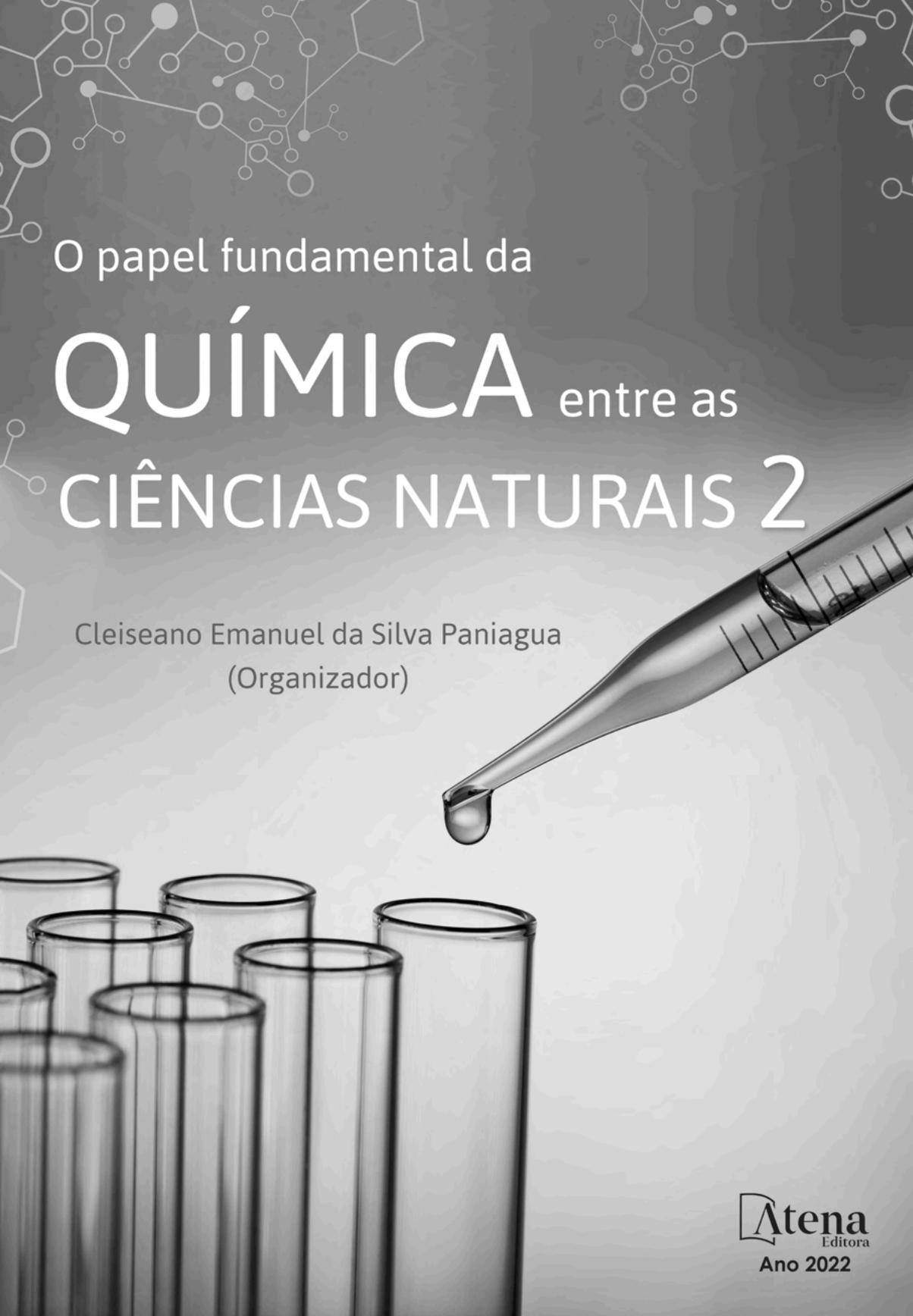
The background features a blue-to-white gradient. At the top, there are white line-art chemical structures, including rings and branching chains. In the lower half, a glass dropper with a red liquid inside is shown dripping a drop into a row of several test tubes. The lighting is soft, creating a professional and scientific atmosphere.

O papel fundamental da

QUÍMICA entre as CIÊNCIAS NATURAIS 2

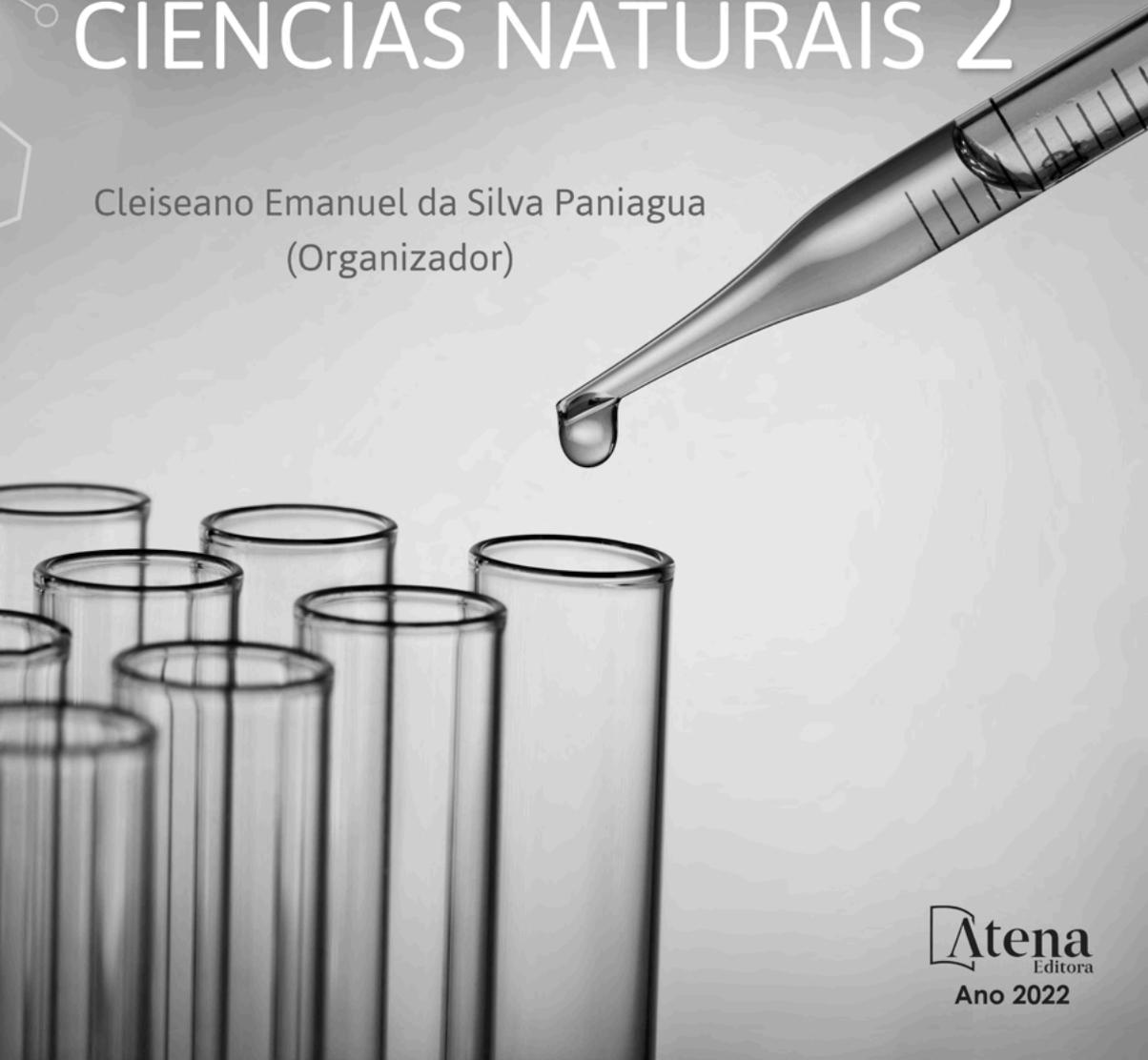
Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)



