistry. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 13, p. 995-1006, 2011b.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Thermogravimetric analysis, a review. **Analyst**, v. 88, n. 1053, p. 906-924, 1963.

COLE-HAMILTON, D. J.. Homogeneous catalysis: new approaches to catalyst separation, recovery, and recycling. **Science**, v. 299, n. 5613, p. 1702-1706, 2003.

CORDEIRO, G. L. **Estudo de síntese de catalisadores de níquel suportados em alumina-lantânia para aplicação na produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol**. 2015. 110p. Programa de pós-graduação em Ciências dos materiais. (Dissertação de Mestrado) - Universidadede São Paulo, São Paulo.

CORDEIRO, L. **Influência do suporte em catalisadores de Ni aplicados à reforma a vapor do ácido acético**. 2016. 105p. Programa de pós-graduação em Química. (Dissertação de Mestrado) - Universidadede São Paulo, São Paulo.

CORMA, A.; JUÁREZ, R.; BORONAT, M.; SÁNCHEZ, F.; IGLESIAS, M.; GARCÍA, H. Gold catalyzes the Sonogashira coupling reaction without the requirement of palladium impurities. **Chemical Communications**, v. 47, n. 5, p. 1446-1448, 2011.

DELPOZO, J.; CARRASCO, D.; PÉREZ, M. H.; GARCÍA, M.; ÁLVAREZ, R.; CASARES, J. A.; ESPINET, P. Stille coupling involving bulky groups feasible with

gold cocatalyst. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 8, p. 2189-2193, 2013.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. Princípios e aplicações de análise térmica. **São Carlos: IQSC**, 2012.

DUAN, Y.; ZHENGH, M.; LI, D.; DENG, D.; MA, L. F.; YANG, Y. Conversion of HMF to methyl cyclopentenolone using Pd/Nb 2 O 5 and Ca–Al catalysts via a two-step procedure. **Green Chemistry**, v. 19, n. 21, p. 5103-5113, 2017.

ESPINET, P.; ECHAVARREN, A. M. The mechanisms of the Stille reaction. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 36, p. 4704-4734, 2004.

ESTRADA, G. O.; BLANCO, A. L. P.; DA SILVA, J. F.; ALONSO, C. G. Pd/Nb2O5: efficient supported palladium heterogeneous catalyst in the production of key intermediates for the synthesis of ‘sartans’ via the Suzuki reaction. **Tetrahedron Letters**, v. 53, n. 9, p. 1089-1093, 2012

FARINA, V.; KRISHNAMURTHY, V.; SCOTT, W. J. **The Stille Reaction**. John Wiley & Sons, Inc., 1998.

FARINA, V.; KRISHNAN, B. Large rate accelerations in the Stille reaction with tri-2-furylphosphine and triphenylarsine as palladium ligands: mechanistic and synthetic implications. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 25, p. 9585-9595, 1991.

FARMER, J. A.; CAMPBELL, C. T. Ceria maintains smaller metal catalyst particles by strong metal-support bonding. **Science**, v. 329, n. 5994, p. 933-936, 2010.

FECHETE, L.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 189, n. 1, p. 2-27, 2012.

FENG, G., LIU, F., LIN, C.; LI, W.; WANG, S.; Qi, C. Crystalline mesoporous γ-Al2O3 supported palladium: Novel and efficient catalyst for Suzuki–Miyaura reaction under controlled microwave heating. **Catalysis Communications**, v. 37, p. 27-31, 2013.

GAO, D.; FENG, Y.; YIN, H.; WANG, A.; JIANG, T. Coupling reaction between ethanol dehydrogenation and maleic anhydride hydrogenation catalyzed by Cu/Al2O3, Cu/ZrO2, and Cu/ZnO catalysts. **Chemical engineering journal**, v. 233, p. 349-359, 2013.

GARCIA, M. A.; SILVESTRE, D. M.; NOMURA, C. S.; ROSSI; L. M. Determination of Metal Loading in Heterogeneous Catalyst by Slurry Sampling Flame Atomic Absorption Spectrometry. J**ournal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 2, p. 359-364, 2015.

GHOLAMIAN, F.; HAJJAMI, M. Synthesis of Pd immobilized on functionalized hexagonal mesoporous silica (HMS-CPTMS-Cy-Pd) for coupling Suzuki–Miyaura and Stille reactions. **Polyhedron**, 2019.

GHORBANI-CHOGHAMARANI, A.; NOROUZI, M. Palladium supported on modified magnetic nanoparticles: a phosphine-free and heterogeneous catalyst for Suzuki and Stille reactions. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 30, n. 3, p. 140-147, 2016.

GUAN, W.; CHEN, X.; JIN, S.; LI, C.; TSANG, C. W.; LIANG, C. Highly Stable Nb2O5–Al2O3 Composites Supported Pt Catalysts for Hydrodeoxygenation of Diphenyl Ether. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 47, p. 14034-14042, 2017.

GUERRERO, S.; MILLER, J. T.; KROPF, A. J.; WOLF, E. E. In situ EXAFS and FTIR studies of the promotion behavior of Pt–Nb2O5/Al2O3 catalysts during the preferential oxidation of CO. **Journal of Catalysis**, v. 262, n. 1, p. 102-110, 2009.

HAGÈGE, R.; BAILLY, J. C. SEM image analysis to characterize the shape of catalyst and polyethylene prepolymer particles in olefinic polymerization. **Polymer**, v. 34, n. 13, p. 2720-2725, 1993.

HARAGUCHI, H.; AKAGI, T. Atomic Absorption Spectrometry-Theory, Design and Applications. ed. **SJ Haswell**, p. 125-157, 1991.

HERAVI, M. M.; HASHEMI, E.; AZIMIAN, F. Recent developments of the Stille reaction as a revolutionized method in total synthesis. **Tetrahedron**, v. 70, n. 1, p. 7-21, 2014.

JANA, R.; PATHAK, T. P.; SIGMAN, M. S. Advances in transition metal (Pd, Ni, Fe)-catalyzed cross-coupling reactions using alkyl-organometallics as reaction partners. **Chemical reviews**, v. 111, n. 3, p. 1417-1492, 2011.

JANA, S.; HALDAR, S.; KONER, S. Heterogeneous Suzuki and Stille coupling reactions using highly efficient palladium (0) immobilized MCM-41 catalyst. **Tetrahedron Letters**, v. 50, n. 34, p. 4820-4823, 2009.

JOUCLA, L.; CUSATI, G.; PINEL, C.; DJAKOVITCH, L. One-Pot Suzuki/Heck Sequence for the Synthesis of (E)-Stilbenes Featuring a Recyclable Silica-Supported Palladium Catalyst via a Multi-Component Reaction in 1, 3-Propanediol. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 352, n. 11-12, p. 1993-2001, 2010.

JONES, Christopher W. On the stability and recyclability of supported metal–ligand complex catalysts: myths, misconceptions and critical research needs. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 13-14, p. 942-952, 2010.

KIM, D. Y.; YOON, Y. H.; JO, K. J.; JUNG, G. B.; ANE, C. C. Effects of sheet thickness on the electromagnetic wave absorbing characterization of Li 0.375 Ni 0.375 Zn 0.25-ferrite composite as a radiation absorbent material. **Journal of electromagnetic engineering and science**, v. 16, n. 3, p. 150-158, 2016.

KUMAR, B. S.; ANBARASAN, R.; AMALI, A. J.; & PITCHUMINI, K. Isolable C@ Fe3O4 nanospheres supported cubical Pd nanoparticles as reusable catalysts for Stille and Mizoroki-Heck coupling reactions. **Tetrahedron Letters**, v. 58, n. 33, p. 3276-3282, 2017.

LEE, S.; ARIS, R. The distribution of active ingredients in supported catalysts prepared by impregnation. **Catalysis Reviews Science and Engineering**, v. 27, n. 2, p. 207-340, 1985.

LEKHAL, A.; GLASSER, B. J.; KHINAST, J. G. "Impact of drying on the catalyst profile in supported impregnation catalysts." **Chemical Engineering Science** v. 56, n. 15, p. 4473-4487, 2001.

LI, C.; CHEN, Y. Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. **Thermochimica Acta**, v. 256, n. 2, p. 457-465, 1995.

LI, G. Y. The First Phosphine Oxide Ligand Precursors for Transition Metal Catalyzed Cross-Coupling Reactions: C− C, C− N, and C− S Bond Formation on Unactivated Aryl Chlorides. **Angewandte Chemie**, v. 113, n. 8, p. 1561-1564, 2001.

