

GUILHERME RAMOS PEREIRA

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Pd ESTABILIZADAS EM HIDROCHAR
FUNCIONALIZADO COM GRUPO TRIAZOL PARA APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE
ULLMANN**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Renata Pereira Lopes Moreira

Coorientadores: Róbson Ricardo Teixeira
Mayra Aparecida Nascimento

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2021**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

P436s
2021
Pereira, Guilherme Ramos, 1992-
Síntese de nanopartículas de Pd estabilizadas em hidrochar
funcionalizado com grupo triazol para aplicação na reação de
Ullmann / Guilherme Ramos Pereira. – Viçosa, MG, 2021.
1dissertação eletrônica (81 f.): il. (algumas color.).

Inclui anexos.

Orientador: Renata Pereira Lopes Moreira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2021.

Referências bibliográficas: f. 63-75.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2021.267>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Carbonização. 2. Alteração hidrotermal. 3. Biomassa.
4. Química verde. I. Moreira, Renata Pereira Lopes, 1979-.
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 541.361

Bibliotecário(a) responsável: Alice Regina Pinto CRB6 2523

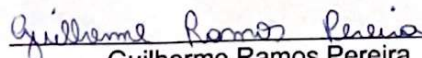
GUILHERME RAMOS PEREIRA

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Pd ESTABILIZADAS EM HIDROCHAR
FUNCIONALIZADO COM GRUPO TRIAZOL PARA APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE
ULLMANN**

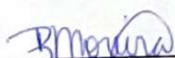
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 29 de setembro de 2021.

Assentimento:



Guilherme Ramos Pereira
Autor



Renata Pereira Lopes Moreira
Orientadora

AGRADECIMENTOS

Primeiro, agradeço a Deus por sempre colocar pessoas boas em meu caminho, me iluminar, proteger e me fazer persistir em busca dos meus objetivos.

Agradeço imensamente a professora Dra. Renata Pereira Lopes Moreira pela parceria, pelo apoio científico, por não medir esforços para que possamos ter as melhores condições de trabalho possíveis, pelo incentivo, por acreditar e por estar sempre presente. Muito obrigado pela oportunidade de desenvolver esse projeto.

Aos membros da banca, Prof. Dr. Gabriel Max Dias Ferreira e Prof. Dr. Tiago Almeida Silva, pela disponibilidade e contribuições.

À Universidade Federal de Viçosa e ao departamento de Química pela oportunidade de realizar a pós-graduação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos e as agências de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG)

Ao professor Dr. Didier Astruc pela contribuição ao trabalho.

Aos coorientadores, Prof. Dr. Róbson Ricardo Teixeira e Dra. Mayra Aparecida Nascimento, pelas contribuições e apoio científico para o desenvolvimento do trabalho.

Aos membros do Lanaqua, companheiros e amigos com quem muito aprendi, foram inúmeras as ajudas que tornaram a jornada mais fácil.

Agradeço também imensamente aos meus amados pais que sempre depositaram sua confiança em mim para que eu pudesse concluir essa etapa da minha vida. Obrigado pela dedicação, amparo, pela base e esforço que foram imprescindíveis para que eu chegasse até aqui.

Gostaria de agradecer também, aos meus avós, que já não estão mais aqui, por todo apoio e amor incondicional.

As minhas irmãs Aline e Renata e ao Luis que sempre me motivaram, torceram e confiaram em mim.

Aos meus sobrinhos e afilhados, Pedro Henrique, Matheus, Isabella, Pedro Lucas e Amanda. Pela confiança e por sempre deixar os meus dias mais leves.

A minha sogra, Nevinha, por confiar em mim e me acolher como filho.

Agradeço a minha esposa Sarah, que sempre esteve ao meu lado e me incentivou por toda a minha vida. Obrigado por todo o companheirismo, apoio, por compreender os momentos de ausência e sempre me encorajar em toda a minha vida. A sua parceria com certeza me faz ser uma pessoa melhor.

A minha filha Laura, um anjo que Deus me enviou esse ano para completar minha vida, tudo por você filha.

E finalmente, a todos que de alguma forma contribuíram para que eu chegasse até aqui, que rezaram ou que torceram por mim, **MUITO OBRIGADO!**

RESUMO

PEREIRA, Guilherme Ramos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2021. **Síntese de nanopartículas de Pd estabilizadas em hidrochar funcionalizado com grupo triazol para aplicação na reação de Ullmann.** Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira. Coorientadores: Mayra Aparecida Nascimento e Róbson Ricardo Teixeira.

Em países em desenvolvimento como Brasil, a maioria dos resíduos de biomassa são subutilizados, gerando impactos ambientais significativos. Portanto, medidas de valorização da biomassa são importantes. Assim, esse trabalho objetivou sintetizar um biocarvão (hidrochar) partindo da palha de café arábica (*Coffea Arabica*), funcionalizado com grupo triazol (HD-TRz), e utilizá-lo como suporte de nanopartículas de paládio (NPs Pd-HD-TRz) para aplicação na reação de Ullmann, formando biarilas a partir de iodeto de fenila. O hidrochar foi obtido via síntese hidrotérmica (200 °C; 6 h), na qual realizou-se a carbonização e a ativação do material em um processo *one-pot*, empregando NaOH (0,1 mol L⁻¹) como agente de ativação. Funcionalizou-se o hidrochar com grupo triazol via reação “click”, usando a benzilazida, CuSO₄ e ascorbato de sódio em 48 h a 50 °C. Preparou-se as NPs Pd via redução empregando NaBH₄ (2,60 mol L⁻¹), a 25 °C e agitação constante. O rendimento de hidrochar foi 52,2 %, contendo 48,2 % de carbono, 5,1 % de hidrogênio, 0,6 % de nitrogênio, 2,4 %, de enxofre e 43,7 % de oxigênio. A concentração de sítios ácidos de Bronsted foi 0,46 mmol g⁻¹. A funcionalização do hidrochar foi monitorada por espectroscopia na região do infravermelho. Através da microscopia eletrônica de varredura observou-se que o material ficou mais poroso após a funcionalização. A espectroscopia de energia dispersiva de raios X identificou a presença de carbono, oxigênio, alumínio, cálcio, enxofre e silício. Por difração de raios X obteve-se os planos do carbono e paládio nas estruturas do hidrochar e do NPs Pd-HD-TRz. Por microscopia eletrônica de transmissão observou-se NPs Pd com 2,1±0,1 nm de tamanho, homoganeamente distribuídas no material. As áreas superficiais específicas do hidrochar, HD-TRz e NPs Pd-HD-TRz foram, respectivamente, 0,95 m² g⁻¹, 3,6 m² g⁻¹ e 3,91 m² g⁻¹. Analisou-se os materiais por termogravimetria, constatando que o hidrochar possui maior estabilidade térmica que a biomassa, porém, o HD-TRz se degrada em temperaturas > 45 °C. Empregou-se as NPs Pd-HD-TRz como catalisador na reação de Ullmann, partindo do iodobenzeno, KOH, 10 mL de etanol, 6 h, 45 °C

sob atmosfera de nitrogênio, obtendo-se 100 % de conversão e 91 % de seletividade. Nessas condições, o reuso foi comprometido (conversão de 100, 29 e 16 % para 1º, 2º e 3º ciclos, respectivamente), devido à lixiviação do Pd. Porém, o reuso do catalisador à temperatura ambiente e 48 h de reação apresentou melhores resultados: conversões de 100 % para todos os ciclos e seletividades de 93, 84 e 73 % para o 1º, 2º e 3º ciclos, respectivamente. Ampliou-se o escopo da reação, avaliando as moléculas clorobenzeno, bromoacetofenona e bromoanilina, obtendo-se conversões de 43, 33 e 34 %, respectivamente (a 45 °C e 48 h de reação). Diante dos resultados, conclui-se que foi desenvolvido um processo sustentável de produção de biarilas com altos rendimentos, empregando um suporte de catalisador oriundo de biomassa residual e um solvente considerado verde – o etanol, em condições brandas de temperatura.

Palavras-chave: Biomassa. Carbonização Hidrotérmica. Suporte de Catalisador. Reação *Click*. Bifenila. Química Verde.

ABSTRACT

PEREIRA, Guilherme Ramos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2021. **Triazole-functionalized hydrochar stabilizes Pd nanocatalyst for Ullmann coupling.** Adviser: Renata Pereira Lopes Moreira. Co-advisers: Mayra Aparecida Nascimento and Róbson Ricardo Teixeira.

In developing countries such as Brazil, most of the biomass residues are underutilized, resulting in significant environmental impacts. Therefore, biomass valorization measures are very important. Thus, this work aimed to synthesize a biochar (hydrochar) from arabica coffee straw (*Coffea Arabica*), functionalized with a triazole group (HD-TRz), and use it as a support for palladium nanoparticles (Pd-NPs HD-TRz) for application in the Ullmann reaction (CC coupling), forming biaryls from phenyl iodide. The hydrochar obtention was performed via hydrothermal synthesis (200 °C; 6 hours), in which the carbonization and activation of the material were carried out in a *one-pot* process, using NaOH (0.1 mol L⁻¹) as activating agent. The hydrochar was functionalized with a triazole group, via a "click" reaction, using benzyl azide, CuSO₄ and sodium ascorbate in 48h at 50 °C. Pd-NPs were prepared before use, via reduction using NaBH₄ (2.60 mol L⁻¹) at room temperature (25 °C) and under constant stirring. The hydrochar yield was 52.2 %, containing 48.2 % carbon, 5.1 % hydrogen, 0.6 % nitrogen, 2.4 % sulfur and 43.7 % oxygen. The Bronsted acid site concentration was 0.46 mmol g⁻¹. The evolution of hydrochar functionalization was monitored by infrared spectroscopy. The material was apparently more porous after functionalization, as observed by scanning electron microscopy. The presence of carbon, oxygen, aluminum, calcium, sulfur and silicon was identified by X-ray energy dispersive spectroscopy. X-ray diffraction (XRD) allowed the obtaining of the carbon and palladium planes in the hydrochar and Pd-NPs HD-TRz structures. By transmission electron microscopy (TEM) it was possible to observe Pd-NPs of 2.1±0.1 nm in size, homogeneously distributed in the material. The specific surface areas of the hydrochar, HD-TRz and Pd-NPs HD-TRz were, respectively, equal to 0.95 m² g⁻¹, 3.6 m² g⁻¹ and 3.91 m² g⁻¹. The materials were analyzed by thermogravimetry, and it was observed that hydrochar has greater thermal stability in relation to biomass, however, HD-TRz degrades at temperatures > 45 °C. The Pd-NPs HD-TRz were used as a catalyst in the Ullmann reaction, using iodobenzene, KOH, 10 mL of ethanol, 6h, 45 °C under nitrogen atmosphere, obtaining 100 % conversion and 91 % selectivity. Under these

conditions, reuse, however, was compromised (conversion of 100, 29 and 16 % for 1st, 2nd and 3rd cycles, respectively), due to Pd leaching. However, the reuse of the material at room temperature and 48 h of reaction showed better results, with conversions of 100 % for all cycles and selectivities of 93 % for the 1st cycle, 84 % for the 2nd cycle and 73 % for the 3rd cycle. The scope of the reaction was expanded, evaluating the molecules chlorobenzene, bromoacetophenone and bromoaniline, obtaining conversions of 43, 33 and 34 %, respectively (at 45 °C and 48 h of reaction). From the results obtained, it can be concluded that a sustainable process of production of biaryls with high yields was obtained, using a catalyst support from residual biomass, using ethanol as a solvent, which is a green solvent, under mild temperature conditions.

Keywords: Biomass. Hydrothermal Carbonization. Catalyst Support. Click Reaction. Biphenyl. Green Chemistry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação estrutural da biomassa (adaptado de Thomas et al, 2019) ¹⁵	19
Figura 2 - Esquema do processo de obtenção dos produtos via carbonização hidrotérmica. (adaptado de Wu, 2014) ²⁵	22
Figura 3 - Representação do biochar contendo diversos tamanhos de poros. (adaptado de Sajjadi, 2020) ¹³	24
Figura 4 - Frentes de pesquisa na utilização do biochar atualmente (adaptado de Aumber, Lim e Anh, 2018) ³⁵	25
Figura 5 - Síntese do grupo triazol via reação “click”. Adaptado de Huang (2020) ⁶⁴	28
Figura 6 - Espectros FTIR de (-) hidrochar, (-) HD-COCl, (-) HD-CONHCH ₂ CCH, (-) HD-TRz.....	43
Figura 7 - Morfologia por MEV para o (a) hidrochar e (b) hidrochar funcionalizado com o grupo triazol para estabilização de nanopartículas de paládio (NPs Pd-HD-TRz)....	44
Figura 8 - Espectros de EDS para (a) hidrochar e (b) hidrochar funcionalizado com o grupo triazol para estabilização de nanopartículas de paládio (NPs Pd-HD-TRz).....	45
Figura 9 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de NPs Pd-HD-TRz. Em (a) lamelas de hidrochar com destaque para as NPs de Pd (b) distância interplanar das NPs Pd, (c) e (d) a distribuição das NPs de Pd, inserto: histograma das NPs Pd (2,1 ± 0,1 nm).....	46
Figura 10 - Difratomogramas do hidrochar sem (-) e com (-) funcionalização com triazol para estabilização de NPs Pd. Legenda: (1) e (2) indicam a presença de carbono e o (3) a presença de paládio.....	48
Figura 11 - Isotermas de adsorção/ dessorção de N ₂ em (a) hidrochar, (b) HC-triazol, (c) NPs Pd-HD-TRz. Inserto: distribuição de tamanho de poro.....	50
Figura 12 - Curvas de análise termogravimétrica (TGA) e da primeira derivada da curva (DTG) de (a) palha de café in natura, (b) hidrochar e (c)HD-TRz.....	52
Figura 13 - Esquema de atuação da base no ciclo catalítico da reação de Ullmann. (adaptado de Wang et al) ⁵	55
Figura 14 - Reuso do material na reação de homoacoplamento Ullmann. Condições de reação: iodobenzeno (0,2 mmol), hidróxido de potássio (3,6 mmol), etanol (10 mL) atmosfera de N ₂ . T=45 °C, tempo: 6 h.	57

Figura 15 - Reuso do material na reação de homoacoplamento Ullmann. Condições de reação: iodobenzeno (0,2 mmol), hidróxido de potássio (3,6 mmol), etanol (10 mL) atmosfera de N ₂ . T=ambiente (~25 °C) e 6 h de reação.....	58
Figura 16 - Reuso do material na reação de homoacoplamento Ullmann. Condições de reação: iodobenzeno (0,2 mmol), hidróxido de potássio (3,6 mmol), etanol (10 mL) atmosfera de N ₂ . T=ambiente (~25 °C) e 48 h de reação.....	59
Figura 17 - Representação da estrutura das moléculas (a) clorobenzeno, (b) <i>p</i> -bromoanilina e (c) <i>p</i> -bromoacetofenona.....	61
Figura A1 - Espectro de RMN de ¹ H (300,069 MHz, CDCl ₃ 7,26) do produto de reação de Ullmann. Condições reacionais: iodobenzeno (0,2mmol), KOH (3,6 mmol), 10 mL de solvente, atmosfera de N ₂ , tempo: 48 h e T=45 °C. Inseto: Espectro de RMN de ¹ H simulados para as moléculas de A) iodobenzeno B) bifenila C) fenol.....	77
Figura A2 - Espectro de massas do fenol, obtido por cromatografia a gás com detector espectrometria de massas, usando a técnica de impacto de elétrons (70 eV).....	79
Figura A3 - Espectro de massas do iodobenzeno, obtido por cromatografia a gás com detector espectrometria de massas, usando a técnica de impacto de elétrons (70 eV).....	80
Figura A4 - Espectro de massas da bifenila, obtido por cromatografia a gás com detector espectrometria de massas, usando a técnica de impacto de elétrons (70 eV).....	81
Esquema 1 - Esquema geral da reação de acoplamento de Ullmann.....	29
Esquema 2 - Esquema de síntese do hidrochar funcionalizado com triazol.....	33
Esquema 3 - Esquema da síntese de bifenila a partir do iodobenzeno.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação da distribuição de produtos através dos diversos processos de carbonização (adaptado de Libra et al., 2011) ²¹	21
Tabela 2 - Aplicações do biochar como suporte de catalisadores.....	27
Tabela 3 - Rendimento e concentração de ácidos de Bronsted do hidrochar obtido da palha de café via síntese hidrotérmica.....	40
Tabela 4 - Resultados da análise elementar (CHNS) para a biomassa palha de café, hidrochar, HD-TRz e NPs Pd-HD-TRz.....	41
Tabela 5 - Avaliação de diferentes solventes na reação de homoacoplamento de Ullmann.....	54
Tabela 6 - Avaliação de diferentes bases na reação de homoacoplamento Ullmann.....	55
Tabela 7 - Avaliação do tempo para otimizar as condições da reação de Ullmann na síntese de biarílicos.....	56
Tabela 8 - Avaliação da capacidade catalítica do sal de paládio e do HD-TRz, como experimento controle.....	60
Tabela 9 - Aumento do escopo da reação de Ullmann empregando NPs Pd estabilizadas em hidrochar contendo grupo triazol (NPs Pd-HD-TRz) para novos moléculas precursoras.....	61

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- ATR – Refletância total atenuada
- C(H+) – Concentração de íons hidrogênio
- Cecafé – Conselho de exportadores de café do Brasil
- CHNS – Análise elementar
- CNDS – Pontos quânticos de carbono
- CTC – Capacidade de troca de cátions
- DMF – Dimetilformamida
- DRX – Difração de raio-X
- EDS – Espectrômetro de energia dispersiva de raios-X
- eV – eletronsvolts
- FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
- GC-MS – Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas
- HD-TRz – Hidrochar funcionalizado com triazol
- HTC – carbonização hidrotérmica (Hydrothermal carbonization)
- JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- NPs Pd – Nanopartículas de paládio
- nZVI - Nanopartículas de Ferro Zero-valente
- NPs Pd-HD-TRz – Hidrochar funcionalizado com grupo triazol suportando nanopartículas de paládio
- PIB – Produto interno bruto
- PNAD – Pesquisa nacional por amostra em domicílios
- SDSW - Alga Sargassum tenerrimum
- TGA – Análise Termogravimétrica
- TRz – triazol
- UFV – Universidade Federal de Viçosa
- VBP – Valor bruto de produção pecuária
- ZIF-8 - Zeolitic imidazolate framework

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	15
2.	OBJETIVOS.....	17
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3.	REVISÃO DE LITERATURA.....	18
3.1	GERAÇÃO E DESTINAÇÃO DE RESÍDUOS DE BIOMASSA DO AGRONEGÓCIO NO BRASIL.....	18
3.2	BIOMASSA RESIDUAL: PROCESSOS DE CARBONIZAÇÃO.....	20
3.3	PROCESSO HIDROTÉRMICO DE CARBONIZAÇÃO (HTC).....	21
3.4	BIOCHAR.....	22
3.4.1	BIOCHAR COMO SUPORTE DE CATALISADORES.....	24
3.5	REAÇÃO “CLICK” PARA OBTENÇÃO DO TRIAZOL.....	28
3.6	REAÇÃO DE ULLMANN.....	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1	PRODUTOS QUÍMICOS.....	31
4.2	OBTENÇÃO DO HIDROCHAR.....	31
4.3	SÍNTESE DO CATALISADOR.....	32
4.3.1	SÍNTESE DE BENZILAZIDA.....	32
4.3.2	SÍNTESE DE HD-TRIAZOL.....	32
4.3.3	SÍNTESE DE NPS PD-HD-TRZ.....	33
4.4	REAÇÃO DE ULLMANN.....	33
4.4.1	ESTUDOS PRELIMINARES.....	33
4.4.2	OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO.....	34
4.5	DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS DA REAÇÃO.....	35
4.6	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	36
4.6.1	DETERMINAÇÃO DE GRUPOS ÁCIDOS DE BRONSTED NO HIDROCHAR 36	
4.6.2	ANÁLISE ELEMENTAR.....	37
4.6.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	37
4.6.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS).....	37
4.6.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	38
4.6.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	38

4.6.7	ANÁLISE DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N ₂	38
4.6.8	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	RENDIMENTO, TEOR DE CHNS E CARACTERIZAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS DE BRONSTED	40
5.2	FUNCIONALIZAÇÃO DO HIDROCHAR COM GRUPO TRIAZOL	42
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X. 44	
5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	45
5.5	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) 47	
5.6	DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA.....	48
5.7	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	51
5.8	APLICAÇÃO DO CATALISADOR NA REAÇÃO DE ULLMANN.....	53
5.8.1	ESTUDOS PRELIMINARES	53
5.8.2	OTIMIZAÇÃO DA BASE	54
5.8.3	OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO.....	56
5.8.4	REUSO DO MATERIAL	57
5.8.5	EXPERIMENTOS CONTROLE.....	59
5.8.6	AUMENTO DO ESCOPO DE REAÇÃO DE ULLMANN EMPREGANDO NPS Pd ESTABILIDADAS EM HIDROCHAR CONTENDO GRUPO TRIAZOL	60
6	CONCLUSÕES.....	62
7	REFERÊNCIAS	63
8	ANEXO A.....	76
9	ANEXO B.....	78

1. INTRODUÇÃO

O agronegócio é um segmento industrial muito importante, sendo o principal setor que impulsiona a economia brasileira e responsável por um rendimento total de 1,55 trilhão de reais. Em 2019, o agronegócio teve uma participação de 21,4 % do produto interno bruto (PIB), com destaque para o setor agrícola, responsável pela maior parcela de contribuição, correspondente a 68 % desse valor¹. Com uma produção agrícola cada vez maior, é inevitável que se tenha um aumento na quantidade de resíduos gerados no processo de produção, como resíduos de biomassa, por exemplo. Sendo assim, a reutilização desse resíduo, para a produção de energia e na síntese de materiais para a indústria química, contribui para diminuir os impactos no ambiente e gerar renda².

Em países em desenvolvimento como Brasil, a maioria dos resíduos de biomassa não são utilizados ou tratados, os quais são deixados no campo para se decompor naturalmente ou serem queimados abertamente, resultando em impactos ambientais significativos³. Visando tornar os processos mais sustentáveis, medidas para diminuir e aproveitar esses resíduos gerados pela agricultura são de suma importância. Com isso, uma alternativa viável consiste em utilizar tais resíduos de biomassa para a produção de biogás, bio-óleo e biochar via carbonização⁴.

Dentre os produtos da carbonização, o biochar desperta grande interesse, pois a sua estrutura possui características semelhantes ao grafeno, contendo grupos funcionais como ácidos carboxílicos e fenólicos. Além disso, por ser um material com uma estrutura porosa, de baixo custo e excelente estabilidade, o biochar se torna um interessante candidato como suporte de catalisadores de metais nobres⁵. O emprego de um suporte facilita a dispersão dos catalisadores, principalmente em escala nanométrica, podendo evitar a sua lixiviação, possibilitando o seu reuso em vários ciclos catalíticos.