O papel fundamental da

QUÍMICA entre as CIÊNCIAS NATURAIS 2

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)



Atena
Editora
Ano 2022

Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira

Assistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Bruno Oliveira

Camila Alves de Cremo

Daphynny Pamplona

Gabriel Motomu Teshima

Luiza Alves Batista

Natália Sandrini de Azevedo

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Luiza Alves Batista

2022 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2022 Os autores

Copyright da edição © 2022 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição Creative Commons. Atribuição-Não-Comercial-Não-Derivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial**Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Profª Drª Ana Paula Florêncio Aires – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná



Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Prof. Dr. Juliano Bitencourt Campos – Universidade do Extremo Sul Catarinense
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora
Prof. Dr. Miguel Adriano Inácio – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista



O papel fundamental da química entre as ciências naturais 2

Diagramação: Daphynny Pamplona
Correção: Maiara Ferreira
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organizador: Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

P214 O papel fundamental da química entre as ciências naturais
2 / Organizador Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua.
- Ponta Grossa - PR: Atena, 2022.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-258-0027-1

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.271220604>

1. Química. I. Paniagua, Cleiseano Emanuel da Silva
(Organizador). II. Título.

CDD 540

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos - CRB-8/9166

Atena Editora
Ponta Grossa - Paraná - Brasil
Telefone: +55 (42) 3323-5493
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br



Atena
Editora
Ano 2022

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.



DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, *desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.



APRESENTAÇÃO

O e-book: “O papel fundamental da química entre as ciências naturais 2” é composto por onze capítulos que apresentam trabalhos nas diferentes áreas da química: *i)* teoria e prática no ensino de química; *ii)* química dos produtos naturais; *iii)* química dos materiais; e *iv)* aplicação de novos materiais e biotecnologia para remediação ambiental.

O primeiro capítulo apresenta um trabalho resultante da observação, experiência e desafios enfrentados por discentes do curso de licenciatura em química, frente ao desafio do processo de ensino-aprendizagem de alunos do ensino médio.

O segundo capítulo apresenta um estudo que trata da importância de compostos fenólicos com propriedades antioxidantes, provenientes de frutos que compõem a dieta alimentar de milhares de famílias. Já os capítulos três e quatro apresentam estudos que avaliaram as propriedades físico-químicas de biodiesel provenientes da espécie Ouricuri e das sementes de *Glycine Max* e *Ricinus Communis L.*

Os capítulos de cinco a nove apresentam trabalhos que objetivaram sintetizar, caracterizar e elucidar as inúmeras propriedades de materiais provenientes de fibra de carbono, aminas quirais, fibras de TiO_2 e de bambu funcionalizadas com óxido de ferro; a fim de se avaliar inúmeras propriedades: *i)* catalíticas; *ii)* semicondutoras e luminescentes; *iii)* novas nanoestruturas pela combinação de duas ou mais substâncias químicas; *iv)* preparo de filmes finos biodegradáveis entre outras propriedades que visem a sua aplicação em larga escala, que leve a proporcionar inúmeros benefícios em forma de tecnologia para a sociedade.

O capítulo 10 apresenta um trabalho de revisão no qual se avaliou a eficiência de Ag_2WO_4 como fotocatalisador para a remoção de corantes em matrizes aquosas. Por fim, o capítulo 11 apresenta uma revisão da aplicação da propriedade de bioluminescência da bactéria *Vibrio fischeri* frente à exposição da toxicidade provenientes de inúmeras classes de Contaminantes de Interesse Emergente e seus produtos de transformação provenientes da aplicação de diferentes processos oxidativos avançados em matrizes aquosas.

Diante desta diversidade de trabalhos que abordaram a aplicação de diferentes áreas da química e afins, esta área da ciência demonstra a sua fundamental importância para aperfeiçoar, desenvolver e remediar novos produtos que chegam até o consumo da sociedade e que objetiva melhorar e aumentar a qualidade de vida das pessoas.

Nesta perspectiva, a Atena Editora vem trabalhando de forma a estimular e incentivar cada vez mais pesquisadores do Brasil e de outros países a publicarem seus trabalhos com garantia de qualidade e excelência em forma de livros, capítulos de livros e artigos científicos.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

EXPERIÊNCIAS DE INSERÇÃO PROFISSIONAL NO ENSINO DE QUÍMICA: TEORIA E PRÁTICA

Alan Stampini Benhame de Castro
Hauster Maximiler Campos de Paula

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2712206041>

CAPÍTULO 2..... 12

IMPORTÂNCIA DOS BIOATIVOS FENÓLICOS COMO ANTIOXIDANTES NATURAIS

Maria Celeste da Silva Sauthier
Ana Maria Pinto dos Santos
Walter Nei Lopes dos Santos

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2712206042>

CAPÍTULO 3..... 23

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS MISTURAS DE BIODIESEL DE OURICURI E DIESEL DE PETRÓLEO

Rafaela Gabriel
João Inácio Soletti
Sandra Helena Vieira de Carvalho

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2712206043>

CAPÍTULO 4..... 35

TRANSESTERIFICAÇÃO *IN SITU* MEDIADA POR MICRO-ONDAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE SEMENTES DE *Glycine max* E *Ricinus communis L.*