LIAN, C.; YUE, G.; ZHANG, H.; WEI, L.; LIU, D.; LIU, S. Synthesis of arylstannanes by palladium-catalyzed desulfitative coupling reaction of sodium arylsulfinates with distannanes. **Tetrahedron letters**, v. 59, n. 45, p. 4019-4023, 2018.

LIDE, D. R. (Ed.). **CRC handbook of chemistry and physics**. CRC press, 2003.

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; Ribeiro, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb2O5 e sua aplicação em fotocatálise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015.

LUO, M.; DAI, C.; HAN, Q.; FAN, G.; SONG, G. Preparation and characterization of palladium immobilized on silica-coated Fe3O4 and its catalytic performance for

Suzuki reaction under microwave irradiation. **Surface and Interface Analysis**, v. 48, n. 10, p. 1066-1071, 2016.

MA, Z.; ZHEN Z. ZAERA, F. Zhe. Heterogeneous catalysis by metals. **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**, 2014..

MEE, S. P.; LEE, V.; BALDWIN, J. E. Significant enhancement of the Stille reaction with a new combination of reagents—copper (I) iodide with cesium fluoride. **Chemistry-A European Journal**, v. 11, n. 11, p. 3294-3308, 2005.

MILSTEIN, D.; STILLE, J. K. A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium. **Journal of the American Chemical Society**, v. 100, n. 11, p. 3636-3638, 1978.

MOLANDER, G. A.; SHIN, I. Synthesis and Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions of Potassium Boc-Protected Aminomethyltrifluoroborate with Aryl and Hetaryl Halides. **Organic letters**, v. 13, n. 15, p. 3956-3959, 2011.

MONDLOCH, J. E.; BAYRAM, E.; FINKE, R. G. A review of the kinetics and mechanisms of formation of supported-nanoparticle heterogeneous catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 355, p. 1-38, 2012.

MUNNIK, P.; JONGH, P. E.; JONG, K. P. Recent developments in the synthesis of supported catalysts. **Chemical reviews**, v. 115, n. 14, p. 6687-6718, 2015.

NICOLAOU, KYRIACOS C.; CHEN, Jason S. **Classics in total synthesis III: further targets, strategies, methods**. John Wiley & Sons, 2011.

NIKOORAZM, A.; NOROUZI, M. Suzuki, Stille and Heck cross-coupling reactions catalyzed by Fe3O4@ PTA–Pd as a recyclable and efficient nanocatalyst in green solvents. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 7, p. 6299-6307, 2016.

NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; TOTARAT, P.; BUNYAKIAT, K. Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil. **Applied Catalysis A: General**, v. 341, n. 1-2, p. 77-85, 2008.

NOBRE, S. M. **Reações de acoplamento cc: desenvolvimento de sistemas catalíticos, estudo do mecanismo e aplicação na síntese do trans-resveratrol**. 2008. 185p. Programa de pós-graduação em Química. (Tese de doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

.

PALOMO, C., OIARBIDE, M., LÓPEZ, R.; GÓMES, E. Phosphazene bases for the preparation of biaryl thioethers from aryl iodides and arenethiols. **Tetrahedron letters**, v. 41, n. 8, p. 1283-1286, 2000.

PARK, J.; REGALBUTO, J. R. A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness. **Journal of colloid and interface science**, v. 175, n. 1, p. 239-252, 1995.

PERCEC, V.; BAE, J.; HILL, D. H. Aryl mesylates in metal catalyzed homo-and cross-coupling reactions. 4. Scope and limitations of aryl mesylates in nickel catalyzed cross-coupling reactions. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 60, n. 21, p. 6895-6903, 1995.

PHAM, H. N., PAGAN, Y. J.; SERRANO, J. C.; WANG, D.; DUMESTIC, J. A.; DATYE, A. K. Improved hydrothermal stability of niobia-supported Pd catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 397, n. 1-2, p. 153-162, 2011.

POLSHETTIWAR, V.; LEN, C.; FIHRI, A.; CURL, G. Silica-supported palladium: Sustainable catalysts for cross-coupling reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, n. 21-22, p. 2599-2626, 2009.

PRASAD, A. S.; SATYANARAYANA, B. Magnetically Recoverable Pd/Fe 3 O 4-Catalyzed Stille Cross-Coupling Reaction of Organostannanes with Aryl Bromides. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 33, n. 8, p. 2789-2792, 2012.

QIAN, X. **Cobalt-Catalyzed CC and CN Coupling reactions**. 2013. Tese de Doutorado. Ecole Polytechnique X.

REIS, Danielle Cristina Neves Silveira Pessôa . **Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio para o setor farmacêutico**. Tese de doutorado 2013.

RIBEIRO, B. T.; SILVA, S. H. G.; SILVA, E. A.; GUILHERME, L. R. Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 41, n. 3, p. 245-254, 2017.

ROUQUEROL, Jean et al. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Academic press, 2013.

RUDOLPH, A.; LAUTENS, M. Secondary Alkyl Halides in Transition-Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 15, p. 2656-2670, 2009.

SAHA, D.; SEN, R.; MAITY, T.; KONER, S. Anchoring of palladium onto surface of porous metal–organic framework through post-synthesis modification and studies on Suzuki and Stille coupling reactions under heterogeneous condition. **Langmuir**, v. 29, n. 9, p. 3140-3151, 2013.

.

SANTOS, A. C. **Catalisadores heterogéneos para a produção de biodiesel.** Dissertação de mestrado em Engenharia Ambiente. Universidade Técnica de Lisboa, v. 76, 2007.

SANTOS, L. S.; ROSSO, G. B.; PILLI, R. A.; EBERLIN, M. N. The mechanism of the stille reaction investigated by electrospray ionization mass spectrometry. **The Journal of organic chemistry**, v. 72, n. 15, p. 5809-5812, 2007.

SCOTT, W. J.; CRISP, G. T.; STILLE, J. K. **Organic Synthesis**. Capítulo ll. Vol. 8, p. 97, 1993.

SEECHURN, C. C. J.; IVAKUMAR, V.; SATOSKAR, D.; COLACOT, T. Iridium-Catalyzed C–H Borylation of Heterocycles Using an Overlooked 1, 10-Phenanthroline Ligand: Reinventing the Catalytic Activity by Understanding the Solvent-Assisted Neutral to Cationic Switch. **Organometallics**, v. 33, n. 13, p. 3514-3522, 2014.

SEECHURN, C. C.; KITCHING, M. O.; COLACOT, T. J.; SNIECKUS; C. C. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 21, p. 5062-5085, 2012.

SEMLER, M.; ČEJKA, J.; ŠTĚPNIČKA, P. A study into Stille cross-coupling reaction mediated by palladium catalysts deposited over siliceous supports bearing N-donor groups at the surface. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 27, n. 6, p. 353-360, 2013.

SILVA, A. S. **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO3, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão.** 2011. 121 f. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande.

SILVA, F. M. N.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. **Influência da calcinação nas transformações de fase da gibsita-boemita-gama/alumina**. In: 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica. 2016. p. 69-79.

SILVA, V. M. **Produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação por rota metílica utilizando óxido bi metálico de Ca/Nb**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SMALLHER, J. M.; QUAN, M. L.; WANG, S.; BISACHI, G. S. **Biarylmethyl indolines and indoles as antithromboembolic agents**. U.S. Patent n. 7,129,264, 31 out. 2006.

SOUZA, Guilherme Botelho Meireles de **Desenvolvimento e avaliação de sistemas catalíticos heterogêneos para reações de acoplamento carbono-carbono de Suzuki-Miyaura.** 2019.

STANETTY, P.; SCHNÜRCH, M.; MIHOVILOVIC, M. D. Halogenated 2 '-Chlorobithiazoles via Pd-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. **The Journal of organic chemistry**, v. 71, n. 10, p. 3754-3761, 2006.

STANG, P. J. DIEDERICH, F.; S **Metal-catalyzed cross-coupling reactions**. John Wiley & Sons, 2008.

STANJEK, H.; HÄUSLER, W. Basics of X-ray Diffraction. **Hyperfine Interactions**, v. 154, n. 1-4, p. 107-119, 2004.

SUZUKI, A.. Cross-coupling reactions of organoboranes: an easy way for CC Bonding. **Nobel Lecture**, p. 206-236, 2010.

TAHERI, M.; GHIACI, M.; SHCHUKAREV, A. A comparison between two Pd-Ni catalysts supported on two different supports toward Suzuki-Miyaura coupling reaction. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 32, n. 5, p. e4338, 2018.