Os nanocatalisadores que utilizam paládio como fase ativa merecem destaque, os quais são muito empregados na indústria. Tais nanocatalisadores são usados, principalmente, em reações de hidrogenação e/ou desidrogenação, o que permite agregar valor aos produtos. Assim, para a catálise heterogênea, o estudo de nanopartículas metálicas suportadas em diferentes materiais é de grande relevância devido à sua seletividade e atividade catalítica em reações químicas⁶.

Catalisadores metálicos, suportados ou não, são utilizados em diversas reações, como a reação de Ullmann. Descrita pela primeira vez em 1901 por Fritz Ullmann⁷, essa reação trata da síntese de compostos biarílicos, a partir de haletos de arila catalisada por um metal, geralmente cobre, em altas temperaturas. A condensação de dois haletos de arila pode formar biarilas simétricos ou assimétricas, de acordo com o substrato e com as condições de reação empregadas. Desde a sua descoberta, a reação de Ullmann tornou-se um processo geral para a síntese de diversos sistemas biarílicos⁸.

Tendo em vista as possibilidades de aplicação do biochar, esse projeto tem como objetivo suportar nanopartículas de paládio em hidrochar, uma alternativa de suporte ambientalmente amigável, e, posteriormente, aplicá-lo na reação de Ullmann.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar nanopartículas de paládio (NPs Pd) estabilizadas em hidrochar funcionalizado com grupo triazol (NPs Pd-HD-TRz) e aplicá-la na reação de Ullmann para síntese de biarilas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o hidrochar ativado por síntese hidrotérmica one-pot;
- Funcionalizar o hidrochar com grupo triazol via reação click;
- Depositar NPs Pd no hidrochar funcionalizado com grupo triazol;
- Caracterizar os materiais obtidos por meio das técnicas: Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Elementar (CHNS), Análise de adsorção e dessorção de nitrogênio, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e de Varredura (MEV);
- Aplicar o Pd-HD-TRz na reação de Ullmann e otimizar a reação.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 GERAÇÃO E DESTINAÇÃO DE RESÍDUOS DE BIOMASSA DO AGRONEGÓCIO NO BRASIL

Devido ao avanço da produção agropecuária brasileira, o Brasil é apontado como o principal fornecedor de alimentos do futuro. Isso se deve a uma agricultura adaptada às regiões tropicais, que compõem o setor mais produtivo e moderno do mundo. Segundo a PNAD (pesquisa nacional por amostra em domicílios), 33 % dos brasileiros são empregados pelo agronegócio, sendo o setor grande gerador de empregos. A principal cultura do Brasil é a soja (grãos), que economicamente é responsável por 25 % da arrecadação, em segundo lugar está a pecuária de corte, seguido por milho, pecuária de leite, cana, frango, café e algodão, alcançando assim um valor bruto de arrecadação em 2019 de R\$ 651,5 bilhões¹.

No estado de Minas Gerais, o agronegócio também é de grande importância econômica. Em 2020, o valor bruto de produção pecuária (VBP) alcançou o seu maior valor totalizando R\$ 96,1 bilhões, um aumento de 27 % em relação a 2019, sendo responsável por 43,5 % de todo o faturamento do estado. O café é o principal produto da agricultura mineira, destacando-se na balança comercial com 39 % em exportações do agronegócio do estado⁹.

Segundo o conselho de exportadores de café do Brasil (Cecafé), o Brasil é o maior produtor de café do mundo¹⁰. No período de janeiro a novembro de 2020, as exportações brasileiras alcançaram a marca de 43,9 milhões de sacas, gerando uma receita de US\$ 5,5 bilhões. O estado de Minas Gerais é responsável por 55 % da produção total do país, destacando-se como o maior produtor dessa *commodity* no país. No cenário mundial, estima-se que a produção na safra 2020/2021 deverá totalizar 175,4 milhões de sacas de 60 quilos, cujo valor ultrapassa a marca produzida na safra passada, que foi de 168,4 milhões de sacas¹¹.

Nesse contexto, o Brasil se destaca como um dos maiores produtores de resíduos de biomassa no mundo, sendo estimado, em 2030, uma geração de 1,402 bilhões de toneladas de biomassa produzidas no país. Entretanto, esses resíduos são subutilizados, sendo deixados em decomposição natural, sem o devido aproveitamento da energia que eles contêm, gerando passivos ambientais significativos². No processo de beneficiamento do café, por exemplo, são gerados 45

% de resíduos nas lavouras, sendo eles divididos em 29 % de polpa, 12 % de casca e 4 % de mucilagem, uma parcela muito pequena é aproveitada, sendo que aproximadamente 2 milhões de toneladas são descartadas todo ano¹². Portanto, faz-se necessário o desenvolvimento de processos que garantam o aproveitamento dessa biomassa gerada pela agricultura nacional¹¹.

Grande parte da biomassa agrícola é constituída, basicamente, por lignina (10 - 25 % m/m), celulose (35 - 50 % m/m), hemicelulose (20 - 35 % m/m)¹³, como mostrado na Figura 1. Outros compostos como resinas, proteínas em diversas quantidades e componentes inorgânicos também podem ser encontrados. Devido à sua composição, o material apresenta grande potencial para síntese de uma variedade de produtos à base de carbono, apresentando baixo custo, sendo ambientalmente amigável, de fácil obtenção, além de alta disponibilidade¹⁴.

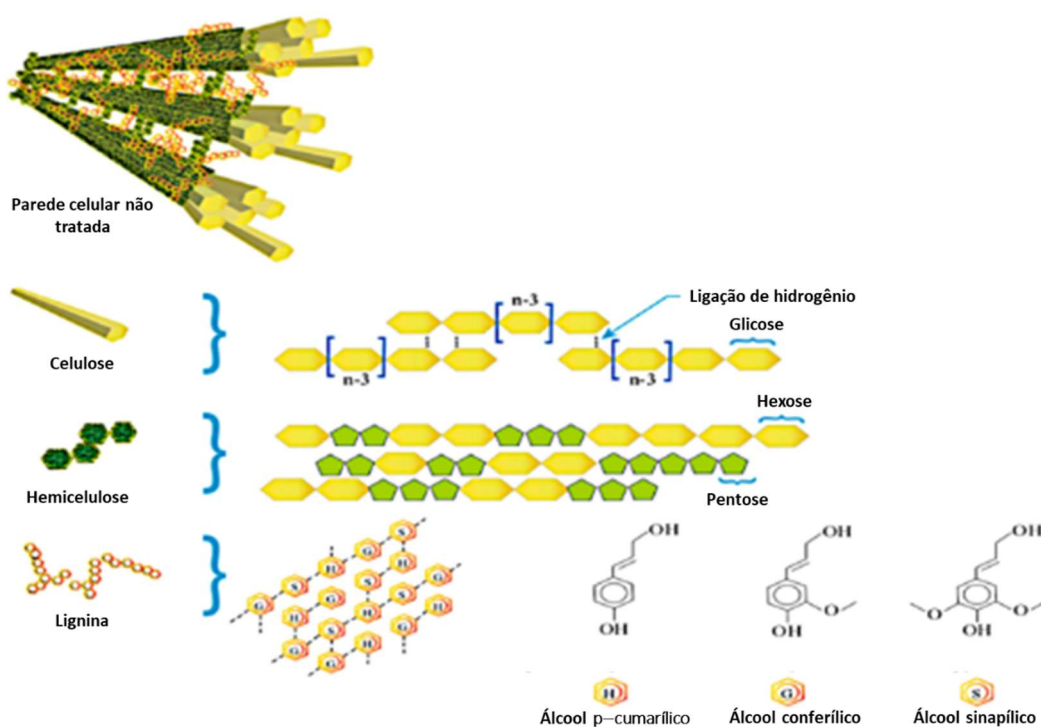


Figura 1 - Representação estrutural da biomassa (adaptado de Thomas *et al*, 2019)¹⁵.

Pesquisas vêm se desenvolvendo visando rotas sustentáveis de aproveitamento dessa biomassa, como o desenvolvimento de processos termoquímicos e bioquímicos de produção de energia¹⁶, desenvolvimento de tratamento térmico para produção de adsorventes¹⁷, uso de resíduos de biomassa para aplicação no tratamento de água¹⁸ e produção de briquetes a partir de biomassa para produzir energia¹⁹. Devido à sua elevada quantidade de água, a biomassa do

café tem sido cada vez mais valorizada e estudada pelo processo de carbonização hidrotérmica (*hydrothermal carbonization*, HTC).

3.2 BIOMASSA RESIDUAL: PROCESSOS DE CARBONIZAÇÃO

Dada a necessidade de se encontrar fontes renováveis de energia com o objetivo de substituir os derivados do petróleo, rotas mais sustentáveis de exploração da biomassa lignocelulósica vêm sendo extensivamente estudadas. A maioria desse resíduo é má utilizada ou queimada para a produção energia. O desafio encontrado no uso desse tipo de material é a sua heterogeneidade na forma, composição e umidade. Fazem-se necessárias, então, etapas de pré-tratamento como secagem e/ou modificações em sua estrutura para melhorar as propriedades do material. A qualidade da biomassa irá afetar o manuseio, a eficiência de conversão e a qualidade do produto obtido ao final do processo²⁰²¹.

Ao longo dos anos, inúmeros processos biológicos e termoquímicos têm sido aplicados na conversão de biomassa em materiais com alto teor de carbono, em condições de ausência ou limitação de oxigênio²⁰. Os processos biológicos produzem uma maior quantidade de produtos líquidos e gasosos, enquanto o processo termoquímico favorece uma maior formação de produto sólido, o *biochar*²¹. Dentre os processos termoquímicos, nos quais altas temperaturas são usadas para degradar a biomassa e transformá-la em produtos úteis, pode-se citar a gaseificação, a carbonização flash, a pirólise e a carbonização hidrotérmica. Todos esses processos são comumente chamados de carbonização.

O processo de gaseificação é o que utiliza as mais altas temperaturas e produz uma mistura de gases, como metano, monóxido de carbono e hidrogênio. No processo, as temperaturas ficam entre 600 e 1800 °C em um ambiente com quantidade limitada de oxigênio. A forma de carbonização mais rápida é a carbonização flash, em torno de 10 minutos. Nesse processo, os produtos estão no estado líquido, sendo utilizadas temperaturas em torno de 400 °C e ocorre na presença de ar. A pirólise é feita na ausência de oxigênio, sendo obtidas três frações diferentes: bio-óleo, biogás e biochar, variando os parâmetros da síntese, como taxa de aquecimento e tempo de reação, altera também a proporção de cada produto. Com um baixo gasto energético, utilização de equipamentos mais simples e condições de processos mais amigáveis, a carbonização hidrotérmica (HTC) é a alternativa mais

sustentável do ponto de vista econômico e ambiental. Além disso, não é preciso secar a biomassa, uma vez que é realizado na presença de água.

Assim como na pirólise, as condições de temperatura e pressão determinam as características dos produtos da HTC. Condições de processo mais brandas, utilizando temperaturas até 220 °C gerando pouco gás, sendo o principal produto o biocarvão, neste caso, denominado hidrochar. Em temperaturas mais altas em torno de 400 °C, uso de catalisadores e solventes orgânicos ao invés de água favorece a formação de hidrocarbonetos e uma maior quantidade de gás, sendo esse processo chamado de liquefação hidrotérmica. Se a temperatura e pressão aumentarem ainda mais, o estado supercrítico da água é alcançado e o produto primário é gasoso. Esse processo é chamado gaseificação hidrotérmica, em que metano e hidrogênio são formados em maior quantidade e quase não há presença de sólido^{14, 20,21}. Uma comparação entre rendimentos dos produtos nos processos de carbonização é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 - Comparação da distribuição de produtos através dos diversos processos de carbonização (adaptado de Libra *et al.*, 2011)²¹

Processos de carbonização	Temperatura (°C)	Distribuição dos produtos (% em massa)		
		Fase sólida	Fase líquida	Fase gasosa
Pirólise (lenta)	~ 400	35	30	35
Pirólise	~ 500	20	50	30
Pirólise (rápida)	~ 500	12	75	13
Gaseificação	~ 800	10	5	85
HTC	~ 180 - 250	50 - 80	5 - 20	2 - 5

3.3 PROCESSO HIDROTÉRMICO DE CARBONIZAÇÃO (HTC)

A carbonização hidrotérmica (HTC) para o processamento de biomassa de diversas origens tem ganhado muito interesse nos últimos anos^{20,21,22,23,24}. Por HTC, a biomassa pode ser convertida em carvão com eficiência energética em temperaturas moderadas (180-260 °C). Existem várias reações que se destacam durante o processo, dentre elas: hidrólise, desidratação, descarboxilação, polimerização e condensação. O resultado dessa sequência de reações é um material carbonáceo sólido, hidrochar, que possui partículas de diferentes formas, tamanhos e composição, uma fase líquida que possui pequenos produtos de degradação e uma fase gasosa em menor quantidade. Devido às suas diversas propriedades, o hidrochar pode ser

aplicado a inúmeras áreas incluindo aplicações ambientais, catalíticas, eletrônicas e biológicas⁴.

A hidrólise da biomassa é a primeira reação a ocorrer, formando oligossacarídeos de celulose e fragmentos fenólicos a partir da lignina, etapas de desidratação e descarboxilação. A polimerização e condensação ocorrem logo a seguir, reduzindo o número de grupos hidroxila (-OH) e carbonila (-COOH), respectivamente. Essas reações, em sequência, acabam por diminuir a proporção H/C e O/C na amostra de biomassa. Ao término das reações é formado um produto sólido (hidrochar), Figura 2, que vem recebendo grande atenção, devido às suas características únicas. No processo, também é formado um subproduto no estado líquido de cor amarelo claro, erroneamente tratado como resíduo no passado, porém que contém pontos quânticos de carbono (CNDs). Uma quantidade muito pequena de gás é formada, cuja composição principal é CO₂. Recentemente, o hidrochar tem sido usado como fonte de energia, material adsorvente e para melhorar a fertilidade do solo²².

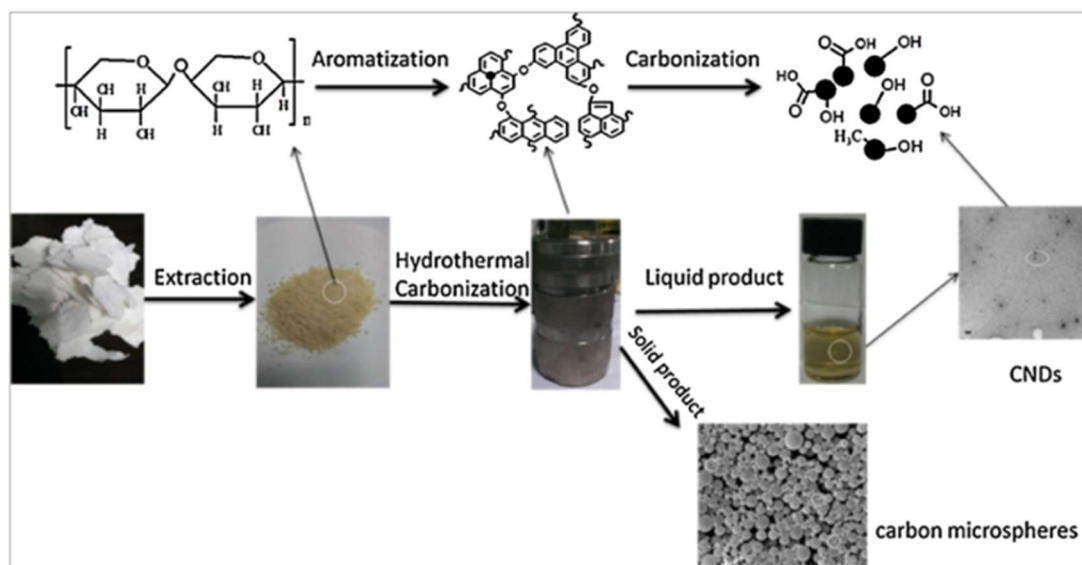


Figura 2 - Esquema do processo de obtenção dos produtos via carbonização hidrotérmica. (adaptado de Wu, 2014)²⁵.

3.4 BIOCHAR

Ao contrário dos materiais comercializáveis de carbono, o biochar pode ser produzido a partir de qualquer biomassa, sendo ela vinda de matéria-prima específica ou resíduo de biomassa. A produção de energia através de resíduos de biomassa do

agronegócio leva a três produtos: bio-óleo, biochar e biogás. A estrutura, propriedades físico-químicas e a maneira que o biochar interage com compostos orgânicos e inorgânicos estão diretamente ligadas ao seu processo de obtenção⁴.

O biochar é definido como um carvão vegetal de grãos finos e resistente à decomposição. Além de possuir estruturas aleatoriamente dispostas e camadas de grafeno, é uma matriz carbonácea complexa e de alta aromaticidade²³. Os processos mais utilizados na síntese desse material são a pirólise e a carbonização hidrotérmica (HTC). Em relação a pirólise o carvão produzido por HTC possui algumas vantagens, como, menor resistência a decomposição, maior área superficial e um maior rendimento em biochar ao final do processo.

Na composição do biochar destaca-se a presença de carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O), além de possuir quantidades menores de nitrogênio (N) e enxofre (S)²⁶. Produzido via HTC, o biochar também pode ser conhecido como hidrochar. Possui uma estrutura feita em camadas de grafeno e óxido de grafeno e superfície irregular, com isso destaca-se a grande quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio, como carboxila (-COOH), hidroxila (-OH) e carbonila (-CO), atuando como sítios de ligação para o CO₂, deixando mais reativos os carbonos da borda e a capacidade de troca de cátions (CTC)⁴. Sendo assim, o hidrochar é mais ácido que o biochar produzido via pirólise, devido a uma maior quantidade de grupos funcionais como: fenol, lactona e carboxila em sua estrutura²⁷.

Xiao e Chen (2017) propuseram que o biochar possui uma estrutura quaternária, constituída de fases heterogêneas, estruturas semelhantes ao grafeno e aglomerados aromáticos menores que 5 nm²⁸. O biochar também apresenta elétrons deslocalizados nos anéis aromáticos, o que torna esses sítios bases de Lewis^{13, 29}. Parâmetros como biomassa utilizada, proporção de água, temperatura, biomassa utilizada, taxa de aquecimento e o tempo de residência do tratamento termoquímico empregado afetam as propriedades do biochar, como rendimento, acidez, tamanho e volume de poros, área superficial e funcionalização do material^{14,30}. Por exemplo, uma maior temperatura pode promover o aumento da área superficial do biochar. Isso ocorre pelo aumento da liberação de materiais voláteis devido a degradação da celulose, lignina e hemicelulose presentes na biomassa. Devido a esse efeito, há uma maior formação de poros de diferentes tamanhos.

O biochar é considerado um material poroso hierárquico, pois apresenta dois ou mais tamanhos de poros distintos, combinando as vantagens de microporos (<2

nm), macroporos (>50 nm) e mesoporos (2-50 nm) (Figura 3). Esses poros conectados aumentam a distribuição de fluxo entre canais, promovendo sítios ativos abundantes, além de reduzir a resistência ao transporte e promover forte estabilidade mecânica do material. Contudo vale ressaltar que o aumento de temperatura diminui o rendimento do produto sólido. Além disso, pode haver a perda de grupos funcionais contendo oxigênio, devido à etapa de desidratação do material, diminuindo assim a sua hidrofiliabilidade e aumentando a carbonização do material^{30, 31}.

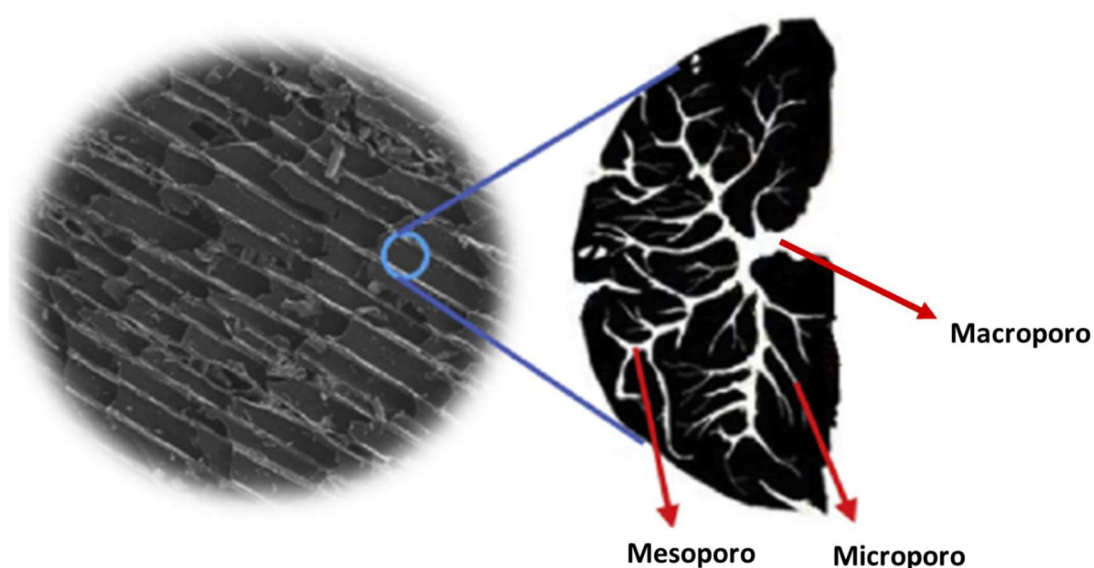


Figura 3 - Representação do biochar contendo diversos tamanhos de poros. (adaptado de Sajjadi, 2020)¹³.

A síntese via HTC adequa-se melhor aos princípios da química verde, tendo em vista que utiliza uma menor energia e o produto ativado pode ser obtido através da síntese *one-pot*. Nesse tipo de síntese, toda a reação acontece em uma única etapa e em um único frasco reacional. Além disso, ocorrem em condições mais brandas de temperatura, com reagentes e solventes menos poluentes, além de não precisar de etapas de tratamento subsequentes³¹. Usualmente, para a realização da ativação química utiliza-se compostos ácidos (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 e HCl), alcalinos (KOH e NaOH) e agentes de ativação como ZnCl_2 , K_2CO_3 , FeCl_3 , H_2O_2 e O_3 . Dentre todos os possíveis ativadores os mais comuns são: KOH , H_3PO_4 e ZnCl_2 ³².