Sávio Eduardo Oliveira Miranda
Sandro Luiz Barbosa dos Santos
Stanlei Ivair Klein

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2712206044>

CAPÍTULO 5..... 45

A THERMODYNAMIC APPROACH FOR MICROSTRUCTURES WITHIN CARBON FIBERS PRECURSORY MESOPHASE PITCH BASED ON THE MÜLLER-LIU PROCEDURE

Caio Cesar Ferreira Florindo

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2712206045>

CAPÍTULO 6..... 53

RESOLUÇÃO CINÉTICA DINÂMICA DE AMINAS QUIRAIS COM CATALISADOR HETEROGÊNEO DE PALÁDIO SUPORTADO EM DOLOMITA

Fernanda Amaral de Siqueira
Renata Costa Zimpeck
José Carlos Queiroz Arêas
Larissa Moisés da Silva
Lívia Yuriko Sawada

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2712206046>

CAPÍTULO 7..... 64

OBSERVAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE TUNGSTÊNIO PRESENTE EM FIBRAS DE TiO₂ UTILIZADAS COMO SEMICONDUTORES EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Luana Góes Soares da Silva
Annelise Kopp Alves

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2712206047>

CAPÍTULO 8..... 75

SÍNTESE DE SEMICONDUTORES DE DIFERENTES COMPOSIÇÕES E SUA CAPACIDADE DE ABSORÇÃO NA REGIÃO UVA

Luana Góes Soares da Silva
Annelise Kopp Alves

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2712206048>

CAPÍTULO 9..... 85

PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS BIODEGRADÁVEIS A BASE DE BAMBU FUNCIONALIZADOS COM ÓXIDO DE FERRO

Viviane Alencar Marques Araújo do Nascimento
Marcelo Ramon da Silva Nunes
William Ferreira Alves
Anselmo Fortunato Ruiz Rodriguez

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2712206049>

CAPÍTULO 10..... 94

UMA BREVE REVISÃO DO DESEMPENHO DO Ag₂WO₄ NA REMOÇÃO DE CORANTES EM SOLUÇÃO AQUOSA POR FOTOCATÁLISE

Francisco das Chagas Marques da Silva
Germano Pereira dos Santos
Francisco de Assis Araújo Barros
Geraldo Eduardo da Luz Júnior

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.27122060410>

CAPÍTULO 11..... 104

UTILIZAÇÃO DA BACTÉRIA *Vibrio fischeri* NA INDICAÇÃO DE TOXICIDADE AGUDA PROVENIENTES DE CONTAMINANTES DE INTERESSE EMERGENTE E SEUS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO AVALIADOS EM DIFERENTES MATRIZES AQUOSAS

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
Valdinei de Oliveira Santos

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.27122060411>

SOBRE O ORGANIZADOR..... 117

ÍNDICE REMISSIVO..... 118

CAPÍTULO 6

RESOLUÇÃO CINÉTICA DINÂMICA DE AMINAS QUIRAIS COM CATALISADOR HETEROGÊNEO DE PALÁDIO SUPOSTADO EM DOLOMITA

Data de aceite: 01/03/2022

Fernanda Amaral de Siqueira

Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, Departamento de Química Diadema-São Paulo

Renata Costa Zimpeck

Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, Departamento de Ciências Farmacêuticas, Diadema-São Paulo

José Carlos Queiroz Arêas

Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, Departamento de Ciências Farmacêuticas, Diadema-São Paulo

Larissa Moisés da Silva

Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, Departamento de Ciências Farmacêuticas, Diadema-São Paulo

Lívia YuriKo Sawada

Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, Departamento de Ciências Farmacêuticas, Diadema-São Paulo

RESUMO: Aminas enantiomericamente puras são importantes blocos de construção para a síntese de moléculas com potencial atividade biológica, sendo empregadas como intermediários essenciais para as indústrias química, farmacêutica e agroquímica. A Resolução Cinética Dinâmica (RCD) tem sido um método amplamente empregado para sintetizar compostos opticamente puros, na qual as etapas de resolução cinética enzimática e a racemização

devem demonstrar boa compatibilidade. Neste trabalho, o catalisador de paládio em dolomita (2,5% PdDOL) foi preparado pelo método de deposição-precipitação e caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), visando avaliar sua atividade/seletividade em reações de RCD de diferentes aminas benzílicas. Estudos sobre a regeneração do catalisador demonstraram a possibilidade de reuso em cinco reações sucessivas sem perda de atividade catalítica.

PALAVRAS-CHAVE: Dolomita, resolução cinética dinâmica, aminas quirais.

DYNAMIC KINETIC RESOLUTION OF CHIRAL AMINES WITH HETEROGENEOUS PALLADIUM CATALYST SUPPORTED ON DOLOMITE

ABSTRACT: Enantiomerically pure amines are important building blocks for the synthesis of molecules with potential biological activity being employed as essential intermediary to chemistry, pharmaceuticals and agrochemistry industries. Dynamic Kinetic Resolution has been a method largely employed to synthesize optically pure compounds, in which both the Kinect enzymatic resolution and racemization steps should demonstrate great compatibility. In this work, palladium catalyst on dolomite (2.5% PdDOL) was prepared through deposition-precipitation method and characterized by Transmission Electronic Microscopy (TEM), X-Ray Diffraction (XRD) and X-Ray Spectroscopy (XPS) aiming to

evaluate its activity/selectivity in chemoenzymatic DKR reactions of different benzylic amines. Studies on catalyst regeneration demonstrated the possibility of reuse in five successive reactions without loss of activity.

KEYWORDS: Dolomite, dynamic kinetic resolution, chiral amines.

1 | INTRODUÇÃO

Aminas enantiomericamente puras exercem papel essencial na síntese de moléculas biologicamente ativas para as indústrias farmacêuticas, química e agroquímica [1-3]. A Resolução Cinética (RC) mediada por enzimas é uma estratégia para sintetizar aminas enantiopuras a partir de uma mistura racêmica e utiliza uma enzima enantiosseletiva que reage mais rapidamente com um dos enantiômeros do que com sua imagem especular (figura 1). No entanto, este método apresenta a limitação de fornecer no máximo 50% de conversão, após o consumo total da espécie mais reativa.