TANAKA, Amanda Mayumi. Estudo de catalisadores para produção de hidrogênio pela reação de deslocamento água-gás. 2015. Tese de Doutorado. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

TAVAKOLI, Amir H. et al. Amorphous alumina nanoparticles: structure, surface energy, and thermodynamic phase stability. **The Journal of Physical Chemistry** C, v. 117, n. 33, p. 17123-17130, 2013.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVER, J. P.. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

TREVISANI, L. F. **Estudo da síntese, caracterização e desempenho de fotocatalisadores de Nb2O5**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná

VAN DE LOOSDRECHT, J.; BARRADAS, S.; CARICATO, E. A.; NGWENYGA, N. G., J. Calcination of Co-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts. **Topics in catalysis**, v. 26, n. 1-4, p. 121-127, 2003.

VEDRINE, J. C. **Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis**. Elsevier, 2018.

VILLEMIN, D.; CAILLOT, F. Microwave mediated palladium-catalysed reactions on potassium fluoride/alumina without use of solvent. **Tetrahedron Letters**, v. 42, n. 4, p. 639-642, 2001.

VYAZOVKIN, S. Thermogravimetric analysis. **Characterization of Materials**, p. 1-12, 2002.

WOORUFF, D. P. **The Chemical Physics of Solid Surfaces**, Surface Alloys and Alloy Surfaces, vol. 10. 2002.

WU, L.; ZHANG, X.; TAO, Z.; ZHIMIN A mild and recyclable nano-sized nickel catalyst for the Stille reaction in water. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 4, p. 707-710, 2012.

YAMADA, T.; MASUDA, H.; PARK, K.; TACHIKAWA, T., ITO, N.; ICHIKAWA, T. Development of Titanium Dioxide-Supported Pd Catalysts for Ligand-Free Suzuki–Miyaura Coupling of Aryl Chlorides. **Catalysts**, v. 9, n. 5, p. 461, 2019.

YIN, L.; LIEBSCHER, J. Carbon− carbon coupling reactions catalyzed by heterogeneous palladium catalysts. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 1, p. 133-173, 2007.

ZHOU, W.; WANG, K.; WANG, J. Atom-Efficient, Palladium-Catalyzed Stille Coupling Reactions of Tetraphenylstannane with Aryl Iodides or Aryl Bromides in

Polyethylene Glycol 400 (PEG-400). **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 351, n. 9, p. 1378-1382, 2009.

Apêndice A

Figura A. 1 - Perfil de TG/ATD TiO_2.

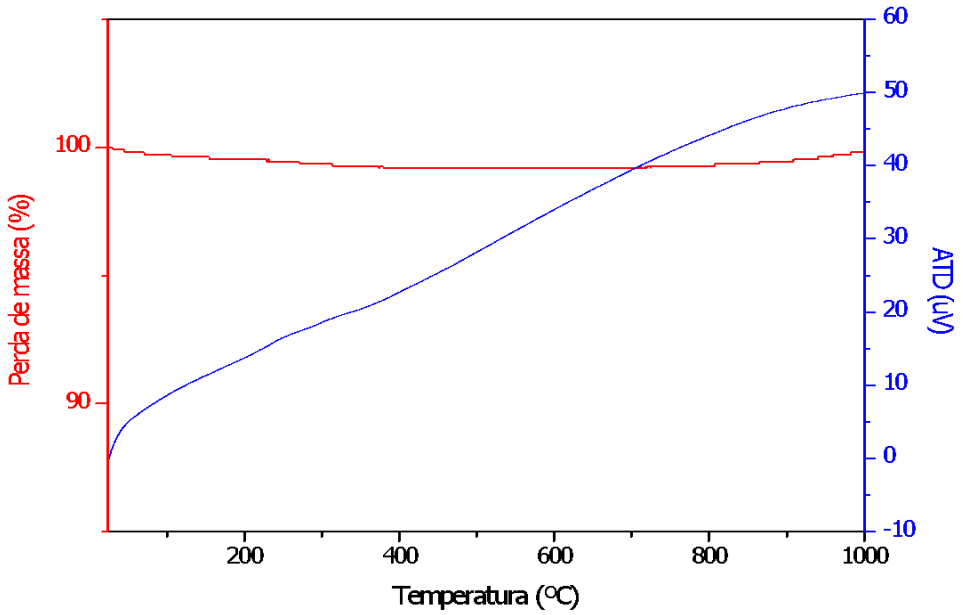


Figura A. 2 - Perfil de TG/ATD do precursor catalítico Pd/Nb_2O_5.

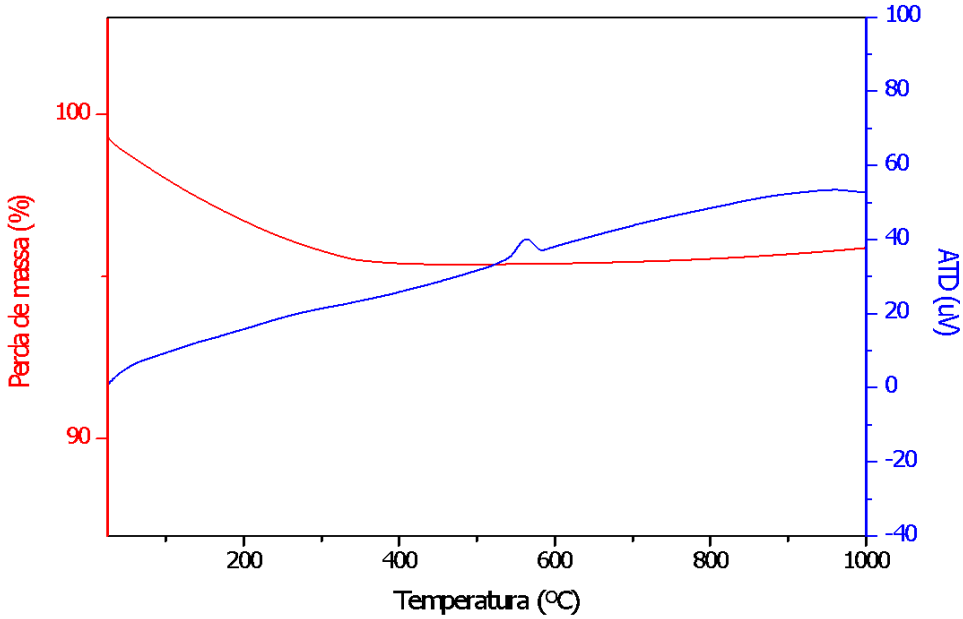


Figura A. 3 - Perfil de TG/ATD do precursor catalítico Pd/Al_2O_3.

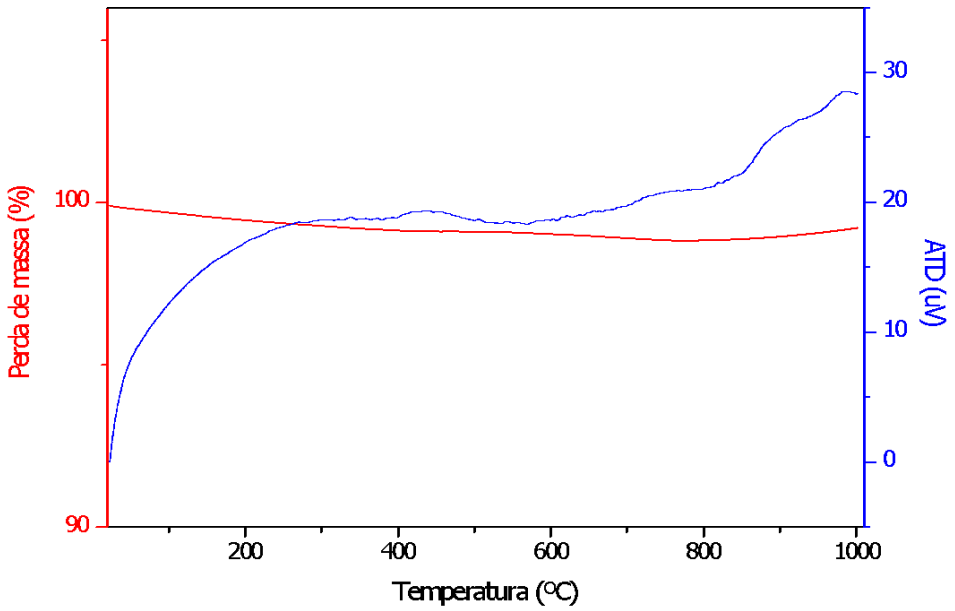


Figura A. 4 - Perfil de TG/ATD do precursor catalítico Pd/La_2O_3.