3.4.1 BIOCHAR COMO SUPORTE DE CATALISADORES

Dos anos 100 a 450 a.c., há os primeiros relatos de uso do biochar pelos povos ameríndios, que obtinham um sólido escuro através de queima de restos vegetais e

animais em uma espécie de forno com muita limitação de oxigênio. Aplicado ao solo, o biochar aumentava a fertilidade com matéria orgânica estável e elevados teores minerais (Zn, Ca, P), sendo então apelidadas como terra preta de índio^{33,34}. Ainda hoje, o biochar é utilizado no solo, porém esse material vem sendo estudado e explorado em outras aplicações (Figura 4). Entre as inúmeras aplicações, pode-se destacar o seu uso como catalisador ou suporte para catalisadores, adsorvente de contaminantes, captura e armazenamento de carbono e contribui para a mitigação e liberação de gases do efeito estufa³¹.



Figura 4 - Frentes de pesquisa na utilização do biochar atualmente (adaptado de Aumber, Lim e Anh, 2018)³⁵.

Nos últimos anos, pesquisas com catalisadores assumiram um papel crucial no desenvolvimento de tecnologias para converter matérias primas carbonáceas convencionais (carvão, petróleo e gás natural) e, também, matérias primas renováveis (biomassa) em produtos de valor agregado como combustíveis e produtos químicos de modo geral. O mercado de catalisadores movimenta U\$\$ 15 bilhões todos os anos e mais de 95 % dos produtos industriais são produzidos por meio de processos catalíticos³⁶.

Materiais a base de carbono são extremamente utilizados em sistemas heterogêneos para as reações de catálise, devido às suas propriedades desejadas para suporte de catalisador, além de atuar como catalisadores diretos em indústrias de aplicações³⁷. O biochar tem se tornado uma alternativa promissora para substituir os catalisadores convencionais a base de carbono sólido, por ser um material

altamente poroso e rico em carbono. Além disso, o biochar possui propriedades físico-químicas que podem ser modificadas a partir de um tratamento ácido-base, tornando-o um excelente candidato a aplicações catalíticas^{38,39}.

Os catalisadores são classificados em dois tipos, com suporte e sem suporte. Os catalisadores sem suporte são os materiais ativos, como complexos e compostos de metal como óxidos, que são usados nas reações desejadas. Os catalisadores com suporte apresentam pequenas quantidades de material ativo na sua superfície de um material, denominado suporte de catalisador⁴⁰. Em sistemas reacionais, nanopartículas metálicas são catalisadores altamente eficientes, contudo, enfrentam um grande problema devido à sua facilidade de agregação⁴. Com isso, este suporte de catalisadores apresenta a vantagem de estabilizar suspensões frágeis de nanopartículas sem desativá-las⁴.

O biochar está sendo amplamente estudado como suporte para vários catalisadores e reagentes, provando ser um suporte eficaz devido a sua alta área de superfície específica, estabilidade e muito sítios ativos na sua superfície. Além disso impede aglomeração de nanopartículas melhorando assim a sua reatividade^{41,42}. Alguns trabalhos recentes em que o biochar é aplicado como suporte de catalisador são listados na Tabela 2. Resumidamente, nessa tabela, são descritos o tipo de biomassa, as condições experimentais nas quais o biochar foi sintetizado, o material que foi suportado e a aplicação do catalisador. A grande vantagem do biochar, em relação a outros materiais que são usados como suporte, é a sua obtenção oriunda de fontes renováveis e condições de síntese.

Tabela 2 - Aplicações do biochar como suporte de catalisadores

Fonte de biomassa	Condições experimentais	Catalisador suportado	Aplicação	Ref.
Longan Shell	-Carbonização em forno, 800 °C, 2 h, N ₂ -Ativação química com KOH -Ativação térmica a 800 °C, N ₂	Nanopartículas de Ferro Zero-valente (NZVI)	Remoção de U(VI) em águas residuais	43
Madeira (serragem)	Pirólise lenta em forno, 400 e 700 °C, 2h, N ₂	Sn	Isomerização de glicose em frutose	44
Palha de arroz	Pirólise, 550 °C, 1h, N ₂	Ru-Re	Catálise para a síntese de tetraidrofurano e butane-1,4-diol a partir do furano derivado de hemicelulose	45
Pó de café gasto	Pirólise, 650 °C, 2 h, N ₂	TiO ₂	Degradação de diclofenaco em soluções aquosas	46
Palha e sabugo de milho	Pirólise em mufla entre 300 e 600 °C, 2h	Nano Ferro Zero-valente (NZVI)	Retificação de águas subterrâneas com contaminantes orgânicos	47
Abeto	Pirólise, 600 °C, 2h, N ₂	n-alcanos	Sistemas de gerenciamento de energia térmica	48
Serragem de pinho	Pirólise em forno, 700 °C, 2h, N ₂	Ni	Remoção de alcatrão e produção de H ₂	49
Alga <i>Sargassum tenerrimum</i> (SDSW)	Pirólise, 400 °C, N ₂ ; ativação química por impregnação de KOH e ativação térmica entre 700 e 900 °C	NiCo	Hidrogenação seletiva de fenóis e de compostos modelos de lignina	50
Palha de café	Pirólise, 600 °C, 4h, N ₂	Au	Catálise de redução do <i>p</i> -Nitrofenol	51
Lodo de esgoto	Pirólise em mufla a 600 °C, 2 h, N ₂	Nano Ferro Zero-valente (NZVI)	Remoção de Cr(IV) e Cr(III) de solução aquosa	52
Cascas de amendoim	Pirólise em forno, 900 °C, 2h, N ₂	K / Fe	Craqueamento de alcatrão de pirólise de biomassa	53
Esterco de galinha	Pirólise, 500 °C, 2h, N ₂	Ni	Catálise homosseletiva e reutilizável na síntese de tetrazol e piranopirazol	54
Pinheiro silvestre	Ativação térmica, 600 °C, 1h, N ₂	Ni / Ce	Catálise para a conversão de CO ₂ em CH ₄	55

3.5 REAÇÃO “CLICK” PARA OBTENÇÃO DO TRIAZOL

A reação “click” ou química “click” foi proposta por K. Barry Sharpless em 2001. Tais reações são termodinamicamente favoráveis e conectam duas moléculas contendo grupos funcionais diferentes de forma simples e com altos rendimentos, sendo muito utilizada⁵⁶. É caracterizada como “click” por ser uma reação rápida e estereoespecífica. As aplicações mais comuns da reação “click” consistem em reações de funcionalização e síntese de catalisadores^{57,58}, química medicinal⁵⁹ e na química de materiais⁶⁰.

Catalisadores instáveis, ou que possuem grupos funcionais reativos em sua estrutura, ficam sujeitos a sofrer degradação ou realizar reações químicas posteriores, descaracterizando assim o produto final da reação⁶¹. Com isso, o grupo triazol por não sofrer uma série de reações químicas, como, oxidação, redução e hidrólise se torna uma alternativa de funcionalização desse catalisador para obtenção de um material mais estável⁶².

Uma alternativa para a síntese do grupo triazol consiste na utilização de sais estáveis de Cu (II), na presença de um agente redutor fraco como ascorbato de sódio. Essa metodologia foi desenvolvida por Sharpless⁶³ e possui algumas vantagens em relação a outras metodologias relatadas na literatura, como sofrer menor interferência de oxigênio atmosférico, podendo ser realizada em meio aquoso. O processo consiste na reação envolvendo alcinos terminais e azidas orgânicas, obtendo-se o grupo triazol na estrutura, como mostrado na Figura 5⁶². Os grupos triazóis são heterociclos estáveis de origem sintética (Figura 5).

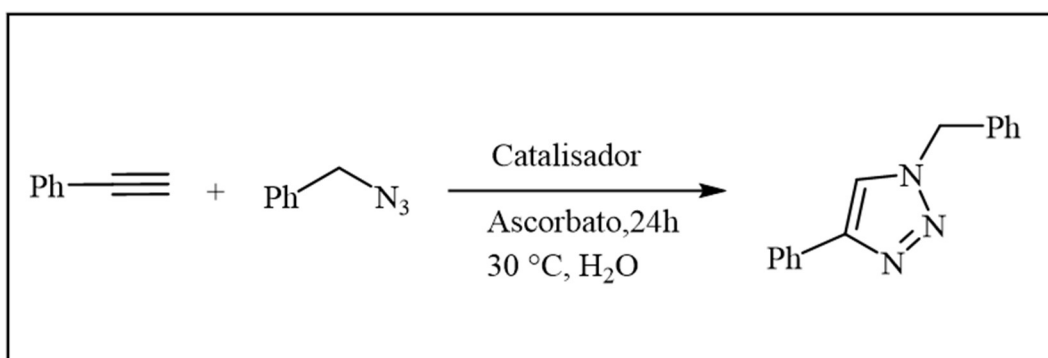


Figura 5 - Síntese do grupo triazol via reação “click”. Adaptado de Huang (2020)⁶⁴.

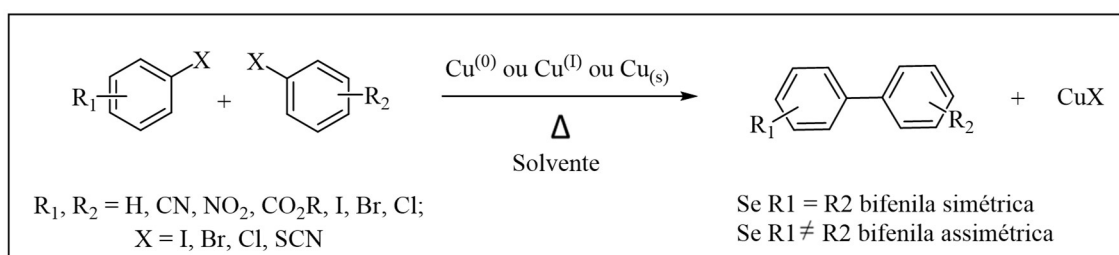
Os produtos secundários não são tóxicos e podem ser removidos sem o uso de cromatografia. Além disso, a reação deve ocorrer sem o uso de solventes ou,

quando necessário, estes devem ser ambientalmente amigáveis, usando materiais de partida de simples obtenção e estáveis⁵⁶.

3.6 REAÇÃO DE ULLMANN

Em 1901, o químico alemão Fritz Ullmann relatou a reação entre dois equivalentes de haleto de arila com um equivalente de cobre em alta temperatura (>200 °C), resultando em uma biarila simétrica e um haleto de cobre. Essa condensação de dois haletos de arila na presença de cobre para obter biarilas, simétricas ou assimétricas, é denominada acoplamento, síntese ou reação de Ullmann.

Algumas características se destacam nesse tipo de reação, entre elas, os anéis de benzeno halogenados, bem como compostos heteroaromáticos halogenados são reagentes para o acoplamento, sendo a ordem de reatividade I > Br >> Cl e os fluoretos aromáticos totalmente inertes. A reação pode ocorrer tanto inter quanto intramolecularmente, sendo usada para formar macrociclos (anéis de 4 a 24 membros) e o solvente mais usado é a dimetilformamida (DMF). Além do DMF, em temperaturas mais altas também se utiliza nitrobenzeno (PhNO₂) ou o *p*-nitrotolueno (*p*-NO₂C₆H₄CH₃)⁸.



Esquema 1 - Esquema geral da reação de acoplamento de Ullmann⁸.

As biarilas são uma classe orgânica importante, constituídas de dois anéis aromáticos não condensados, que podem ser substituídos ou não. Esses compostos vêm sendo aplicadas em inúmeras reações químicas, seja como componente central ou incorporadas a produtos químicos finos. Produtos farmacêuticos e herbicidas podem ser citados como exemplos de aplicações desses compostos. Além disso, podem ser usados como ligantes quirais na catálise, como cristais líquidos ou condutores orgânicos⁶⁵.

Devido às suas grandes limitações, como baixo rendimento, baixa compatibilidade de grupos funcionais, elevado tempo de reação e pós-tratamento

complicado, a reação de Ullmann não atraiu muita atenção inicialmente. Desde 1970, vários metais catalisadores têm sido aplicados na reação de Ullmann, sendo os mais usados Pd, Ni e Au. Dentre esses, Pd e Ni destacam-se como melhores catalisadores para esse tipo de acoplamento, contudo esses catalisadores metálicos apresentam algumas desvantagens, como elevada toxicidade, alto valor e instabilidade. Diante do exposto, faz-se necessário desenvolver novos catalisadores com composição, morfologia e solventes adequados para essa importante reação⁶⁶.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PRODUTOS QUÍMICOS

Acetona (67-64-1), cloreto de benzila (CAS 100-44-7), cloreto de tionila (CAS 7719-09-7), tetrahidrofurano (CAS 109-99-9) e azida de sódio (CAS 26628-22-8) foram obtidos da SAF. O boroidreto de sódio (CAS 16940-66-2) foi obtido da Alfa Aesar. Carbonato de potássio (CAS 584-08-7), ascorbato de sódio (CAS 134-03-0), tetracloropaladato de potássio (II) (CAS 10025-98-6), acetonitrila (CAS 75-05-8), álcool metílico (CAS 67-56-1), clorofórmio deuterado (CAS 865-49-6), foram adquiridos da Sigma Aldrich. A propargilamina (CAS 2450-71-7), hidróxido de potássio (CAS 1310-58-3), carbonato de potássio (CAS 584-08-7), foram adquiridos na Acros. O sulfato de cobre (II) penta-hidratado (CAS 7758-99-8), carbonato de sódio (CAS 497-19-8), borohidreto de sódio (CAS 16940-66-2) foram obtidos da Prolabo. O álcool etílico (CAS 64-17-5), iodobenzeno (CAS 591-50-4), clorobenzeno (CAS 108-90-7), *p*-bromoacetofenona (CAS 99-90-1), foram obtidos na Merck. A dimetilformamida (CAS 68-12-2), hidróxido de sódio (CAS 1310-73-2), *p*-bromoanilina (CAS 106-40-1), foram adquiridos na Vetec. Soluções aquosas foram preparadas com água tipo 1 obtida pelo sistema Milli-Q (Merck Millipore).

4.2 OBTENÇÃO DO HIDROCHAR

A palha do café arábica, coletada no Espírito Santo-Brasil, foi lavada com água destilada, seca a 80 °C por 48 h e moída em moinho de faca. A biomassa foi submetida a carbonização hidrotérmica, sendo conduzida à uma autoclave de aço inoxidável revestida de Teflon, com capacidade de 100 mL, a 200 °C por 6 h. Por razões de segurança, a solução inicial não excedeu dois terços do volume total da autoclave.

2,5 gramas de casca de café foram dispersos em 57 mL de solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹), que atuou como agente ativador para as reações de carbonização. Após o tempo determinado, o reator foi resfriado à temperatura ambiente e os produtos obtidos (*hidrochar* e a fase aquosa) foram separados via centrifugação (4000 rpm, 30 min). O sólido foi lavado três vezes com água deionizada e seco em estufa a 105 °C por 24h.

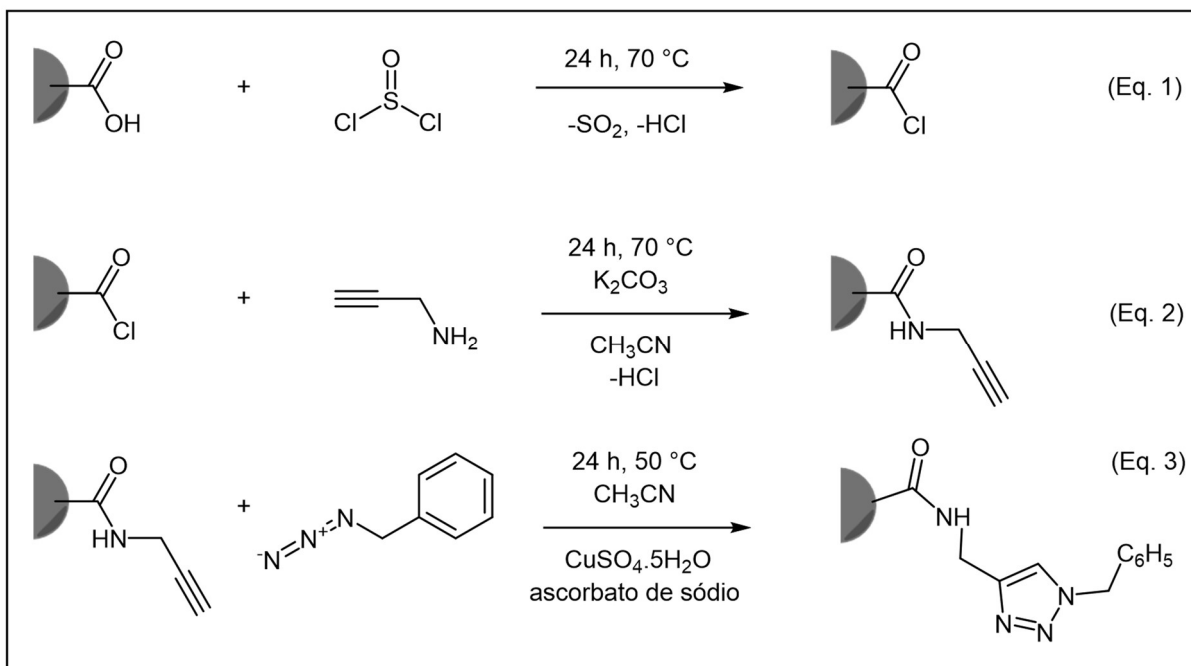
4.3 SÍNTESE DO CATALISADOR

4.3.1 SÍNTESE DE BENZILAZIDA

2 mL de cloreto de benzila, 1,64 g de azida de sódio e 40 mL de acetona foram adicionados em um balão de fundo redondo. O sistema foi mantido sob refluxo a 80 °C sob agitação constante e refluxo durante 8 h. Depois disso, o sistema foi reservado para uma etapa posterior, como descrito no item 4.3.2.

4.3.2 SÍNTESE DE HD-TRIAZOL

Primeiro, HD-COCl foi sintetizado, de acordo com a Eq. 1 (Esquema 2). Para isso, 2,0000 g de hidrochar e 50 mL de SOCl_2 foram adicionados a um balão volumétrico de volume 100 mL. O sistema foi mantido em agitação por 24 h e em refluxo a 70 °C. Em seguida, o material foi centrifugado (5 min a 8000 rpm) e submetido a três etapas de lavagem com tetrahidrofurano. O material foi transferido para um frasco sob ao qual foram adicionados 25 mL de acetonitrila, 415 mg de K_2CO_3 e 14,7 mL de propargilamina, de acordo com a Eq. 2 (Esquema 2), obtendo-se o HD- $\text{CONHCH}_2\text{CCH}$. O material foi centrifugado (5 min a 8.000 rpm) e submetido a três etapas de lavagem com água tipo 1, seguida da lavagem com acetona. O material foi transferido para o sistema contendo benzilazida (seção 4.3.1), ao qual foram adicionados 85,0 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 673 mg de ascorbato de sódio. O sistema foi mantido sob agitação constante a 50 °C por 48 h, formando o hidrochar funcionalizado com triazol, conforme mostrado na Eq. 3 (Esquema 2).



Esquema 2 - Esquema de síntese do hidrochar funcionalizado com triazol.

4.3.3 SÍNTESE DE NPS PD-HD-TRZ

100 mg de HD-TRz, obtido de acordo com o item 4.3.2, foram adicionados em um béquer, ao qual 0,052 mmol de K_2PdCl_4 dissolvido em 4 mL de etanol foram adicionados posteriormente, para se obter 5,53 % m/m em carga teórica de Pd. O sistema foi mantido sob agitação durante 30 min. Em seguida, 1,00 mL de uma solução de $NaBH_4$ ($2,60 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionado ao sistema, o qual foi mantido sob agitação por mais 10 min. O sistema foi centrifugado e submetido a três etapas de lavagem com água tipo 1 e seco sob vácuo. A deposição do Pd era realizada na hora de utilização na reação de Ullmann.

4.4 REAÇÃO DE ULLMANN

4.4.1 ESTUDOS PRELIMINARES

120 mg de NPs Pd-HD-TRz foram transferidas para um balão de fundo redondo de 50 mL, em que se adicionou 1,0 mL de dimetilformamida (DMF) e 1,5 mL de água tipo 1 como solventes. O sistema foi degaseificado por 5 min e mantido sob atmosfera de N_2 . Na sequência, 23 μL de iodobenzeno (0,2 mmol) foram adicionados ao sistema

que foi mantido sob agitação constante e temperatura controlada de 45 °C durante 48 h de reação.

Após a reação, os produtos da reação foram extraídos com diclorometano, em uma sequência de 3 vezes empregando 15 mL de solvente. Na sequência, os extratos foram combinados e evaporados em rota evaporador em baixa pressão. O resíduo do balão foi ressuspensionado em 600 mL clorofórmio deuterado, para a quantificação da bifênica empregando a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN).

O espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H -300 MHz) foi adquirido em espectrômetro VARIAN MERCURY 300, presente no Departamento de Química – UFV. Espectrômetro Bruker Avance III HD 500 MHz, operando a 300 MHz para ^1H . Os deslocamentos químicos foram registrados em ppm.

4.4.2 OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO

O catalisador NPs Pd-HD-TRz (120 mg), recém preparado, foi transferido quantitativamente para um balão de fundo redondo de 50 mL, usando 6 mL de etanol. Em seguida, 3,7 mmol de base e 4 mL de etanol foram adicionados ao sistema. O sistema foi desgaseificado por 5 min e mantido sob atmosfera de N_2 . Por fim, 23 mL de iodobenzeno (0,2 mmol) foram adicionados ao sistema. O sistema foi submetido à agitação a temperatura controlada sob atmosfera de N_2 durante um tempo pré-determinado. Após o término da reação, o sistema foi transferido para um tubo Falcon e centrifugado por 30 min a 5000 rpm. Uma alíquota de 1 mL foi retirada para análise por Cromatografia a Gás acoplada a Espectrometria de Massas.

A reação de homoacoplamento Ullmann foi otimizada, sendo investigados a influência dos seguintes parâmetros na reação:

- (1) Natureza da base, sendo avaliados KOH, NaOH, K_2CO_3 e Na_2CO_3 , na concentração de 3,6 mmol. Os demais parâmetros foram 10 mL de etanol, 0,2 mmol de iodobenzeno, sob atmosfera de N_2 , 48 h e 45 °C.
- (2) Tempo, sendo avaliados 48, 24, 12 e 6 h. Os demais parâmetros foram: 10 mL de etanol, 0,2 mmol de iodobenzeno, sob atmosfera de N_2 , KOH (3,6 mmol) e 45 °C.
- (3) Temperatura, sendo avaliadas as temperaturas de 45 °C e ambiente (25 °C). Os demais parâmetros foram: 10 mL de etanol, 0,2 mmol de

iodobenzeno, atmosfera de N₂, KOH (3,6 mmol), 6 h e 48 h de reação. Essas temperaturas foram selecionadas visando preservar a integridade do grupo triazol.