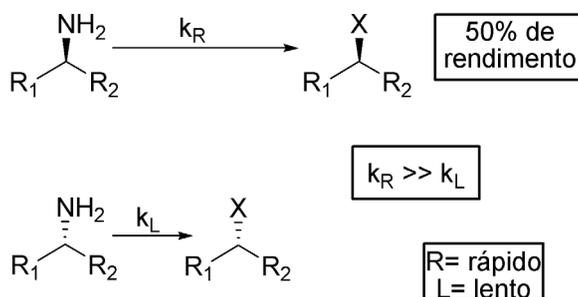


Figura 1: RCE de uma amina benzílica [20].

A Resolução Cinética Dinâmica (RCD) foi desenvolvida a fim de suprimir essa limitação, pois permite combinar a resolução cinética enzimática com a racemização *in situ* promovida por um catalisador metálico (figura 2), que continuamente converte o enantiômero remanescente no racemato, podendo levar a rendimentos de até 100% [4].

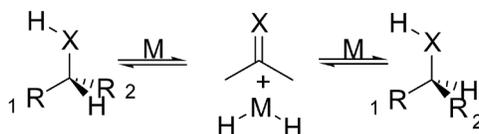


Figura 2: Racemização promovida por um metal [21].

Para ilustrar a racemização de aminas, utilizamos a reação da (\pm) 1-feniletil amina como modelo, mostrado na figura 3. No início do processo, ocorre a formação da imina **3** pela desidrogenação da amina **1a**, seguido de uma etapa de hidrogenação. Em alguns casos podem ocorrer a formação de subprodutos, que pode ser explicada pela reação de **3**

com **1** (que pode ser **1a**, **1b** ou o racemato), levando à formação de uma outra imina (**4**), a qual, por sua vez, pode sofrer hidrogenação e fornecer o composto **5**. A hidrogenólise de **5** fornece o etilbenzeno (**6**). Todas essas etapas, tanto as que promovem a racemização ou as que levam aos produtos indesejados, ocorrem na superfície do catalisador metálico [5].

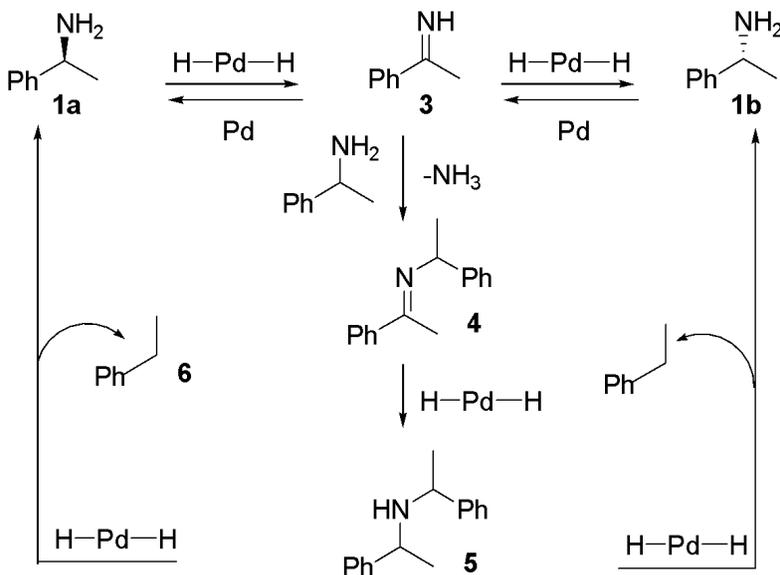


Figura 3: Mecanismo da etapa de racemização [5].

De Vos e *col*, em 2007, realizaram um estudo envolvendo RCD's de aminas benzílicas utilizando paládio suportado em BaSO_4 , CaCO_3 , SrCO_3 , entre outros, para a etapa de racemização. Nas reações estudadas, esses catalisadores foram considerados eficazes e seletivos, sendo que a formação de subprodutos foi evitada. Os catalisadores heterogêneos produzidos tem como característica serem recicláveis. Os autores relataram que mesmo após a terceira reciclagem não foi observada uma grande diminuição na eficiência da racemização.

Posteriormente, em uma nova pesquisa, os mesmos autores observaram que as propriedades ácido-base dos suportes afetam substancialmente os resultados das catálises. Como conclusão do estudo, foi verificado que a seletividade dos diversos catalisadores de paládio utilizados é determinada pela velocidade da formação dos subprodutos. Foi observado que o uso de suporte com caráter básico é mais vantajoso que suportes com caráter ácido, pois podem suprimir a formação de subprodutos [19-22].

Em 2018, Ferreira e *col* publicaram um estudo em que utilizaram catalisadores com teores de 4,7 e 10% de Pd^0 suportados em carbonato de magnésio (MgCO_3), que tem caráter básico, para promover RCD's de aminas benzílicas. Os resultados obtidos foram

satisfatórios e demonstraram a seletividade e eficácia do catalisador [12].

A dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) possui diversas aplicações industriais, sendo largamente utilizada como catalisador poroso com alta atividade, e que apresenta grande estabilidade após reuso, possui baixo custo e também tem característica básica [7-9]. É importante ressaltar que seu uso como suporte para catalisador de paládio é recente e foi iniciado por nosso grupo de pesquisa [24-25].

O objetivo do presente trabalho foi preparar, caracterizar e avaliar a atividade catalítica do catalisador de paládio suportado em dolomita (2,5% PdDOL), nas reações de RCD de diferentes aminas benzílicas. Diversas condições reacionais foram utilizadas no estudo sobre a atividade catalítica do catalisador metálico, o que incluiu o uso de diferentes temperaturas e tempos reacionais [10].

2 | EXPERIMENTAL

2.1 Preparação do catalisador 2,5% PdDOL

O catalisador foi preparado pelo método de deposição-precipitação [11-12], onde uma solução alcalina proporciona a precipitação das partículas metálicas formadas sobre a superfície do catalisador. Inicialmente, uma mistura de acetato de paládio (0,053 g; 0,23 mmol) e $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (0,100 g) em metanol (4 mL) foi aquecida a 80 °C por 1 h. Após a mistura atingir a temperatura ambiente, foi adicionada lentamente uma solução redutora de formaldeído 37% (1 mL) e NaOH 30% (1 mL), que proporciona a precipitação das partículas metálicas formadas sobre a superfície do suporte. Aqueceu-se novamente a 80 °C por 30 min. O sólido preto resultante foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada e seco a 40 °C durante 8 h em forno mufla.