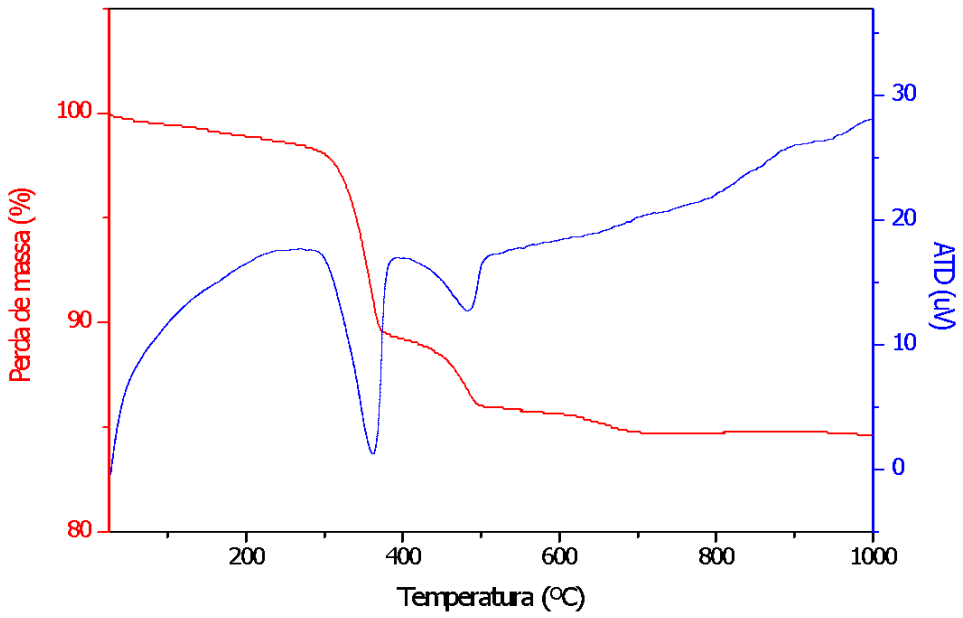


Figura A. 5 - Perfil de TG/ATD do precursor catalítico Pd/TiO_2.

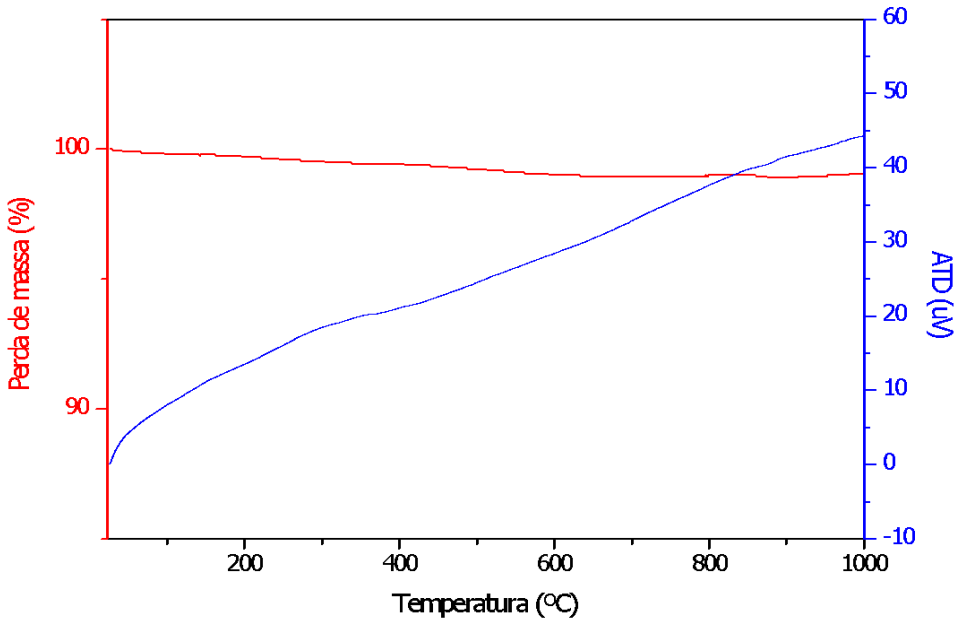


Figura A. 6 - Perfil de TG/ATD do catalisador Al_2O_3 após calcinação.

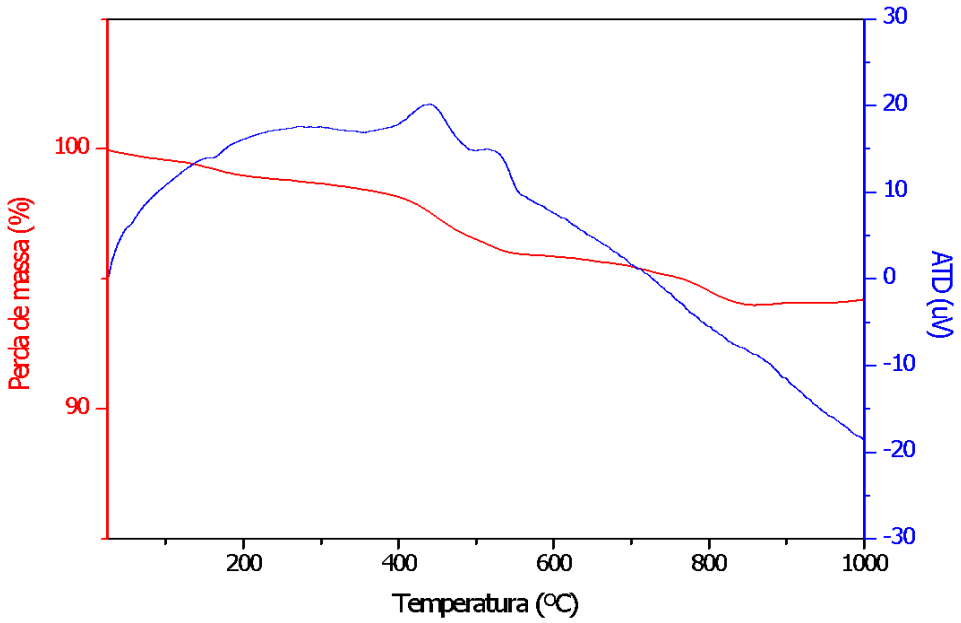


Figura A. 7 - Perfil de TG/ATD do catalisador La_2O_3 após calcinação.

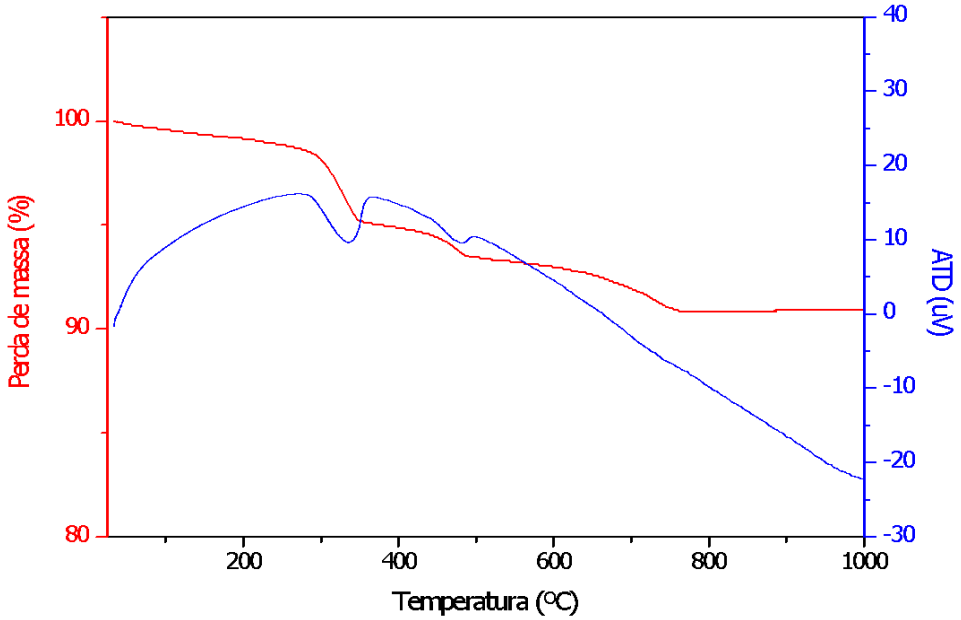


Figura A. 8 - Perfil de TG/ATD do catalisador SiO_2 após calcinação.