O reuso do catalisador em diferentes ciclos catalíticos foram realizados. Para isso, após o primeiro ciclo, o material foi separado da reação por centrifugação (8000 rpm) e reutilizado no ciclo seguinte sem tratamento prévio. No reuso, foi avaliada a eficiência catalítica do catalisador em 2° e 3° ciclo em:

- (1) Temperaturas de 45 °C e ambiente (~25 °C).
- (2) Tempos de 6 h e 48 h.

Os demais parâmetros foram mantidos como 10 mL de etanol, 0,2 mmol de iodobenzeno, atmosfera de N₂, KOH (3,6 mmol).

Experimentos controle foram realizados em que se avaliou a capacidade catalítica de 100 mg HD-TRz, sem a presença de NPs Pd, e um outro experimento utilizando 0,052 mmol de K₂PdCl₄. No experimento controle foram avaliadas as seguintes condições de reação de Ullmann:

- (1) Tempos de 6 e 48 h. Os demais parâmetros foram 10 mL de etanol, 0,2 mmol de iodobenzeno, atmosfera de N₂, KOH (3,6 mmol).
- (2) Temperaturas de 45 °C e ambiente (~25 °C). Os demais parâmetros foram 10 mL de etanol, 0,2 mmol de iodobenzeno, atmosfera de N₂, KOH (3,6 mmol).

4.5 DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS DA REAÇÃO

Os produtos da reação de Ullmann foram identificados e quantificados utilizando Cromatografia a Gás acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS QP2010SE, Shimadzu, Japão). Para essa análise, as seguintes condições foram empregadas: o gás arraste utilizado foi o He com fluxo e velocidade linear a 1,80 mL min⁻¹ e 48,4 cm seg⁻¹ a temperatura do injetor foi de 220 °C; coluna capilar de sílica fundida (30 m x 0,25 mm); fase estacionária Rtx®-5MS (0,25 µm de espessura do filme); a temperatura do forno teve a seguinte programação: temperatura inicial de 40 °C, permanecendo por 2 minutos e em seguida a temperatura foi aumentada gradativamente a 3 °C min⁻¹ até atingir 240 °C, em que permaneceu por 5 minutos,

tendo um tempo total de análise de 73,67 min; a temperatura utilizada no detector MS foi de 240 °C.

A identificação dos componentes da reação de Ullmann foi realizada pela comparação dos espectros de massas obtidos com os disponíveis no banco de dados da espectroteca (Wiley 7, NIST 05 e NIST 05s). O percentual relativo de cada composto identificado na reação de Ullmann foi calculado através da razão entre a área integralizada dos picos e a área total dos produtos constituintes da reação.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

4.6.1 DETERMINAÇÃO DE GRUPOS ÁCIDOS DE BRONSTED NO HIDROCHAR

A determinação dos sítios ácidos de Bronsted presentes no hidrochar foi realizada empregando-se titulação ácido-base. Foi utilizada uma solução padrão de NaOH 0,1 mol L⁻¹, previamente padronizada com biftalato de potássio. Também foi utilizada uma solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ previamente padronizada com carbonato de sódio.

A titulação foi realizada usando 500 mg do hidrochar, sob ao qual foram adicionados 50,00 mL da solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. O sistema foi mantido sob agitação à temperatura ambiente (25 °C) por 3h. Na sequência, o sistema foi submetido a filtração com filtro qualitativo. Três alíquotas de 10,00 mL foram retiradas do sistema e colocadas em frascos erlenmeyer diferentes, adicionando-se 3 gotas de solução indicadora de fenolftaleína 1 % (m/v) em cada frasco. Em seguida, as amostras foram tituladas com a solução de HCl 0,1 mol L⁻¹.

Experimentos controle foram realizados, nos quais se titulou apenas 10,00 mL da solução estoque de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

A concentração de sítios ácidos de Bronsted foram calculados de acordo com a Eq. 4

$$C(H^+) = \frac{(V_T - V_B) \times C_{HCl}}{m} \quad (\text{Eq. 4})$$

Em que C(H⁺) é a concentração de H⁺ no biochar, V_T é o volume de HCl gasto para neutralizar 10,00 mL de NaOH (controle), V_B é volume de HCl gasto na titulação

com o biochar (ambos volumes em litro), C_{HCl} é a concentração de HCl e m é a massa de biochar.

4.6.2 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS) presentes nos biochars foi realizada usando um analisador elementar da marca LECO e modelo TruSPec Micro. O tubo de combustão foi montado em 1150 °C e o tubo de redução a 850 °C. A sulfanilamida foi utilizada como padrão CHNS. O equipamento usado encontra-se no departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

4.6.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

As alterações nos grupos funcionais presentes nos materiais foram analisadas por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), em aparelho Bruker VERTEX 70, utilizando o método de Refletância Total Atenuada (ATR) na faixa de 350 - 4000 cm^{-1} . O equipamento usado encontra-se no departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

4.6.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)

A morfologia da superfície e a análise elementar dos materiais como um todo foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada ao Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS). O equipamento usado encontra-se no departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa. Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca JEOL, modelo JSM-6010LA, com resolução de 4 nm (com feixe em 20 kV), ampliação de 8X a 300.000X, tensão de aceleração de 500 V a 20 kV e pistola de elétrons com filamento de tungstênio pré-centrado. Detector Everhart-Thornley para imagens de elétrons secundários e detector de estado sólido para elétrons retroespalhados com contraste de topografia, composição e sombreamento variável. Detector de desvio de silício

para análise de EDS com resolução de 133 eV. Foi necessária a realização de preparo de amostra (metalização), para a posterior realização da microscopia, esse preparo foi realizado no Núcleo de Microscopia e Microanálise da Universidade Federal de Viçosa.

4.6.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As análises de microscopia eletrônica de transição foram realizadas em um equipamento de marca JEOL, modelo Jem-2100, com fonte LAB6 e realizada com um feixe de 200 kV. O equipamento usado encontra-se no instituto de matemática e estatística da Universidade de São Paulo.

4.6.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A estrutura cristalina dos materiais foi determinada por difração de raios X, em um sistema de difração D8-Discover. O equipamento usado encontra-se no departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa. A fase cristalina foi identificada comparando o ângulo de Bragg, espaço intercamada, intensidade relativa dos picos de difração e posição do pico de Bragg com os arquivos padrão JCPDS.

4.6.7 ANÁLISE DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N₂

A área superficial dos materiais foi determinada, utilizando Quantachrome Instruments, modelo Nova 1200e. As amostras foram pesadas (aproximadamente 150 mg e previamente degaseificadas a 250 °C por 5 h, após as quais foram feitas as análises. A área de superfície específica (SBET) foi determinada pelo método BJH. O equipamento usado encontra-se no departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

4.6.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As análises por termogravimetria (TGA) foram realizadas em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo DTG – 60H, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹,

em cadinho de alumina, até 1000 °C. Foi utilizado CO₂ como gás de arraste, com fluxo de 50 mL min⁻¹. O equipamento usado encontra-se no departamento de Engenharia de Alimentos, no laboratório de embalagens (LABEM), da Universidade Federal de Viçosa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RENDIMENTO, TEOR DE CHNS E CARACTERIZAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS DE BRONSTED

Ao produzir o hidrochar via síntese hidrotérmica, obteve-se um rendimento aproximado de 50 % (m/m) do material, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Rendimento e concentração de ácidos de Bronsted do hidrochar obtido da palha de café via síntese hidrotérmica

Massa inicial de Biomassa (g)	Massa de Hidrochar obtida* (g)	Rendimento (% m/m)	C(H ⁺) _{hidrochar} (mmol g ⁻¹)
5,0000	2,6100	52,2	0,46

*Condições de síntese: T=200 °C; Agente de ativação: 57 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹; Tempo: 6 h.

Vários autores obtiveram diferentes rendimentos de hidrochar por síntese hidrotérmica. Kantarli *et al.* obtiveram um rendimento de 28 % de hidrochar a partir de farinha de ave, em que se usaram 250 °C de temperatura e tempo de carbonização de 1 h⁶⁷. Kantarli *et al.* obtiveram 32 % de rendimento de hidrochar a partir de cama de frango utilizando uma temperatura de 180 °C e tempo de 4 h⁶⁷. Jia e colaboradores obtiveram hidrochar a partir de arroz cozido com rendimento de 41,7 %⁶⁸, nos quais usaram temperatura de 240 °C e tempo de 90 minutos. Ibrahim *et al.* obtiveram hidrochar a partir de dendê com rendimento de 25,8 %⁶⁹, sendo usados 450 °C de temperatura e um tempo de 30 minutos. Siddiqui *et al.* obtiveram hidrochar a partir de casca de romã com 54,9 %, usando uma temperatura de 300 °C e um tempo de 20 minutos⁷⁰.

De acordo com os dados da literatura, pode-se concluir que as condições de síntese, assim como a biomassa precursora afetam diretamente o rendimento do hidrochar.

A determinação do teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre de cada material foi realizada por análise elementar (CHNS) e os resultados são mostrados na Tabela 4. Pode-se observar que o percentual de carbono no hidrochar sem e com funcionalização (entre 48,2 e 55,8 %) é maior comparado à biomassa *in natura* (41,2 %). Em altas temperaturas, aumenta as reações de polimerização no sistema, concentrando assim a quantidade de carbono nas amostras. O teor de nitrogênio, por

outro lado, é maior na biomassa (1,3 %) do que no hidrochar (0,6 %), isso ocorre por causa das proteínas presentes na biomassa que foram decompostas em temperaturas acima de 150 °C, além de gases que contém o nitrogênio, que são liberados com o aumento da temperatura no processo de carbonização^{71,72}. Os teores de hidrogênio e enxofre permanecem praticamente os mesmos em relação a biomassa. O teor de oxigênio na biomassa (49,6 %) foi maior que no hidrochar (43,7 %). Devido ao processo de carbonização hidrotérmica e com o aumento da temperatura ocorrem reações de desidratação e descarboxilação, que fazem com que os grupos funcionais que contém oxigênio sejam eliminados, diminuindo assim o seu teor na amostra⁷¹.

Tabela 4 - Resultados da análise elementar (CHNS) para a biomassa palha de café, hidrochar, HD-TRz e NPs Pd-HD-TRz.

Amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)	Oxigênio (%)	H/C	O/C
Biomassa	41,2	5,2	1,3	2,7	49,6	1,5	0,9
Hidrochar	48,2	5,1	0,6	2,4	43,7	1,3	0,7
HD-TRz	50,4	2,4	2,8	2,6	41,8	0,6	0,6
NPs Pd-HD-TRz	55,8	2,2	2,1	2,7	37,2	0,5	0,5

A diminuição da razão H/C de 1,5 % (biomassa) para 1,3 % (hidrochar) indica uma maior carbonização do material⁷², enquanto a diminuição da razão O/C de 0,9 % (biomassa) para 0,7 % (hidrochar) indica a perda de funções químicas oxigenadas⁷¹. Após a funcionalização com o grupo triazol, pode-se observar um aumento no teor de nitrogênio dos materiais, partindo de 0,6 % no hidrochar para 2,8 e 2,1 % para HD-TRz e NPs Pd-HD-TRz, respectivamente. Por outro lado, observa-se uma diminuição no teor de oxigênio, de 43,7 % (hidrochar) para 41,8 (HD-TRz) e 37,2 % (NPs Pd-HD-TRz). Por causa da funcionalização, os grupos (-OH) dos grupos carboxílicos do biochar são removidos, como mostrado no Esquema 2 (Eq. 01) e, seguida da adição do grupo triazol (Eq. 02-03). A quantidade de enxofre permaneceu praticamente constante em todos os materiais.

Resultados semelhantes foram relatados na literatura. Areeprasert *et al.* observaram o aumento do teor de carbono (31,3 para 35,6 %), diminuições dos teores de nitrogênio (2,2 % para 1,7 %), de oxigênio (27,8 % para 22,4 %) e diminuição das razões de H/C (1,76 para 1,42 %) e O/C (0,67 para 0,47 %) do hidrochar obtido de lodo de papel por carbonização hidrotérmica (T=240 °C)⁷¹. Zhu *et al.* observaram o

aumento do teor de carbono (45,4 para 50,37 %), diminuição dos teores de nitrogênio (1,3 % para 1,2 %) e oxigênio (40,55 % para 35,9 %), além de diminuição das razões de H/C (1,75 para 1,42 %) e O/C (0,67 para 0,39 %) em hidrochar obtido por caule de milho por via hidrotérmica ($T=240\text{ }^{\circ}\text{C}$)⁷².

O hidrochar contém sítios ácidos de Bronsted, sendo obtidos $C(H^+)$ de $0,46\text{ mmol g}^{-1}$. Resultados foram relatados na literatura. Chellappan *et al.* obtiveram $n(H^+)$ de $3,2\text{ mmol g}^{-1}$ a partir de biochar obtido da casca de mandioca por pirólise lenta⁷³. Cao *et al.* obtiveram $C(H^+)$ de $2,42\text{ mmol g}^{-1}$ a partir de biochar obtido de resíduo de madeira florestal por pirólise lenta⁷⁴. Dai *et al.* obtiveram $C(H^+) = 0,363\text{ mmol g}^{-1}$ a partir de hidrochar obtido da espiga de milho⁷⁵. Xu *et al.* obtiveram $C(H^+)$ de $0,209\text{ mmol g}^{-1}$ a partir de hidrochar obtido do lodo de esgoto⁷⁶. A partir dos dados da literatura pode-se observar que há uma concordância dos resultados obtidos aos relatados por síntese hidrotérmica, sendo os obtidos por pirólise lenta apresentam um caráter mais ácido.

5.2 FUNCIONALIZAÇÃO DO HIDROCHAR COM GRUPO TRIAZOL

Neste trabalho funcionalizou-se o hidrochar com grupo triazol para estabilizar as NPs Pd. Portanto, a caracterização dos sítios ácidos de Bronsted foi de extrema importância para se calcular a quantidade de propargilamina que deveria ser utilizada na reação para se obter a espécie HD-CONHCH₂C≡CH, um alcino terminal. Na sequência, realizou-se uma reação “click” com benzilazida, para se obter o grupo triazol. As etapas de funcionalização foram monitoradas por Espectroscopia na região do Infravermelho, como pode ser observado na Figura 6.

O hidrochar é uma matriz carbonácea rica em grupos funcionais carboxílicos, fenóis, entre outros. As bandas observadas para o hidrochar foram 3331 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento do grupo (-OH), uma banda em 2900 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} que corresponde ao alongamento da ligação (C-H), uma banda em 1327 cm^{-1} correspondente a ligação (C=C) em aromáticos e uma banda em 1027 cm^{-1} correspondente a vibração (C-O). Essas mesmas atribuições foram relatadas por Evcil *et al*⁷⁷. que obtiveram o hidrochar a partir de madeira de abeto e Liu *et al.* que obtiveram o hidrochar a partir da betonita⁷⁸. Além dessas bandas, também obtiveram uma banda em 1707 cm^{-1} correspondente ao alongamento (C=O) associado a grupos

como cetonas e aldeídos. Após a caracterização dos grupos funcionais presentes no hidrochar, foi iniciada a funcionalização desse material para a obtenção do grupo triazol em sua estrutura.

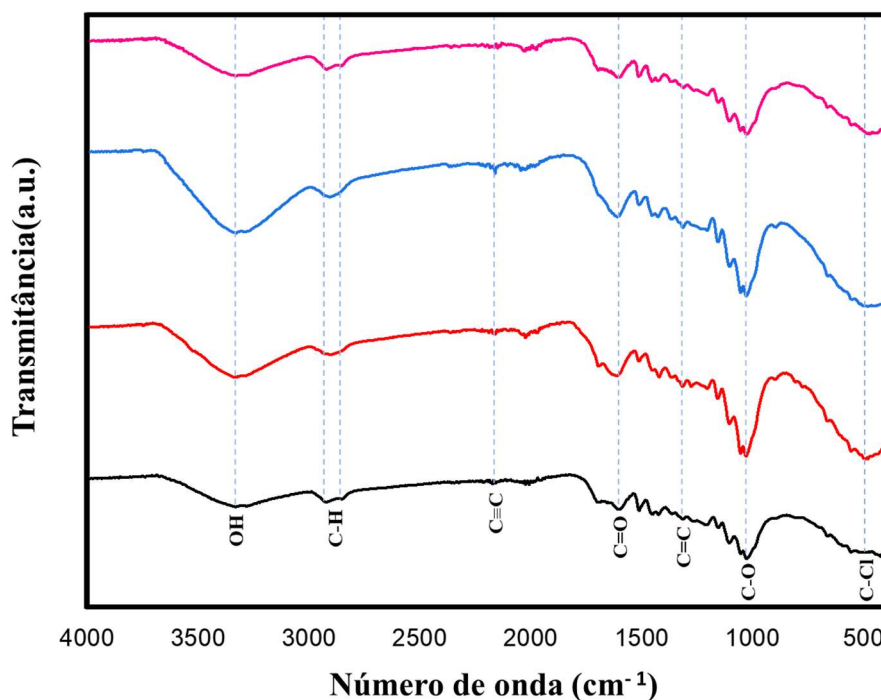


Figura 6 - Espectros FTIR de (-) hidrochar, (-) HD-COCl, (-) HD-CONHCH₂C≡CH, (-) HD-TRz.

Primeiramente, foi realizada a introdução do cloro no hidrochar, obtendo-se o cloreto de acila (HD-COCl). Essa etapa consistiu na substituição da hidroxila, presente na carbonila, por cloro, melhorando as características do grupo abandonador para reação de substituição seguinte⁷⁹. Como pode ser visto na Fig. 6, a introdução de cloro foi bem-sucedida, sendo possível observar uma banda em 540 cm⁻¹, correspondente ao cloro na estrutura. Pode-se observar uma banda na região 2908 cm⁻¹, atribuída à ligação C-H, confirmada pela banda em 2852 cm⁻¹.

Na sequência, uma banda é observada em 1698 cm⁻¹ no HD-CONHCH₂C≡CH, que pode ser atribuída à presença da carbonila correspondente a amida. São observadas também as bandas em, 1027 cm⁻¹ que pode ser atribuída à vibração C-O e a banda em 1327 cm⁻¹, que pode ser atribuída a grupos aromáticos de alongamento da ligação C=C, uma banda em 2100 cm⁻¹ fraca que pode ser atribuída ao alcino terminal, como relatada em Shang *et al*⁸⁰, e uma banda em 3331 cm⁻¹ correspondendo à vibração de estiramento da ligação dos grupos hidroxila (-OH).

Após a reação “click” com benzilazida (HD-TRz), o material não apresentou banda relacionada ao alcino terminal, em 2100 cm^{-1} ⁸¹.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir por meio do infravermelho, que a funcionalização do hidrochar com grupo triazol foi bem-sucedida.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X.

A morfologia da superfície do hidrochar sem e com funcionalização com o grupo triazol, suportando as nanopartículas de paládio, foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), cujas imagens são mostradas na Figura 7.

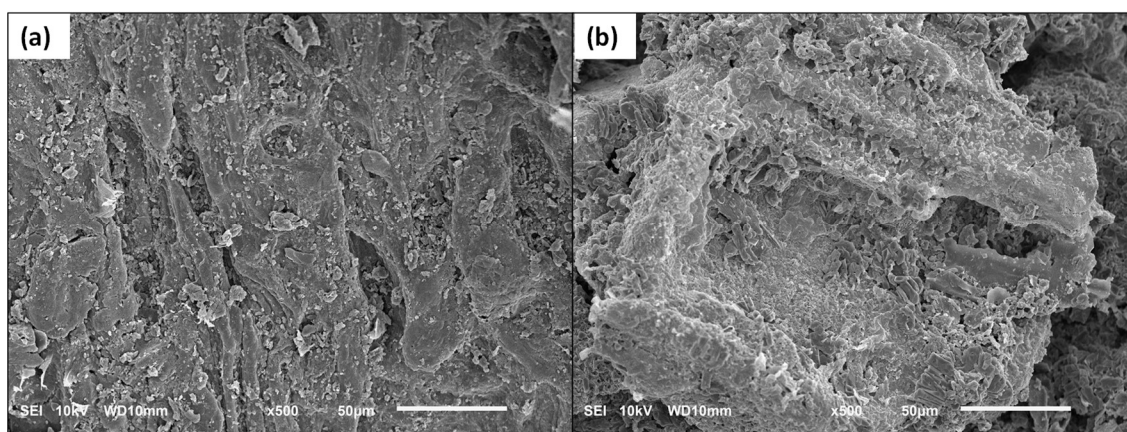


Figura 7 - Morfologia por MEV para o (a) hidrochar e (b) hidrochar funcionalizado com o grupo triazol para estabilização de nanopartículas de paládio (NPs Pd-HD-TRz).

Em ambos os materiais as superfícies apresentam uma estrutura irregular com fissuras, fendas, poros e formas heterogêneas. No NPs Pd-HD-TRz observou-se um material mais poroso (Fig. 7 (b)) em relação ao hidrochar sem funcionalização (Fig. 7 (a)). Resultados semelhantes foram relatados por Jia *et al*⁸²., Moradi *et al*⁸³. e Wang *et al*⁸⁴., que observaram que o hidrochar possuía mais poros em relação ao biochar produzido por pirólise. Como se trata de um material inédito, não há relatos na literatura sobre a morfologia do hidrochar funcionalizado com o grupo triazol.

As amostras foram também analisadas por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), cujos resultados são mostrados na Figura 8 a-b.

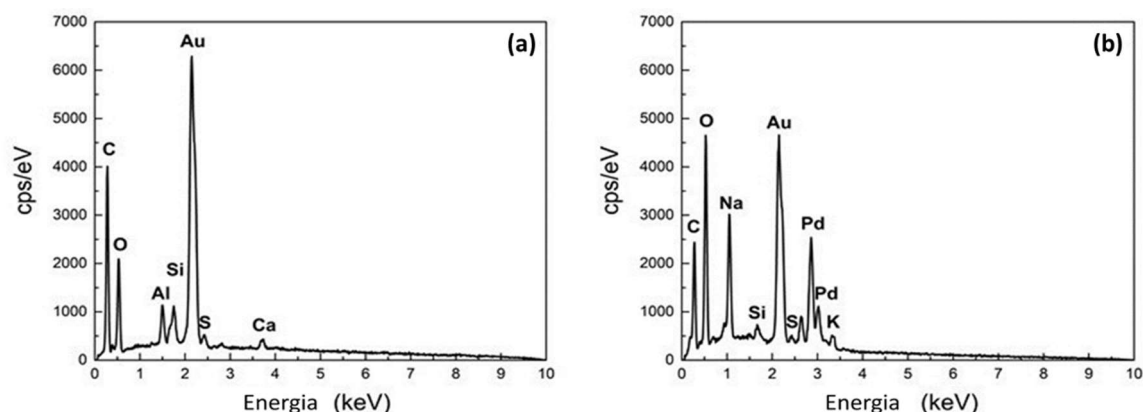


Figura 8 - Espectros de EDS para (a) hidrochar e (b) hidrochar funcionalizado com o grupo triazol para estabilização de nanopartículas de paládio (NPs Pd-HD-TRz).