2.2 Reações de DKR com diferentes aminas benzílicas

A um tubo de ensaio foi adicionado a mistura racêmica dos substratos (0,5 mmol), Pd/ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (0,030 g), tolueno (3,6 mL), Na_2CO_3 (0,053 g), CaLB (0,060 g) e o agente acilante (0,2 mL). As reações foram aquecidas a temperaturas de 80 ou 95 °C, por tempos de 16, 20 ou 24 h. Ao término da reação, a mistura foi filtrada e a fase sólida, que contém o catalisador, lavada com acetato de etila (10 mL) e metanol (5 mL). O filtrado foi rotaevaporado e submetido à análise das conversões por GC-MS e dos excessos enantioméricos por GC-FID com fase estacionária quirál (beta-ciclodextrina).

Em seguida, as purificações foram realizadas por cromatografia em coluna empacotada com sílica flash 70-230 mesh, utilizando uma mistura 7:3 de acetato de etila: hexano como eluente.

2.3 Regeneração do catalisador 2,5% PdDOL

A um tubo de ensaio foi adicionado o catalisador 2,5% PdDOL (0,030 g) e uma solução

de (*S*)-feniletilamina (0,061g, 0,50 mmol, 99%) em tolueno (3,6 mL). O sistema reacional foi vedado com septo de borracha e parafilm, seguido pela introdução de hidrogênio a 1 atm. Em seguida, foi mantido em agitação a 80 °C por 24h, e por fim, tratado como descrito anteriormente. O resíduo da filtração, que corresponde ao catalisador metálico, foi recolhido e submetido ao tratamento com uma solução redutora de formaldeído (0,5 mL, 37%) e NaOH 30% (0,5mL), como descrito no item de preparação do catalisador.

2.4 Caracterização dos catalisadores

As imagens de TEM e diâmetro das partículas do catalisador foram obtidos por um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-1011 e pelo programa Image J, respectivamente. As análises de difração de Raios X (DRX) foram realizadas no equipamento Rigaku Miniflex II utilizando radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com 2θ variando entre 20° e 80° com tempo de contagem de 1 s por passo.

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) foi realizada em um equipamento ESCALAB 250Xi Thermo Scientific com radiação monocromática $\text{AlK}\alpha$ sob a pressão de 1×10^{-9} mbar.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 4 encontram-se os difratogramas do catalisador 2,5% PdDOL e do suporte dolomita ($\text{Ca}(\text{Mg}(\text{CO}_3)_2)$). Os picos referentes ao suporte dolomita e ao Pd^0 foram identificados com base nas fichas padrão nº 36-0426 e nº 05-0681, fornecidas pelo banco de dados **International Centre for Diffraction Data (ICDD)**.

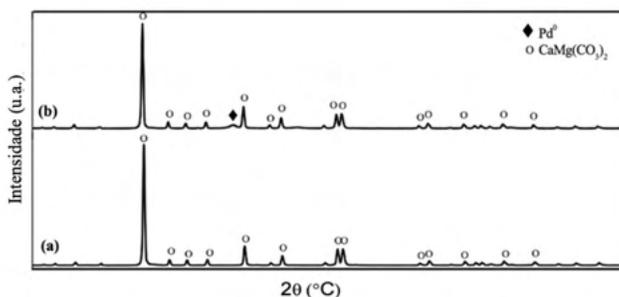


Figura 4. Difratogramas do suporte (a) dolomita ($\text{Ca}(\text{Mg}(\text{CO}_3)_2)$) e do catalisador (b) 2,5% PdDOL

Análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) estão apresentadas na figura 5 e mostram partículas de Pd^0 com maior frequência de diâmetros entre 0-4 nm abundantemente dispersas na superfície do suporte dolomítico (pontos escuros).

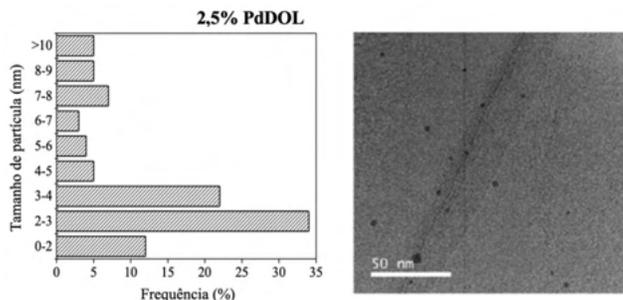


Figura 5. Histograma de distribuição do tamanho de partícula e Imagem MET do catalisador 2,5% PdDOL

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS) do catalisador 2,5% PdDOL na região Pd 3d sugeriu que tanto Pd²⁺ e Pd⁰ coexistem na amostra analisada. Como visto na Figura 6, Pd 3d_{5/2} and Pd_{3/2} foram deconvoluídos em dois picos representando Pd²⁺ e Pd⁰ [13-14].

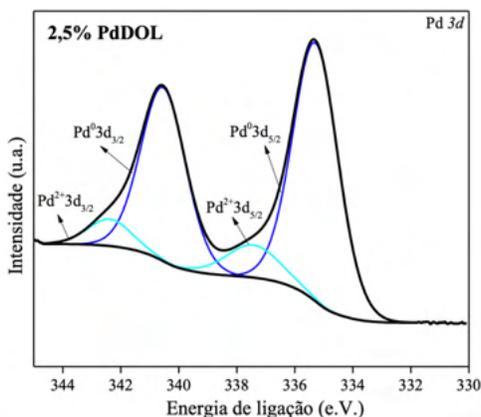


Figura 6. Espectro de XPS do catalisador 2,5% PdDOL

A tabela 1 apresenta os resultados das reações de RCD com diferentes substratos empregando o catalisador 2,5% PdDOL, que por apresentar boa dispersão de partículas nanométricas (visto resultados de MET), apresenta boa disponibilidade da fase ativa (Pd⁰) para a etapa de racemização da RCD.

Para avaliar as melhores condições reacionais utilizadas, diferentes temperaturas e tempos foram estudados. Pelos resultados da tabela 1 para a (*R*, *S*)-1-feniletilamina, temperaturas de 80 °C e 95 °C contribuem relativamente para a cinética reacional levando a conversões elevadas acima de 80% no produto desejado (entradas 3 e 4). O mesmo pode ser observado para os demais substratos 1,2,3,4-tetraidro-1-naftilamina (entrada 5) e (*R,S*)-1-(4-fluoro)feniletilamina (entrada 6).