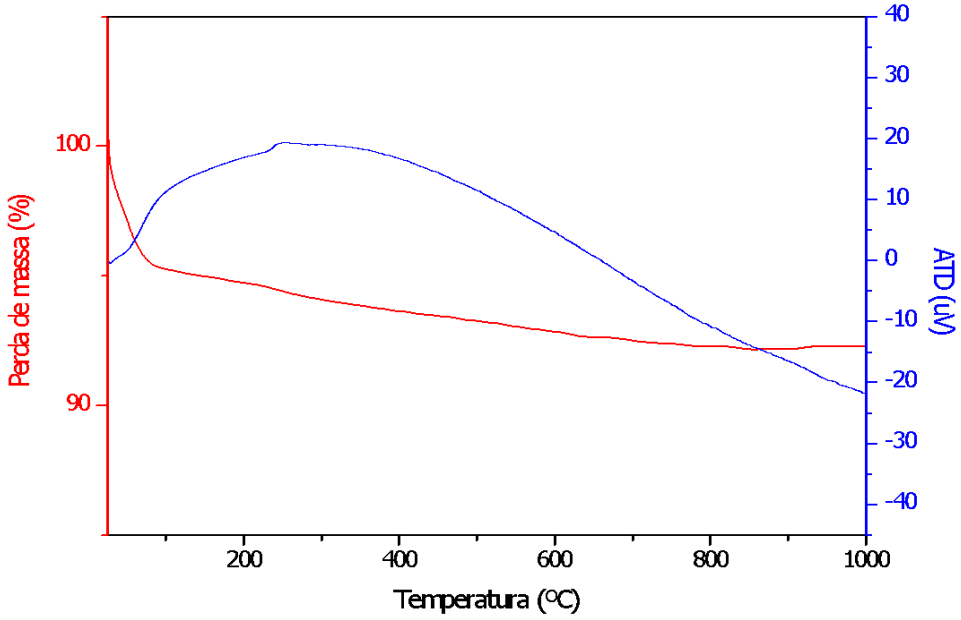
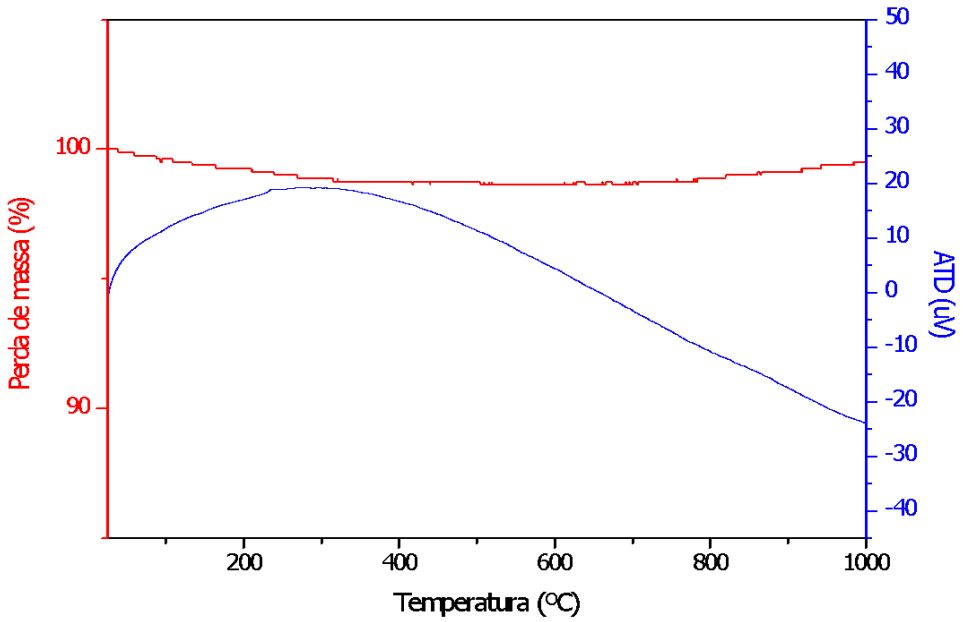


Figura A. 9 - Perfil de TG/ATD do catalisador TiO_2 após calcinação.



Apêndice B

Figura B. 1 - Difratograma do suporte Al_2O_3 antes de depois da calcinação.

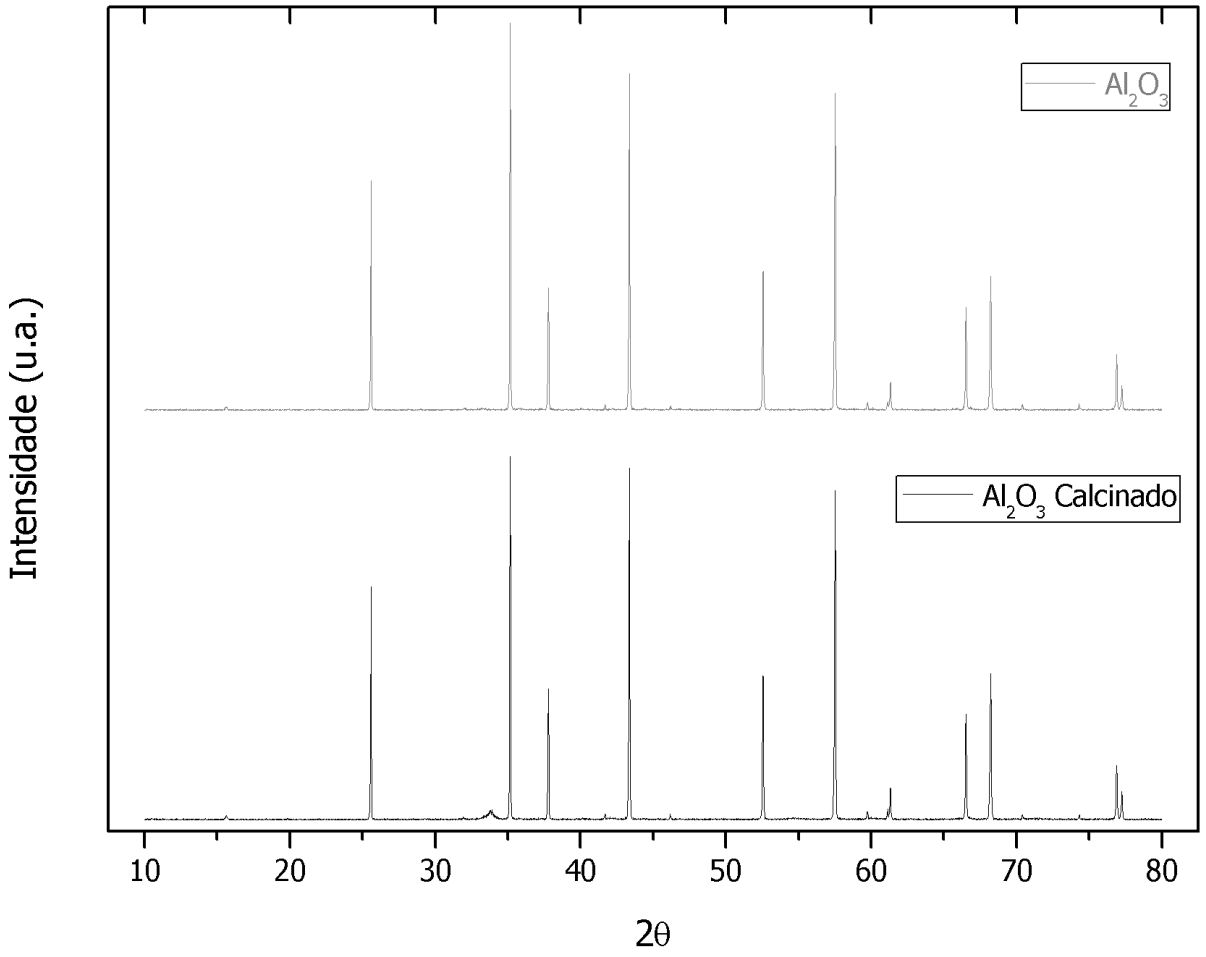


Figura B. 2 - Difratograma do suporte TiO_2 antes de depois da calcinação.