Observa-se que o hidrochar apresenta a presença de carbono, oxigênio, alumínio, silício, enxofre e cálcio. Segundo Guimarães *et al*⁸⁵, a presença dos elementos carbono, oxigênio, enxofre, potássio e cálcio podem estar associadas à biomassa, isto é, à palha de café. Moradi *et al*⁸³ também relataram a presença de silício e alumínio após a etapa de carbonização da biomassa esterco de frango.

Após a funcionalização, além de carbono e oxigênio são observados picos atribuídos ao paládio, sódio e potássio. O paládio se deve à presença de NPs Pd, que foram suportadas no material. Os elementos sódio e potássio estão presentes devido à síntese do catalisador, que utiliza o borohidreto de sódio para reduzir Pd(II) a Pd(0) e ao carbonato de potássio, que é usado como base na funcionalização do material. Além desses picos, observa-se a presença de um pico atribuído ao ouro, que aparece em ambos os espectros. A presença desse elemento se deve ao preparo de amostras, etapa de metalização, para realizar a análise.

Os resultados obtidos por MEV/EDS contribuíram para elucidação da morfologia hidrochar, além dos elementos presentes em ambos os materiais, isto é, com e sem funcionalização.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

O material contendo NPs Pd estabilizadas em hidrochar foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e os resultados são mostrados na Figura 8. Pode-se observar as lamelas de carbono do hidrochar contendo NPs Pd

uniformemente distribuídas em todo o material (Figura 9a). Eventualmente, alguns aglomerados podem ser observados. Pode-se ver na Figura 9b o espaçamento interplanar para a forma metálica de Pd na estrutura, cuja distância é de 0,23 nm entre os planos. Zhang *et al.* obtiveram resultados semelhantes, com uma distância interplanar de 0,223 nm entre os planos, que foram atribuídos aos planos do cristal Pd (111). Foram obtidas NPs Pd esféricas com um diâmetro médio de partículas de $2,1 \pm 0,1$ nm, como mostrado no inserto da Figura 9d.

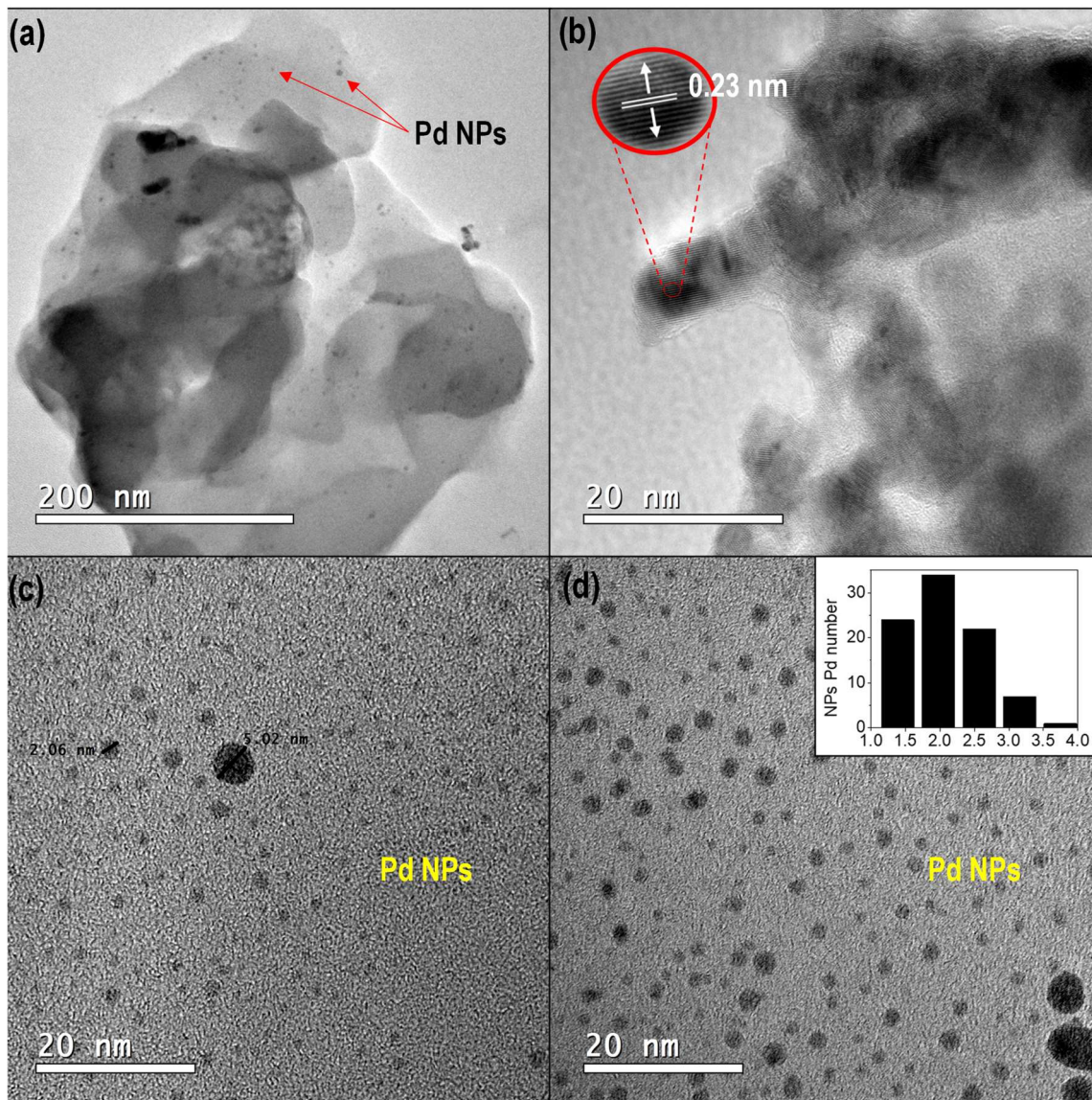


Figura 9 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de NPs Pd-HD-TRz. Em (a) lamelas de hidrocarvão com destaque para as NPs de Pd (b) distância interplanar das NPs Pd, (c) e (d) a distribuição das NPs de Pd no material, inserto: histograma das NPs Pd ($2,1 \pm 0,1$ nm).

Materiais contendo NPs Pd de tamanhos semelhantes são descritos na literatura. Jiang *et al.*⁶⁶ sintetizaram NPs Pd de 3 nm depositadas em um foto-

catalisador de nitreto de carbono, que foi aplicado em reações heterogêneas de acoplamento C-C. Dubei *et al*⁸⁷. obtiveram NPs Pd entre 2 e 5 nm depositadas em óxido de nanopartículas de ferro revestidas com polidopamina, que foram usadas como catalisador na reação de homoacoplamento de Ullmann. Gutés *et al*. obtiveram um diâmetro de NPs Pd entre 100 e 200 nm depositadas em óxido de grafeno, que foram usadas como sensor para determinar os níveis de glicose do sangue⁸⁸. Chen *et al*. obtiveram um diâmetro médio de NPs Pd entre 3 e 5 nm depositadas em uma cerâmica de fibra oca, que foram usadas como catalisadores⁸⁹. Wang *et al*. obtiveram um diâmetro médio de NPs Pd de 5 nm depositadas em biochar e usadas como eletrodo na hidrodexloração eletrocatalítica de pentaclorofenol em um reator tridimensional⁸⁴.

Pode-se concluir, portanto, que as nanopartículas de Pd estão distribuídas homogeneamente na superfície do biochar, como observado nas imagens de Microscopia Eletrônica de Transição (MET).

5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os materiais também foram submetidos a análise de difração de raios X e os resultados são mostrados Figura 10. Pode-se observar que o hidrochar sem nenhum tipo de funcionalização apresenta um pico alargado, contendo dois picos convolutos. O pico centrado em $2\theta = 15,79^\circ$, segundo Lopes *et al*⁵¹., pode ser atribuído ao plano 002 de carbono amorfo. O pico (2) centrado em $2\theta = 22,17^\circ$, segundo Hossain *et al*⁹⁰., pode ser atribuído ao plano 101, que corresponde a presença de carbono grafitico na estrutura.

No difratograma do hidrochar contendo NPs Pd estabilizadas por grupo triazol, além do pico (2), atribuído ao carbono grafitico⁹⁰, observa-se a presença de outros picos em $2\theta = 40,08^\circ$, atribuído ao plano (111) e $68,27^\circ$, atribuído ao plano (220), que são reflexões cúbicas centradas na face da estrutura de Pd metálico (JCPDS, cartão nº 05-0681). Tais resultados demonstram a natureza cristalina das nanopartículas do paládio preparado. Esses planos para o paládio também foram relatados por Mijowska *et al*⁹¹. Naglah *et al*⁹². e Szumelda *et al*⁹³.

Wang *et al.* sintetizaram NPs Pd suportadas em biochar da casca do amendoim para fabricação de eletrodos, os quais também observaram os planos $2\theta = 40,1^\circ$ e $68,5^\circ$ atribuído ao paládio nos planos (111) e (220), respectivamente⁸⁴. Moradi *et al.* sintetizaram NPs Pd suportadas em biochar de ossos de frango, que foi usado como biocatalisador de reações de acoplamento C-C, os quais observaram os planos $2\theta = 39,5^\circ$, $46,1^\circ$ e $67,5^\circ$, atribuídos ao paládio na estrutura⁸³.

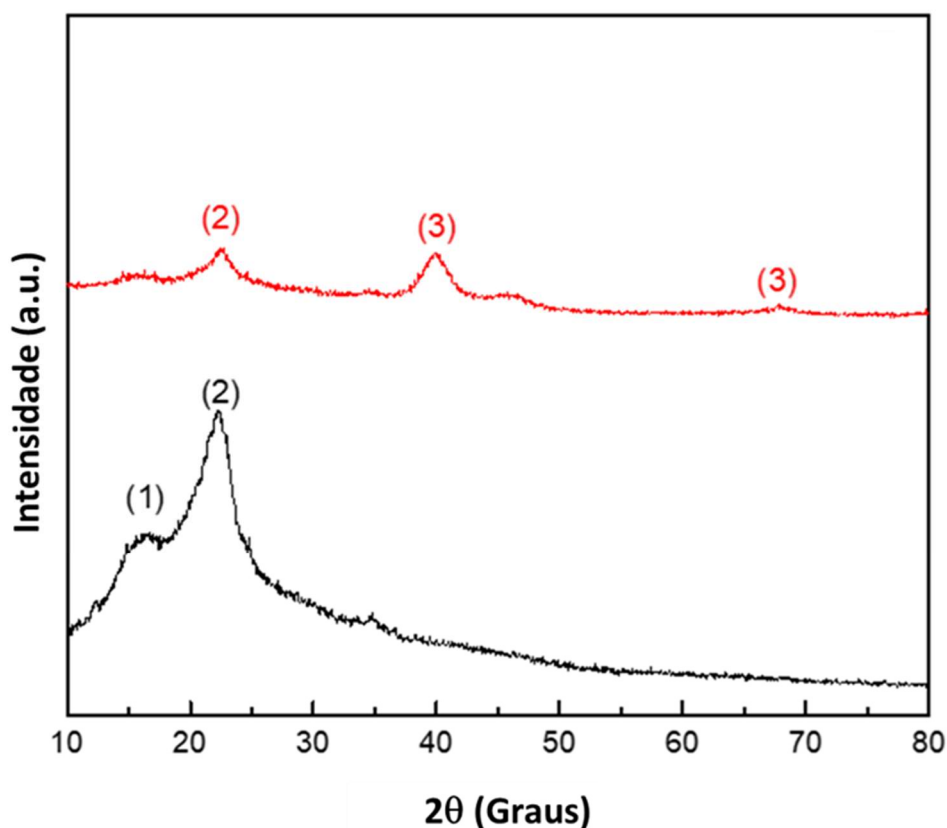


Figura 10 - Difratogramas do hidróchar sem (-) e com (-) funcionalização com triazol para estabilização de NPs Pd. Legenda: (1) e (2) indicam a presença de carbono e o (3) a presença de paládio.

5.6 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

Os materiais foram submetidos a análise de adsorção e dessorção de nitrogênio e as isotermas são mostradas na Figura 11. De acordo com a classificação IUPAC, a isoterma do hidróchar (Figura 11a) pode ser classificada como do tipo II, característica de materiais macroporosos ou com poros inexistentes, indicando adsorção de monocamada a multicamadas irrestrita (Thommes *et al.*⁹⁴). O hidróchar

apresentou uma área superficial específica de $0,95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poros de $0,0023 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Resultados semelhantes são descritos na literatura. Oumabady *et al*⁹⁵. sintetizaram hidrochar a partir de lodo do esgoto industrial e obtiveram isotermas do tipo II, com uma área superficial específica de $2,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume total de poros de $0,0036 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Yihunu *et al*⁹⁶. sintetizaram hidrochar a partir de serragem de bambu, obtendo uma isoterma do tipo III, com área superficial específica de $17,08 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume total de poros de $0,0087 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Flora *et al*⁹⁷. sintetizaram hidrochar a partir de resíduos alimentares usando diversos agentes ativadores, obtendo áreas superficiais específicas variando de $0,26$ a $1,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volumes variando de $0,0015$ a $0,0030 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

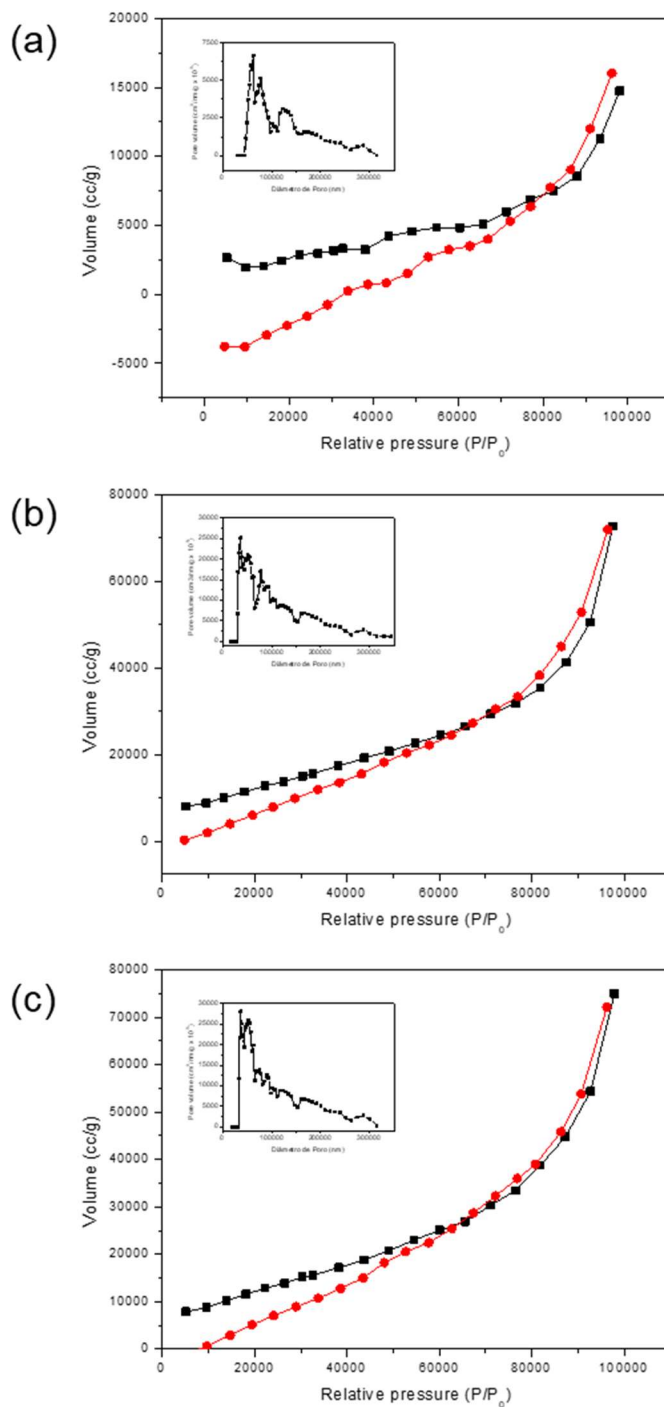


Figura 11 - Isothermas de adsorção/ dessorção de N_2 em (a) hidrochar, (b) HC-triazol, (c) NPs Pd-HD-TRz. Inseto: distribuição de tamanho de poro.

Os materiais HD-TRz e o NPs Pd-HD-TRz (Figura 11b-c) apresentaram uma isoterma do tipo III, característica de materiais não porosos ou macroporosos. Deste modo, a adsorção ocorre, principalmente, em multicamadas (Thommes *et al.*⁹⁴). Para HD-TRz a área superficial específica foi de $3,60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o volume total de poros foi de $0,0010 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, enquanto para o NPs Pd-HD-TRz a área superficial específica foi de $3,91 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume total de poros de $0,0011 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Esse aumento da área

superficial específica em ambos os casos pode ser atribuído as reações para a funcionalização do hidrochar, aumentando a área dos poros no material.

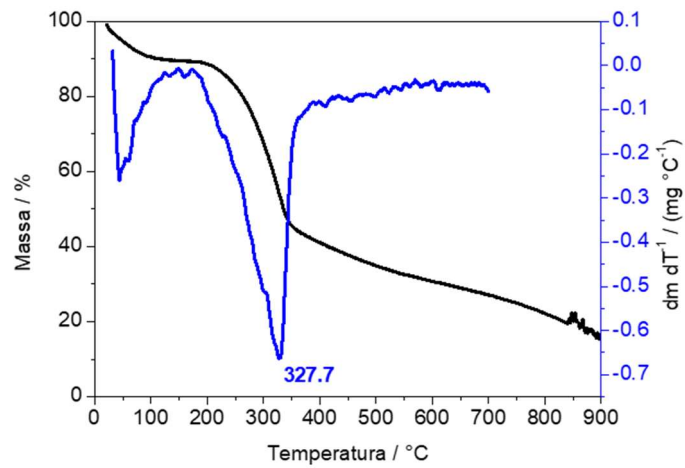
5.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.

Os materiais foram submetidos a análise termogravimétrica (TGA), cujos termogramas são mostrados na Figura 12. Na biomassa de palha de café, Figura 12(a), é observada uma perda de massa de cerca de 10 % no intervalo de 25 a 150 °C, referente a perda de umidade do material⁹⁸. Além da desidratação, há liberação de material orgânico volátil, como, monóxido de carbono e dióxido de carbono, em temperaturas até 250 °C⁹⁹. Na curva da primeira derivada (DTGA) é observada uma perda em 327,7 °C de 40 % de massa. Essa perda pode ser atribuída à decomposição térmica do material ligninocelulósico, que acontece entre as temperaturas de 250 a 420 °C. De acordo com a literatura, a degradação da celulose ocorre em 347 °C, a hemicelulose degrada a 280 °C e a lignina degrada a 360 °C.¹⁰⁰¹⁰¹. Acima dessa temperatura, pode-se haver perdas de massas referentes a decomposição de grupos como CH₃/CH₂ e anéis aromáticos¹⁰².

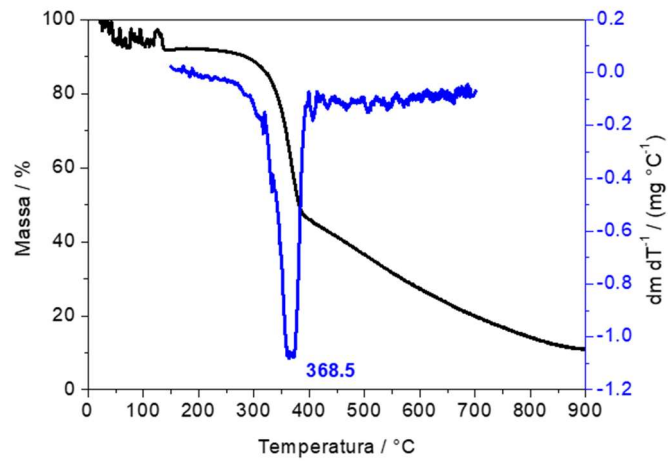
Para o hidrochar Figura 12(b), a curva referente a perda de massa devido à umidade do material (abaixo de 250 °C) foi menos acentuada, devido ao processo de carbonização. Observa-se na curva DTGA pico em 368,5 °C, que sugere uma maior estabilidade térmica do hidrochar em relação à biomassa. Tais perdas de massa podem ser atribuídas à liberação de materiais orgânicos voláteis e a combustão de carbono amorfo que ocorre entre 300-600 °C⁹⁰, sugerindo uma carbonização parcial da biomassa.

Para HD-TRz pode ser observada uma perda de massa a partir de 25 °C decorrente da perda de umidade com um pico intenso, observado na DTGA em 64,5 °C, devido à decomposição do grupo triazol. Uma perda de massa em 319,8 °C pode ser atribuída a liberação de materiais orgânicos voláteis e a combustão de carbono amorfo. Nesse caso, por causa das reações para funcionalização, o material tem a sua estrutura modificada e, por isso, perde massa em menores temperaturas.

(a)



(b)



(c)

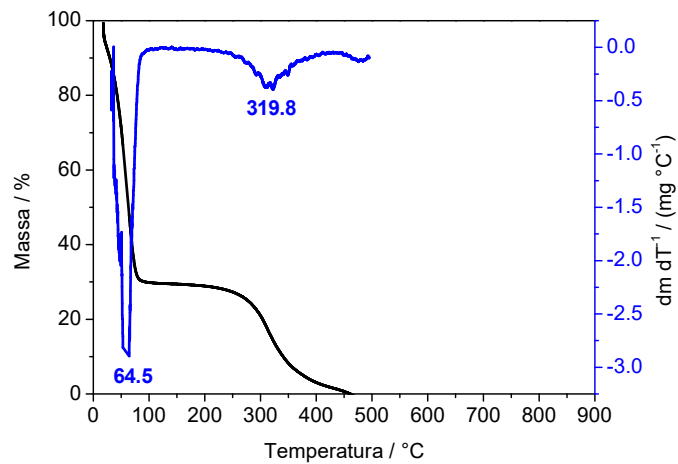
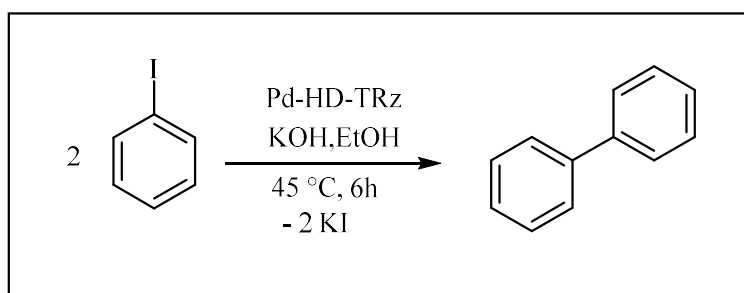


Figura 12. Curvas de análise termogravimétrica (TGA) e da primeira derivada da curva (DTG) de (a) palha de café in natura, (b) hidrochar e (c) HD-TRz.