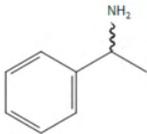
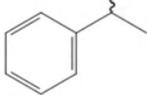
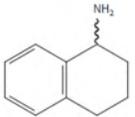
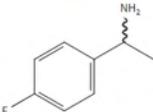
Entrada	Substrato	Agente Acilante	Temp. (°C)	T (h)	PC ^b (%)	ee ^c (%)
1		Acetato de etila	80	16	82	>99
2		Acetato de etila	80	20	87	99
3		Acetato de etila	80	24	89	97
4		Acetato de etila	95	24	100	>99
5		Acetato de etila	95	24	60	>99
6		Acetato de etila	95	24	67	>99

Tabela 1. Conversão e enantiosseletividade (ee) obtidos nas reações de RCD com diferentes substratos usando 2,5% PdDOL.a

^aAs reações foram realizadas em uma escala de 0,5 mmol com catalisador (0,030g), Na₂CO₃ (1,0 equiv.), tolueno como solvente (3,6 mL); ^bConversões foram obtidas por GC/MS; ^cEnantiosseletividade foi calculada por GC quiral (coluna de β-ciclodextrina).

O uso de tempos reacionais mais prolongados de 20h e 24h resultou em melhorias nos valores das conversões do material de partida ao produto desejado (entradas 3 e 4). A total conversão da (*R,S*)-1-feniletilamina foi obtida após 24 horas reacionais, à temperatura de 95 °C e com o uso de acetato de etila como agente (entrada 4). Desta forma, não foi necessário utilizar tempos excessivamente prolongados, os quais podem desencadear reações colaterais e, conseqüentemente, levar à uma diminuição da seletividade [16].

Para se obter informações mais generalizadas sobre a reatividade das aminas benzílicas frente às condições estudadas, outros substratos foram utilizados. A (*R,S*)-1,2,3,4-tetrahidro-1-naftilamina (entrada 5) com um sistema cíclico e doador de elétrons associado ao anel, foi convertida ao produto desejado em 60% de conversão, em condições reacionais idênticas às da entrada 4. Este resultado nos mostrou a que a presença do sistema cíclico na naftilamina levou a uma diminuição da reatividade, quando comparado ao primeiro substrato estudado. Já a (*R,S*)-1-(4-fluorofenil)etilamina (entrada 6), que contém um átomo de flúor na posição 4 do anel aromático, foi convertida à correspondente acetamida em 67% de conversão, mantendo as condições reacionais. Novamente foi observado um decréscimo no valor da conversão. Estes resultados estão de acordo com dados da literatura,[17] os quais sugerem que aminas benzílicas com grupamentos substituintes no anel aromático, de uma maneira geral, são menos propensas à racemização. Em todos os exemplos estudados foram obtidos excelentes excessos enantioméricos, os quais dependem, essencialmente, da etapa enzimática, cujo mecanismo está ilustrado na

figura 7.

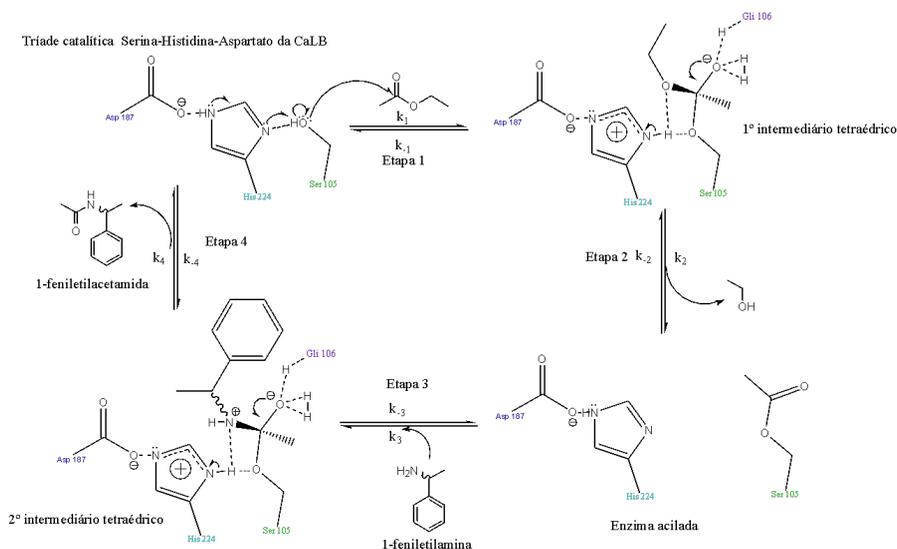


Figura 7. Esquema de intermediários para a catálise enzimática da lipase [23]

No sítio ativo da Lipase de *Candida Antarctica B* são encontrados resíduos conservados de Serina, Histidina e Aspartato, unidos por ligações de hidrogênio, denominados tríades catalíticas, as quais também são encontradas em enzimas, tais como a Quimotripsina e Subtilisina, ambas proteases [26-27].

Durante a primeira etapa do mecanismo da tríade catalítica, a serina faz um ataque nucleofílico ao grupo carbonila do agente acilante, levando à formação do 1º intermediário tetraédrico. Esta etapa ocorre facilmente, uma vez que serina é capaz de atuar como nucleófilo graças à hiperpolarização de seu grupo OH. Estudos propõem um sistema de distribuição de cargas do sítio ativo, e o aspartato é fundamental, pois sua carga negativa, pelo sistema de distribuição de cargas, tornaria o oxigênio da serina ainda mais nucleofílico [27]. Na segunda etapa a ligação da carbonila é reconstituída por meio da decomposição do 1º intermediário tetraédrico, via catálise ácida pela histidina. Ocorre a formação do intermediário acil-enzima, que sofre um ataque nucleofílico pela 1-feniletilamina racêmica e leva ao 2º intermediário tetraédrico. A decomposição deste reconstitui a ligação da carbonila, com a consequente liberação da 1-feniletilacetamida e regeneração da enzima ativa.

Como última etapa, foi avaliada a possibilidade de reuso do catalisador 2,5% PdDOL após regeneração. Constatou-se que esta etapa é crucial e permite que o catalisador seja usado em até 5 ciclos, proporcionando a completa racemização do substrato (S)-1-feniletilamina como mostra a figura 8. Devido à baixa quantidade inicial de catalisador

utilizada (0,030 g), a fase metálica ativa disponível para próximas reações diminui conforme novos ciclos são realizados, o que pode ser considerada uma limitação deste método. Porém, a possibilidade de reuso por 5 ciclos já é uma vantagem deste método, já que dados da literatura indicam que geralmente, o catalisador é reutilizado em até 3 ciclos como reportado por Parvulescu e *col.* [20].