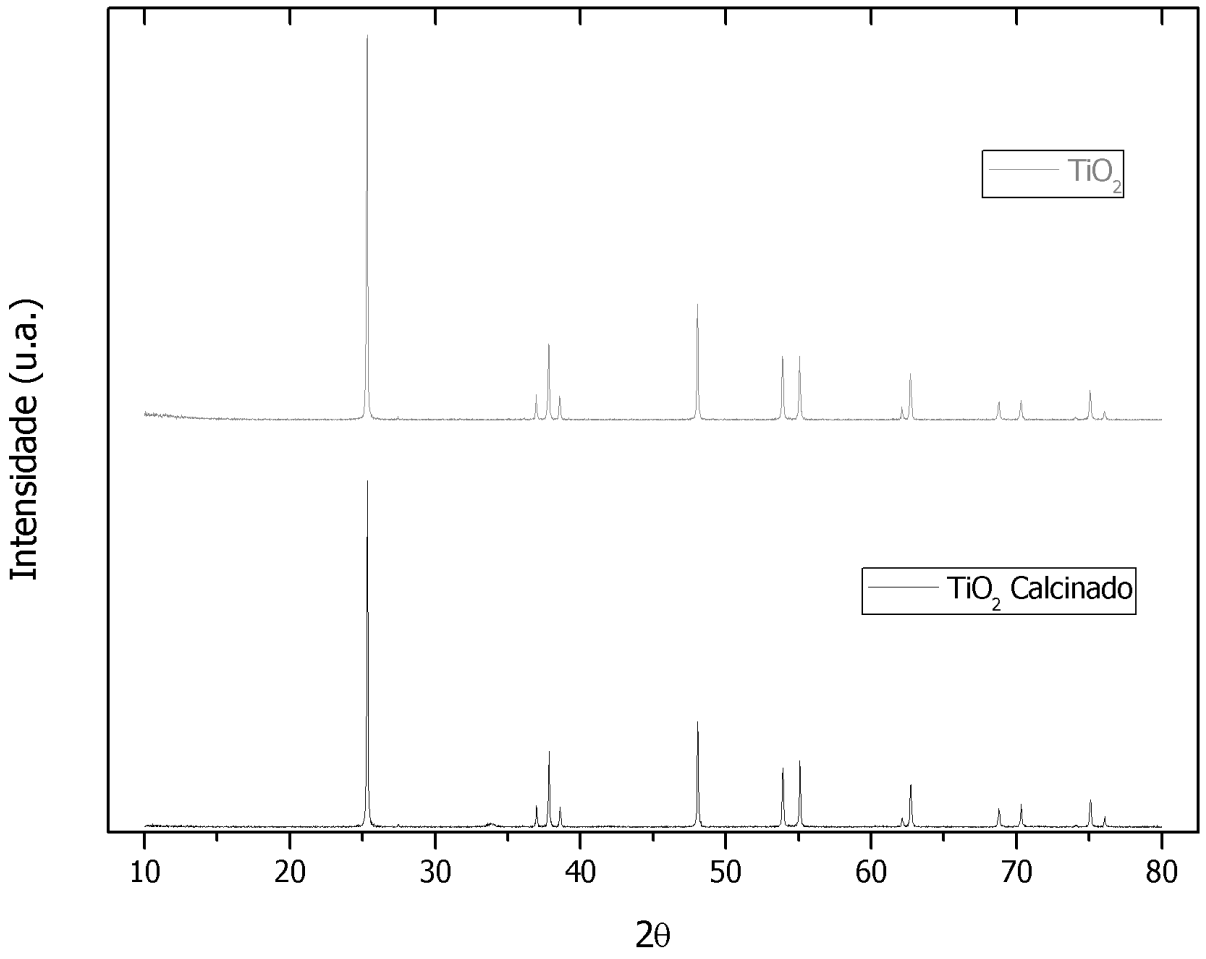


Figura B. 3 - Difratograma do suporte La_2O_3 antes de depois da calcinação.

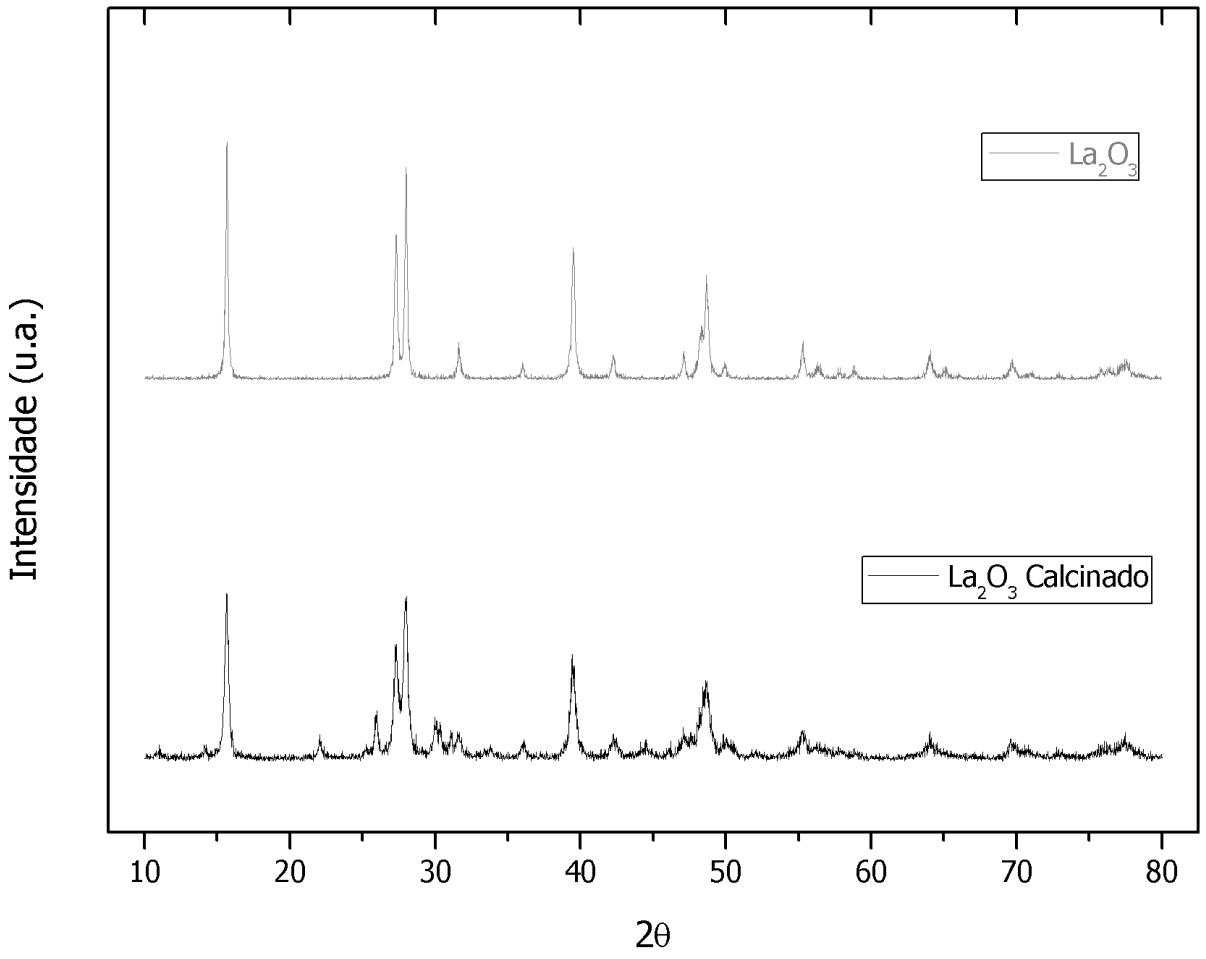


Tabela B. 1 - Difratograma do suporte Nb_2O_5 antes de depois da calcinação.

	2θ	**d(Å)**	**I/I_o**	**Identificação**
Calcinado	22,60	3,93	100,0	Hexagonal JCPDS 07-0061
	28,54	3,13	83,0	
	36,67	2,45	39,8	
	55,22	1,66	20,2	
	46,13	1,97	19,7	
	50,52	1,81	13,2	
	70,79	1,33	6,9	

Tabela B. 2 - Dados de DRX do suporte Al_2O_3 antes e depois da calcinação.

	2θ	**d(Å)**	**I/I$_o$**	**Identificação**
Sem calcinar	35,15	2,55	100,00	Romboédrico ⟨-Al_2O_3 JCPDS 11-0661
	43,34	2,09	86,7	
	57,50	1,60	81,9	
	25,58	3,48	59,2	
	52,54	1,74	35,8	
	68,21	1,37	34,6	
	37,76	2,38	31,6	
Calcinado	35,15	2,55	100,0	Romboédrico ⟨-Al_2O_3 JCPDS 11-0661
	43,34	2,09	96,9	
	57,50	1,60	90,6	
	25,58	3,48	64,1	
	68,20	1,37	40,3	
	52,54	1,74	39,8	
	37,63	2,39	36,1	

Tabela B. 3 - Dados de DRX do suporte TiO_2 antes e depois da calcinação.