5.8 APLICAÇÃO DO CATALISADOR NA REAÇÃO DE ULLMANN.

5.8.1 ESTUDOS PRELIMINARES

O catalisador foi aplicado na reação de Ullmann para a síntese de bifenila a partir do iodobenzeno, como mostrado no Esquema 3. Para se iniciar as investigações referentes ao desempenho catalítico do catalisador NPs Pd-HD-TRz em reações de homoacoplamento de Ullmann, estudos preliminares avaliando o solvente (metanol, etanol e DMF) foram realizados, fixando-se temperatura de 45 °C e 48 h de reação, baseados na literatura como em Wang *et al*⁵. e Dubey *et al*¹⁰³.



Esquema 3 - Esquema da síntese de bifenila a partir do iodobenzeno.

Inicialmente, foram realizadas as leituras em RMN, visando-se determinar o rendimento das reações, como amplamente discutido na literatura^{5,86}. Porém, foi observada a sobreposição de picos entre 6,5 e 8 ppm (Figura A1 do anexo). Jiang *et al*⁸⁶. demonstraram que o fenol era produzido como produto secundário na reação de Ullmann, em que utilizaram iodobenzeno (0,15 mmol), 0,6 mmol de NaOH, 3 mL de metanol, 24 h, temperatura ambiente (~25 °C) e atmosfera de nitrogênio. Dessa forma, a quantificação por RMN não era confiável. Sendo assim, optou-se pela técnica de cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massas, que se provou eficaz, apresentando picos em tempos de retenção de 6,5 min, 7,2 min e 10 min para fenol, iodobenzeno e bifenila, respectivamente (Figuras A2-A4 do anexo). Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 5.

De acordo com os resultados, metanol, etanol e DMF apresentaram conversões de 100 % e seletividades de 85 %, 92 % e 68 % respectivamente. Pode-se observar que houve a formação de fenol em todas as condições. O melhor resultado foi obtido para etanol. Jiang *et al*⁸⁶. aplicaram variados tipos de solventes na reação de Ullmann como metanol, etanol e dimetilformamida (DMF), obtendo conversões de 41 % para o etanol, 99 % para o metanol e 6 % para o DMF e conseguiram seletividades de 99 % para o metanol e etanol e 74 % para o DMF.

A dimetilformamida (DMF) é um solvente polar aprótico que apresenta excelente capacidade para solvatar cátions, ou eletrófilos. Porém o mesmo não ocorre com os ânions, sendo assim, os ânions, no caso específico dessas reações, os haletos, que são os pares conjugados da reação, não são estabilizados pelo processo de solvatação. Tal fenômeno dificulta a sua formação, o que acarreta um rendimento mais baixo. Por outro lado, o etanol e o metanol são solventes polares próticos, que diferentemente do DMF, apresentam a capacidade de solvatar cátions e ânions, estabilizando o par conjugado da reação, deslocando o equilíbrio reacional no sentido da formação de produtos, obtendo-se então um maior rendimento⁷³.

Tabela 5 - Avaliação de diferentes solventes na reação de homoacoplamento de Ullmann.

Solvente	Conversão (%)	Seletividade (%)	Produtos formados (%)	
			Bifenila	Fenol
Metanol	100	85	85	15
Etanol	100	92	92	8
DMF	100	68	68	32

Condições: iodobenzeno (0,2mmol), KOH (3,6 mmol), 10 mL de solvente, atmosfera de N₂, tempo: 48 h e T=45 °C.

Diante dos resultados obtidos nos estudos preliminares, prosseguiu-se com o etanol como solvente, que além de apresentar a melhor seletividade é um solvente que colabora com os princípios da química verde, uma vez que a sua produção é feita a partir fontes renováveis, é pouco nocivo, a sua manipulação é menos prejudicial à saúde e pode ser descartado, em baixas concentrações, como resíduo comum, colaborando com uma menor geração de resíduos.

5.8.2 OTIMIZAÇÃO DA BASE

O segundo parâmetro avaliado no desempenho catalítico do catalisador NPs Pd-HD-TRz em reações de homoacoplamento de Ullmann, foi a influência da natureza da base na reação. De acordo com os dados obtidos na Tabela 6, K₂CO₃ e KOH apresentaram 100 % de conversão e 90 e 92 % de quimioseletividade, respectivamente. As demais bases, Na₂CO₃ e NaOH, embora tenham apresentado 100 % de conversão, a quimioseletividade foi baixa, 6 e 64 %, respectivamente.

As bases têm forte influência em reações de acoplamento catalisadas por paládio. Segundo Wang *et al*⁵, as ligações eletrostáticas entre os ânions e cátions da base desempenham um papel fundamental na remoção de iodeto na estrutura do reagente, criando novos pares de iônicos. Assim, as forças relativas ao emparelhamento entre os pares distintos de íons desempenham um papel decisivo, afetando a taxa de conversão e quimioseletividade na reação. A atuação da base na reação de Ullmann é demonstrada no esquema da Figura 13.

Tabela 6 - Avaliação de diferentes bases na reação de homoacoplamento Ullmann.

Base	Conversão (%)	Seletividade (%)	Produtos formados (%)	
			Bifenila	Fenol
K ₂ CO ₃	100	90	90	10
Na ₂ CO ₃	100	6	6	94
KOH	100	92	92	8
NaOH	100	64	64	36

Condições: Iodobenzeno (0,2mmol), base (3,6 mmol), solvente: 10 mL de etanol, atmosfera de N₂, Tempo: 48 h e T=45 °C.

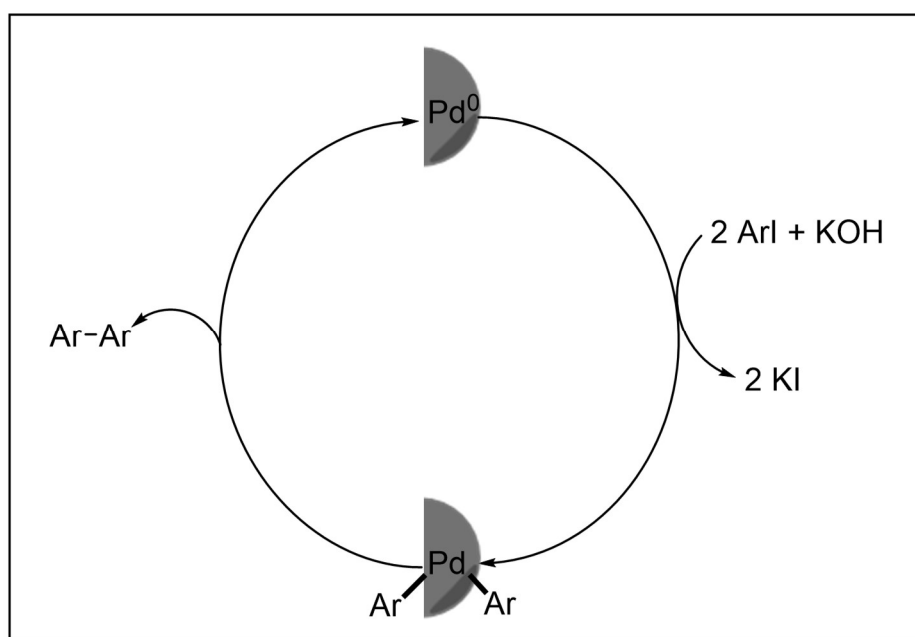


Figura 13 - Esquema de atuação da base no ciclo catalítico da reação de Ullmann. (adaptado de Wang *et al*)⁵.

Jiang *et al*⁶ obtiveram um aumento ~60 % de conversão quando substituíram K₂CO₃ por NaOH na reação de homoacoplamento Ullmann do iodobenzeno. Esses autores utilizaram nanopartículas de ouro e paládio suportadas em nitreto de carbono, sendo que as demais condições de síntese foram 0,15 mmol de iodobenzeno, 0,6

mmol de base, 3 mL de metanol, 25 °C e atmosfera de nitrogênio. Wang *et al*⁵. melhoraram o rendimento de reação substituindo K₂CO₃ (86 %) por K₃PO₄ (92 %) na reação de acoplamento Ullmann de iodobenzeno, em que utilizaram 50 mg de NPs Pd suportadas em ZIF-8 (zeolitic imidazolate framework). As demais condições de síntese, segundo os autores foram de 0,2 mmol de iodobenzeno, 0,6 mmol de base, 1 mL de dimetilformamida (DMF), 48 h de reação, 130 °C em atmosfera de nitrogênio de temperatura.

Diante dos resultados obtidos, padronizou-se o uso de KOH nas demais etapas de otimização, devido ao melhor desempenho de conversão e quimioseletividade.

5.8.3 OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO

O terceiro parâmetro avaliado do desempenho catalítico do NPs Pd-HD-TRz na reação de Ullmann foi o tempo de reação, cujos resultados são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Avaliação do tempo para otimizar as condições da reação de Ullmann na síntese de biarílicos.

Tempo de reação (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)	Produtos formados (%)	
			Bifenila	Fenol
48	100	92	92	8
24	100	94	94	6
12	100	93	93	7
6	100	91	91	9

Condições reacionais: Iodobenzeno (0,2 mmol), hidróxido de potássio (3,6 mmol), etanol (10 mL), atmosfera de N₂, e 45 °C.

Inicialmente, utilizou-se o tempo de 48 h, baseado na literatura, como reportado por Wang *et al*⁵. e Dabiri *et al*¹⁰⁴. Como pode ser observado na Tabela 7, foram obtidos excelentes resultados de conversão e seletividade, sendo de 100 e 92 %, respectivamente. Outros tempos de reação foram avaliados, partindo-se de 24 para 6 horas de reação. De acordo com os dados obtidos, não houve diferença entre os resultados obtidos, indicando que 6 horas é um tempo suficiente para que a reação aconteça com sucesso.

Wang *et al*⁵. obtiveram um aumento no rendimento de 33 para 86 % de bifenila a partir de iodobenzeno usando NPs Pd suportadas em ZIF-8, quando aumentou o tempo de 24 para 48 horas. Zhang *et al*¹⁰⁵. utilizaram NPs Pd suportadas em óxido de grafeno para conversão de clorobenzeno em bifenila via reação de Ullmann, obtendo-se 69,5 e 93,5 % para 1 e 2 horas, respectivamente. Os demais parâmetros de síntese, de acordo com os autores foram de 150 °C, mistura água: metanol (1:1 v/v), 2,5 mmol de KOH e sem atmosfera inerte.

Diante dos resultados obtidos, decidiu-se prosseguir com o tempo de 6 h para as próximas reações devido à sua alta quimioseletividade quando comparada as demais reações e com um tempo menor.

5.8.4 REUSO DO MATERIAL

O reuso do material foi avaliado e os resultados são mostrados na Figura 14. De acordo com os resultados obtidos, embora a conversão e rendimento tenham sido muito bons no primeiro ciclo (1), 100 % e 93 % respectivamente, o segundo (2) e terceiro (3) ciclos apresentaram conversões muito baixas, 29 % e 16 % respectivamente.

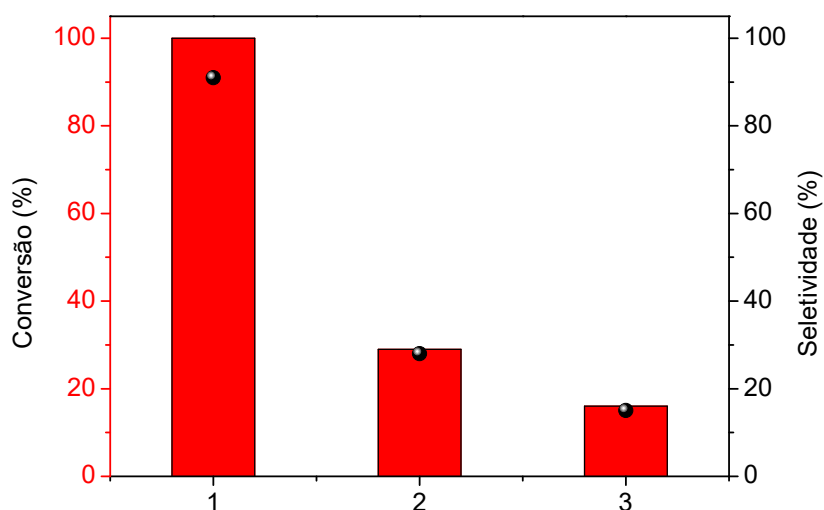


Figura 14 - Reuso do material na reação de homoacoplamento Ullmann. Condições de reação: iodobenzeno (0,2 mmol), hidróxido de potássio (3,6 mmol), etanol (10 mL) atmosfera de N₂. T=45 °C, tempo: 6 h.

Tais resultados podem estar associados à degradação do grupo triazol, como observado nas análises de TGA. A seleção dessa temperatura foi estabelecida de

acordo com Jiang *et al*⁶⁶, que sintetizaram a bifenila na reação de homoacoplamento de Ullmann nas temperaturas 80 °C, 50 °C e temperatura ambiente (~ 25 °C), obtendo o melhor resultado (99 % de conversão) a temperatura ambiente. As condições de reação usadas pelos autores foram de 0,15 mmol iodobenzeno, NaOH (0,6 mmol), 3 mL de metanol, atmosfera de nitrogênio e 24 horas de reação.

Ensaio de reuso utilizando temperatura ambiente (~25 °C) foram realizados usando 6 horas de reação e os resultados são mostrados na Figura 15, sendo obtidos 100 para ambos os ciclos e seletividade de 79 e 70 % para o primeiro e segundo ciclos, respectivamente. Pode-se observar que o segundo ciclo nessa condição, à temperatura ambiente, apresentou melhores resultados comparados à 45 °C.

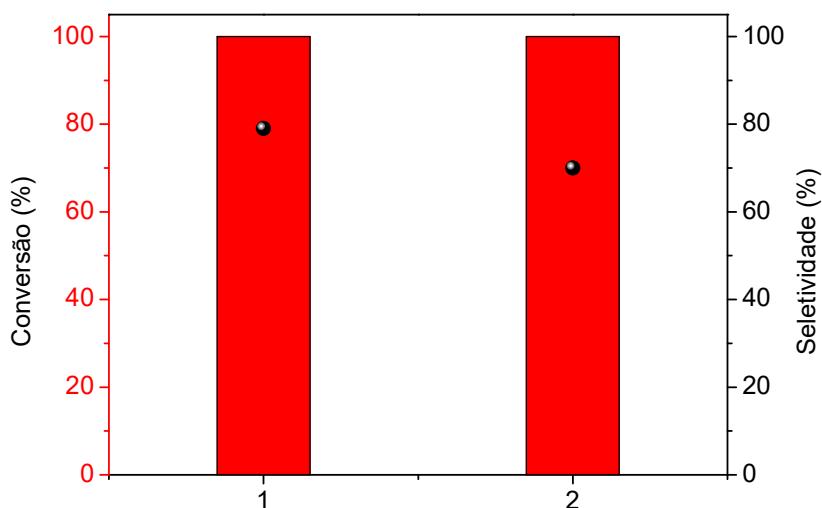


Figura 15 - Reuso do material na reação de homoacoplamento Ullmann. Condições de reação: iodobenzeno (0,2 mmol), hidróxido de potássio (3,6 mmol), etanol (10 mL) atmosfera de N₂. T=ambiente (~25°C) e 6 h de reação.

Visando melhorar ainda mais este resultado, a reação foi realizada à temperatura ambiente e aumentando o tempo de reação para 48 h, sendo os resultados mostrados na Figura 16.

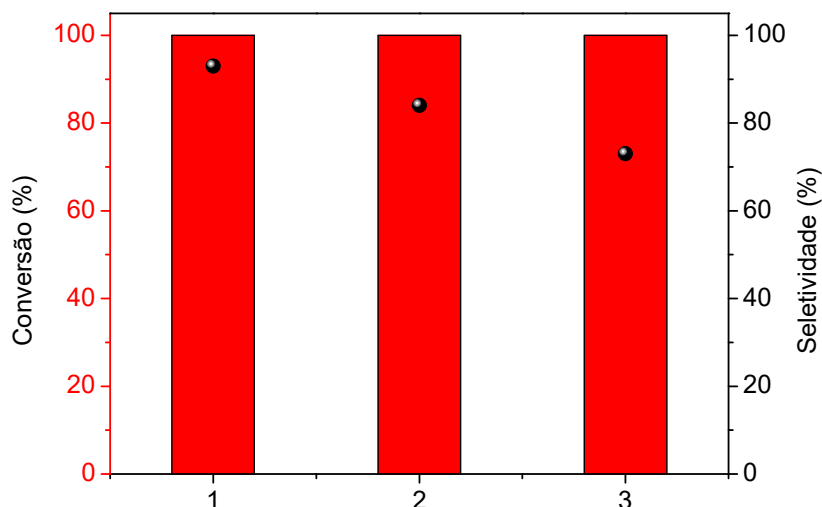


Figura 16 - Reuso do material na reação de homoacoplamento Ullmann. Condições de reação: iodobenzeno (0,2 mmol), hidróxido de potássio (3,6 mmol), etanol (10 mL) atmosfera de N₂. T=ambiente (~25°C) e 48 h de reação.

Observa-se que as reações apresentaram conversão de aproximadamente 100 % em todos os ciclos e seletividade de 93, 84 e 73 % para o primeiro, segundo e terceiro ciclos, respectivamente. Tais resultados indicam que à temperatura ambiente, o grupo triazol permanece inalterado e que as NPs Pd são pouco lixiviadas, mantendo-se eficientes no processo, mesmo com uma pequena queda nas seletividades.

Outros autores também investigaram o reuso de seus catalisadores em reações de homoacoplamento. Dubey *et al*¹⁰³. realizaram 5 ciclos de reutilização do catalisador envolvendo NPs suportadas em óxido de ferro revestido com polidopamina, obtendo 92 e 83 % para o primeiro e quinto ciclo de seletividade, respectivamente. Dabiri *et al*¹⁰⁴. realizaram 5 ciclos do catalisador de NPs Au suportando em magnetita (2 mol % de ouro), obtendo 95 e 78 % para o primeiro e quinto ciclo de seletividade, respectivamente.

5.8.5 EXPERIMENTOS CONTROLE

Foram realizados experimentos controle para avaliar o desempenho do HD-TRz, sem NPs Pd, e do tetracloropaladato de potássio (II), sal precursor usado na síntese das NPs Pd, na reação de homoacoplamento de Ullmann. Os resultados são mostrados na Tabela 8. De acordo com os resultados obtidos, o sal de paládio obteve uma conversão de 99 % e uma quimioseletividade de 97 % para a bifenila, enquanto

o hidrochar funcionalizado com o grupo triazol obteve uma conversão de 0,3 % e uma quimioseletividade de 35 % para a bifenila, em um tempo reacional de 48 h.

Tabela 8 - Avaliação da capacidade catalítica do sal de paládio e do HD-TRz, como experimento controle.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)	Produtos formados (%)	
			Bifenila	Fenol
BC-triazol ^a	0,0	0,0	0,0	0,0
BC-triazol ^b	0,3	35	35	65
K ₂ PdCl ₄ ^a	99	51	51	49
K ₂ PdCl ₄ ^b	99	97	97	3

Condições reacionais: iodobenzeno (0,2 mmol), hidróxido de potássio (3,6 mmol), etanol (10 mL), atmosfera de N₂, Tempo: ^a6 h; ^b48 h e 45 °C.

Dados os altos rendimentos de conversão e seletividade em 6 h para o catalisador sintetizado neste trabalho, avaliou-se o tempo para 6 h de reação empregando-se o sal de paládio. Nessa condição, a conversão foi de 99 % e a seletividade de 51 % para a bifenila. O hidrochar, sem NPs Pd, não apresentou eficiência na conversão de iodobenzeno em bifenila.

Embora o sal apresente um desempenho semelhante às NPs Pd suportadas em hidrochar funcionalizado, no tempo de 48 h, o sal de paládio não pode ser recuperado para ser reutilizado em outros ciclos catalíticos. Além disso, o catalisador sintetizado apresentou melhor resultado em menores tempos de reação.

5.8.6 AUMENTO DO ESCOPO DE REAÇÃO DE ULLMANN EMPREGANDO NPS Pd ESTABILIDADAS EM HIDROCHAR CONTENDO GRUPO TRIAZOL

Após a otimização dos parâmetros, foram feitos ensaios utilizando outras moléculas precursoras a fim de aumentar o escopo da reação de Ullmann empregando NPs Pd estabilizadas em hidrochar contendo grupo triazol (NPs Pd-HD-TRz). Foram avaliadas as moléculas clorobenzeno, *p*-bromoanilina e *p*-bromoacetofenona, como materiais de partida na síntese, cujas estruturas são mostradas na Figura 17.

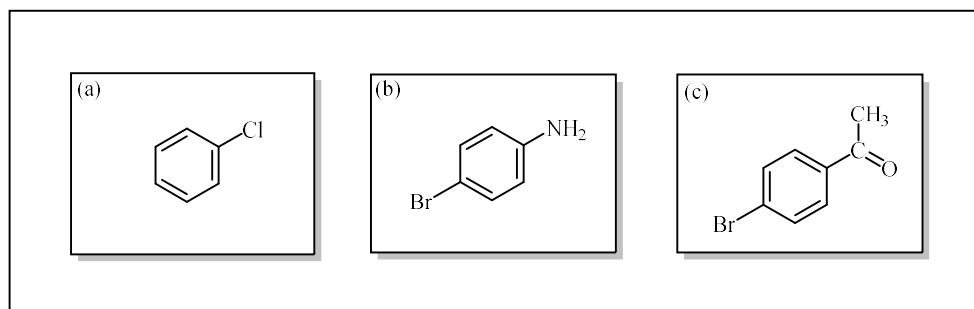


Figura 17 – Representação da estrutura das moléculas (a) clorobenzeno, (b) *p*-bromoanilina e (c) *p*-bromoacetofenona.