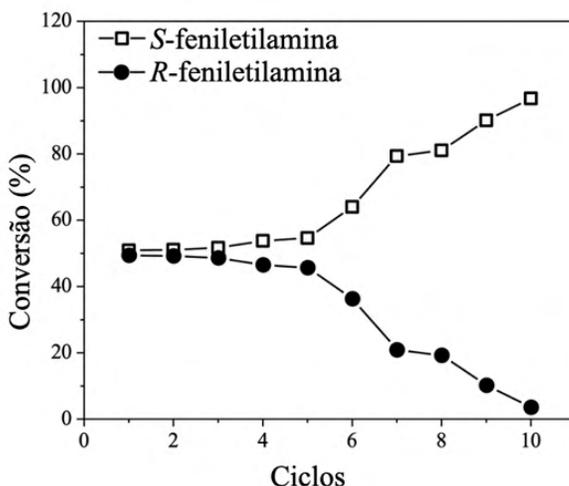


Figura 8. Racemização da (S)-1-feniletilamina usando 2,5%PdDOL regenerado.

4 | CONCLUSÕES

Pela primeira vez na literatura um catalisador de paládio suportado em dolomita foi utilizado para reações de RCD. O catalisador 2,5% PdDOL proporcionou boa atividade e seletividade para a etapa de racemização, sendo viável converter em até 100% ao produto desejado. Adicionalmente, o catalisador 2,5% PdDOL, quando submetido a um tratamento de regeneração, mostrou ser reutilizável em até 5 ciclos sem perda de atividade catalítica, o que demonstrou mais uma vantagem do seu uso.

AGRADECIMENTOS

FAPESP 2019/00641-2, CAPES, RECAT-UFF, UNIFESP- Diadema

REFERÊNCIAS

[1] BREUER, M.; DITRICH, K.; HABICHER, T.; HAUER, B.; KEßELER, M.; STRUMER, R.; ZELINSKI, T. Industrial Methods for the Production of Optically Active Intermediates. **Angewandte Chemie**, v. 43, n.7, p. 788-824. 2004

- [2] THALÉN, L.; ZHAO, D.; SORTAIS, J.-B.; PAETZOLD, J.; HOBEN, C.; BACKVALL, J.-E. A chemoenzymatic approach to enantiomerically pure amines using Dynamic Kinetic Resolution: application to the synthesis of norsertraline. **Chemical European Journal**, v. 15, p. 3403-3410. 2009
- [3] FUCHS, M.; KOSZELEWSKY, D.; TAUBER, K.; SATTLER, J.; BANKO, W.; HOLZER, A.K.; PICKL, M.; KROUTIL, W.; FABER, K. Improved chemoenzymatic asymmetric synthesis of (S)-Rivastigmine. **Tetrahedron**, v. 68, n. 37, p. 7691-7694. 2012.
- [4] PÀMIES, O.; ÉLL, A.H.; SAMEC, J.S.M.; HERMANN, N.; BACKVALL, J.-E. An Efficient and mild ruthenium-catalyzed racemization of amines: application to the synthesis of enantiomerically pure amines. **Tetrahedron Letters**, v. 43, n. 26, p. 4699-4702. 2002.
- [5] PAETZOLD, J.; BÄCKVALL, J.E. Chemoenzymatic Dynamic Kinetic Resolution of Primary Amines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 17620-17621. 2005.
- [6] BLACKER, A.J.; STIRLING, M.J. PAGE. Catalytic Racemisation of Chiral Amines and Application in Dynamic Kinetic Resolution. **Organic Process Research & Development**, v. 11, n. 3, p. 642-648. 2007.
- [7] NIU, S.L.; HUO, M.J.; LU, C.M.; LIU, M.Q.; LI, H. An investigation on the catalytic capacity of dolomite in transesterification and the calculation of kinetic parameters. **Bioresour Technol**, v. 158, p. 74-80. 2014.
- [8] WILSON, K.; HARDACRE, C.; LEE, A.F.; MONTEIRO, J.M.; SHELLARD, L. The application of calcined natural dolomitic rock as a solid base catalyst in triglyceride transesterification for biodiesel synthesis. **Journal Green Chem**, v.10, n. 6, p. 654-659. 2008.
- [9] ILGEN, O. Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n.3, p. 452-455. 2011.
- [10] MUKHERJEE, D. J. Potential application of palladium nanoparticles as selective recyclable hydrogenation catalysts. **Journal of nanoparticle research**, v.10, p.429-436.2008.
- [11] PARVULESCU, A. N.; JACOBS, P. A.; DE VOS, D. E. Heterogeneous Raney nickel and cobalt catalysts for racemization and Dynamic Kinetic Resolution of amines. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v.350, n. 1, p.113-121, 2008.
- [12] FERREIRA, M. M. M.; CABREIRA, C. R.; CHAVES, O. H. K.; LABUSSIÈRE, G. M.; ZIMPECK, R. C.; DE LIMA, S.; SIQUEIRA, F. A. Preparation, characterization and catalytic activity of palladium catalyst supported on MgCO₃ for Dynamic Kinetic Resolution of amines. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, p. 2144-2149. 2018.
- [13] ESTEVES, L.M.; BRIJALDO, M.H.; PASSOS, F.B. Decomposition of acetic acid for hydrogen production over Pd/Al₂O₃ and Pd/TiO₂: Influence of metal precursor. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry**, v. 422, p. 275-288. 2016
- [14] DATYE, A.K.; BRAVO, J.; NELSON, T.R.; ATANASOVA, P.; LYUBOVSKY, P.; PFEFFERLE, L. Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd \leftrightarrow PdO transformation on alumina supports. **Applied Catalysis A: General**, v. 198, n. 1-2, p. 179-196. 2000.
- [15] GUSTAFSON, K.P.J.; LIHAMMAR, R.; VERHO, O.; ENGSTROM, K.; BÄCKVALL, J.E. Chemoenzymatic Dynamic Kinetic Resolution of Primary Amines Using a Recyclable Palladium Nanoparticle Catalyst Together with Lipases. **American chemical society. Journal Organic chemistry**, v. 79, n. 9, p. 3747-3751.
- [16] XU, S.; WANG, M.; FENG, B.; HAN, X.; LAN, Z.; GU, H.; LI, H. Dynamic kinetic resolution of amines by using palladium nanoparticles confined inside the cages of amine-modified MIL-101 and lipase. **Journal of Catalysis**, v. 363, p. 9-17. 2018.