	2θ	**d(Å)**	**I/I_o**	**Identificação**
Sem calcinar	25,30	3,52	100,0	Tetragonal JCPDS 21-1272
	48,03	1,89	30,1	
	37,79	2,38	19,7	
	55,06	1,67	16,6	
	53,88	1,70	16,5	
	62,69	1,48	12,0	
	75,05	1,26	7,6	
	36,94	2,43	6,5	
Calcinado	25,3	3,52	100,0	Tetragonal JCPDS 21-1272
	48,05	1,89	30,3	
	37,8	2,38	21,8	
	55,08	1,67	19,0	
	55,9	1,64	17,1	
	62,72	1,48	12,3	
	75,09	1,26	7,9	

Tabela B. 4 - Dados de DRX do suporte La_2O_3 antes e depois da calcinação

	2θ	**d(Å)**	**I/I_o**	**Identificação**
Sem calcinar	15,66	5,65	100,0	JCPDS
	27,98	3,19	89,2	
	27,34	3,26	61,1	
	39,49	2,28	55,6	
	48,65	1,87	43,8	
	55,30	1,66	16,3	
	31,64	2,83	15,6	
	64,07	1,45	12,2	
Calcinado	15,65	5,66	100,0	JCPDS
	28,00	3,18	98,8	
	27,33	3,26	70,2	
	39,45	2,28	64,0	
	48,62	1,87	48,4	
	55,27	1,66	18,0	
	31,66	2,82	16,8	

Apêndice C

Figura C. 1 - MEV do La_2O_3/Pd (não calcinado)- ampliação: x 15000, x 10000, x 5000.

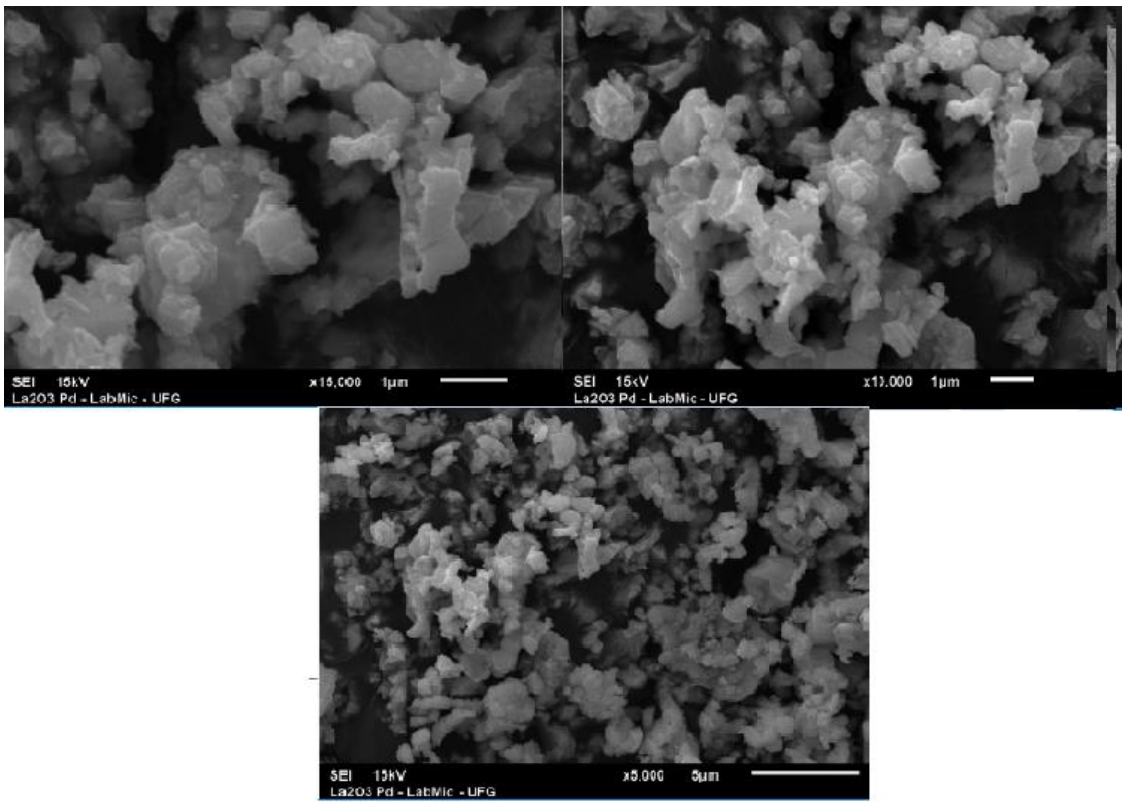


Figura C. 2 - MEV do La_2O_3/Pd (calcinado)- ampliação: x 15000, x 10000, x 5000.

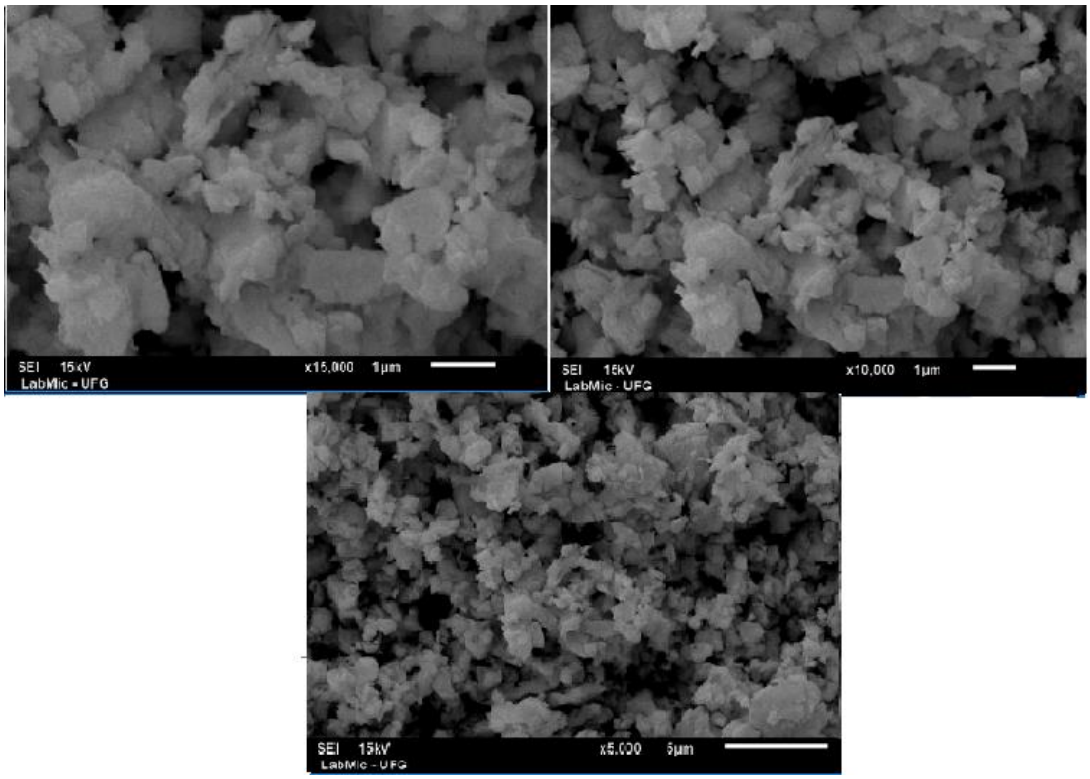
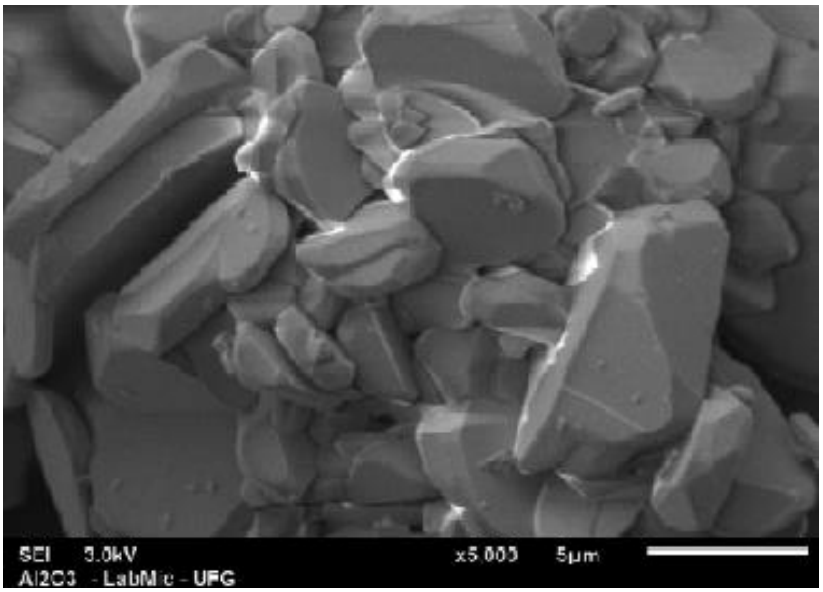


Figura C. 3 - MEV do Al_2O_3/Pd (não calcinado)- ampliação: x 5000, x 1000.