Os resultados de conversão e seletividade para os novos materiais de partida são mostrados na Tabela 9. De acordo com os resultados, para as reações realizadas em 6 horas, a conversão foi inferior a 5 % e a seletividade foi de 100 %. Embora a seletividade tenha sido alta, a conversão foi muito baixa. Dessa forma, aumentou-se o tempo de reação para 48 horas de reação, no qual se observou uma melhora da conversão superior a 30 %. O desempenho inferior ao iodeto de fenila, usado anteriormente, pode estar associados ao fato de que tais moléculas possuem o bromo ou cloro na estrutura, sendo esses elementos piores grupos abandonadores, tornando tais moléculas menos reativas⁷³.

Tabela 9 - Utilização de novas moléculas precursoras na reação de Ullmann empregando NPs Pd estabilizadas em hidrochar contendo grupo triazol (NPs Pd-HD-TRz) para verificar a aplicabilidade do catalisador.

Materiais de partida	Conversão (%)	Seletividade (%)
<i>p</i> -Bromoanilina ^a	2	100
<i>p</i> -Bromoacetofenona ^a	2	100
Clorobenzeno ^a	5	100
<i>p</i> -Bromoanilina ^b	33	100
<i>p</i> -Bromoacetofenona ^b	43	100
Clorobenzeno ^b	34	100
Clorobenzeno ^c	69	100

Condições: Material de partida (0,2 mmol), hidróxido de potássio (3,6 mmol), etanol como solvente (10 mL), atmosfera de N₂ e temperatura 45 °C. ^a 6 h de reação; ^b 48 h de reação, ^c 2x a quantidade de catalisador.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que a síntese hidrotérmica para a produção de hidrochar a partir de biomassa residual do agronegócio, palha de café, apresentou bons rendimentos. As caracterizações permitiram avaliar que o grupo triazol, funcionalizado na estrutura do hidrochar via reação “click”, foi obtido com sucesso e que as nanopartículas de paládio foram suportadas, mantendo-se monodispersas no material. O catalisador foi aplicado na reação de homoacoplamento Ullmann, para a síntese de bifenilas a partir do iodobenzeno, obtendo-se excelentes rendimentos de conversão e seletividade, sendo que os melhores resultados foram obtidos à temperatura ambiente, empregando-se um solvente ambientalmente seguro. Nessas condições, o material pode ser reutilizado em mais dois ciclos catalíticos sem perda de eficiência. Outras moléculas precursoras também foram utilizadas como bromoanilina, bromoacetofenona e clorobenzeno, que também foram convertidas em bifenilas, demonstrando a eficiência do material no aumento do escopo de reação.

A partir de um processo simples e sustentável foi possível realizar a síntese de bifenilas, usando um suporte de catalisador de origem vegetal, condições reacionais brandas e um solvente ambientalmente amigável.

7 REFERÊNCIAS

- 1 <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/politica-agricola/todas-publicacoes-de-politica-agricola/agropecuaria-brasileira-em-numeros/agropecuaria-brasileira-em-numeros-janeiro-de-2020/view>, acesso em 09/03/21 as 20:09.
- 2 MORAES, S. L.; MASSOLA, C. P.; SACCOCCIO, E. M.; SILVA, D. P.; GUIMARÃES, Y. B. T. (2017) Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada. *Revista ITP: Tecnologia e inovação*, 1(4), 58-73.
- 3 TRIPATHI, N.; HILLS, C. D.; SINGHM R. S.; ATKINSON, C. J. (2019) Biomass waste utilisation in low-carbon products : harnessing a major potential resource. *npj Clim Atmos Sci.*, 2(35), 1-10.
- 4 LOPES, R. P.; ASTRUC, D. (2021) Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. *Coordin Chem Rev.*, 426, 213585-213621.
- 5 WANG, W.; CHEN, S.; CAL, E. G.; MORO, M. M.; MOYA, S.; COY, E.; WANG, C.; HAMON, J. R.; ASTRUC, D. (2020) ZIF-8-Based vs. ZIF-8-Derived Au and Pd Nanoparticles as Efficient Catalysts for the Ullmann Homocoupling Reaction. *Inorg. Chem. Front.*, 7, 3945-3952.
- 6 STEVENSON, S. A. (1987) *Metal-Support Interactions in Catalysis, Sintering, and Redispersion*. New York: Van Nostrand Reinhold Co.
- 7 ULLMANN, F.; BIELECKI, J. (1901) Synthesis in the biphenyl series. *Chem. Ber.* 34, 2174-2185.
- 8 KÜRT, L; CZAKÓ, B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*, University of Pennsylvania: Elsevier Academic Press. 2005.
- 9 <http://agenciaminas.mg.gov.br/noticia/divulgado-balanco-do-agronegocio-de-minas-gerais-2020>. acesso em 29/03/2021 as 19:05.

- 10 <https://www.cecafe.com.br/dados-estatisticos/producao-mundial/>. acesso em 25/03/2021 as 15:32.
- 11 CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da Safra Brasileira de Café, Brasília, DF. v. 8. Safra 2021. n. 1. primeiro levantamento. jan. 2021.
- 12 ORSINI, R. R.; FILHO, E. M.; MERCURI, L. P.; MATOS, J. R.; CARVALHO, F. M. S. (2011) Thermoanalytical study of inner and outer residue of coffee harvest. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 106, 741-745.
- 13 SAJJADI, B.; ZUBATIUK, T.; LESZCZYNSKA, D.; LESZCZYNSKI, J.; CHEN, W. Y. (2018) Chemical activation of biochar for energy and environmental applications: a comprehensive review. *Rev. Chem. Eng.*, 35(7), 777-815.
- 14 KWON, G.; BHATNAGAR, A.; WANG, H.; KWON, E. E.; SONG, H. (2020) A review of recent advancements in utilization of biomass and industrial wastes into engineered biochar. *J. Hazard. Mater.*, 400. 123242-123283.
- 15 THOMAS, P.; LAI, C. W.; JOHAN, M. R. B. (2019) Recent developments in biomass-derived carbon as a potential sustainable material for super-capacitor-based energy storage and environmental applications. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 140, 54-85.
- 16 GARCIA, C.; PENA, A.; BETANCOURT, R.; CARDONA, C. A. (2018). Energetic and environmental assessment of thermochemical and biochemical ways for producing energy from agricultural solid residues: Coffee Cut Stems case. *J. Environ. Manage*, 216, 160-168.
- 17 FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; NUNES, A. A.; ALVES, C. C. O. (2010) Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents. *Bioresource Technol.*, 101, 1068-1074.
- 18 CHEKEM, C. T.; RICHARDSON, Y.; PLANTARD, G.; BLIN, J.; GOETZ, V. (2016) From Biomass Residues to Titania Coated Carbonaceous Photocatalysts: A

Comparative Analysis of Different Preparation Routes for Water Treatment Application. *Waste Biomass Valori*, 8, 2721-2733.

- 19 PORTILHO, G. R.; CASTRO, V. R.; CARNEIRO, A. C. O.; ZANUNCIO, J. C.; ZANUNCIO, A. J. V.; SURDI, P. G.; GOMINHO, J.; ARAÚJO, S. O. (2020) Potential of Briquette Produced with Torrefied Agroforestry Biomass to Generate Energy. *Forests*, 11(12), 1272-1281.
- 20 WIKBERG, H.; GRONQVIST, S.; NIEMI, P.; MIKKELSON, A.; SIIKAAHO, M.; KANERVA, H.; KASPER, A.; TAMMINEN, T. (2017) Hydrothermal treatment followed by enzymatic hydrolysis and hydrothermal carbonization as means to valorise agro- and forest-based biomass residues. *Bioresource Technol.*, 235, 70-78.
- 21 LIBRA, J. A.; RO, K. S.; KAMMAN, C.; FUNKE, A.; BERGE, N. D.; NEUBAUER, Y.; TITIRICI, M. M.; FUHNER, C.; BENS, O.; KERN, J.; EMMERICH, K. H. (2011) Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2, 71-106.
- 22 FUNKIE, A. ZIEGLER, F. (2010) Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioprod. Bioref.*, 4, 160–177.
- 23 HU, B.; WANG, K.; WU, L.; YU, S. H.; ANTONIETTI, M.; TITIRICI, M. M. (2010) Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass. *Adv. Mater.*, 22, 813–828.
- 24 TITIRICI, M. M., WHITE, R. J.; BRUN, N.; BUDARIN, V. L.; SU, D. S.; DEL MONTE, F.; CLARK, J. H.; MACLACHLAN, M. J. (2015) Sustainable carbon materials. *Chem. Soc. Rev.*, 44. 250–290.

- 25 WU, Q.; LI, W.; WU, Y.; HUANG, Z. (2014) Pentosan-derived water-soluble carbon nano dots with substantial fluorescence: Properties and application as a photosensitizer. *Appl. Surf. Sci.*, 315, 66-72.
- 26 DENG, R.; HUANG, D.; WAN, J.; XUE, W. (2020) Recent advances of biochar materials for typical potentially toxic elements management in aquatic environments: A review. *J. Clean. Prod.*, 255(6-7), 119523-119577.
- 27 TAN, Y. X.; MOK, W. K.; LEE, J.; KIM, J.; CHEN, W. N. (2019) Solid State Fermentation of Brewers Spent Grains for Improved Nutritional Profile Using *Bacillus subtilis* WX-17. *Fermentation*, 5, 52-64.
- 28 XIAO, X.; CHEN, B. A (2017) Direct Observation of the Fine Aromatic Clusters and Molecular Structures of Biochars. *Environ. Sci. Technol.*, 51, 5473–5482.
- 29 CHENG, F.; LI, X. (2018) Preparation and application of biochar-based catalysts for biofuel production. *Catalysts*, 8, 1-35.
- 30 AHMED, M. B.; ZHOW, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W. (2016) Insight into biochar properties and its cost analysis. *Biomass Bioenerg.*, 84, 76–86.
- 31 LEE, J. KIM, K. H. KWON, E. E. (2017) Biochar as a Catalyst. *Renew. and Sust. Energ. Rev.*, 77, 70–79.
- 32 LI, F.; ZIMMERMAN, A. R.; HU, X.; YU, Z.; HUANG, J; GAO, B. (2020) One-pot synthesis and characterization of engineered hydrochar by hydrothermal carbonization of biomass with ZnCl₂. *Chemosphere*, 254, 126866-126871.
- 33 BOSS, A. F. N.; BRAGHIROLI, F. L.; LABAT, G. A.; SOUZA, A. A. T. SOUZA; BALDAN, M. R.; BOUAFIF, H.; KOUBAA, A.; SILVA, G. F. B. L. (2019) Dielectric characterization of white birch – activated biochar composites : A sustainable alternative to radar-absorbing materials. *J. Comp. Mat.*, 54(9), 1233–1244.
- 34 SOMBRA, K. E. S.; SILVA, E. F.; SILVA, T. S.; VASCONCELOS, A.; FERREIRA, E.; SANTOS, E. P.; FREITAS, D.; LAVÔR, W. (2020). Biochar: resgate de uma importante ferramenta no manejo de solos. *in: extensão rural em foco: apoio à*

agricultura familiar, empreendedorismo e inovação. Vol.. 1., 136–145. Editora Científica Digital.

- 35 ABBAS, A.; MARIANA, L. T.; PHAN, A. N. (2018) Biomass-waste derived graphene quantum dots and their applications. *Carbon*, 140, 77-99.
- 36 O'NEILL, B. J.; JACKSON, D. H. K.; LEE, J.; CANLAS, C.; STAIR, P. C.; MARSHALL, C. L.; ELAM, J. W.; KUECH, T. F.; DUMESIC, J. A.; HUBER, G. W. (2015) Catalyst design with atomic layer deposition. *ACS Catal.*, 5, 1804–1825.
- 37 RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (1998) The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon.*, 36, 159–175.
- 38 RAJAPAKSHA, A.U.; CHEN, S. S.; TSANG, D. C. W.; ZHANG, M.; VITHANAGE, M.; MANDAL, S.; GAO, B.; SOLAN, N. S.; OK, Y. S. (2016) Engineered/designer biochar for contaminant removal / immobilization from soil and water: potential and implication of biochar modification. *Chemosphere*, 148, 276–91.
- 39 KAMBO, H. S. DUTTA, A. (2015) A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 45, 359–78.
- 40 LIEW, R. K.; CHONG, M. Y.; OSAZUWA, O. U.; NAM, W. L.; PHANG, X. Y.; SU, M. H.; CHENG, C. K.; CHONG, C. T.; LAM, S. S. (2018) Production of activated carbon as catalyst support by microwave pyrolysis of palm kernel shell: a comparative study of chemical versus physical activation. *Res. Chem. Intermed.*, 44, 3849–3865.
- 41 GAO, J.; HAN, D.; XU, Y.; LIU, Y. (2020) Persulfate activation by sulfide-modified nanoscale iron supported by biochar (S-nZVI/BC) for degradation of ciprofloxacin. *Sep. Purif. Technol.*, 235, 116202-116223.
- 42 LIU, X.; YANG, L.; ZHAO, H.; WANG, W. (2020) Pyrolytic production of zerovalent iron nanoparticles supported on rice husk-derived biochar: simple, in situ synthesis

and use for remediation of Cr (VI)-polluted soils. *Sci. Total Environ.*, 708, 134479-134491.

- 43 QI, Z.; WANG, Y.; WANG, Z.; ZHANG, Z.; WANG, X.; YANG, Z. (2021) Active biochar support nano zero-valent iron for efficient removal of U(VI) from sewage water. *J. Alloy. Compd.*, 852, 156993-157001.
- 44 XIAO, Y.; YU, I, K, M.; TSANG, D, C, W.; BUDARIN, V, L.; CLARCK, H, J.; WU, K, C, W.; YIP, A, C, K.; GAO, B.; LAM, S, S.; OK, Y, S. (2020) Ball-milled, solvent-free Sn-functionalisation of wood waste biochar for sugar conversion in food waste valorization. *J. Clean. Prod.*, 268, 122300-122309.
- 45 YOUNGHYUN, L.; KIM, Y, T.; KWON, E, E.; LEE, J. (2020) Biochar as a catalytic material for the production of 1,4-butanediol and tetrahydrofuran from furan. *Environ. Res.*, 184, 109325-109330.
- 46 LAZAROTTO, J. S.; BOMBRILLA, V, L.; SILVESTRI, S.; FOLLETO, E, L. (2020) Conversion of spent coffee grounds to biochar as promising TiO₂ support for effective degradation of diclofenac in water. *Appl. Organomet. Chem.*, 34, 6001-6011.
- 47 ZHE, L.; SUN, Y.; YANG, Y.; HAN, Y.; WANG, T.; CHEN, J.; TSANG, D, C, W. (2020) Biochar-supported nanoscale zero-valent iron as an efficient catalyst for organic degradation in groundwater. *J. Hazard. Mater.*, 383, 121240-121248.
- 48 ATINAFU, D, G.; CHANG, S, J.; KIM, S. (2020) Infiltration properties of n-alkanes in mesoporous biochar: The capacity of smokeless support for stability and energy storage. *J. Hazard. Mater.*, 399, 123041-123049.
- 49 QUAN, C.; WANG, H.; GAO, N. (2020) Development of activated biochar supported Ni catalyst for enhancing toluene steam reforming. *Int. J. Energ. Res.*, 44, 5749-5764.

- 50 KUMARA, A.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. (2020) High surface area biochar from *Sargassum tenerrimum* as potential catalyst support for selective phenol hydrogenation. *Environ. Res.*, 186, 109533-109541.
- 51 LOPES, P. R.; GUIMARÃES, T.; ASTRUC, D. (2021) Magnetized Biochar as a Gold Nanocatalyst Support for *p*-Nitrophenol Reduction. *J. Braz. Chem. Soc.*, 32(8), 1680-1686.
- 52 QIU, Y.; ZHANG, Q.; GAO, B.; LI, M.; FAN, Z.; SANG, W.; HAO, H.; WEI, X. (2020) Removal mechanisms of Cr(VI) and Cr(III) by biochar supported nanosized zero-valent iron: Synergy of adsorption, reduction and transformation. *Environ. Pollut.*, 265, 115018-115031.
- 53 GUO, F.; LIANG, S.; JUA, X.; PENG, K. (2020) One-step synthesis of biochar-supported potassium-iron catalyst for catalytic cracking of biomass pyrolysis tar. *Int. J. Hydrog. Energ.*, 45, 16398-16408.
- 54 MORADI, P.; HAJJAMI, M. (2021) Magnetization of biochar nanoparticles as a novel support for fabrication of organo nickel as a selective, reusable and magnetic nanocatalyst in organic reactions. *New J. Chem.*, 45(6), 2981-2994.
- 55 WANG, X.; YANG, M.; ZHU, X.; ZHU, L.; WANG, S. (2020) Experimental study and life cycle assessment of CO₂ methanation over biochar supported catalysts. *Appl. Energ.*, 280, 115919-115929.
- 56 KOLB, H. C.; FINN, M. G.; SHARPLESS, K. B. (2001) Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 40(11), 2004-2021.
- 57 TORNFE, C. W.; CHRISTENSEN, C.; MELDAL, M. (2002) Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-triazoles by regioselective copper(i)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides. *J. Org. Chem.*, 67(9), 3057-3064.
- 58 . NIU, Y. N.; YAN, Z. Y.; LI, G. Q.; WEI, H. L.; GAO, G. L.; WU, L. Y.; LIANG, Y. M. (2008) 1,2,3-Triazole-linked dendrimers as a support for functionalized and

recoverable catalysts for asymmetric borane reduction of prochiral ketones. *Tetrahedron-Asymmetr*, 19(8), 912-920.

- 59 WHITING, M.; TRIPP, J. C.; LIN, Y. C.; LINDSTROM, W.; OLSON, A. J.; ELDER, J. H.; SHARPLESS, K. B.; Fokin, V. V. (2006) Rapid Discovery and Structure–Activity Profiling of Novel Inhibitors of Human Immunodeficiency Virus Type 1 Protease Enabled by the Copper(I)-Catalyzed Synthesis of 1,2,3-Triazoles and Their Further Functionalization. *J. Med. Chem.*, 49(26), 7697-7710.
- 60 YANG, J.; YE, T.; MA, D.; ZHANG, Q. (2011) “Click” chemistry synthesis of carbazole dendrimer as host material for electrophosphorescent device. *Synth. Met.* 161(3-4), 330-334.
- 61 DIALLO, A. K.; ORNELAS, C.; SALMON, L.; ARANZAES, J. R.; ASTRUC, D. (2007) Surface Chemistry and Catalytic Reactivity of a Nanodiamond in the Steam-Free Dehydrogenation of Ethylbenzene. *Angew. Chem.*, 49(46), 8640-8644.
- 62 FREITAS, L. B. O.; RUELA, F. A.; PEREIRA, G. R.; ALVES, R. B.; FREITAS, R. P.; SANTOS, L. J. (2011). A reação “click” na síntese de 1,2,3-triazóis: aspectos químicos e aplicações. *Quim. nova*, 34(10), 1791-1804.
- 63 ROSTOVTSEV, V. V.; GREEN, L. G.; FOKIN, V. V.; SHARPLESS, K. B.; (2002) A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes. *Angew. Chem. Int.*, 41(14), 2596-2599.
- 64 HUANG, Y.; ZHENG, K.; LIU, X.; MENG, X.; ASTRUC, D. (2020) Optimization of Cu catalysts for nitrophenol reduction, click reaction and alkyne coupling. *Inorg. Chem. Front.*, 7., 939-945.
- 65 BROUTIN, P. E.; CERNA, I.; CAMPANIELLO, M.; LEROUX, F. (2004) Palladium-Catalyzed Borylation of Phenyl Bromides and Application in *One-Pot* Suzuki–Miyaura Biphenyl Synthesis. *Org. Lett.*, 6, 4419-4422.
- 66 JIANG, J.; DU, L.; DING, Y. (2020) Aryl-Aryl Bond Formation by Ullmann Reaction: From Mechanistic Aspects to Catalyst. *Mini-Rev. Org. Chem.*, 17(1), 26-46.

- 67 KANTARLI, I, C. KABADAYI, A.; UCAR, S.; YANIK, J. (2016). Conversion of poultry wastes into energy feedstocks. *Waste Manage.*, 56, 530-539.
- 68 JIA, H.; BEN, H.; WU, F. (2021) Effect of Biochar Prepared from Food Waste through Different Thermal Treatment Processes on Crop Growth. *Processes*, 9, 276-297.
- 69 IBRAHIM, I.; TSUBOTA, T.; HASSAN, M. A.; ANDOU, Y. (2021). Surface Functionalization of Biochar from Oil Palm Empty Fruit Bunch through Hydrothermal Process. *Processes*, 9, 149-163.
- 70 SIDDIQUI, M, T, H.; NIZAMUDDIN, S.; MUBARAK, N. M.; SHIRIN, K.; AIJAZ, M.; HUSSAIN, M.; BALOCH, H. A. (2019) Characterization and Process Optimization of Biochar Produced Using Novel Biomass, Waste Pomegranate Peel: A Response Surface Methodology Approach. *Waste Biomass Valori.*, 10, 521-532.
- 71 AREEPRASERT, C.; ZHAO, P.; MA, D.; SHEN, Y.; YOSHIKAWA, K. (2014) Alternative Solid Fuel Production from Paper Sludge Employing Hydrothermal Treatment. *Energ. Fuels*, 28(2), 1198–1206.
- 72 ZHU, Y.; SI, Y.; WANG, X.; ZHANG, W.; SHAO, J.; YANG, H.; CHEN, H. (2018) Characterization of hydrochar pellets from hydrothermal carbonization of agricultural residues. *Energ. Fuels*, 32(11), 11538-11546.
- 73 CHELLAPPAN, S.; APARNA, K.; CHINGAKHAM, C.; SAJIT, V.; NAIR, V. (2019) Microwave assisted biodiesel production using a novel Brønsted acid catalyst based on nanomagnetic biocomposite. *Fuel*, 246, 268-276.
- 74 CAO, L.; YU, I. K. M.; CHEN, S. S.; TSANG, D. C. W.; WANG, L.; XIONG, X.; ZHANG, S.; OK, Y. S.; KWON, E. E.; SONG, H.; POON, C. S. (2018). Production of 5-hydroxymethylfurfural from starch-rich food waste catalyzed by sulfonated biochar. *Bioresour. Technol.*, 252, 76-82.
- 75 DAI, L.; ZNEG, Z.; YANG, Q.; YANG, S.; WANG, Y.; LIU, Y.; RUAN, R.; HE, C.; YU, Z.; JIAN, L. (2020). Synthesis of iron nanoparticles-based hydrochar catalyst

for ex-situ catalytic microwave-assisted pyrolysis of lignocellulosic biomass to renewable phenols. *Fuel*, 279, 118532-118542.