- [17] KIM, Y.; PARK, J.; KIM, M.J. Fast racemization and dynamic kinetic resolution of primary benzylic amines. **Tetrahedron Letters**, v. 51, n. 42, p. 5581-5584. 2010.
- [18] SILVA, T.B. **Resolução cinética enzimática de álcoois e amins quirais contendo boro e biorredução de cetonas contendo boro**. 2011. Tese (Doutorado em Química Orgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- [19] PARVULESCU, A.N.; JACOBS P.A.; DE VOS, D.E. Palladium Catalysts on Alkaline-Earth Supports for Racemization and Dynamic Kinetic Resolution of Benzylic Amines. **Chemistry Europe Journal**, v.13, n.7, p. 2034-2043. 2007.
- [20] HUERTA, F, F.; MINIDIS, A, B, E.; BACKVALL, J.E. Racemisation in asymmetric synthesis. Dynamic kinetic resolution and related processes in enzyme and metal catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 30, n. 6, p. 321-331, 2001.
- [21] GEUKENS, I.; PLESSERS, P.; SEO, J.W.; DE VOS, D.E. Nickel Nanoparticles as Racemization Catalysts for Primary Amines. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2013, n. 14, p. 2623-2628. 2013.
- [22] PARVULESCU, A.N.; JACOBS P.A.; DE VOS, D.E. Support influences in the Pd-catalyzed racemization and dynamic kinetic resolution of chiral benzylic amines. **Applied Catalysis A: General**, v. 368, n. 1-2, p. 9-16. 2009.
- [23] RAZAK, N, N, A; ANNUAR, M, S, M. Enzymatic Synthesis of Flavonoid Ester: Elucidation of Its Kinetic Mechanism and Equilibrium Thermodynamic Behavior. **American Chemical Society. Industrial & engineering chemistry research**, v. 54, n. 21, p. 5604-5612. 2015.
- [24] MENDONÇA, RENATA C. Z.; ESTEVES, LAURA M.; OLIVEIRA, HUGO A.; DE LIMA, SONIA M. ; DE SIQUEIRA, FERNANDA A. **Recyclable Palladium Catalyst Supported on Dolomite for Dynamic Kinetic Resolution of (-±)-1-Phenylethylamine**. CATALYSIS LETTERS, v. 1, p. 1-10, 2021.
- [25] ARÊAS, J.C.Q.; ZIMPECK, C.R.; BOARETTO, M.; ESTEVES, M.M.M.L.; OLIVEIRA, H.A.; JR, L.S.L.; SIQUEIRA, F. A. **Resolução Cinética dinâmica de diferentes amins benzílicas com catalisador de paládio reciclável suportado em dolomita**. Sociedade Brasileira de Catálise. In: 23º Congresso Brasileiro de Catálise, 2021.
- [26] VOET, D.; VOET, J. G.; PRATT, C.W. **Fundamentos de Bioquímica**. ISBN: 978-85-8271-065-4. 4ª edição. Porto Alegre - RS. Editora Artmed. 2014.
- [27] LIMA, P.C.M. **Mecanismo de Ação da Enzima Protease de Serina NS2B-NS3 do Vírus da Dengue**. 2016. Tese (Doutorado em química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Absorção 73, 75, 76, 83, 92

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) 23

Alaranjado de metila 64, 65, 67, 70, 71, 73, 75, 77, 78, 79, 80, 83, 94, 96, 98, 99, 100

Aminas quirais 53, 63

Antioxidantes 12, 14, 15, 20, 25

Atividade fitoquímica 13

Azul de metileno 94, 96, 98, 100

B

Bambu 85, 86, 87, 89, 90, 91, 92

Band gap 65, 67, 72, 73, 77, 80, 83, 95

Bioativos 12, 14, 15, 20

Biodegradável 85, 87, 92

Biodiesel 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 62

C

Carboximetilcelulose (CMC) 85

Catalisador 24, 27, 35, 36, 39, 42, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 68, 95

Catálise homogênea 36

Combustível 23, 24, 25, 28, 29, 30, 31, 32, 33

Conhecimento químico 1, 10

Corante 64, 65, 67, 68, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 77, 78, 79, 80, 83, 84, 97, 98, 99, 100

D

Densidade 14, 23, 25, 26, 27, 28, 30, 31, 33

Dióxido de Titânio (TiO₂) 64

Dolomita 53, 56, 57, 61, 63

E

Electrospinning 64, 65, 66, 68, 71, 72, 74, 75, 77, 78, 82

Ensino aprendizagem 1

Ensino de química 1

Entropia 45

Estágio supervisionado 1, 2, 6, 11

F

Fenólicos 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20
Fibras de carbono 45
Filmes finos 85, 87, 89, 90, 91, 92
Formação de professores 1, 4
Fotoatividade 65, 72, 73, 74, 75, 80, 83, 84, 100
Fotocatálise heterogênea 64, 65, 72, 95
Fotodegradação 64, 94, 99, 100
Fotoestável 94, 98
Fotorreação 95

L

Luminescência 76, 77, 80, 81
Luz 15, 18, 67, 68, 71, 73, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 83, 94, 95, 102, 103

M

Microestruturas 45
Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 53, 57
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 64, 69, 70, 75, 79, 92

N

Nanocompósitos 85, 86, 87, 89, 91
Nanomateriais 64, 65, 73, 85, 86, 92
Nanotecnologia 65

O

Óleo diesel 23, 24, 25
Óleo vegetal 33, 35, 36, 39, 43
Ouricuri 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34
Óxido de ferro 85, 86, 87, 89, 90, 91, 92

P

Paládio 53, 55, 56, 61, 63
Piche mesofásico 45
Polietilenoglicol (PEG) 85
Polímeros 85
Poluição ambiental 95

Propriedades ópticas 64, 72, 75

Propriedades terapêuticas 12, 20

R

Radiação eletromagnética 76

Reflectância 76

Remediação 95, 97, 98, 99, 117

Resolução cinética dinâmica (RCD) 53, 54

Rodamina B 98, 99

S

Semicondutor 95

T

Teoria mesoscópica 45

Termodinâmica 45

Transesterificação 24, 27, 35, 36, 37, 38, 39, 42, 43, 44

Transmissão 53, 57, 76

Tungstênio 64, 72, 73, 75, 80, 83

V

Viscosidade 23, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 33

O papel fundamental da

QUÍMICA entre as CIÊNCIAS NATURAIS 2

 www.atenaeditora.com.br

 contato@atenaeditora.com.br

 [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)

 www.facebook.com/atenaeditora.com.br




Atena
Editora
Ano 2022

O papel fundamental da

QUÍMICA entre as CIÊNCIAS NATURAIS 2

🌐 www.atenaeditora.com.br

✉ contato@atenaeditora.com.br

📷 @atenaeditora

📘 www.facebook.com/atenaeditora.com.br