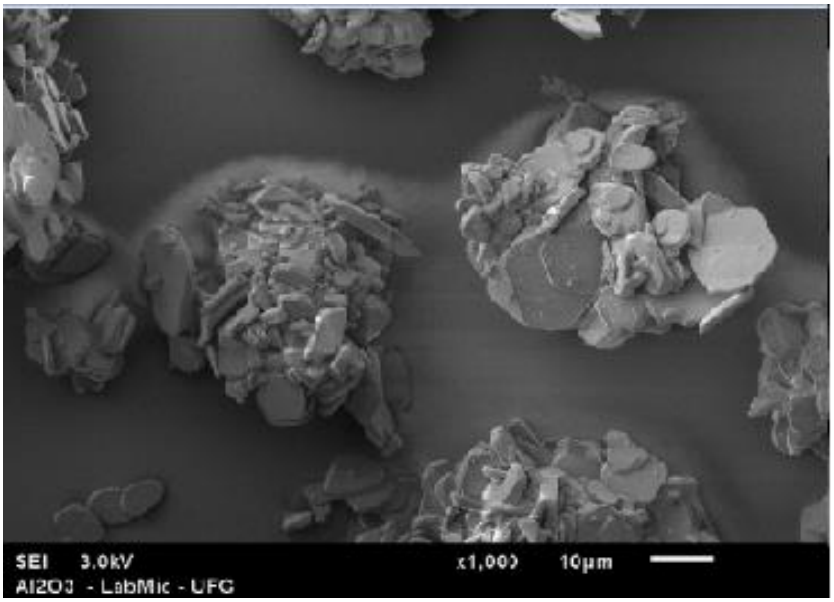
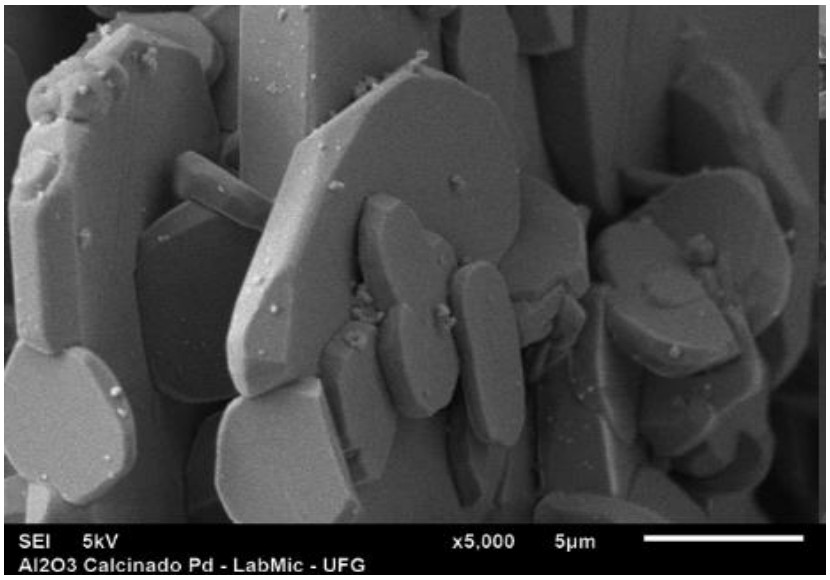


Figura C. 4 - MEV do Al_2O_3/Pd (não calcinado)- ampliação: x 5000, x 1000.



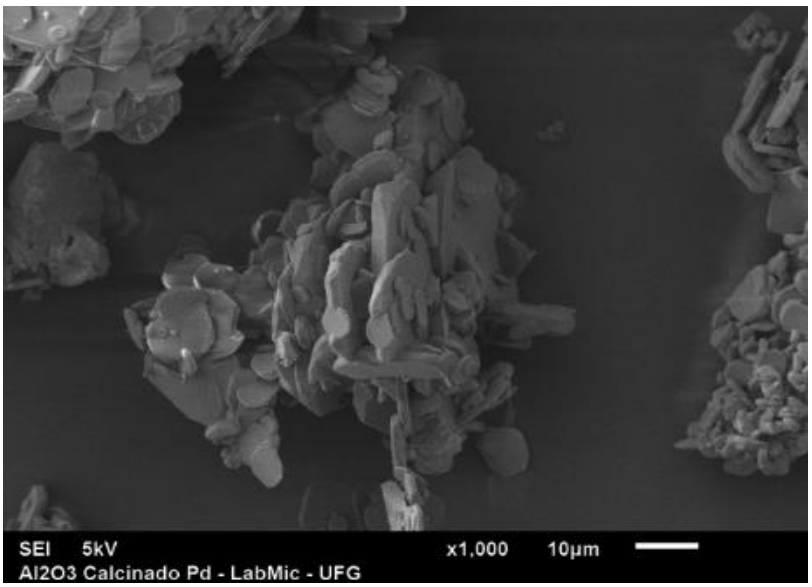


Figura C. 5 - MEV do TiO_2/Pd (não calcinado)- ampliação: x 15000, x 10000 e x 5000.

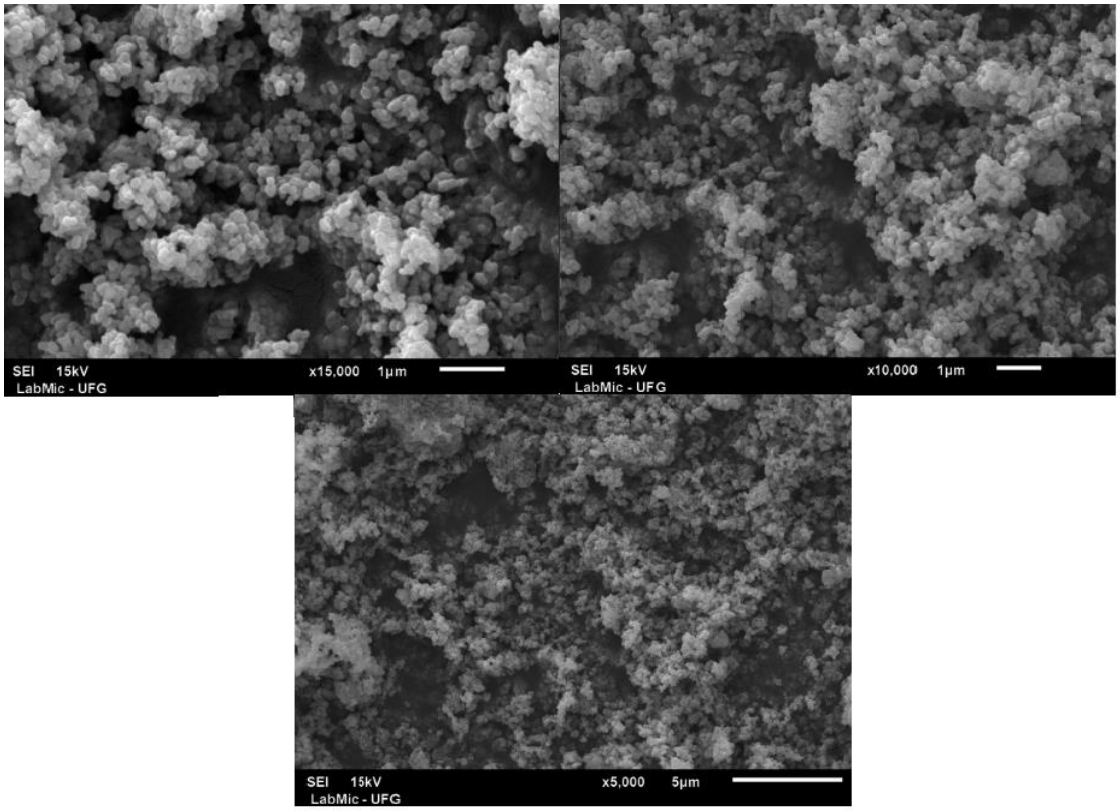


Figura C. 6 - MEV do TiO_2/Pd (calcinado)- ampliação: x 15000, x 10000 e x 5000.