- 76 XU, Z. X.; SONG, H.; LI, P. J.; ZHU, X.; ZHANG, S.; WANG, Q.; DUAN, P. G.; HU, X (2020) A new method for removal of nitrogen in sewage sludge-derived hydrochar with hydrotalcite as the catalyst. *J. Hazard. Mater.*, 398, 122833-122847.
- 77 EVCIL, T.; SIMCIR, H.; UÇAR, S.; TEKIN, K. (2020) Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass and effects of combined Lewis and Brønsted acid catalysts. *Fuel*, 279, 118458-118466.
- 78 LIU, Y.; SONG, W.; RAN, C.; SIYAL, A. A.; CHTAEVA, P.; DAI, J.; JIANG, Z.; DENG, Z.; ZHANG, T.; AO, W.; FU, J. (2020) Pyrolysis of furfural residue in a bubbling fluidized bed reactor: Biochar characterization and analysis. *Energy*, 211, 118966-118979.
- 79 SOLOMONS, T. W. G.; FHRYLE, C. B.; SNYDER, S. A. (2018) *Química Orgânica. LTC. Volume 1 e 2. 12ª edição.*
- 80 SHANG, X.; YANG, L.; OUYANG, D.; ZHANG, B.; ZHANG, W.; GU, M.; LI, J.; CHEN, M.; HUANG, L.; QIAN, L. (2020) Enhanced removal of 1,2,4-trichlorobenzene by modified biochar supported nanoscale zero-valent iron and palladium. *Chemosphere*. 249, 1-10.
- 81 BARBOSA, L. C. A. (2007) *Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos. UFV.*
- 82 JIA, L.; YU, Y.; LI, Z. P.; QIN, S. N.; GUO, J. R.; ZHANG, Y. Q.; WANG, Y. C.; ZHANG, J. C.; FAN, B. G.; JIN, Y. (2021) Study on the Hg⁰ removal characteristics and synergistic mechanism of iron-based modified biochar doped with multiple metals. *Bioresour. Technol.*, 332, 125086-125097.

- 83 MORADI, P.; HAJJAMI, M.; KAKHKI, V, F. (2019) Biochar as heterogeneous support for immobilization of Pd as efficient and reusable biocatalyst in C–C coupling reactions. *Appl. Organomet. Chem*, 33, 5205 – 5218.
- 84 WANG, Y.; CUI, C.; ZHANG, G.; XIN, Y.; WANG, S. (2021) Electrocatalytic hydrodechlorination of pentachlorophenol on Pd-supported magnetic biochar particle electrodes. *Sep. Purif. Technol*, 258, 11017-118028.
- 85 GUIMARÃES, T.; TEIXEIRA, A, P, C.; OLIVEIRA, A, F.; LOPES, R, P. (2020) Biochars obtained from arabica coffee husk by a pyrolysis process: characterization and application in the Fe(II) removal in aqueous systems. *New. J. Chem*, 44, 3310-3322.
- 86 JIANG, H.; XU, J.; ZHANG, S.; CHENG, H.; ZANG, C.; BIAN, F. (2021) Efficient photocatalytic chemoselective and stereoselective C–C bond formation over AuPd@N-rich carbon nitride. *Catal. Sci. Technol*, 11, 219-229.
- 87 DUBEI, A, V.; KUMAR, A, V. (2020) A Bio-Inspired Magnetically Recoverable Palladium Nanocatalyst for the Ullmann Coupling reaction of Aryl halides and Arylboronic acids In Aqueous Media. *Appl. Organomet. Chem*, 34, 1-10.
- 88 GUTÉS, A.; CARRARO, C.; MABOUDIAN, R. (2011) Nonenzymatic glucose sensing based on deposited palladium nanoparticles on epoxy-silver electrodes. *Electrochim. Acta*, 56, 5855-5859.
- 89 CHEN, R.; JIANG, Y.; XING, W.; JIN, W. (2013) Preparation of Palladium Nanoparticles Deposited on a Silanized Hollow Fiber Ceramic Membrane Support and Their Catalytic Properties. *Ind. Eng. Chem. Res*, 52, 5002-5008.
- 90 HOSSAIN, N.; NIZAMUDDIN, S.; GRIFFIN, G.; SELVAKANNAN, P.; MUBARAK, N, M.; MAHLIA, T, M, I. (2020) Synthesis and characterization of rice husk biochar via hydrothermal carbonization for wastewater treatment and biofuel production. *Sci. Rep*, 10, 18851-18865.

- 91 MIJOWSKA, A.; ONYSZKO, M.; URBAS, K.; ALEKSANDRZAK, M.; SHI, X.; MOSZYNSKI, D.; PENKALA, K.; PODOLSKI, J.; FRAY, M, E. (2015) Palladium nanoparticles deposited on graphene and its electrochemical performance for glucose sensing. *Appl. Surf. Sci*, 355, 587-592.
- 92 NAGLAH, A, M.; AL-OMAR, M, A.; ALMEHIZIA, A, A.; ALKAHTANI, H, M.; BHAT, M, A.; AL-SHAKLIAH, N, S.; BELGACEM, K.; MAJRASHI, B, M.; REFAT, M, S.; ADAM, A, M, A. (2021) Synthesis, thermogravimetric, and spectroscopic characterizations of three palladium metal (II) ofloxacin drug and amino acids mixed ligand complexes as advanced antimicrobial materials. *J. MOL. STRUCT*, 1225, 129102-129111.
- 93 SZUMELDA, T.; DRELINKIEWICZ, A.; KOSYDAR, R.; GURGUL, J.; DURACZYNSKA, D. (2021) Synthesis of carbon-supported bimetallic palladium–iridium catalysts by microemulsion: characterization and electrocatalytic properties. *J. Mater. Sci*, 56, 392–414.
- 94 THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A, V.; OLIVIER, J, P.; REINOSO, F, R.; ROUQUEROL, J.; SING, K, S, W. (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure. Appl. Chem*, 87, 1052–1069.
- 95 OUMABADY, S.; SEBASTIAN, P, S.; KAMALUDEEN, S, P, B.; RAMASAMY, M.; KALAISELV, P.; PSRSMESWARI, E. (2020) Preparation and Characterization of Optimized Hydrochar from Paper Board Mill Sludge. *Nature*, 10, 773–785.
- 96 YIHUNU, E, W., MINALE, M.; ABEBE, S.; LIMIN, M. (2019) Preparation, characterization and cost analysis of activated biochar and hydrochar derived from agricultural waste: a comparative study. *SN Appl. Sci.*, 1, 873–881.
- 97 FLORA, J, F, R.; LU, X.; LI, L.; FLORA, J. R. V.; BERGE, N. D. (2013) The effects of alkalinity and acidity of process water and hydrochar washing on the adsorption of atrazine on hydrothermally produced hydrochar. *Chemosphere*, 93, 1989-1996.

- 98 QAMBRANI, N. A.; RHAMAN, M. M.; WON, S.; SHIM, S.; RA, S. (2017) Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment . A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 79, 255–273.
- 99 DEMIRBAS, A. (2004) Combustion characteristics of different biomass fuels. *Prog Energy Combust Sci.*, 30(2), 219–230.
- 100 MO, X.; LOTERO, E.; LU, C.; LIU, Y.; GOODWIN, J. G. (2008) A novel sulfonated carbon composite solid acid catalyst for biodiesel synthesis. *Catal. Letters.*, 123, 1-6.
- 101 GHANI, W, A, W, A, K.; MOHD, A.; DA SILVA, G.; BACHMANN, R. R.; YAP, Y. H. P.; RASHID, U.; MUHTASEB, A. H. A. (2013) Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. *Ind. Crops Prod.*, 44, 18–24.
- 102 MO, X.; LOPEZ, D. O.; SUWUNNAKARN, K.; LIU, Y.; LOTERO, E.; JR., J. G.G.; LU, C. (2008). Activation and deactivation characteristics of sulfonated carbon catalysts. *J. Catal.*, 254, 332–338.
- 103 DUBEY, A, V.; KUMAR, A. V. (2020). A Bio-Inspired Magnetically Recoverable Palladium Nanocatalyst for the Ullmann Coupling reaction of Aryl halides and Arylboronic acids In Aqueous Media. *Appl. Organometal. Chem.*, 34, 5570-5580.
- 104 DABIRI, M.; SHARIATIPOUR, M.; MOVAHED, S. K.; BASHIRIBOD, S. (2014) Water-dispersible and magnetically separable gold nanoparticles supported on a magnetite/s-graphene nanocomposite and their catalytic application in the Ullmann coupling of aryl iodides in aqueous media. *RSC Adv.*, 4, 39428-39434.
- 105 ZHANG, Q.; MAO, Z.; WANG, K.; PHAN, N. T. S.; ZHANG, F. (2020). Microwave-assisted aqueous carbon–carbon cross-coupling reactions of aryl chlorides catalysed by reduced graphene oxide supported palladium nanoparticles. *Green Chem.*, 22, 3239-3248.

8. ANEXO A

Espectro de RMN da amostra dos estudos preliminares e espectros simulados da bifenila, do fenol e do iodobenzeno.

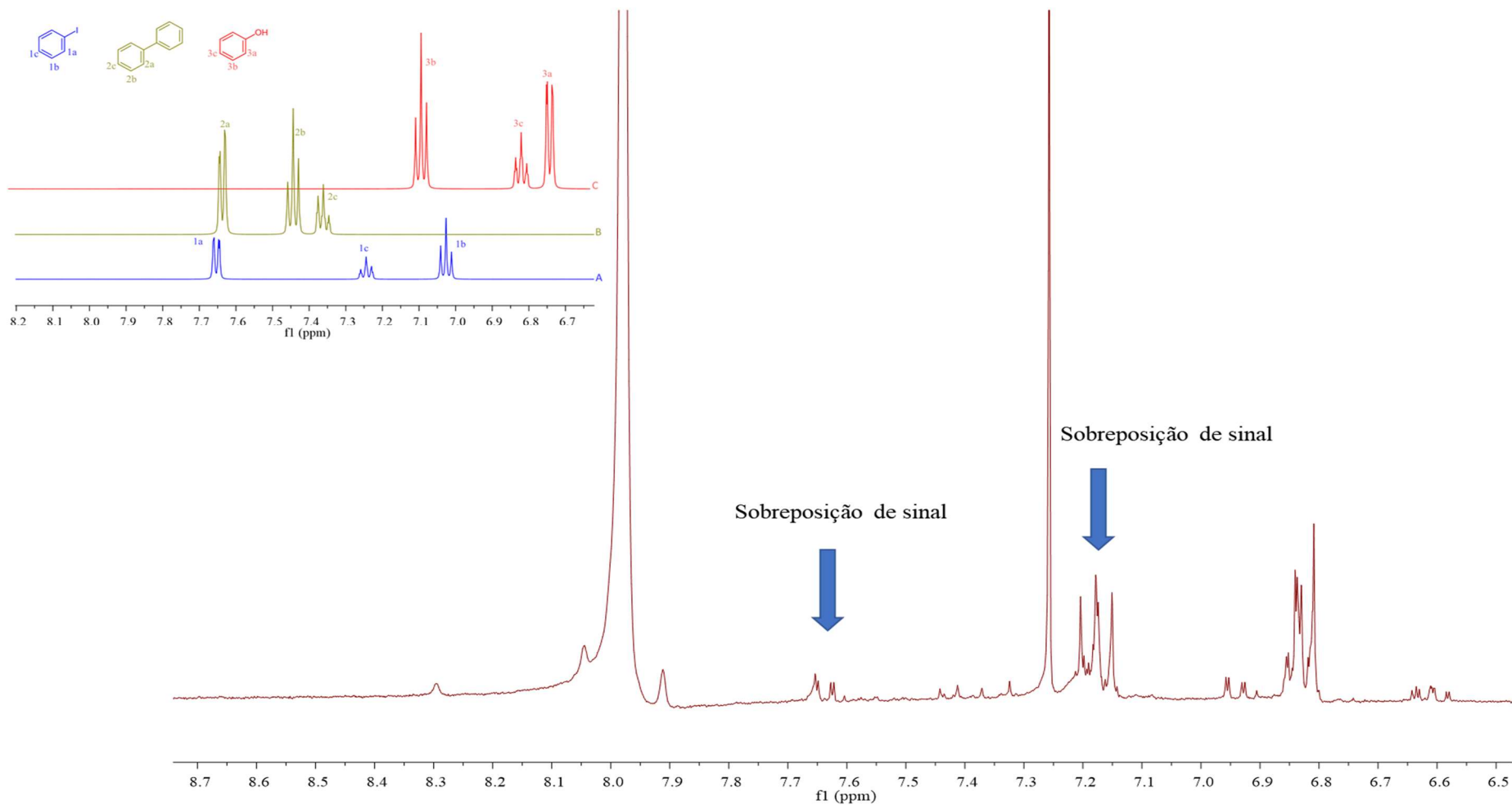


Figura A1 - Espectro de RMN de ¹H (300,069 MHz, CDCl₃ 7,26) do produto de reação de Ullmann. Condições reacionais: iodobenzeno (0,2mmol), KOH (3,6 mmol), 10 mL de solvente, atmosfera de N₂, tempo: 48 h e T=45 °C. Inseto: Espectro de RMN de ¹H simulados para as moléculas de A) iodobenzeno B) biphenila C) fenol.

9. ANEXO B

Espectros de massas e cromatogramas dos padrões de fenol, iodobenzeno e bifenila.

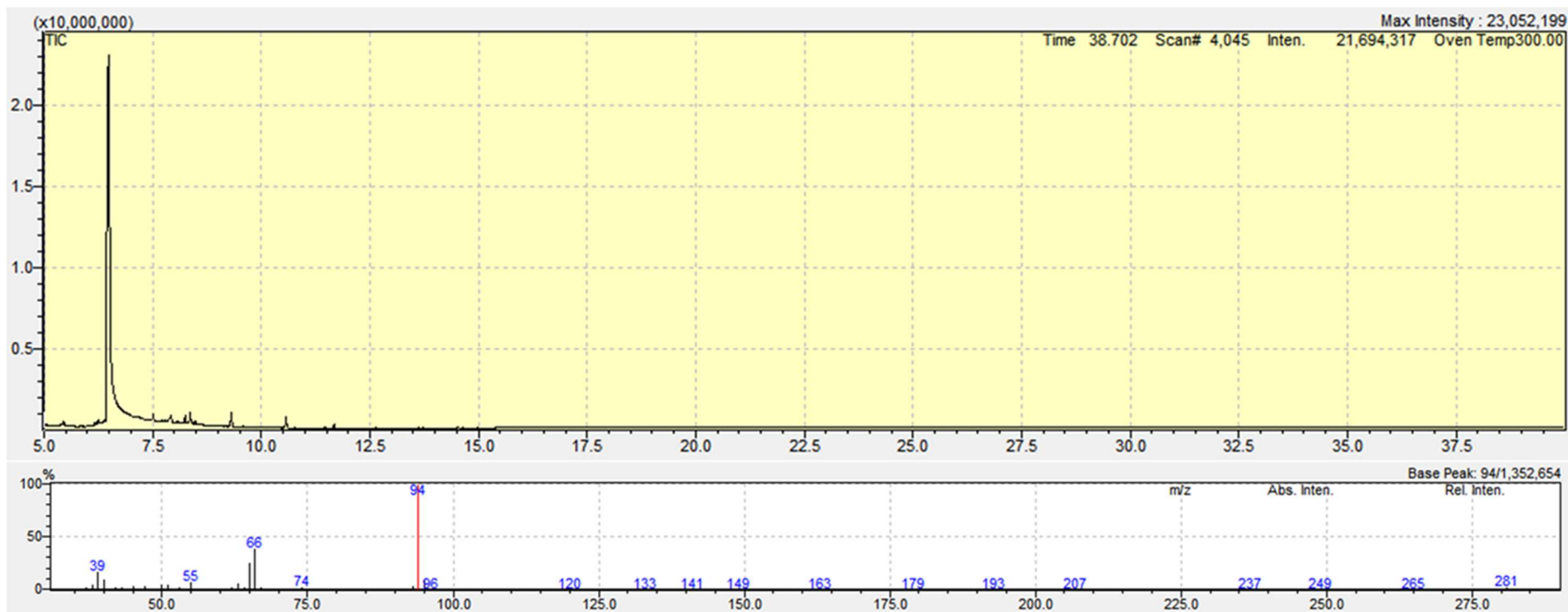


Figura A2 - Espectro de massas (CG-EM) do fenol, obtido pela técnica de impacto de elétrons (70 eV).

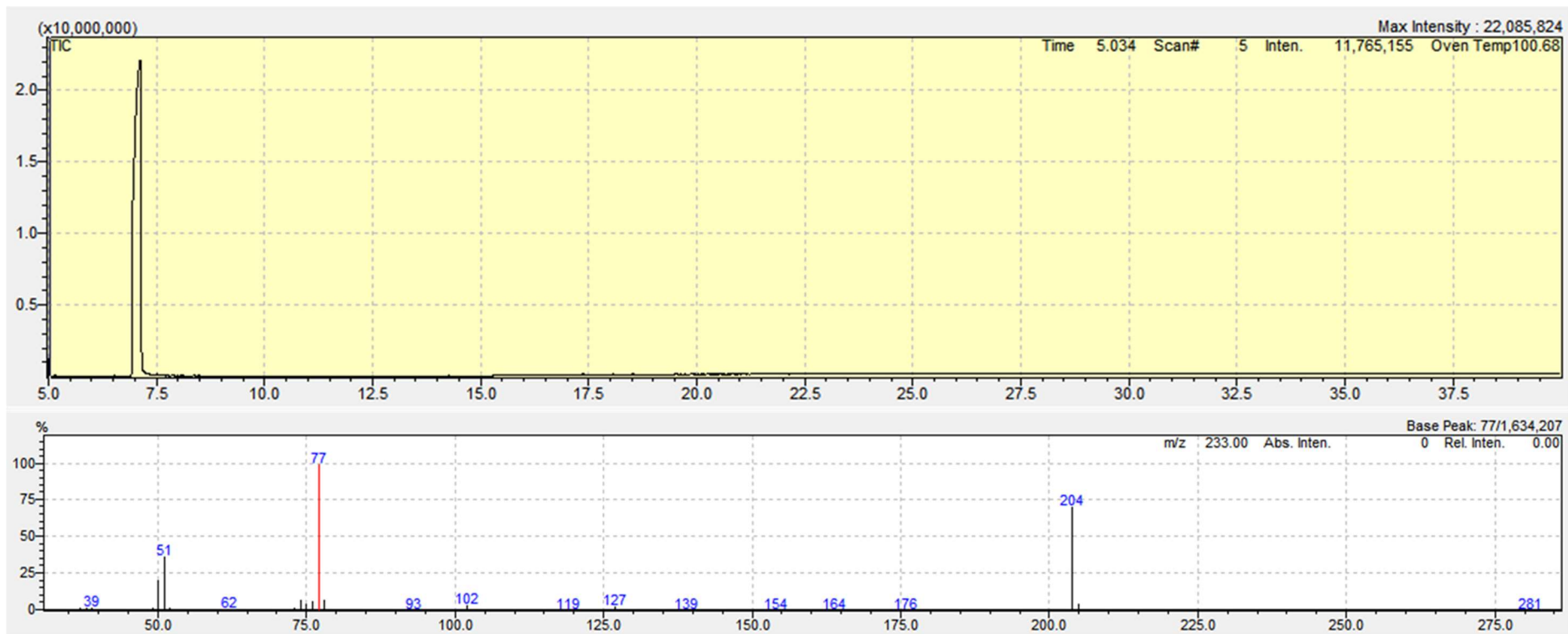


Figura A3 - Espectro de massas (CG-EM) do iodobenzeno, obtido pela técnica de impacto de elétrons (70 eV).

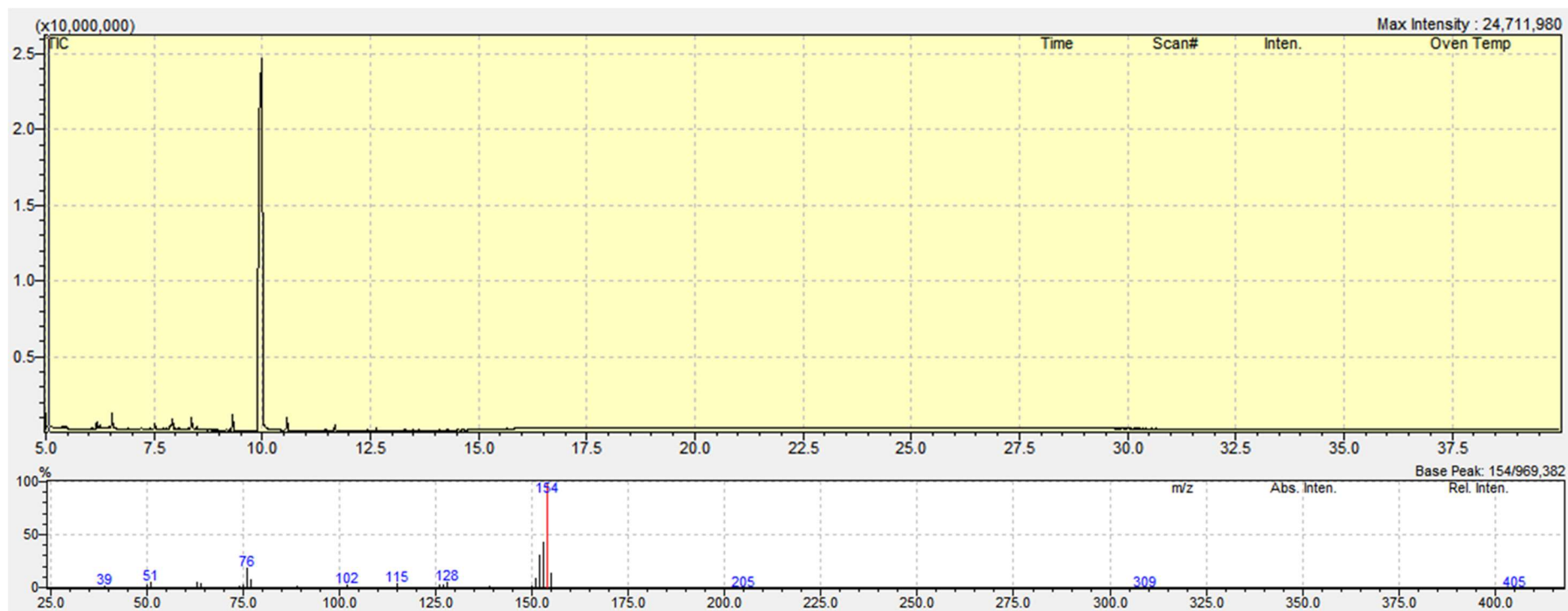


Figura A4 - Espectro de massas (CG-EM) da bifenila, obtido pela técnica de impacto de elétrons (70 eV).